

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
جامعة عمار ثليجي الأغواط  
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT  
كلية التكنولوجيا  
FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT:Electronique



## *Mémoire de Master*

**Domaine :** Science Technologie

**Filière :** Electronique

**Option :** Micro-électronique

**Par :**

**BESAAD OUSSAMA**

**DJELLIKH ABDELJALIL**

**THEME**

---

## **Étude De Propriété Du Matériau Semi-Conducteur Magnétiques Dilué**

**Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O**

---

**Jury :**

- |                         |           |
|-------------------------|-----------|
| - BIRANE MOUHOU (MC.A)  | Président |
| - SALMANE NACEUR (MC.A) | Examineur |
| - LIDJICI Hamza (Pr)    | Encadreur |

*Année Universitaire 2021/2022*

## **Remerciements**

*Dans le premier lieu, Nous remercions Dieu Tout-Puissant de nous avoir aidés à mener à bien ce travail.*

*Nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance et notre profonde gratitude à :*

*Mon encadrant **Le Professeur LIDGICI HAMZA** pour son encadrement de ce travail, sa patience et ses conseils pour le bon déroulement de ce travail. **M. SOULEH KOUEIDER** pour avoir ouvert l'espace de discussion, de dialogue et de travail sur ce projet.*

*Sous la devise "**Celui qui t'a enseigné une lettre, tu es devenu son esclave.**" Nous tenons à remercier tous les enseignants qui ont travaillé dur et se sont levés pour le bien de la science, de l'éducation et de la production et formation de générations d'érudits.*

*Enfin, Je remercie ma famille pour leur aide durant mon étude et leur soutien, jusqu'à ce que j'arrive à ce merveilleux moment.*

*Comme Nous tenons à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail et un grand merci à vous tous.*

**D.ABDELJALIL & B.OUSSAMA**

# *DEDICACE*

*En cette circonstance, je dédie le présent mémoire à :*

***MA MÈRE** Pour son amour, son affection, sa tendresse  
et ses prières pour le succès.*

***MON PÈRE** Qui m'a soutenu, conseillé et protégé par  
ses paroles et ses prières.*

*Mes frères **AHMED YASSIN** et **ABDELKARIM**.*

*Ma sœur **SAFAA**  
pour leurs encouragements et leur soutien.*

*Ma Grand-Mère **FARIHA** Mon Grand-Père  
**BOUTERFAYA ABDELALKARIM**  
qui m'a appris les lettres et les mots, que Dieu l'agrée, et  
l'a mis dans son paradis.*

*À toute la famille,. Et tous mes amis.  
À tous ceux qui ont sacrifié leur temps pour la science.  
Et à tous ceux qui ont utilisé la science pour le bien.  
Et la prospérité de l'humanité.*

***D.ABDELJALIL***

# *DEDICACE*

*En cette circonstance, je dédie le présent mémoire à :*

***MA MÈRE** Pour son amour, son affection, sa tendresse  
et ses prières pour le succès.*

***MON PÈRE** Qui m'a soutenu, conseillé et protégé par  
ses paroles et ses prières.*

*Mes deux petites sœurs*

***HADIL ET ALAA***

*pour leurs encouragements et leur soutien.*

*Ma Grand-Mère Mon Grand-Père*

*A toute la famille,. Et tous mes amis.*

*A tous ceux qui ont sacrifié leur temps pour la science.*

*Et à tous ceux qui ont utilisé la science pour le bien.*

*Et la prospérité de l'humanité.*

***B.OUSSAMA***

## ملخص

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

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

## Résumé

Dans ce travail, les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué  $Zn_{1-x}Co_xO$  ont été étudiées pour le rapport  $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$  de la phase structurale cubique, en utilisant la méthode de latence totale de tous les électrons pour les ondes planes linéaires (FP-LAPW). ) dans le cadre de la théorie de la fonction de densité (DFT) incluse dans le logiciel  $wie2K$ , par approximation généralisée du gradient (GGA-WC) avec une approximation du potentiel d'échange de Becke–Johnson modifiée par Tran–Blaha. (TB-mBJ) Enfin, les principaux résultats les plus importants des simulations que nous avons obtenus à partir de ce travail ont été extraits et nous les avons analysés et comparés avec les résultats expérimentaux.

**Mots clés :** calculs de principes de base, théorie de la fonction de densité, semi-conducteurs magnétiques dilués, structure électronique. Propriétés magnétiques.

## Abstract

In this work the structural, magnetic and electronic properties of dilute magnets were studied  $Zn_{1-x}Co_xO$  semiconductors for the ratios  $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$  of the cubic structural phase, using the all-electrons total latency method for linear plane waves (FP-LAPW). ) within the framework of density function theory (DFT) included in  $wie2K$  software, by generalized gradient approximation (GGA-WC) with a Becke–Johnson exchange potential approximation modified by Tran–Blaha. (TB-mBJ) Finally, the most important main results of the simulations that we obtained from this work were extracted and we analyzed and compared them with the experimental results.

**Key words:** basic principles calculations, density function theory, dilute magnetic semiconductors, electronic structure. magnetic properties.

# Sommaire

## Introduction Générale

Introduction Générale .....	1
Références .....	3

## Chapitre I: DMS & Dopage de ZnO par le Co.

I. Classification des Matériaux .....	4
I.1. Les Conducteurs .....	4
I.2. Les Isolants .....	4
I.3. Les Semi-Conducteurs .....	4
I.3.1. Semi-Conducteur Pur ou Intrinsèque .....	5
I.3.2. Semi-Conducteur Dopé ou Extrinsèque .....	5
II. Les Solutions Solides de Substitution .....	6
II.1. Les Conductions des Solutions Solides de Substitution .....	7
III. Le Ferromagnétisme.....	7
IV. Les Semi-Conducteurs Magnétiques Dilués (DMS).....	8
IV.1. Familles de Semi-Conducteurs Magnétiques.....	8
IV.1.1. Semi-Conducteurs où les éléments Magnétiques forment un Réseau Périodique....	9
IV.1.2. Semi-Conducteurs où les éléments Magnétiques Substituent Aléatoirement les Cations (DMS).....	9
IV.2. Les Avantages des DMSs à Base de Semi-Conducteurs III-V et II-VI.....	10
IV.3. Importance du Semi-Conducteur Magnétique Dilué .....	11
V. L'Oxyde de Zinc (ZnO) .....	11
V.1. Propriétés Structurales Cristallines de ZnO .....	11
V.2. Structure électrique de Bandes de ZnO.....	14
V.3. Propriétés électriques de ZnO .....	15
V.4. Dopage de ZnO .....	16
VI. Le Cobalt (Co).....	17
VI.1. Structure de Co.....	18
VI.2. Les Propriétés Générales de Co .....	19
VII. Dopage De ZnO par Le Co .....	19
Références .....	20

## **Chapitre II: Théorie du calcul Ab-initio.**

Introduction .....	22
I. Chronologie de la théorie DFT .....	22
II. Structure électronique et équation de Schrödinger d'un solide .....	23
III. Approximations pour l'équation de Schrödinger .....	25
IV. Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	26
IV.1. Le théorème de densité de Hohenberg et Kohn .....	27
IV.2. Théorème Kohn-Sham .....	28
IV.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation .....	30
IV.4. Les fonctionnelles (Approximation du gradient généralisé) GGA .....	30
IV.5. Approximation DFT+U.....	31
IV.6. Résolution des équations de Kohn-Sham.....	31
IV.6.1. Théorème de Bloch et la base des ondes planes .....	32
IV.6.2. Intégration et échantillonnage de la zone de Brillouin .....	32
IV.6.3. Démarche de résolution numérique des équations de KS.....	33
V. Le code WIEN2K.....	36
V.1. Initialisation .....	36
V.2. Calcul SCF : le cycle SCF comprend les étapes suivantes .....	37
V.3. Calcul des propriétés : le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes .....	37
Références .....	38

## **Chapitre III:Résultats et Discussions.**

Introduction .....	39
I. Détails du Calcul .....	39
II. Propriétés Structurales .....	40
III. Propriétés Electroniques .....	42
III.1. Structure de bandes d'énergie .....	42
III.2. Densités d'états .....	49
III.3. Densité de charge .....	53
IV. Propriétés Magnétiques .....	56
Références .....	58

## Conclusion Générale

Conclusion Générale.....	59
--------------------------	----

## Liste des Figures

FIG I-1: Structure en bande dans un isolant, un semi-conducteur et un conducteur.....	4
FIG I-2: Semi-Conducteur de type N.....	6
FIG I-3: Semi-Conducteur de type P.....	6
FIG I-4: Formation d'une solution solide de substitution. ....	7
FIG I-5: Types des Solutions Solides de Substitution.....	7
FIG I-6: (a) Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique.(b) Semi-conducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire. (c) Semi-conducteurs traditionnels sans éléments magnétiques. ....	8
FIG I-7: Représentation des structures cristallines du ZnO. ....	12
FIG I-8: Structure Wurtzite- hexagonal C6mc.....	13
FIG I-9: illustre l'allure de la structure de bande du ZnO calculée par "hybride DFT" dans l'espace réciproque.....	15
FIG I-10: Le dopage de l'oxyde de zinc (ZnO) en deux types (n et p).....	17
FIG I-11: Erythrite, (a) Skutterudite de Bou-Azzer (Maroc) et (b, b') Carrollite de Kambove (RDC). Photos J.F. Labbé . ....	18
FIG I-12: Structure hexagonale compacte de Co : à gauche $\alpha$ -Co et $\beta$ -Co et à droite. ....	18
FIG II-1:Un indicateur de l'utilisation croissante de la « DFT » est le nombre d'enregistrements récupérés à partir des bases de données par INSPEC la recherche pour les mots clés "densité", "fonctionnel" et "theory". Ceci est comparé ici avec une recherche similaire. ....	23
FIG II-2: (a) système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle ; (b) système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel.....	28
FIG II-3:Organigramme représentant le principe de la résolution des équations de Kohn-Sham. ..	35
FIG III-1: Structure cristalline de ZnO en phase blende de zinc (1x1x1) avec le groupe d'espace F4-3m (n° 216). ....	40
FIG III-2: Variation in the lattice parameters as a function of Co concentration in zinc-blend Zn <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> O.....	42
FIG III-3: Structure de bande électronique pour zinc-blende ZnO. ....	43
FIG III-4: Structure de bande électronique pour zinc-blende Zn <sub>0,75</sub> Co <sub>0,25</sub> O (spin up). ....	44
FIG III-5: Structure de bande électronique pour zinc-blende Zn <sub>0,75</sub> Co <sub>0,25</sub> O (spin down). ....	44
FIG III-6: Structure de bande électronique pour zinc-blende Zn <sub>0,5</sub> Co <sub>0,5</sub> O (spin up). ....	45
FIG III-7: Structure de bande électronique pour zinc-blende Zn <sub>0,5</sub> Co <sub>0,5</sub> O (spin down). ....	45
FIG III-8: Structure de bande électronique pour zinc-blende Zn <sub>0,25</sub> Co <sub>0,75</sub> O (spin up). ....	46
FIG III-9: Structure de bande électronique pour zinc-blende Zn <sub>0,25</sub> Co <sub>0,75</sub> O (spin down). ....	46
FIG III-10: Structure de bande électronique pour zinc-blende CoO (spin up).....	47

FIG III-11: Structure de bande électronique pour zinc-blende CoO (spin down).....	47
FIG III-12: Bande interdite en fonction de la concentration de Co dans Zinc-Blend $Zn_{1-x}Co_xO$ .....	49
FIG III-13: Densité d'états du zinc-blende ZnO.....	50
FIG III-14: Densité d'états du zinc-blende $Zn_{0,75}Co_{0,25}O$ .....	51
FIG III-15: Densité d'états du zinc-blende $Zn_{0,5}Co_{0,5}O$ .....	51
FIG III-16: Densité d'états du zinc-blende $Zn_{0,25}Co_{0,75}O$ .....	52
FIG III-17: Densité d'états du zinc-blende CoO.....	52
FIG III-18: Densité électronique ZnO.....	53
FIG III-19: Densité électronique $Zn_{0,75}Co_{0,25}O$ (spin up).....	54
FIG III-20: Densité électronique $Zn_{0,5}Co_{0,5}O$ (spin up).....	54
FIG III-21: Densité électronique $Zn_{0,25}Co_{0,75}O$ (spin up).....	55
FIG III-22: Densité électronique CoO (spin up).....	55
FIG III-23: Magnetic moment as a function of Co concentration in zinc-blend $Zn_{1-x}Co_xO$ .....	57

## Liste des Tableaux

Tableau I-1: Comparaison entre les propriétés des deux structures de ZnO.....	12
Tableau I-2: Résumé des principales valeurs des propriétés physiques et chimiques du ZnO.....	13
Tableau I-3: Quelques propriétés électriques de ZnO.....	16
Tableau I-4: Structure cristalline paramètres de maille de (Co).....	18
Tableau I-5: Les valeurs standard relatives aux propriétés du cobalt sont mentionnées ci-dessous.....	19
Tableau II-1: Hiérarchie des principales familles de fonctionnelles d'échange-corrélation.....	30
Tableau III-1: Les Paramètres de maille a, module de compression B de $Zn_{1-x}Co_xO$ .....	41
Tableau III-2: Valeurs de l'énergies du gap du $Zn_{1-x}Co_xO$ .....	48
Tableau III-3: Valeurs calculées des moments magnétiques totaux de $Zn_{1-x}Co_xO$ .....	56

# **Introduction Générale**

## Introduction Générale

A la fin du vingtième siècle, le domaine de la microélectronique s'est révélée comme un bouleversement technologique majeur grâce à l'apparition du transistor bipolaire en 1945 aux états unis. Une diminution accrue des tailles de composants qui sont à l'heure actuelle de l'ordre de quelques distances atomiques a permis l'amélioration des performances des puces des ordinateurs.

Des obstacles physiques fondamentaux apparaissent dans l'électronique classique aux dimensions nanométriques ont pu ouvrir des voies vers de nouveaux axes de recherche, pouvant résoudre ces obstacles.

Parmi les alternatives intéressantes se trouve la spintronique qui utilise non seulement la charge mais le spin des électrons pour traiter et coder l'information [1-2].

La spintronic a trouvé une place pertinente parmi les nouveaux domaines technologiques. En effet elle promet des performances encore non égalées en matière d'intégrabilité, de temps de commutation et de consommation. Dans la spintronique la manipulation simultanée du spin et de la charge des électrons requiert des matériaux innovants en vue d'élaborer de nouveaux composants pouvant répondre aux contraintes de performance et de miniaturisation.

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) possèdent des propriétés électroniques, électriques et magnétiques très importantes qui les placent en haut de la liste des matériaux potentiels pour la spintronic [3].

Les semi-conducteurs magnétiques dilués de type II-VI forment une classe importante de DMS dans laquelle le dopage électrique et le dopage magnétique peuvent être contrôlés indépendamment [4]. Les composés  $ZnMnA$  et  $ZnCoA$  ( $A=S, Se, Te$ ) sont des composés étudiés depuis une vingtaine d'années. Les oxydes magnétiques dilués comme  $ZnMnO$  et  $ZnCoO$  par contre, sont une nouvelle classe de DMS encore mal connue et **nécessite plus d'investigations.**

Pour mieux mettre en œuvre les matériaux semi-conducteurs magnétiques dilués présentant soit des propriétés magnétiques et optiques dans diverses applications, des investigations expérimentales et théoriques sont nécessaires. Les calculs *ab initio* en physique du solide est l'une des méthodes théoriques prometteuses utilisées actuellement.

# Introduction Générale

---

Les simulations ab-initio permettent d'explorer les propriétés structurales, électroniques et dynamiques sans connaissance expérimentale a priori des systèmes étudiés. Il est possible de calculer ab initio avec des précisions croissantes et pour de larges systèmes des grandeurs physiques diverses.

L'objectif de ce travail est d'effectuer une investigation théorique (calcul) ab initio des matériaux semi-conducteurs magnétiques dilués  $Zn_{1-x}TM_xO$  (TM : Co). On vise de calculer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques dans le cadre général de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

**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 notion sensible de densité (DFT), avec la caractéristique d'approximation de GGA, Et le code Wien2k.

**Le troisième chapitre**, regroupe les résultats de la découverte ab-initio des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé au cobalt (Co) et leurs interprétations.

Enfin, le manuscrit se termine par une conclusion traditionnelle qui résume les principaux acquis reçus dans le cadre de cet apprentissage et les perspectives de ce travail sont suggérées.

# Introduction Générale

---

## Références :

- [1] G. Schmidt, D. Ferrand, L. W. Molenkamp, A. T. Filip, B. J. van Wees, Phys. Rev. B 62, R4790 (2000).
- [2] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, Phys. Rev. B 63, 195205 (2001).
- [3] K. C. Ku, S. J. Potashnik, R. F. Wang, S. H. Chun, P. Schiffer, N. Samarth, M. J. Seong, A. Mascarenhas, E. Johnston-Halperin, R. C. Myers, A. C. Gossard, and D. D. Awschalom, Appl. Phys. Lett. 82, 2302 (2003).
- [4] S.W. Yoon, S.-B. Cho, S.C. We, S. Yoon, B.J. Suh, H.K. Song, and Y.J. Shin, J. Appl. Phys. 93 (2003), 78797881.

# **Chapitre I**

**DMS & Dopage de ZnO par le Co.**

## I. Classification des Matériaux :

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

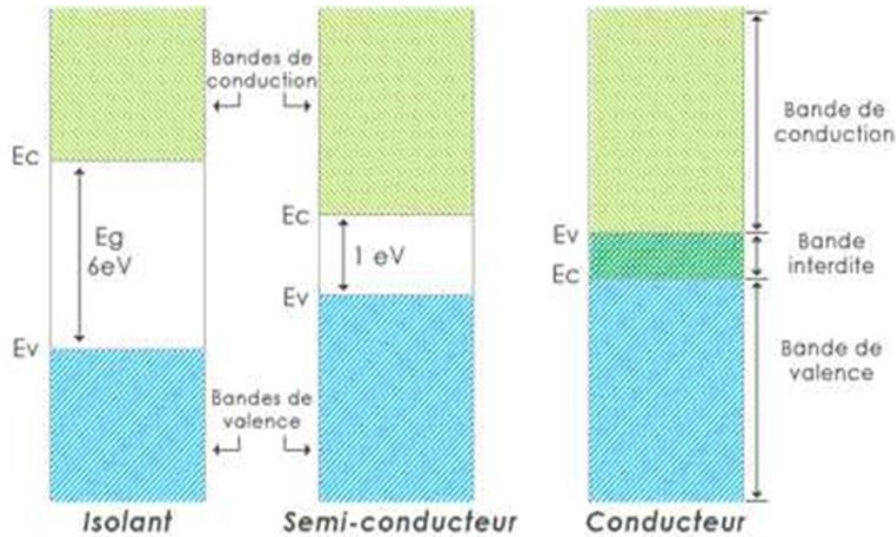


FIG I-1: Structure en bande dans un isolant, un semi-conducteur et un conducteur.

### I.1. Les Conducteurs :

Physiquement, un matériau est dit conducteur (d'électricité), s'il possède des électrons libres (au moins un électron par atome). Ces électrons sont présents dans les couches éloignées du noyau. Les forces de liaison avec ce dernier sont faibles, ils ont donc tendance à se déplacer au sein de la matière conductrice d'un atome à un autre. Ce mouvement, en l'absence d'un champ électrique externe, est désordonné et n'engendre pas de courant électrique.

### I.2. Les Isolants :

Un Isolant est un matériau qui a une résistance électrique très élevée et qui ne permet pas la circulation du courant. Il n'y a pas d'électrons libres dans les isolants, ils ne conduisent donc pas l'électricité. Ainsi, ils sont utilisés pour la protection contre les chocs.

### I.3. Les Semi-Conducteurs :

Les Semi-Conducteurs sont des matériaux qui ont une conductivité entre les conducteurs et les isolants. Ils peuvent bloquer ou autoriser le flux de courant en offrant un

contrôle total sur celui-ci. Ils sont pour la plupart modifiés par l'ajout d'impuretés appelées dopage. Il modifie ses propriétés comme le flux de courant unidirectionnel ou l'amplification ou la conversion d'énergie, etc.

La conduction électrique à l'intérieur des semi-conducteurs est due au mouvement des électrons et des trous.

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

### **I.3.1. Semi-Conducteur Pur ou Intrinsèque :**

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

1. Les porteurs de charge (électrons et trous) sont créés par les défauts et par excitation thermique des électrons de valence.
2. Le nombre d'électrons dans la bande de conduction et celui des trous dans la bande de valence sont égaux.

### **I.3.2. Semi-Conducteur Dopé ou 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 atomes de l'élément semi-conducteur). Selon la nature des impuretés il existe deux types de semi-conducteur :

- **Semi-Conducteur type N :**

Les dopants de type- N sont également connus comme donneurs, car ils sont des éléments ou des composés ayant cinq électrons de valence ou plus qui donne un électron après que les quatre autres forment des liaisons covalentes avec le matériau intrinsèque dans lequel ils ont été placés. Dans un matériau de type N, les électrons sont des porteurs majoritaires et les trous sont des porteurs minoritaires. [1]

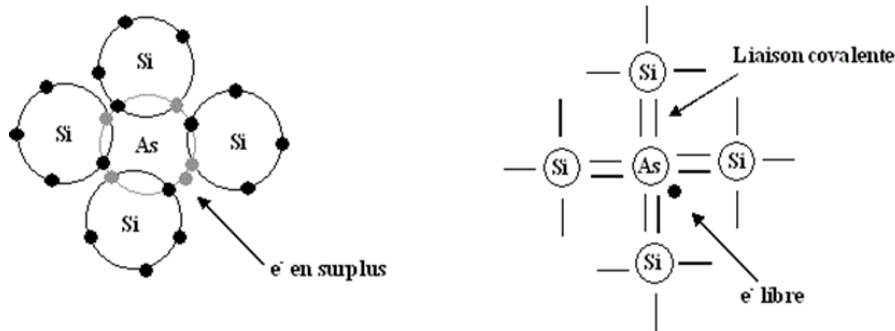


FIG I-2: Semi-Conducteur de type N.

- **Semi-Conducteur type P :**

Les dopants de type- p, ou accepteurs, sont les éléments ayant trois ou moins d'électrons de valence et acceptent des électrons et forment des liaisons covalentes avec quatre ou plus de leurs cinq trous.les matériaux de type-p ont des trous comme porteurs majoritaires et des électrons comme porteurs minoritaires. [1]

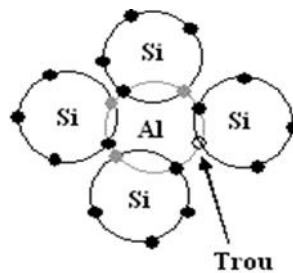


FIG I-3: Semi-Conducteur de type P.

## 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 (FIG I-4). 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 (FIG I-5). [2]

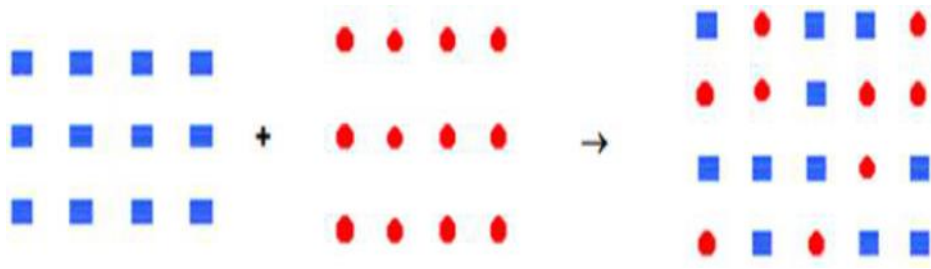


FIG I-4: Formation d'une solution solide de substitution.

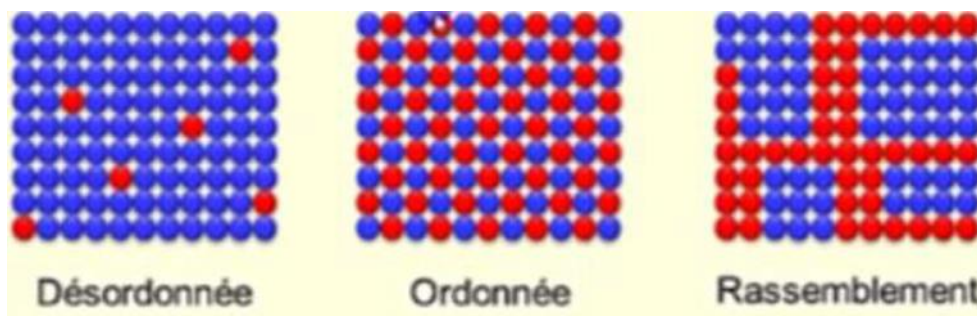


FIG I-5: Types des Solutions Solides de Substitution.

## II.1. Les Conductions des Solutions Solides de Substitution :

Pour qu'une solution solide de substitution forme :

- Les ions doivent être de même charge.
- Les ions doivent être de taille similaire.
- Les structures cristallines des membres terminaux doivent être isostructurales pour une solubilité complète dans le solide .
- Une solubilité solide partielle est possible pour les éléments d'extrémité non isostructuraux.

## III. Le Ferromagnétisme :

Les matériaux ferromagnétiques sont les matériaux qui ont la possibilité de devenir des aimants permanents. Ils sont essentiellement constitués de fer, de nickel et de cobalt. Ces éléments leur confèrent une forte capacité d'aimantation. Ils diffèrent des matériaux paramagnétiques par le fait d'avoir la propriété de s'aimanter lorsqu'il y a présence d'un

champ magnétique, qu'ils ont la possibilité de créer : les atomes des matériaux ferromagnétiques sont composés d'électrons qui tournent sur eux même et cette rotation crée un champ magnétique.

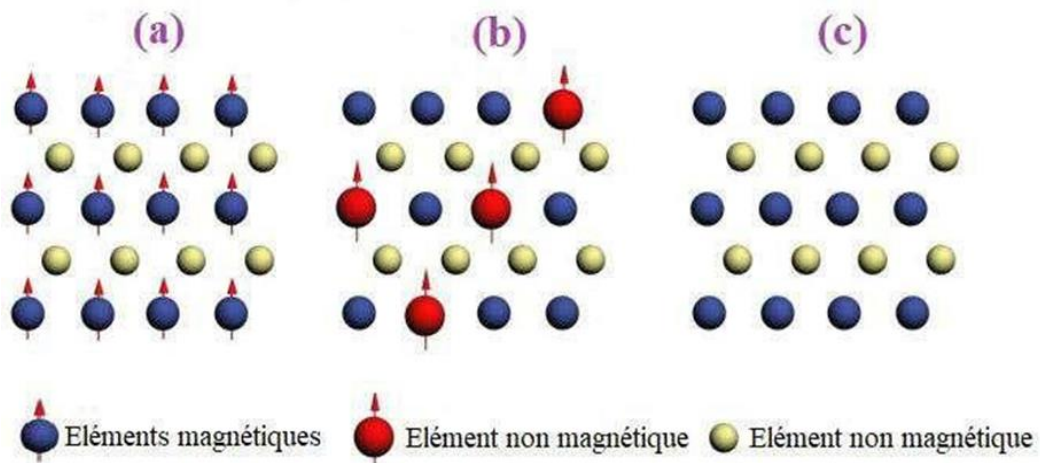
Les atomes vont se regrouper en domaines : dans un même domaine, les atomes ont des champs magnétiques identiques. Cependant chaque domaine a un champ magnétique orienté différemment et ils finissent donc par s'annuler les uns les autres.[3]

#### IV. Les Semi-Conducteurs Magnétiques Dilués (DMS) :

Un semi-conducteur magnétique dilué est un semi-conducteur dans lequel une certaine quantité 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.

##### IV.1. Familles de Semi-Conducteurs Magnétiques :

Les semi-conducteurs magnétiques peuvent être divisés en deux familles distinctes :



**FIG I-6:** (a) Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique. (b) Semi-conducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire. (c) Semi-conducteurs traditionnels sans éléments magnétiques.

les semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique et les semiconducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont repartis d'une manière aléatoire.

#### **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 (FIG I-6) et donc une phase parfaitement définie. Ces matériaux sont parfois appelés CMS (Concentrated Magnetic Semiconductors). Les principaux représentants de cette famille sont des chalcogénures ( $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$  [4-5],  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  [6],  $\text{EuO}$  [7]) et certaines manganites. Cependant, la structure cristalline de ces matériaux est très différente des semiconducteurs « traditionnels », ce qui rend leur intérêt d'intégration dans les filières existantes de la microélectronique (Si, GaAs) limité.

#### **IV.1.2. Semi-Conducteurs où les éléments Magnétiques Substituent Aléatoirement les Cations (DMS) :**

En fonction de la matrice semi-conductrice hôte nous distinguerons plusieurs types de DMS :

- le type III-V où l'on trouve entre autre le  $\text{GaMnAs}$  et l' $\text{InMnAs}$ .
- le type IV à base de Si ou de Ge dopés au Cr, Mn, Ni ou Fe.
- le type IV-VI comme le  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ .
- le type II-VI comme le  $\text{Zn}_{1-x}\text{TM}_x\text{O}$  et le  $\text{Cd}_{1-x}\text{TM}_x\text{Te}$  (TM = ion de la série des métaux de transition).
- Les oxydes semi-conducteurs tels que le  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  et  $\text{HfO}_2$ .
- **Les DMS II-VI**, essentiellement tellurure et sélénure dopés au manganèse ( $A_{1-x}^{II}Mn_xB^{VI}$  où  $A^{II} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$  et  $B^{VI} = \text{Se}, \text{Te}$ ), ont été intensivement étudiés au cours des années 70 et 80 [8]. Les propriétés magnétiques de ces matériaux 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 [9-10]. Actuellement les études se concentrent prioritairement sur les propriétés magnétiques, électriques et optiques d'hétérostructures (par exemple puits quantiques, diodes p-i-n) et sur les semi-conducteurs ferromagnétiques à température ambiante ( $Zn_{1-x}Co_xO$ ,  $Zn_{1-x}Cr_xTe$ ) [11-12]. Dans les DMS II-VI (CdTe, ZnSe, ...), les ions magnétiques sont isoélectriques. Donc, ils ne changent pas les propriétés électriques du semi-conducteur. Par conséquent, les propriétés magnétiques et le dopage sont alors découplés.

- **Les DMS III-V**, (essentiellement dopés au manganèse) font l'objet de nombreux travaux. Le premier composé étudié en couche mince fut l'arséniure d'indium dopé au Mn. Le groupe de H. Ohno a reporté en 1989 l'existence d'une phase homogène de  $In_{1-x}Mn_xAs$  ferromagnétique [13], puis ils ont montré en 1992 que le ferromagnétisme était induit par les trous [14]. Ces deux publications ont encouragé de nombreux groupes à étudier les semi-conducteurs III-V dopés au Mn et notamment le composé  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  qui fait l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques depuis 1996 [15]. Mais la température de Curie est la limitation majeure de ces DMS. En effet, la température observée la plus élevée qui est celle du GaMnAs élaboré par épitaxie par jet moléculaire (MBE) n'est que de l'ordre de 173 K. [16]
- **Dans les DMS III-V**, composés de manganèse, les ions magnétiques divalents  $Mn^{2+}$  sont accepteurs. Le couplage ferromagnétique véhiculé par les porteurs est dominant. Le caractère magnétique et le dopage sont totalement liés, ce qui constitue un inconvénient pour l'étude et la compréhension de ces systèmes.

#### **IV.2. Les Avantages des DMSs 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.

### **IV.3. Importance du Semi-Conducteur Magnétique Dilué :**

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

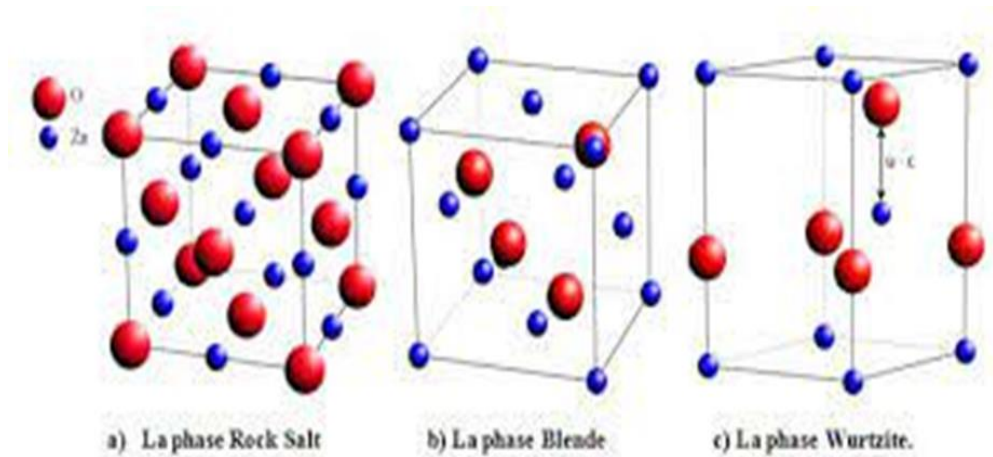
## **V. L'Oxyde de Zinc (ZnO) :**

L'oxyde de zinc, Cet élément a suscité beaucoup d'attention au sein de la communauté scientifique comme étant « le matériau de futur ». À partir de 1935 [17]. Et ses propriétés en tant que semi-conducteur transparent n'ont été exploitées que récemment [18].

### **V.1. Propriétés Structurales Cristallines de ZnO :**

Au sur le plan nanomatériau, par exemple, l'oxyde de zinc présente un ensemble des différentes propriétés susceptibles de recevoir des applications d'une large gamme, en particulier dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique.

L'oxyde de zinc appartient à la classe cristalline P63mc [19]. Il peut exister selon les conditions d'élaboration, sous trois types de structures différentes [20] : la phase hexagonale compacte B4 (Wurtzite), la phase cubique B3 (Blende) et la phase B1 (Rocksalt) [21]



**FIG I-7:** Représentation des structures cristallines du ZnO.

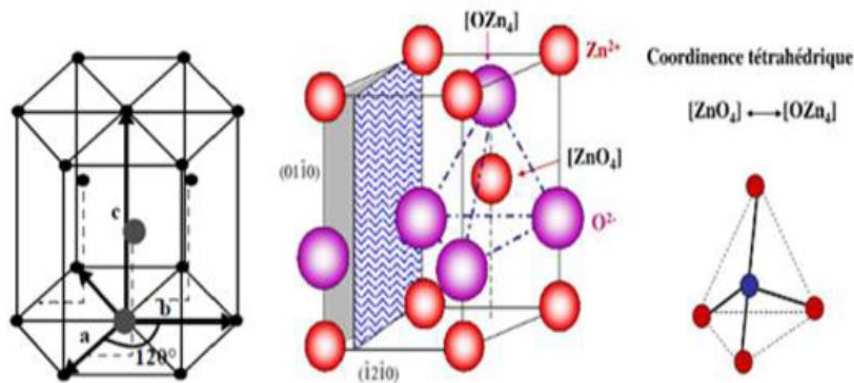
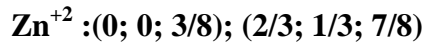
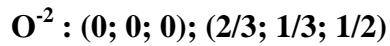
C'est pour ces raisons qu'on va s'intéresser aux deux premières structures seulement car elles possèdent des énergies de formation très voisines [20]. Le (Tableau I-1) illustre la différence entre ces deux structure.

**Tableau I-1:** Comparaison entre les propriétés des deux structures de ZnO.

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

L'oxyde de zinc cristallise selon le système structure wurtzite. Chaque atome de Zn est entouré par quatre atomes d'oxygène et vice versa. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0,11 Å dans une direction parallèle à l'axe c. ils sont disposés suivant un réseau hexagonal [La maille élémentaire comprend

deux côtés  $a=b$  séparés par un angle de  $120^\circ$  et constituant la base et  $c$  (le côté parallèle à l'axe  $oz$ ) (FIG I-8) La maille prismatique est constituée de 4 atomes dont les coordonnées sont [19] :



**FIG I-8:** Structure Wurtzite- hexagonal  $C6mc$ .

Les valeurs standard relatives aux propriétés physiques de ZnO sont mentionnées ci-dessous dans ce Tableau:

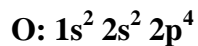
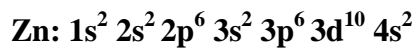
**Tableau I-2:** Résumé des principales valeurs des propriétés physiques et chimiques du ZnO.

Formule moléculaire	ZnO
Masse molaire inorganique:	81,408 g / mol
Densité	5,606 g / cm <sup>3</sup>
Point de fusion	1975 ° C
Point d'ébullition	2360 ° C
Constante de réseau	$a=b= 3,2499 \text{ \AA} \text{ \& } c = 5,2060 \text{ \AA}$
Enthalpie de formation (k cal/mole)	83.17
Solubilité dans H <sub>2</sub> O à 29°C (g/100ml)	0.00016
Conductivité thermique	0.54 Wcm-1K-1

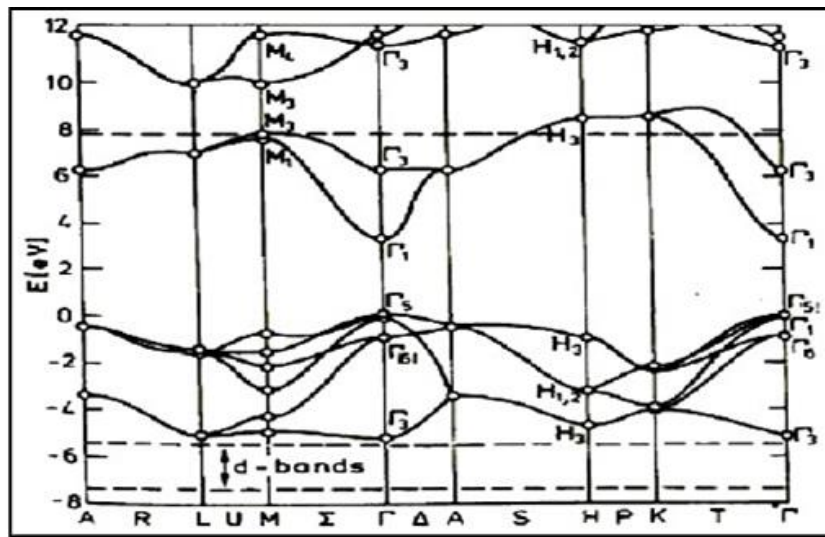
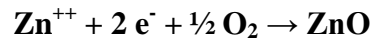
Distance entre O <sup>-</sup> et Zn, (les plus proches voisins)		Suivant l'axe c d = 1,96 Å Pour les trois autres d = 1,98 Å
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente  Liaison ionique	Zn neutre = 1,31 Å    O neutre = 0,66 Å  Zn <sup>2+</sup> = 0,06 Å    O <sup>2-</sup> = 1,38 Å
Rayon cristallin pour une coordination Tétraédrique		Zn <sup>2+</sup> = 0,74 Å O <sup>2-</sup> = 1,24 Å

## V.2. Structure électrique de Bandes de ZnO :

On rappelle que la structure électronique de l'oxygène et de zinc a les configurations suivantes [22]:



Les états 2P de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4S du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO [23]. Il existe en réalité six bandes résultantes des états 2p de l'oxygène. 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 [23]. La réaction de formation du ZnO est la suivante [23] :



**FIG I-9:** illustre l'allure de la structure de bande du ZnO calculée par "hybride DFT" dans l'espace réciproque.

Cette fig met en évidence l'existence d'une bande interdite entre 0 et 3.3 (eV) et la position du niveau de Fermi d'un monocristal idéal au centre de cette bande, et que dans l'espace réciproque, le point  $\Gamma$  au  $k = 0$  correspond à un maximum absolu d'énergie de la bande de valence et un minimum absolu d'énergie de la bande de conduction, ce qui explique que l'oxyde de zinc est un semi-conducteur à gap directe, ce dernier point est très important pour l'optique. L'électron promu de la bande de valence à la bande de conduction, va créer un vide de charge dans la première bande, qui est appelée trou. Ces deux charges sont liées par une interaction coulombienne appelée exciton, qui peut se déplacer dans le réseau cristallin [22].

### V.3. Propriétés électriques de ZnO :

La propriété la plus importante dans un semi-conducteur est sa structure de bande, puisque celle-ci permet de tirer d'autres propriétés importantes, telles que l'énergie de gap et les masses efficaces des électrons et des trous [19]. Pour le ZnO, possible de modifier largement les propriétés par le dopage [19] :

- soit en l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons) [22].
- soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes

étrangers de valence différente (élément du groupe III, F-, Cl-) [22].

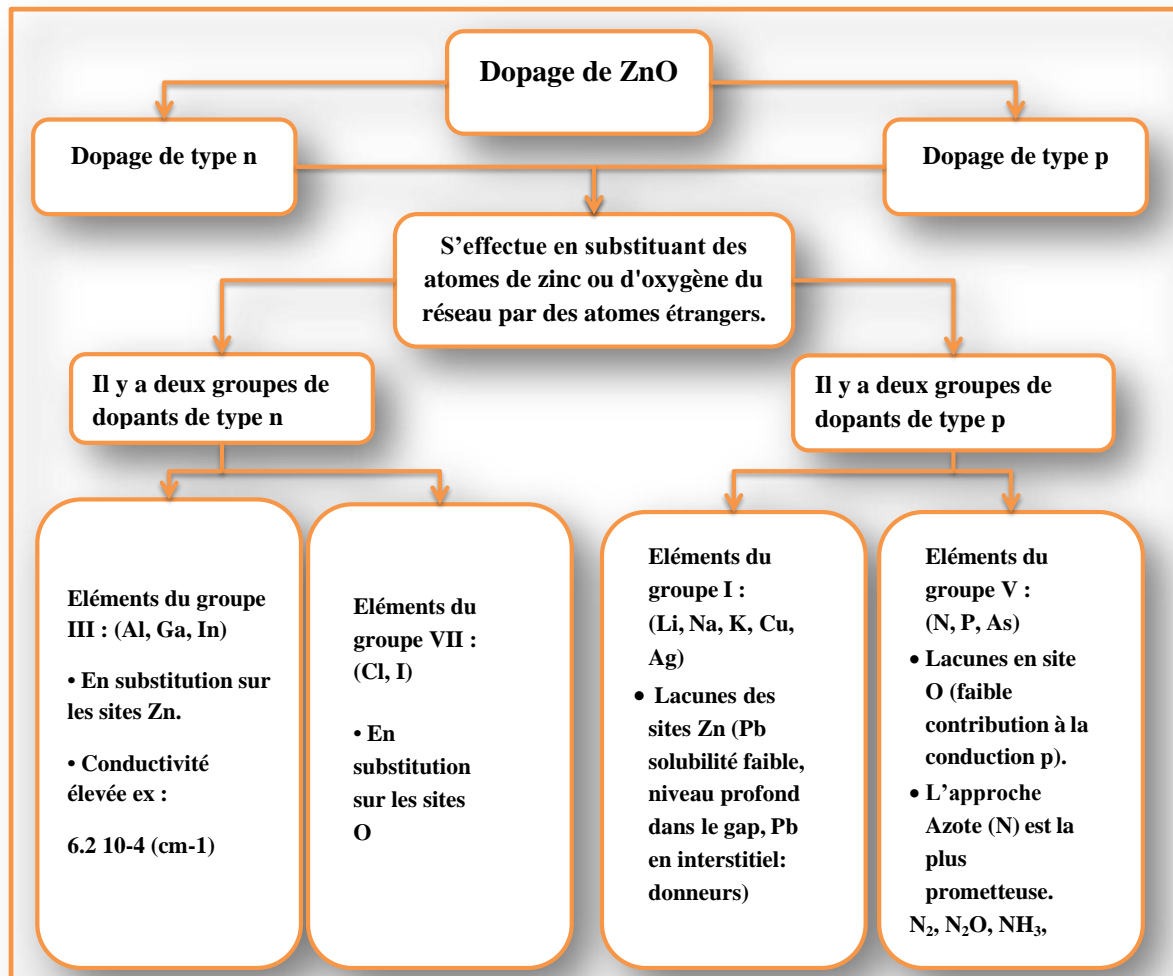
Les propriétés électriques du ZnO sont très souvent très difficiles à les quantifier et cela est dû aux variances des échantillons élaborés [24]. Le tableau suivant résume quelques propriétés électriques de ZnO.

**Tableau I-3:** Quelques propriétés électriques de ZnO.

Nature de la bande interdite	Directe
Largeur de la bande interdite à 4.2 k	3.4eV (direct)
Largeur de la bande interdite à 300 k	3.34 ± 0.02 (eV)
Type de conductivité	n et (p)
Mobilité maximale des électrons	200 cm <sup>2</sup> /V.S
Masse effective des électrons	0.28 m <sub>0</sub>
Masse effective des trous	0.60 m <sub>0</sub>
Densité d'états dans BC	3.71 10 <sup>18</sup> cm <sup>-3</sup>
Densité d'états dans BV	1.16 10 <sup>19</sup> cm <sup>-3</sup>
Vitesse thermique des électrons	2.2 10 <sup>7</sup> cm.s <sup>-1</sup>
Vitesse thermique des trous	1.5 10 <sup>7</sup> cm.s <sup>-1</sup>
Résistivité maximale	10 <sup>6</sup> Ω.cm
Résistivité minimale	I-1 Ω.cm

#### V.4. Dopage de ZnO :

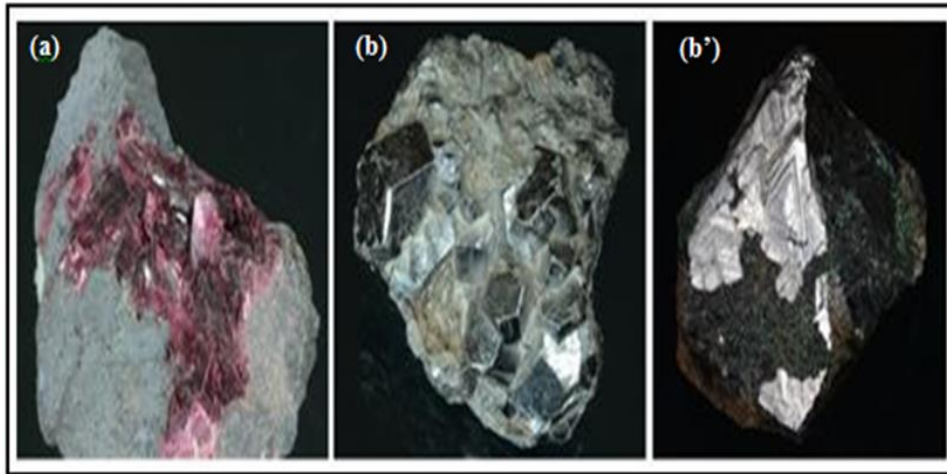
Pour plusieurs applications dans les domaines optoélectroniques et magnétiques, l'amélioration de propriétés des films minces de ZnO, s'effectue couramment à travers un dopage, néanmoins le meilleur candidat de dopage doit posséder une solubilité importante, doit être relativement stable au sein du réseau cristallin et avoir une énergie d'ionisation suffisamment faible. A cet effet, qu'il est possible de doper la matrice de ZnO avec les éléments généralement métalliques selon les propriétés physiques souhaitées, par exemple pour les propriétés optoélectroniques Nous pouvons citer l'Aluminium (Al), et pour les propriétés magnétiques le Cobalt (Co). En général le ZnO sont aisément dopés n et très difficilement p. [24].



**FIG I-10:** Le dopage de l'oxyde de zinc (ZnO) en deux types (n et p).

## VI. Le Cobalt (Co) :

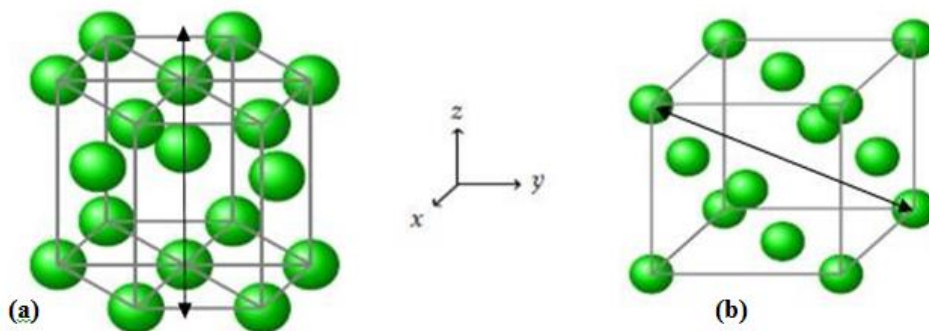
Le cobalt est un métal dur, brillant et grisâtre, Il occupe la 27ème position dans le tableau de Mendeleïev entre le fer et le nickel. Il est les 33 éléments le plus abondant de la croûte terrestre . Il est le premier métal de transition du groupe VIII-B, il possède une configuration électronique  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7$ , Il est exclusivement présent sous deux états d'oxydation +2 et +3 [22].



**FIG I-11:** Erythrite, (a) Skutterudite de Bou-Azzer (Maroc) et (b, b') Carrollite de Kambove (RDC). Photos J.F. Labbé .

### VI.1. Structure de Co :

Le cobalt peut se cristalliser en une structure hexagonale compacte ( $\alpha$ -Co maille hexagonale compacte) ou en cubique à face centré ( $\beta$ -Co maille cubique à face centré) [19]



**FIG I-12:** Structure hexagonale compacte de Co : à gauche  $\alpha$ -Co et  $\beta$ -Co et à droite.

On peut résumer les propriétés structurales de cobalt par le tableau suivant :

**Tableau I-4:** Structure cristalline paramètres de maille de (Co).

Élément	Structure	a (Å)	c (Å)	c/a
Cobalt	Cfc	3,55	~	~
	Hcp	2,51	4,07	1,62

## VI.2. Les Propriétés Générales de Co :

Le tableau I-5 résume les différents propriétés du Co :

**Tableau I-5:** Les valeurs standard relatives aux propriétés du cobalt sont mentionnées ci-dessous.

Propriétés	Valeurs
Formule moléculaire	Co
État physique	Solide
Densité	8,83 (g/cm <sup>3</sup> )
Point de fusion	1495 ° C
Point d'ébullition	2 927 ° C
T évap	1530 ° C
Rayon ionique	0,58 Å
Fonction de travail électronique	5 eV
masse atomique	58,9332 g/mol
abondance dans la croûte terrestre	25 à 29 ppm
Résistivité électrique à 20°C sous un bar	6,24 μΩ.cm
Comportement magnétique	A TC = 1121°C, transition ferromagnétique/paramagnétique
Moment magnétique	μ <sub>ferro</sub> = 1,72 μB (hcp) μ <sub>ferro</sub> = 1,85 μB (cfc) μ <sub>para</sub> = 3,13 μB (T > TC)

## VII. Dopage De ZnO par Le Co :

Le dopage de ZnO avec des ions de métaux de transition tels que Co (substitution des ions Zn<sup>+2</sup> par des ions Co<sup>+2</sup>) induit des propriétés magnétiques en raison de ses applications possibles dans le domaine de la spintroniques. De plus, les propriétés optiques excellentes de ZnO et de la possibilité d'ingénierie la largeur de bande interdite par dopage de la matrice par des ions de métaux de transition (TM = Mn, Ni, Co, ...) incite fortement l'exploration des propriétés magnéto-optiques du système de ZnO dopé TM [24].

**Références :**

- [1] S. Daniel, Modeling radiation effect on a triplejunctionsolarcellusingsilvacoatlas”, Thesis Naval postgraduateschool Monterey California. 2012.
- [2] N. Bouaouadja, Matériaux tome : 1, Matériaux métalliques. O.P.U, 89(1983).
- [3] <https://oscahr.unistra.fr/billets/le-ferromagn%C3%A9tisme>
- [4] Y.D. Park, A.T. Hanbicki, J.E. Mattson, B.T. Jonker, “Epitaxial growth of an n-type ferromagnetic semiconductor CdCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> on GaAs (001) and GaP (001)”, Appl. Phys. Lett. 81 (2002), 1471-1473.
- [5] R. Goswami, G. Kioseoglou, A.T. Hanbicki, B.T. Jonker, G. Spanos, “Interfacial phase formation during growth of ferromagnetic CdCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> on AlGaAs and ZnSe/AlGaAs”, Acta Materialia 55 (2007), 4625-4634.
- [6] V. Zestrea, V.Y. Kodash, V. Felea, P. Petrenco, D.V. Quach, Joanna R. Groza, Vladimir Tsurkan, “Structural and magnetic properties of FeCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> spinel prepared by field-activated sintering and conventional solid-state synthesis”, J Mater Sci 43 (2008), 660-664
- [7] 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.
- [8] J. Kossut, W. Dobrowolski, “Diluted Magnetic Semiconductors”, Handbook of Magnetic Materials 7 (1993), 231-305
- [9] A. Hauray, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, T. Dietl, Y.M. D’aubigne, S. Tatarenko, “Observation of ferromagnetic transition induced by two dimensionnal hole gas in modulation doped CdMnTe quantum wells”, Phys. Rev. Lett. 79 (1997), 511-514.
- [10] D. Ferrand, J. Cibert, A. Wasiela, C. Bourgognon, S. Tatarenko, G. Fishman, T. Andrearczyk, J. Jaroszynski, T. Dietl, B. Barbara, D. Dufeu, “Carrier-induced ferromagnetism in p-Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te”, Phys. Rev. B 63 (2001), 085201-085213.
- [11] D. Soundararajan, D.Mangalaraj, D.Nataraj, L.Dorosinskii, J.Santoyo-Salazar, M.J.Riley, “Magnetic andmagneto-optical studies on Zn<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>Te (x =0.05) films grown on glass substrate”, J. Magn. Magn. Mater. 321 (2009) 4108-4114.
- [12] Yu-hong Huang, Wan-qi Jie, Gang-qiang Zha “First principle study on the electronic and magnetic properties in Zn<sub>0.75</sub>Cr<sub>0.25</sub>M (M=S, Se, Te) semiconductors”, J. Alloys. Compd . 539 (2012), 271-275.
- [13] H. Munekata, H. Ohno, S. Von Molnar, A. Segmuller, L.L. Chang, L. Esaki, "Diluted magnetic III-V semiconductors", Phys. Rev. Lett. 63 (1989), 1849-1852.
- [14] H. Ohno, H. Munekata, T. Penny, S. Von Molnar, L.L. Chang, "Magnetotransport Properties of p-type (In,Mn)As Diluted Magnetic III-V semiconductors", Phys. Rev. Lett. 68 (1992), 2664- 2667.
- [15] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, Y. Iye, “(Ga,Mn)As : A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs”, Appl. Phys. Lett. 69 (1996), 363-365.
- [16] E.-C. Lee, K. J. Chang, “Ferromagnetic versus antiferromagnetic interaction in Codoped ZnO”, Phys. Rev. B 69 (2004) 085205.1-085205.5.

- [17] A.Amara Saâd, « Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques », Thèse de Doctorat, Univ- Ferhat Abbas Sétif 1, (2015).
- [18] L.Baghriche, « Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes zinc et sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique », Thèse de Doctorat, Univ-Frères Mentouri –Constantine. (2015).
- [19] A.Hafdallah, « Dépôt et Caractérisation des Electrodes en Couches Minces Transparentes et Conductrices », Thèse de Doctorat, Uni- Mentouri-Constantine, (2016).
- [20] F.Bourfaa, « Effets du dopage sur les propriétés structurales et optiques de films minces de l'oxyde de zinc », Mémoire de Master, Uni- Mentouri-Constantine, (2012).
- [21] A.Taabouche, « Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique », Thèse de Doctorat, Univ-Frères Mentouri – Constantine. (2015).
- [22] A.Guedri, « Elaboration et caractérisation de couches minces ZnO élaborées par spray pyrolyse », Mémoire de Master, Univ- Larbi Tébessi – Tébessa, (2016).
- [23] S.Gattal, « Synthèse et étude des propriétés physiques des couches minces de SnO<sub>2</sub> », Mémoire de Master, Univ- Larbi Tébessi – Tébessa, (2016).
- [24] A.Belaoura, « Étude de l'effet du dopage par Sn sur les propriétés des couches minces de ZnO », Mémoire de Master, Univ- Larbi Tébessi – Tébessa, (2016).

## **Chapitre II**

### **Théorie du calcul Ab-initio.**

## Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (density functional theory) est une méthode de calcul quantique qui permet d'étudier les structures électroniques. De nos jours, la DFT est l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs "ab initio" de la structure des atomes, des molécules, des cristaux et des surfaces [1], en raison de son application possible à des systèmes quantiques de tailles très variées allant de quelques atomes à plusieurs centaines.

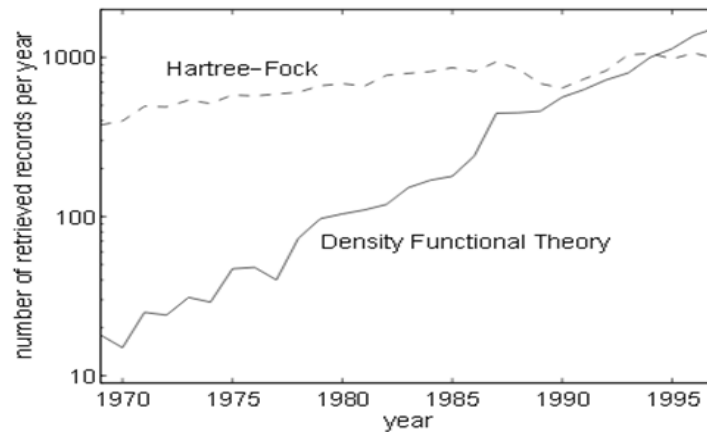
Dans sa formulation originale, la théorie de la fonctionnelle de la densité fournit les propriétés de l'état fondamental d'un système, et la densité d'électrons joue un rôle essentiel. Le principe de cette méthode consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème monocorps (ou, à la rigueur, bi-corps si l'on considère les problèmes de spin).

Le développement récent des fonctionnelles d'échange et de corrélation d'une part et les progrès considérables des outils et méthodes informatiques d'autre part, ont rendu la théorie de la fonctionnelle de la densité et les méthodes qui en découlent incontournables pour l'étude des propriétés des matériaux.

### I. Chronologie de la théorie DFT :

En 1927, L. H. Thomas et E. Fermi furent les premiers à avoir exprimé l'énergie d'un système électronique en fonction de la densité. Leur idée s'est inspirée du modèle du gaz d'électrons libres (non interagissant). Malgré ce progrès, la théorie de la fonctionnelle de la densité reste inconnue jusqu'au milieu des années soixante. En 1964 Hohenberg-Kohn [2] puis en 1965 Kohn-Sham [3] ont introduit dans deux articles fondateurs les fondements de la DFT. Avec l'apparition des fonctionnels hybrides dans les années 1990, l'application généralisée de la DFT en chimie et en science des matériaux est devenue une réalité et la demande sur cette théorie a augmenté de manière impressionnante.

La Fig II-1 montre l'indicateur de l'utilisation croissante de la « DFT » et le nombre de publications, respectivement, où l'expression 'density/functional/theory' apparaît dans le titre ou le résumé.



**FIG II-1:** Un indicateur de l'utilisation croissante de la « DFT » est le nombre d'enregistrements récupérés à partir des bases de données par INSPEC la recherche pour les mots clés "densité", "fonctionnel" et "theory". Ceci est comparé ici avec une recherche similaire.

## II. Structure électronique et équation de Schrödinger d'un solide :

Un solide quelconque peut être considéré comme une collection d'un grand nombre  $M$  de noyaux atomiques et  $N$  électrons de masse  $m_e$ . Chaque électron a son propre orbital ou fonction d'onde. Généralement, les orbitales de différents électrons dans les molécules se chevauchent fortement. En outre, la plupart des orbitales de valence sont largement réparties sur l'espace, encapsulant de nombreux noyaux moléculaires. Les noyaux d'autre part, sont massifs, de sorte que leurs fonctions d'onde sont fortement localisées et à peine se chevauchent une fois de plus, ils se comportent comme des particules beaucoup plus classiques, cependant, les électrons ont un extrême caractère quantique[4]. Les électrons interagissent les uns avec les autres par la force de répulsion de Coulomb et avec les noyaux fixes par la force d'attraction de Coulomb. La description de la structure électronique d'un solide est donc un problème de la mécanique quantique.

L'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à  $M$  noyaux et  $N$  électrons de spin  $\sigma_i$  est l'équation établie donnée par Erwin Schrödinger en 1925, et qui s'écrit :

$$\hat{H}\psi(r, R, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(r, R, t) \quad (\text{II-1})$$

Dans cette équation,

H représente l'opérateur Hamiltonien du système et  $\psi(r, R, t)$  sa fonction d'onde.

$$R = (R_I; I = 1, \dots, M) \text{ et } r = (r_i, \sigma_i; i = 1, \dots, N)$$

sont les coordonnées nucléaires et électroniques, respectivement. Pour un système non relativiste, indépendant du temps, on peut ramener l'équation de Schrödinger à un problème aux valeurs propres :

$$\hat{H}\psi(r, R) = E \psi(r, R) \quad (\text{II-2})$$

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

$$\hat{H} = T_e + T_n + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (\text{II-3})$$

Où :  $T_e$  l'énergie cinétique des électrons,  $T_n$  l'énergie cinétique des noyaux,  $V_{n-e}$  L'énergie potentielle de l'attraction coulombienne entre électrons et noyaux,  $V_{e-e}$  L'énergie potentielle d'interaction électron-électron,  $V_{n-n}$  L'énergie potentielle d'interaction noyau-noyau et  $\psi$  la fonction d'onde du système qui dépend des coordonnées des noyaux et des électrons.

Tel que :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2; T_n = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2$$

$$V_{n-e} = -\sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{r'_{iI}} \quad , \quad V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad , V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{R_{IJ}} \quad (\text{II-4})$$

Où :  $\nabla_i^2$  est le laplacien :  $\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

$r'_{iI} = |\vec{r}_i - \vec{R}_I|$ ;  $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$  et  $R_{IJ} = |\vec{R}_I - \vec{R}_J|$  où  $\vec{r}$  et  $\vec{R}$  désignent les positions des électrons et des noyaux respectivement.

Vu le nombre élevé de degrés de liberté ( $3M+3N$ ) et d'interactions mises en jeu dans ce type de problèmes, la solution de l'équation de Schrödinger reste difficile à résoudre. L'une des solutions proposées pour résoudre cette équation est le recours à des approximations appropriées et simplificatrices.

### III. Approximations pour l'équation de Schrödinger :

La solution complète des équations d'un solide (II-2), connu sous le nom de "problème à N corps", est une tâche difficile est de toute évidence inaccessible compte tenu de la mémoire limitée des outils informatiques : un solide contient un nombre de noyaux de l'ordre de  $10^{23}$  avec un nombre correspondant d'électrons dans un  $\text{cm}^3$ . A cause des interactions coulombiennes, le Hamiltonien n'est pas séparable et il faut donc résoudre une équation à plusieurs fois  $10^{23}$  variables, ce qui est strictement impossible. Cependant, il est possible de reformuler le problème (II-2) en employant des approximations basées sur des considérations physiques.

- **Approximation de Born-Oppenheimer :**

Dans un solide, les noyaux sont en général  $10^4$  à  $10^5$  fois plus lourds que les électrons. De ce fait, la dynamique des noyaux est très lente comparée à celle des électrons, et donc à l'échelle de temps du mouvement des électrons, les noyaux paraissent fixes et leur énergie cinétique est dans un premier temps négligeable. Avec cette approximation, dite adiabatique ou de Born-Oppenheimer[5], on peut considérer que les électrons dans un solide se déplacent dans un champ de noyaux fixes et le terme énergie cinétique des noyaux peut être négligé ( $T_n = 0$ ). En conséquence, l'équation (II-3) se réécrit sous la forme plus réduite :

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{r_{il}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (\text{II-5})$$

Avec cet Hamiltonien l'équation à résoudre s'écrit :

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II-6})$$

Des approximations supplémentaires sont requises pour réaliser de façon effective la résolution de l'équation de Schrödinger pour les matériaux réels. Les deux premières tentatives ont été faites par Douglas Hartree[6] et Vladimir Fock[7] par la suite.

- **Approximation de Hartree et correction de Hartree-Fock :**

Dans un premier temps, en 1927, Hartree proposa une méthode permettant de calculer les fonctions d'ondes et les énergies approchées d'ions et d'atomes. Selon Hartree, les variables électroniques peuvent être séparées en effectuant une autre approximation, dite

de champ moyen, qui consiste à traiter l'interaction électron-électron de façon moyenne. Dans l'approximation de Born Oppenheimer, on découplant le mouvement des électrons de celui des noyaux, Hartree exprima la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions spin-orbitales mono-électroniques appelée produit de Hartree qui s'écrit :

$$\psi_e(r_1, r_2, \dots, r_N) = \prod_i^N \psi_i(r_i) \quad (\text{II-7})$$

L'Hamiltonien (II-5) devient séparable et s'écrit comme une somme de termes identiques d'Hamiltonien monoélectroniques  $H_i$  et qui contient les coordonnées et l'énergie d'un électron :

$$\hat{H}_e = \sum H_i \quad (\text{II-8})$$

Les équations de Schrödinger monoélectroniques dans l'approche de Hartree s'écrivent :

$$\hat{H}_i \psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad (\text{II-9})$$

Avec :

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff} \quad (\text{II-10})$$

Le terme  $V_{eff}$  correspond à l'énergie potentielle que subit l'électron.

#### IV. Théorie de la fonctionnelle de la densité :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est la méthode de calcul de la structure électronique dans laquelle la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  occupe la place centrale, au lieu de la fonction d'onde à N corps comme c'est le cas pour la méthode de Hartree-Fock. Dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité toutes les propriétés d'un système à plusieurs particules en interaction sont considérées comme une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental  $\rho_0(\vec{r})$  [4]. La densité  $\rho(\vec{r})$  est définie comme l'intégral sur les coordonnées de spin  $\vec{\sigma}$  de tous les électrons et sur l'ensemble des variables d'espaces  $\vec{r}$ :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_N} \int |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (\text{II-11})$$

$\rho(\vec{r})$  est une fonction positive de seulement trois variables d'espace qui disparaît à l'infini et qui s'intègre au nombre total d'électrons :

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (\text{II-12})$$

La DFT est développée par Hohenberg-Kohn [2] sur l'idée de décrire le potentiel externe des noyaux  $V_{\text{ext}}$  (et à travers lui l'énergie totale du système) comme une fonctionnelle unique de la densité de charge  $\rho$ , et est déterminée à partir des équations de Kohn-Sham[3] propres à chacun des électrons du système.

#### IV.1. Le théorème de densité de Hohenberg et Kohn :

En 1964, Hohenberg et Kohn[2] publièrent un article qui donne pour la première fois les fondements de la DFT et qui s'applique à tout système de particules interagissant mutuellement qui évoluent dans un potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$  décrit par l'hamiltonien :

$$H = T_e + V_{\text{ext}} + V_{e-e} \quad (\text{II-13.a})$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i v_{\text{ext}}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (\text{II-13.b})$$

La forme de l'hamiltonien (II-13) est particulièrement justifiée pour la description des systèmes électroniques dans un solide, où le premier et le dernier terme représentent l'énergie cinétique des électrons  $T_e$  et l'énergie potentielle d'interaction électron-électron  $V_{e-e}$ , respectivement, et le terme du potentiel  $V_{\text{ext}}$  contient l'interaction attractive des électrons avec le fond nucléaire.

Le théorème de Hohenberg et Kohn affirme qu'il y a bijection entre la densité de charge  $\rho$  d'un système polyélectronique à l'état fondamental et le potentiel  $V_{\text{ext}}$ , ce que l'on note  $\rho \leftrightarrow V_{\text{ext}}$ . L'énoncé de Hohenberg et Kohn (HK) se repose sur deux théorèmes :

**Le premier théorème** montre que la fonction d'onde de l'état fondamental non-dégénéré d'un système de  $N$  fermion peut s'écrire sous la forme d'une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ . Dans la base des fonctions d'ondes  $\psi(\vec{r})$ , la densité de charge  $\rho(\vec{r})$  est développée sous la forme :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_N} \int |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (\text{II-14})$$

la valeur de toute observable  $\hat{X}$  comme une fonctionnelle unique de la densité électronique exacte propre à cet état fondamental. L'énergie  $E$  en particulier, est donc une fonctionnelle de la densité :

$$E = E[\rho] = \langle \psi[\rho] | \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} | \psi[\rho] \rangle + \langle \psi[\rho] | \hat{V}_{ext} | \psi[\rho] \rangle \quad (\text{II-15})$$

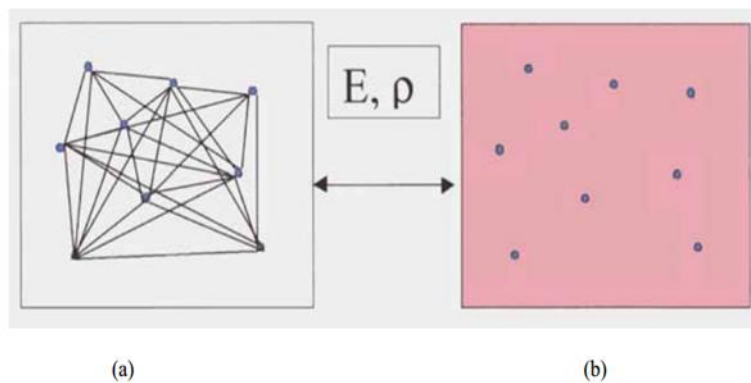
*Le deuxième théorème* montre que la fonctionnelle d'énergie  $E[\rho]$  est minimum quand la densité d'électrons  $\rho(\vec{r})$  correspond à la densité électronique de l'état fondamental  $\psi_0$ .

$$E[\rho_0(\vec{r})] = \min E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-16})$$

Cependant, bien que le théorème de (HK) confirme l'existence d'une densité relative au fonctionnelle de l'énergie d'un système, il ne nous dit pas la forme de cette fonctionnelle.

#### IV.2. Théorème Kohn-Sham:

Kohn et Sham (KS)[3] ont proposé de remplacer le système réel par un système auxiliaire d'électrons sans interaction mutuelle et qui donne la même densité électronique de l'état fondamental que le vrai système où le potentiel extérieur  $V_{ext}(\mathbf{r})$  est remplacé par un potentiel effectif  $V_{eff}(\mathbf{r})$  (voir FIG II-2). L'intérêt de ce choix vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. Le seul terme indéterminé est le plus petit de l'énergie totale c'est le terme d'échange-corrélation.



**FIG II-2:** (a) système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle ; (b) système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel.

La proposition de KS implique des équations de particules indépendantes pour le système non interagissant, en regroupant tous les termes compliqués et difficiles à évaluer, dans une fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho]$ . Pour en faire, L'énergie cinétique  $T_e$  et l'énergie potentielle  $V_{e-e}$  des  $N$  électrons en interaction sont toutes deux scindées en deux parties que nous pouvons dénommé classique et non classique :

$$T_e[\rho] = T_s[\rho] + (T_e[\rho] - T_s[\rho]) \quad (\text{II-17})$$

$T_s[\rho(r)]$  est l'énergie cinétique d'un système de particules indépendantes noyées dans un potentiel effectif qui n'est autre que celui du système. Quantà l'expression du potentiel  $V_{e-e}[\rho]$  :

$$V_{e-e}[\rho] = E_H[\rho] + (V_{e-e}[\rho] - E_H[\rho]) \quad (\text{II-18})$$

$E_H[\rho]$  est l'énergie coulombienne d'interaction électron-électron (apparaissant également en mécanique classique et décrite par l'énergie de Hartree)

Finalement, l'énergie  $E[\rho]$  s'écrit comme la somme de quatre termes :

$$E_{KS}[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho] + \int V_{ext}(r) d^3r \quad (\text{II-19})$$

Maintenant, comme pour obtenir l'équation de Schrödinger stationnaire, nous devons minimiser l'énergie totale  $E_{KS}$  par l'application du principe variationnel au fonctionnelle d'énergie (II-23), on aboutit à la forme de Kohn-Sham pour les équations de Schrödinger:

$$\hat{H}_{KS}\psi_i(r) = E_i\psi_i(r) \quad (\text{II-20})$$

Dans cette équation  $\epsilon_i$  représente les valeurs propres de l'énergie et  $H_{KS}$  est l'hamiltonien effectif de Kohn-Sham donnée par :

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff}(r) \quad (\text{II-21})$$

Le potentiel effectif  $V_{eff}(r)$  contient le potentiel externe  $V_{ext}$ , la contribution classique à l'énergie potentielle des particules sans interaction  $V_H$  et le potentiel d'échange-corrélation  $V_{XC}$ :

$$V_{eff}(r) = V_H + V_{XC} + V_{ext} \quad (\text{II-22})$$

Pour résoudre les équations de KS et obtenir l'énergie totale, il est nécessaire d'introduire une expression pour le terme  $E_{XC}$  que l'on ne connaît pas dans le cas général.

### IV.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation :

La principale difficulté de la DFT consiste à trouver une expression satisfaisante pour l'énergie d'échange et de corrélation, la complexité absolue de ce terme rend la résolution des équations de Kohn-Sham difficile, cependant cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations.

Pour trouver une expression du terme  $E_{XC}$ , diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été mises en points par les chercheurs : Approximation de la densité locale (LDA), approximation du gradient généralisé (GGA) et (Meta-GGA) et les fonctionnelles hybrides. La hiérarchie récente des principales classes de fonctionnelles utilisées fréquemment est présentée dans le Tableau II-1.

**Tableau II-1:** Hiérarchie des principales familles de fonctionnelles d'échange-corrélation.

Famille de fonctionnelle	Dépendance
Hybride	Echange exacte, $ \nabla\rho(\vec{r}) , \rho(\vec{r})$
Meta-GGA	$ \nabla\rho(\vec{r}) , \nabla^2\rho_{i\sigma}, \tau(\vec{r})$
GGA	$ \nabla\rho(\vec{r}) , \rho(\vec{r})$
LDA	$\rho(\vec{r})$

### IV.4. Les fonctionnelles (Approximation du gradient généralisé) GGA :

Dans cette approche, des améliorations introduites sur la LDA considèrent le gaz d'électrons sous sa forme réelle, i.e. non uniforme et non local. L'énergie d'échange-corrélation tient en compte des variations locales de la densité  $\rho(\mathbf{r})$ , à travers son gradient  $\vec{\nabla}\rho(\mathbf{r})$ . Ce type de fonctionnelle est donnée par l'équation:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r}), |\vec{\nabla}\rho(\mathbf{r})|] d^3r \quad (\text{II-23})$$

Ou encore, en introduisant l'effet de spin :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int f(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \vec{\nabla}\rho_{\uparrow}, \vec{\nabla}\rho_{\downarrow}) d^3r \quad (\text{II-24})$$

Dans l'équation précédente,  $\varepsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]$  représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électron en interaction mutuelle de densité non uniforme. En pratique, les fonctionnelles GGA traitent séparément la partie échange et la partie corrélation. Leur formulation est basée uniquement sur des principes mathématiques.

De nos jours, ils existent plusieurs fonctionnelles GGA, les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang (PW91) , Perdew, Burke, Ernzerhof (PBE) , ainsi que la version révisée de (PBE) proposée par Hammer, Hansen et Norskov (RPBE) et la fonctionnelle PBEsol, une version révisée du Perdew-Burke-Ernzerhof GGA qui améliore les propriétés d'équilibre des solides fortement dense[4]. Dans ce travail, on a systématiquement choisis de travailler avec la GGA-PBE.

#### **IV.5. Approximation DFT+U :**

Les fonctionnelles LDA et GGA fonctionnent bien pour un grand nombre de composés. Mais, pour certains cristaux, les interactions entre les électrons sont si importantes qu'ils ne peuvent pas être représentés par ces fonctionnelles seules. En général, ces matériaux fortement corrélés contiennent des métaux de terres rares ou des métaux de transition possédants des niveaux d ou f partiellement remplis (couches ouvertes) et ainsi des électrons localisés. Dans certains solides de ce type, expérimentalement connus comme isolants et où les électrons en question sont très localisés sur l'ion, il a été observé que les approximations LDA ou GGA conduisent au contraire à l'obtention d'une structure électronique typique d'un métal, c'est-à-dire où les électrons en question sont délocalisés et susceptibles de sauter librement d'un ion à l'autre (phénomène responsable de la conduction électrique dans les métaux). Une façon de corriger ce problème et donner une meilleure description des corrélations électroniques est d'ajouter une énergie de répulsion coulombienne U (telle que définie par HUBBARD [8]).

#### **IV.6. Résolution des équations de Kohn-Sham :**

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham (II-20) plusieurs méthodes sont proposées. Le choix d'une implémentation consiste à définir le traitement du potentiel d'interaction électron-noyaux ( $V_{ext}$ ), le potentiel d'échange- corrélation ( $E_{xc}$ ) et le choix de la base d'onde sur laquelle sont développées les fonctions d'ondes.

### IV.6.1. Théorème de Bloch et la base des ondes planes :

Un cristal est un arrangement d'atomes ou de molécules invariant par des opérations de translation. On basant sur ces propriétés, Felix Bloch démontra que toute fonction propre  $\psi(\vec{r})$  peut être mise sous la forme d'une onde plane  $e^{i\vec{k}\vec{r}}$  ayant la symétrie de périodicité du réseau:

$$\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = V^{1/2} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}}^{n,\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (\text{II-25})$$

Où  $\vec{k}$  est vecteur d'onde de la première zone de Brillouin du réseau réciproque du cristal et  $\vec{G}$  et  $V$  désignent le vecteur du réseau réciproque et le volume de la cellule de simulation, respectivement. Ainsi, la base d'ondes planes est complètement indépendante des positions atomiques, et elle est particulièrement bien adoptée pour les systèmes périodiques.

Pour décrire une fonction d'onde mono-particule, la base d'ondes planes utilisée devrait être infinie. Le nombre d'ondes planes peut en principe être obtenu à partir du nombre de vecteurs  $\vec{K} \in \vec{G}$ . Les coefficients de Fourier  $C_{\vec{G}}^{n,\vec{k}}$  diminuent avec l'augmentation de  $|\vec{k} + \vec{G}|$ . D'un point de vue physique, les  $C_{\vec{G}}^{n,\vec{k}}$  prennent des valeurs négligeables pour des  $|\vec{G}| \rightarrow \infty$ , de sorte que l'expansion peut être tronquée à un nombre fini de termes, c.-à-d., limité à toutes les ondes considérées possédant une énergie cinétique inférieure à une certaine énergie de coupure (cut off) qui est l'énergie associée au vecteur de coupure  $\vec{G}_{cut}$  au-delà duquel les  $C_{\vec{G}}^{n,\vec{k}}$  sont considérés nulles [9] :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |K + G|^2 \leq E_{cut} \quad (\text{II-26})$$

### IV.6.2. Intégration et échantillonnage de la zone de Brillouin :

En DFT, toutes les propriétés de l'état fondamental d'un système, que ce soient les états de Kohn-Sham ou les propriétés intégrées comme l'énergie totale par exemple, sont conditionnés par le calcul de la densité électronique  $\rho(r)$ . Dans la base continue des ondes planes à température nulle, la densité  $\rho(r)$  s'écrit :

$$\rho(r) = \frac{1}{V} \sum_i \int_{ZB} dk \rho_{k,i}(r) \quad (\text{II-27})$$

Avec :

$$\rho_{k,i}(r) = |\phi_{k,i}(r)|^2 \quad (\text{II-28})$$

Pour effectuer un calcul numérique, on peut remplacer l'intégrale sur la zone de Brillouin (ZB) par une somme discrète de  $N_k$  points tels que :

$$\frac{1}{V} \int_{ZB} dk \rightarrow \frac{1}{N_k} \sum_k \quad (\text{II-29})$$

Grace au théorème de Bloch et en prenant en compte les symétries du système cristallin, on peut réduire le nombre de points  $k$  en se limitant à la première Zone de Brillouin Irréductible (ZBI).

Ainsi, en introduisant les poids  $\omega_k$  de chaque point  $k$ , on obtient:

$$\rho(r) = \frac{1}{N_k} \sum_k^{ZB} n_{k,i}(r) = \frac{1}{N_{ireed}} \sum_k^{ZBI} \omega_k \rho_{k,i}(r) \quad (\text{II-30})$$

Un autre moyen particulièrement efficace pour réduire le coût numérique du calcul de la densité consiste à utiliser une grille de points de l'espace réciproque judicieusement choisie. La méthode d'échantillonnage la plus répandue est celle proposée par Monkhorst et Pack [10].

Pratiquement, pour une intégration précise, il faut échantillonner la ZB le plus finement possible. Ceci nécessite un ensemble discret de vecteur  $k$  pertinent (maillage très dense), ce qui allonge énormément le temps de calcul. Dans le cas des isolants ou des semiconducteur, on obtient de bons résultats de l'énergie totale avec un petit nombre de points- $k$ , par contre, le cas d'un métal nécessite un nombre très important pour décrire avec précision la surface de Fermi.

### IV.6.3. Démarche de résolution numérique des équations de KS :

Les équations de base de la DFT, appelées équations de Kohn et Sham [3] sont parfaitement équivalents à l'équation de Schrödinger stationnaire (II-2), mais cette reformulation présente de nombreux avantages. Tout d'abord, elle est soluble car nous sommes passés d'une équation à  $N$  corps à  $N$  équations à 1 corps. Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations :

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

$$\rho(r) \rightarrow V_{eff}[\rho(r)] = V_H[\rho(r)] + V_{XC}[\rho(r)] + V_{ext}(r) \quad (\text{II-31})$$

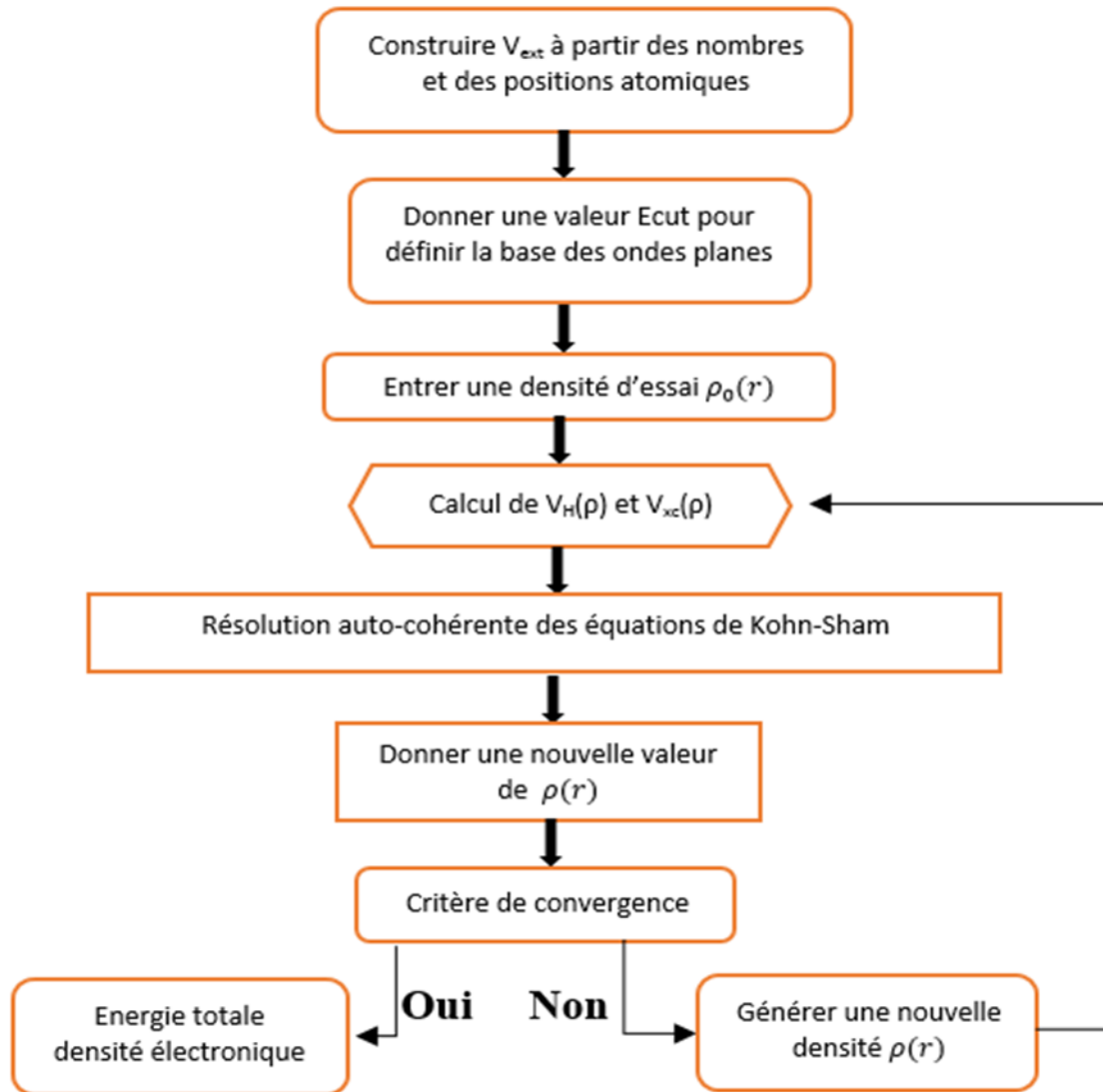
- La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger monoélectroniques dans le but d'obtenir les  $\psi_i$  :

$$V_{eff}[\rho(r)] \rightarrow \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right]\psi_i(r) = \epsilon_i\psi_i(r) \quad (\text{II-32})$$

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

$$\psi_i(r) \rightarrow \rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (\text{II-33})$$

La détermination de l'état fondamental se fait par le biais d'algorithmes numériques classiques de minimisation (voir FIG II-3).



**FIG II-3:** Organigramme représentant le principe de la résolution des équations de Kohn-Sham.

La procédure de résolution numérique consiste à résoudre les équations de Kohn-Sham pour une grille de points  $k$  et une énergie de coupure  $E_{cut}$  donnée en fixant un critère de convergence. Le calcul est supposé convergé si la différence d'énergie totale entre deux itérations successives est inférieure à une valeur seuil.

-Ce qui est représenté sur La FIG II-3.

## V. Le code WIEN2K

Le programme utilisé dans ce travail est le programme WIEN2K [11] développé par Blaha et ses collaborateurs depuis 1990 à l'institut de Chimie des matériaux de Vienne, basé sur la méthode FP-LAPW. On donne dans ce qui suit un bref aperçu sur la structure du programme.

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

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

### V.1. Initialisation :

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

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

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

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

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

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

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

- LAPW0** : génère le potentiel à partir de la densité.
- LAPW1**: calcule les bandes de valence (les valeurs propres et les vecteurs propres).
- LAPW2**: calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.
- LCORE** : calcule les états de cœur et les densités.
- MIXER**: mélange les densités de valence et du cœur pour produire la nouvelle densité.

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

- OPTIMISE**: détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.
- TETRA** : calcule la densité d'état totale et partielle.
- SPAGHETTI** : calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW1.

**Références:**

- [1] N. Argaman and G. Makov, "Density functional theory: An introduction," American Journal of Physics, vol. 68, pp. 69-79, 2000.
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," Physical Review, vol. 136, pp. B864-B871, 1964.
- [3] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," Physical Review, vol. 140, pp. A1133-A1138, 1965.
- [4] A. Benmakhlouf, "Simulation des propriétés optiques, électroniques, magnétiques et structurales des matériaux semi-conducteurs et/ou métalliques.," Doctorat, Département de Sciences exactes, Bejaia, 2017.
- [5] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur quantentheorie der molekeln," Annalen der Physik, vol. 389, pp. 457-484, 1927.
- [6] D. R. Hartree, "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods," in Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 1928, pp. 89-110.
- [7] Fock, "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems," Zeitschrift für Physik, vol. 61, pp. 126-148, 1930.
- [8] J. Hubbard, "Electron correlations in narrow energy bands," in Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 1963, pp. 238-257.
- [9] H. Khelifa, "Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type XNCa<sub>3</sub>," Doctorat, Setif, 2013.
- [10] H. Hellmann, Einführung in die quantenchemie: Texte imprimé: F. Deuticke, 1937.
- [11] G.K.H.Madsen,P.Blaho,K.Schwartz,E.SjöstedtL.Nordstrom,phys.Rev.B Cond.Matter Mater.Phys.64,19.1951341-1951349 (2001).

## **Chapitre III**

### **Résultats et Discussions.**

## Introduction :

L'Oxyde du Zinc (ZnO) est un semi-conducteur inorganique, il possède une large bande interdite de nature directe et une énergie de liaison excitonique élevée[1–4].

Il cristallise sous deux formes principales, la Wurtzite hexagonale la plus stable dans les conditions ambiantes[5], et la forme Zinc-blende cubique. L'application d'une grande pression hydrostatique sur ZnO Wurtzite le transforme en phase B1 (Rocksalt) qui est métastable[6].

## I. Détails du Calcul :

Les calculs des différentes Propriétés Structurales, Magnétiques et Electroniques des  $Zn_{1-x}Co_xO$  ( $x= 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) sont essentiellement basés sur la théorie DFT [7], en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans **LE CODE WIEN2K [8]**. Où les calculs sont polarisés en spin. Les termes d'échange-corrélation sont décrits en utilisant le GGA de Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha (TB-mBJ)[9].

Les groupes spatiaux sont : F4-3m (216), une structure cristalline que nous avons étudiée un blend de zinc (cubique) comme le montre La FIG III-1.

Dans le présent travail, les alliages ternaires  $Zn_{1-x}Co_xO$  ont été étudiés pour différentes compositions, ces dernières correspondent à des supercellules contenant 8 atomes en substituant chaque fois un atome de Zinc (Zn) par un atome de Cobalt (Co) dans la maille de l'Oxyde de Zinc (ZnO). On signale qu'il n'y a pas de site préférentiel pour les atomes Co alors le composé  $Zn_{1-x}Co_xO$  est une solution solide. Les tailles choisies sont  $1 \times 1 \times 1$ .

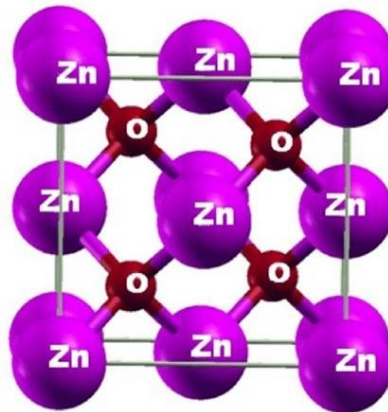
Les rayons RMT ont été choisis égales à 1,8 Bohr pour les atomes de Zn et de Co et de 1,6 Bohr pour l'atome d'O.

Avant d'entreprendre les calculs sur les propriétés structurales, Nous avons effectué un test de convergence sur les paramètres d'entrée pour décrire de manière efficace le système étudié, ses paramètres sont : Le produit entre le plus petit rayon RMT des sphères MT et le maximum du vecteur d'onde  $k_{max}$  ( $RMTk_{max}$ ), ce produit détermine le nombre d'ondes planes dans la région interstitielle. Le deuxième paramètre est  $nk$ , qu'on doit choisir selon les trois directions des vecteurs du réseau réciproque. Le choix de ces

paramètres numériques consiste à déterminer un bon compromis entre précision, temps de calcul et mémoire vive. L'échantillonnage de la première zone de Brillouin est basé sur une grille de 172 points  $k$ , et un paramètre de coupure  $RMTk_{\max} = 7$ .

Dans cette étude, les états : **Zn** :  $3d^{10} 4s^2$ , **O** :  $2s^2 2p^4$ , **Co** :  $3d^7 4s^2$  sont traités comme des électrons de valence.

Les structures dopées sont totalement optimisées par rapport, aux paramètres structuraux et la relaxation des positions atomiques, en cherchant à minimiser l'énergie et annuler les forces d'Hellmann-Feynman qui s'exercent sur les atomes. Le calcul auto-cohérent (self-consistent) est considéré atteint lorsque l'énergie totale entre deux itérations consécutives est inférieure à  $10^{-5}$ Ry.



**FIG III-1:** Structure cristalline de ZnO en phase blende de zinc (1x1x1) avec le groupe d'espace F4-3m (n° 216).

## II. Propriétés Structurales :

Généralement, nous obtenons les paramètres structuraux d'équilibre en ajustant les données des courbes de l'énergie totale en fonction du volume à l'équation de Birch-Murnaghan [10,11].

Nos résultats concernant les paramètres d'équilibre du réseau ( $a$  et  $c$  dans le cas de la structure Wurtzite), le module de compression  $B$  pour  $Zn_{1-x}Co_xO$  à différentes concentrations de Co. Ces résultats ont été calculés par la méthode Wu-Cohen GGA-WC [12], et regroupés dans le Tableau III-1. Ce tableau contient également les données expérimentales et théoriques existantes dans la littérature pour la comparaison.

**Tableau III-1:** Les Paramètres de maille a, module de compression B de  $Zn_{1-x}Co_xO$ .

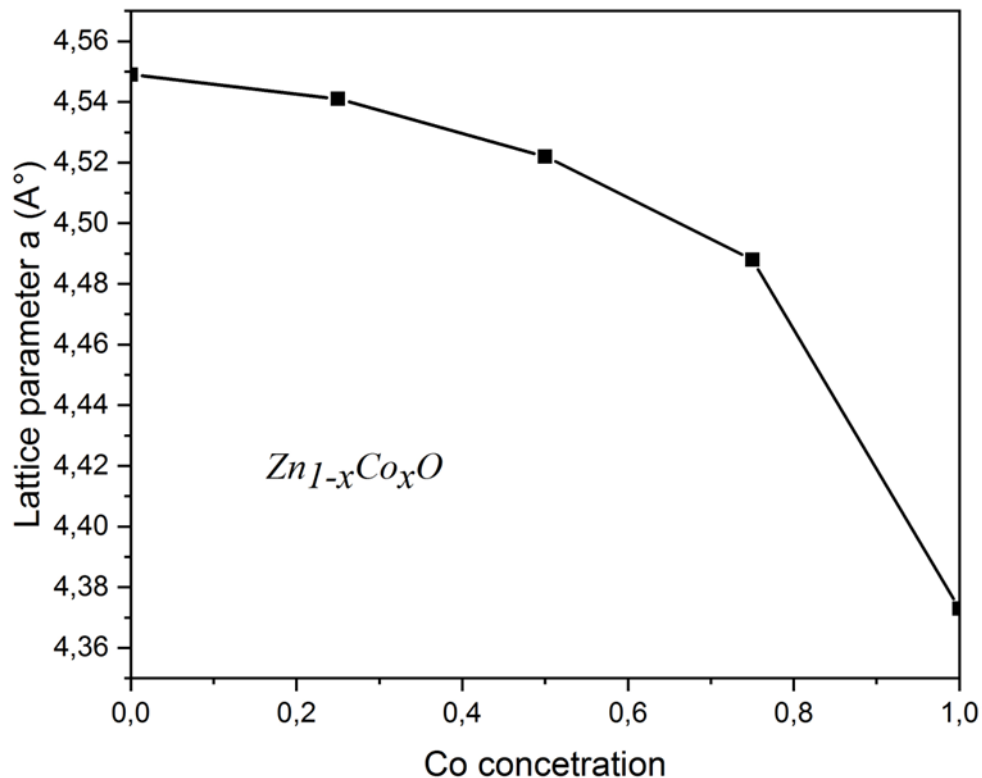
WC-GGA(mBJ)	ZnO	Zn <sub>0,75</sub> Co <sub>0,25</sub> O	Zn <sub>0,5</sub> Co <sub>0,5</sub> O	Zn <sub>0,25</sub> Co <sub>0,75</sub> O	CoO
$V_0(A^3)$	23,539	23,409	23,115	22,603	20,913
$B(GPa)$	148,336 146,27 <sup>a</sup>	148,641 148,43 <sup>a</sup>	151,657 150,44 <sup>a</sup>	149,222 152,97 <sup>a</sup>	123,075
$a(A)$	4,55 4,55 <sup>a</sup> 4,60 <sup>b</sup>	4,541 4,54 <sup>a</sup>	4,522 4,52 <sup>a</sup>	4,488 4,48 <sup>a</sup>	4,373
<ul style="list-style-type: none"> <li>- la phase B3 (Zinc-blend) - le group d'espace F4-3m (216)</li> <li>- le nombre de point <math>k</math> 172 (7x7x7).</li> <li>- RMT(Zn)=RMT(Co)=1,8 RMT(O)=1,6 <math>RK_{max}=7</math></li> <li>- <sup>a</sup> Résultats Théoriques[13] , <sup>b</sup> Résultats Pratiques[14].</li> </ul>					

On constate pour le paramètre de maille a, nos résultats sont en bon accord avec ceux calculés par Ul Haq et al [13] pour toutes les concentrations de la structure Zinc-blende  $Zn_{1-x}Co_xO$ . À notre connaissance, les données expérimentales pour le zinc-blende  $Zn_{1-x}Co_xO$  ne sont rapportées que pour le ZnO ( $x = 0$ ). Notre valeur s'écarte légèrement de celle de l'expérience citée dans la référence [14].

Pour le module de compression B, encore une fois nos résultats pour la structure Zinc-blende sont très en accord avec ceux calculés par Ul Haq et al [13] pour toutes les concentrations x de  $Zn_{1-x}Co_xO$ .

Ce résultat indique que la rigidité de la structure augmente avec la diminution du module B.

Nous présentons l'évolution des paramètres de maille en fonction de la concentration de Co dans le matériau  $Zn_{1-x}Co_xO$  La FIG III-2.



**FIG III-2:** Variation in the lattice parameters as a function of Co concentration in zinc-blend  $Zn_{1-x}Co_xO$ .

Nous remarquons que le paramètre de maille a diminué avec l'augmentation de x en passant de ZnO ( $x=0$ ) à CoO ( $x=1$ ). D'après nos résultats, Ce changement de la constante de réseau est dû à une très petite différence dans le rayon ionique .

### III. Propriétés Electroniques:

L'étude des propriétés électroniques de la matière prend une place très importante car elle permet d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents atomes entrant dans la composition de cette substance.

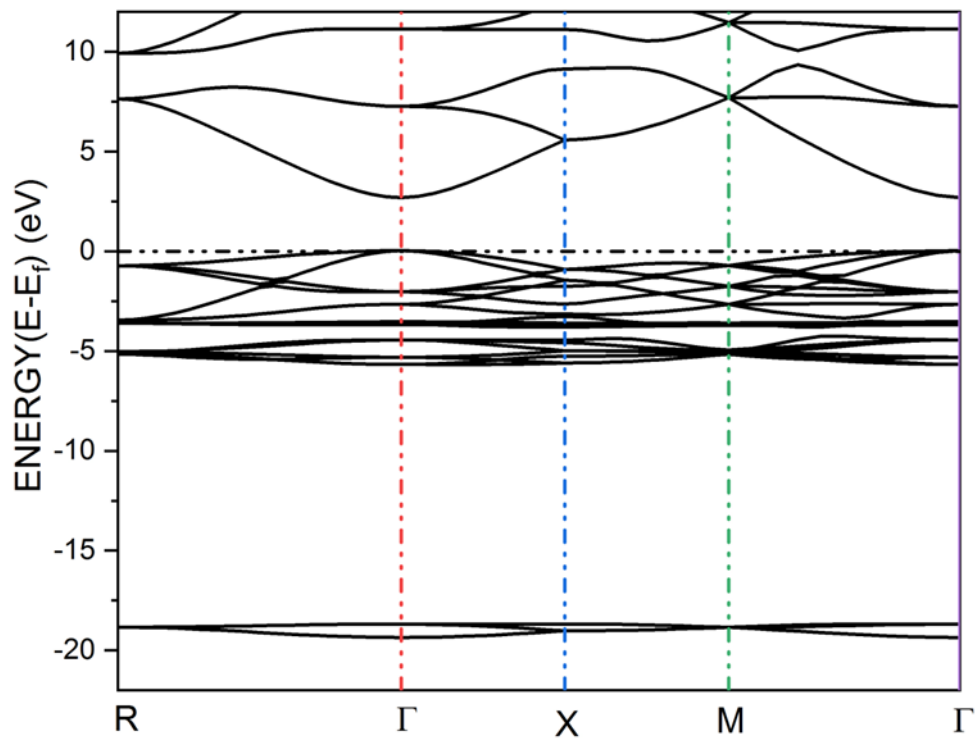
Ainsi, les divers phénomènes qui jouent un rôle dans la définition de ces propriétés physiques comprennent les structures de bande, la densité d'états et la densité de charge électronique, Pour une meilleure interprétation des propriétés physiques résultantes.

#### III.1. Structure de bandes d'énergie :

Nous allons nous intéresser à l'effet de l'introduction d'impureté magnétique de Co sur la structure de bandes d'énergie des semi-conducteurs magnétiques dilués  $Zn_{1-x}Co_xO$  ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ), Cette étude dans la phase ferromagnétique.

Dans ce travail, les structures de bandes électroniques de  $Zn_{1-x}Co_xO$  dans les structures hypothétiques de Zinc-blende, ont été calculées en utilisant l'approche TB-mBJ, Nos résultats sont présentés dans la FIG III-3.

La principale différence réside dans les amplitudes des énergies de bande interdite, cela est due à la similitude des structures de bandes pour différentes concentrations  $x$ .



**FIG III-3:** Structure de bande électronique pour zinc-blende ZnO.

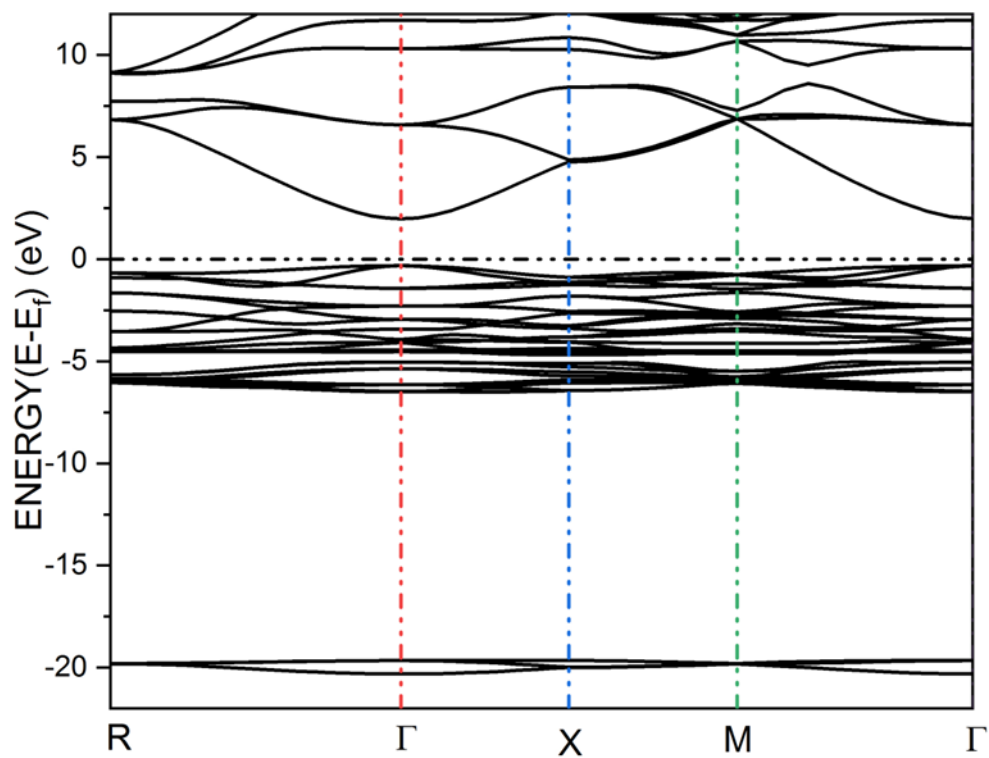


FIG III-4: Structure de bande électronique pour zinc-blende Zn<sub>0.75</sub>Co<sub>0.25</sub>O (spin up).

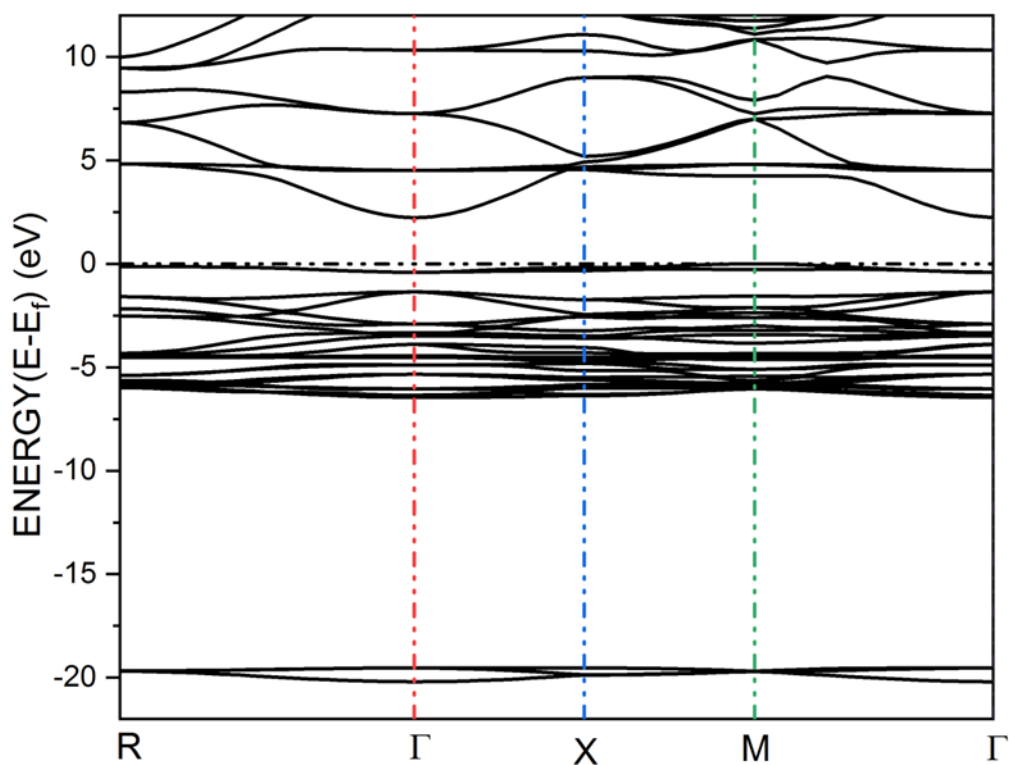


FIG III-5: Structure de bande électronique pour zinc-blende Zn<sub>0.75</sub>Co<sub>0.25</sub>O (spin down).

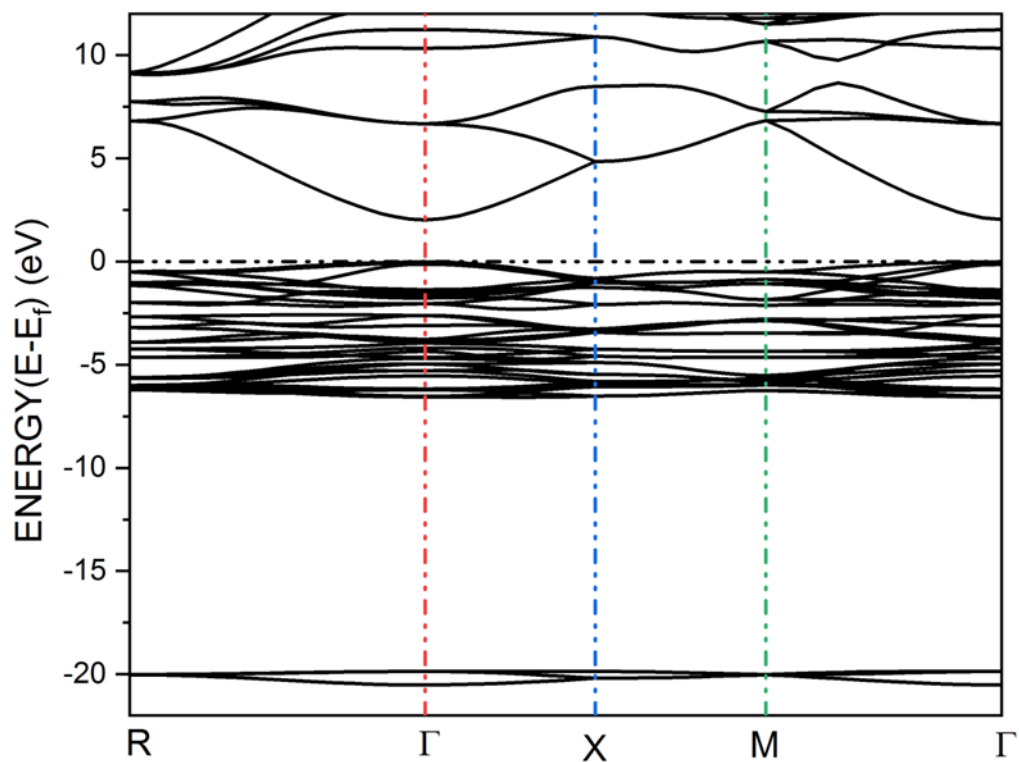


FIG III-6: Structure de bande électronique pour zinc-blende Zn<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>O (spin up).

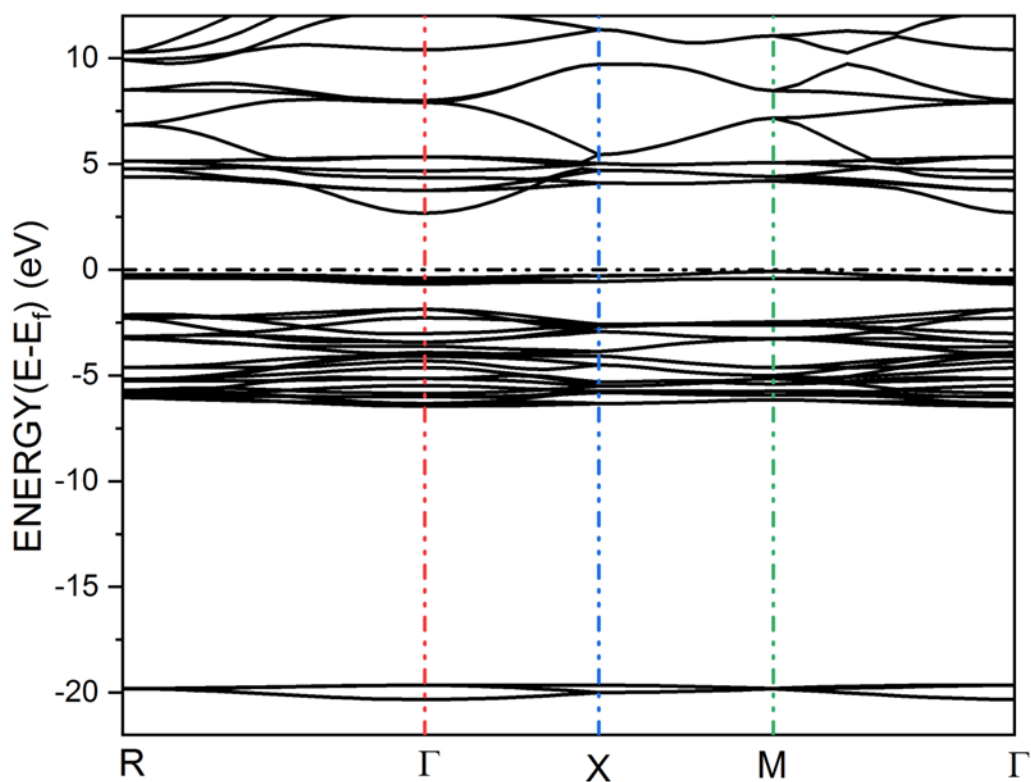
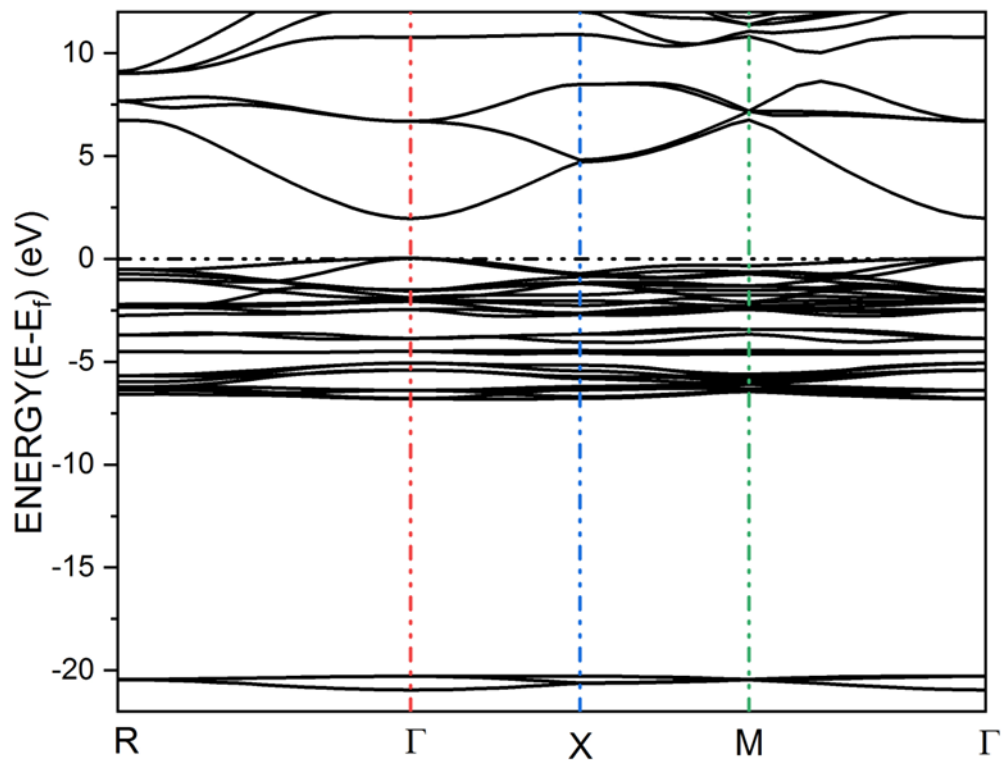
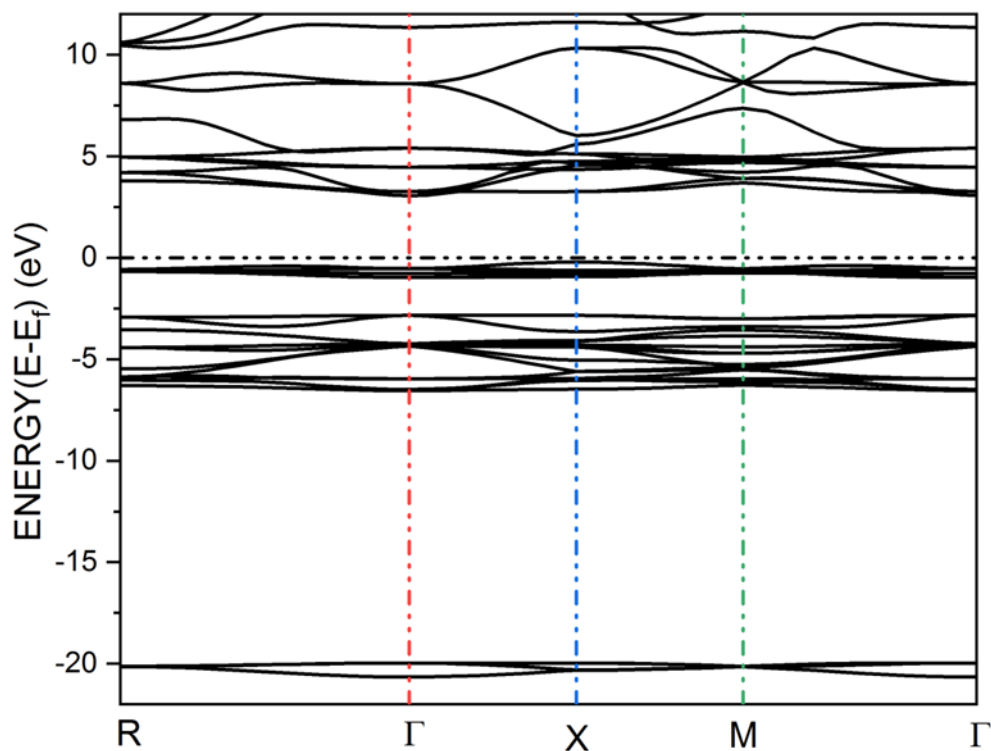


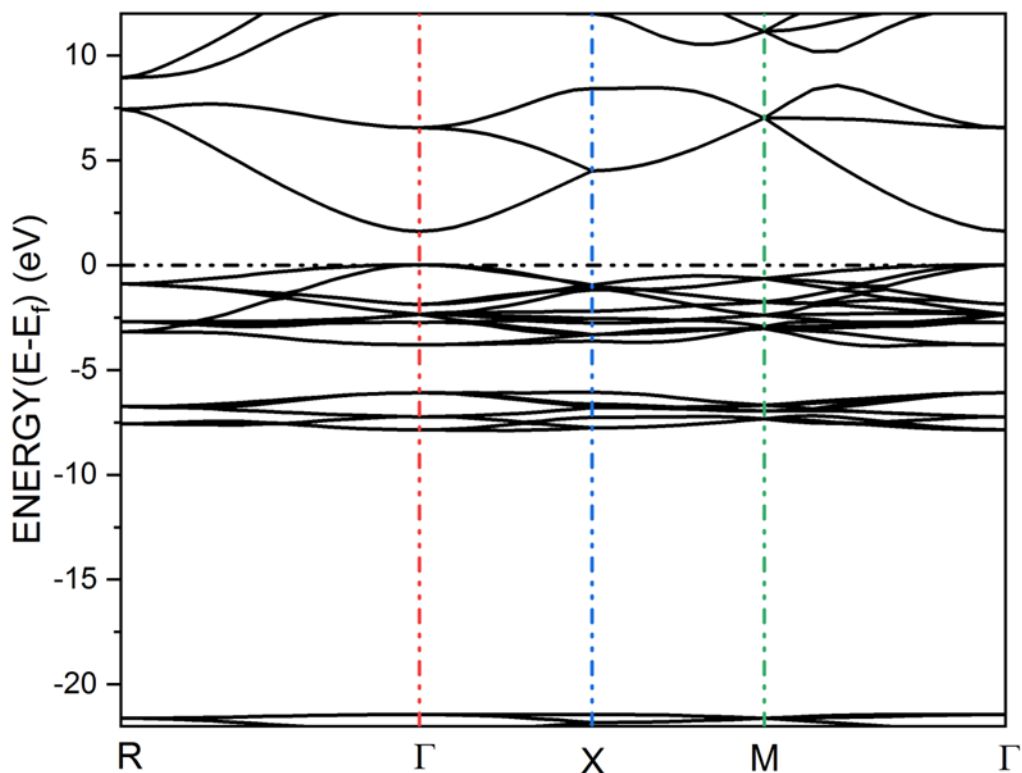
FIG III-7: Structure de bande électronique pour zinc-blende Zn<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>O (spin down).



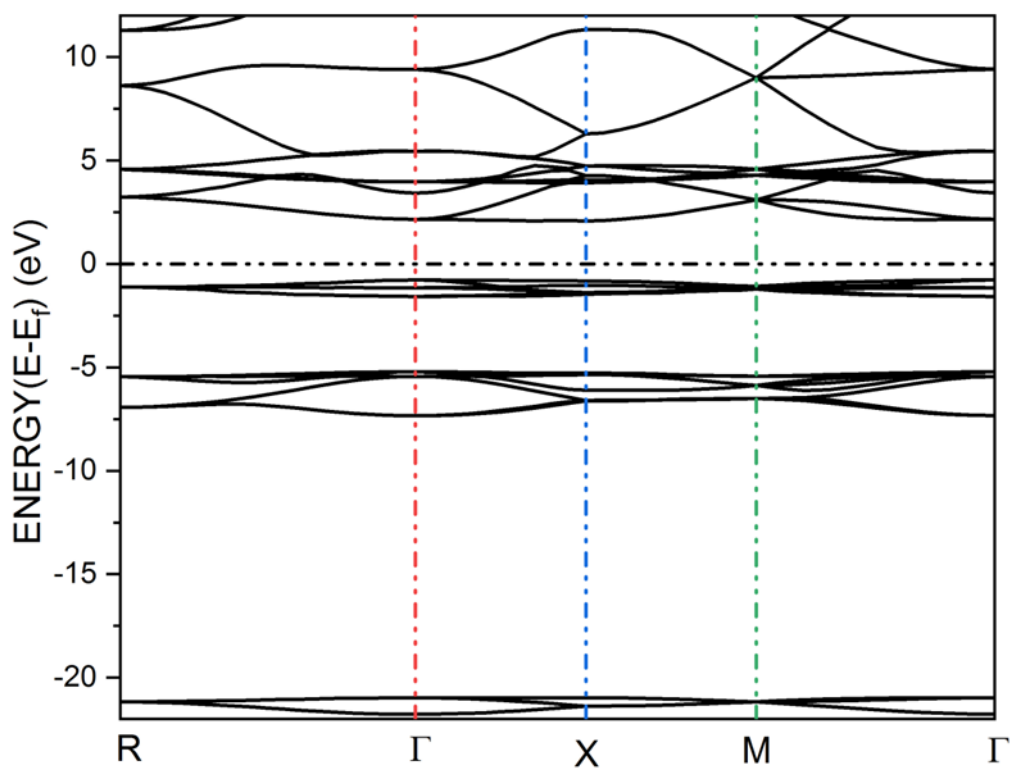
**FIG III-8:** Structure de bande électronique pour zinc-blende  $Zn_{0,25}Co_{0,75}O$  (spin up).



**FIG III-9:** Structure de bande électronique pour zinc-blende  $Zn_{0,25}Co_{0,75}O$  (spin down).



**FIG III-10:** Structure de bande électronique pour zinc-blende CoO (spin up).



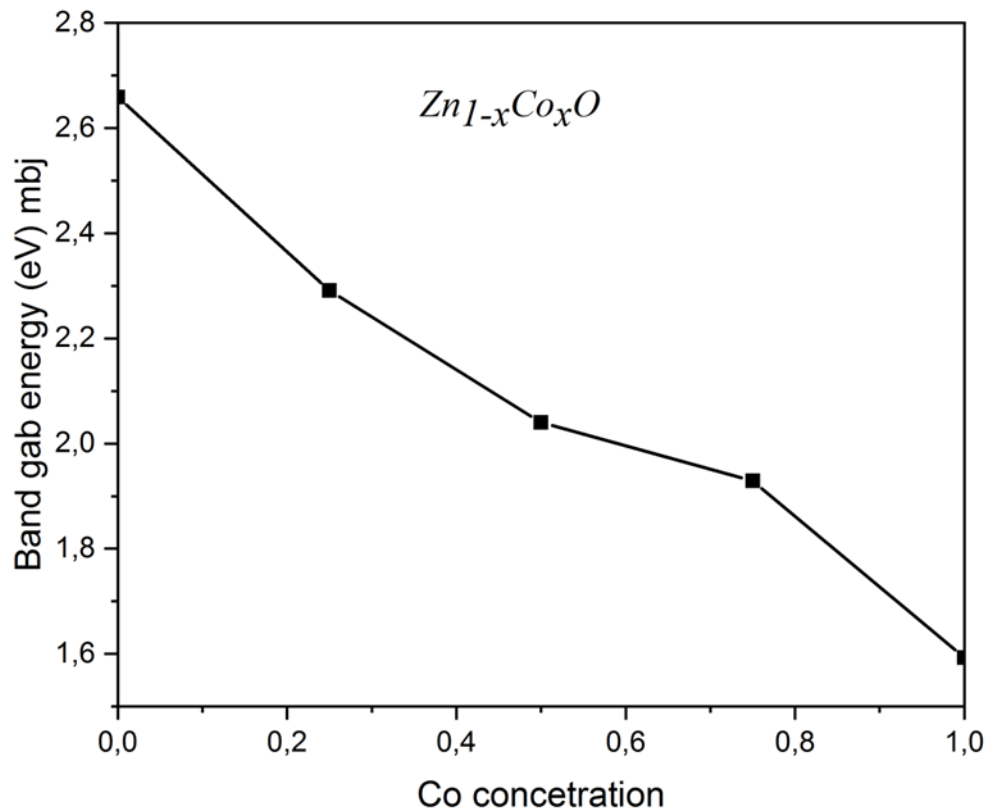
**FIG III-11:** Structure de bande électronique pour zinc-blende CoO (spin down).

L'énergie de la bande interdite ( $E_g$ ) a été déterminée à partir des structures de bandes électroniques de  $Zn_{1-x}Co_xO$  dans l'intervalle ( $0 \leq x \leq 1$ ), L'évolution de  $E_g$  en fonction de la concentration en Co pour les structures hypothétiques de Zinc-blende, est illustrée dans Le Tableau III-2, Et LA FIG III-12, Notons que pour  $Zn_{1-x}Co_xO$  lorsque (x) augmente,  $E_g$  diminue de façon monotone dans une manière non linéaire.

**Tableau III-2:** Valeurs de l'énergies du gap du  $Zn_{1-x}Co_xO$ .

<i>Composé</i>	<i><math>E_{gap}(eV)</math> (Direct)</i>
<i>ZnO</i>	2,659
<i>Zn<sub>0.75</sub>Co<sub>0.25</sub>O</i>	2,291
<i>Zn<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O</i>	2,040
<i>Zn<sub>0.25</sub>Co<sub>0.75</sub>O</i>	1,929
<i>CoO</i>	1,593

On peut dire que les types des structures à bande interdite sont directs lorsque leurs types d'intérêt appartiennent à une transition directe ( $\Gamma \rightarrow \Gamma$ ) (ce qui correspond aux structures Zinc-blende).



**FIG III-12:** Bande interdite en fonction de la concentration de Co dans Zinc-Blend  $Zn_{1-x}Co_xO$ .

### III.2. Densités d'états :

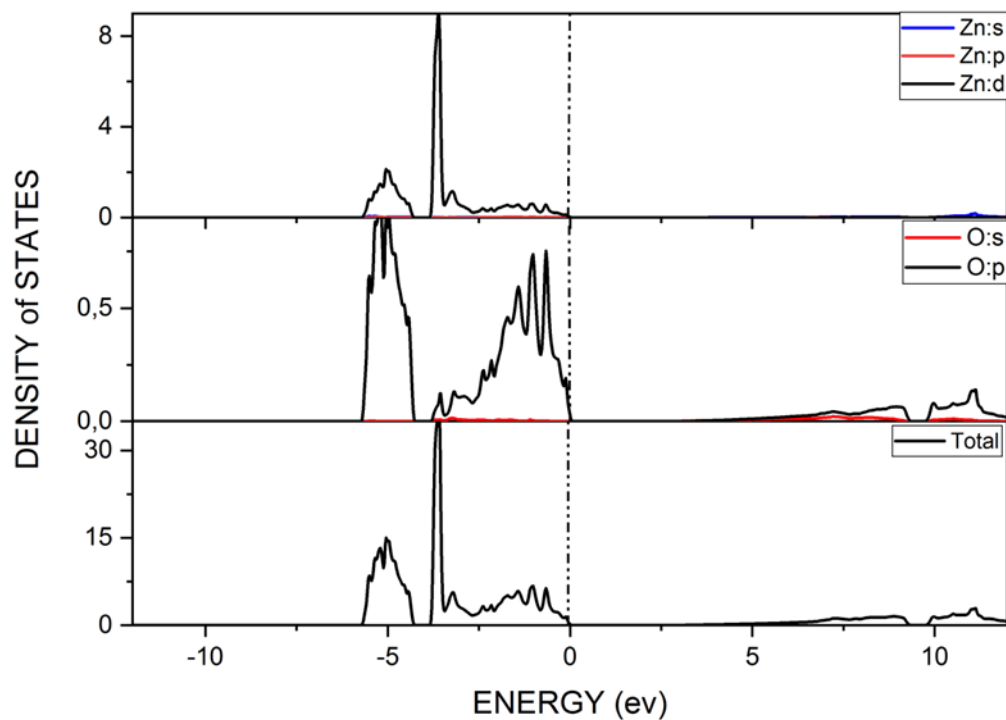
Nous avons calculé les densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS) de  $Zn_{1-x}Co_xO$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) pour de structure de Zinc-blende.

Pour les deux orientations du spin (up et down). On peut observer, dans un premier temps, une asymétrie des états du spin up et du spin down pour tous les composés à l'exception du ZnO. Un examen attentif du DOS pour la structure, indique que la contribution prédominante pour les bandes d'énergie près du niveau de Fermi du cristal de ZnO est celui provenant des électrons de d-Zn, Nos résultats sont représentés dans LA FIG III-13.

Pour les composés  $Zn_{1-x}Co_xO$  avec des concentrations 0.25, 0.5 et 0.75, on peut noter que les contributions dominantes sont dues aux électrons d des atomes Zn et Co et aux électrons p des atomes O.

En ce qui concerne CoO, les contributions dominantes proviennent des électrons d des atomes de Co et des électrons p des atomes de O pour la structure.

En passant de ZnO à CoO, on peut observer que l'intensité des orbitales p-O dans les bandes de conduction est réduite.



**FIG III-13:** Densité d'états du zinc-blende ZnO.

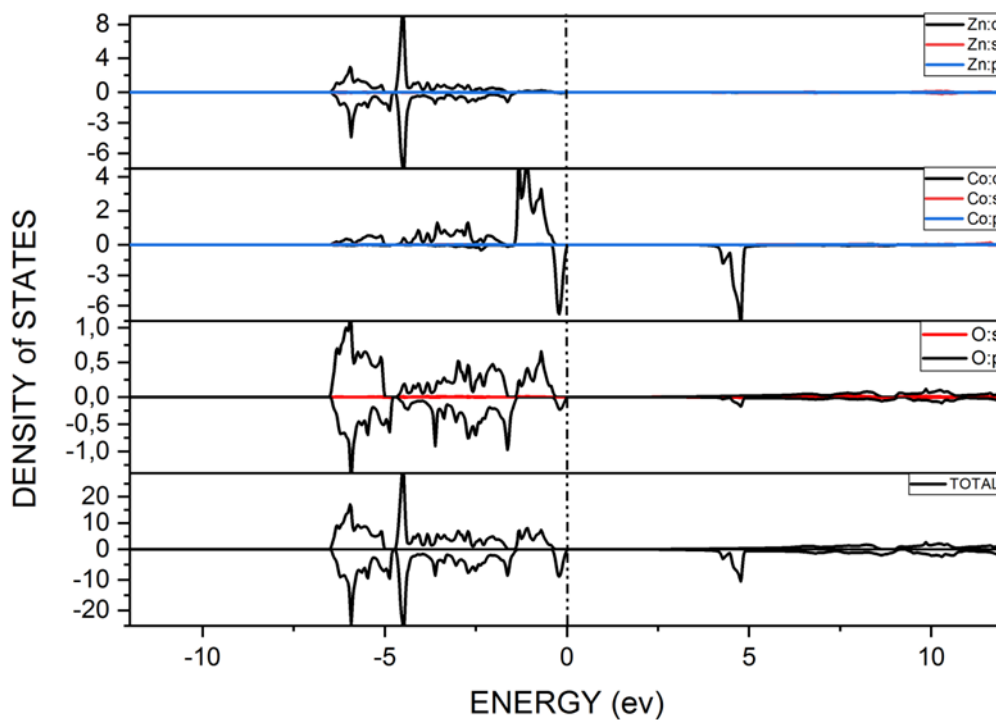


FIG III-14: Densité d'états du zinc-blende Zn<sub>0,75</sub>Co<sub>0,25</sub>O.

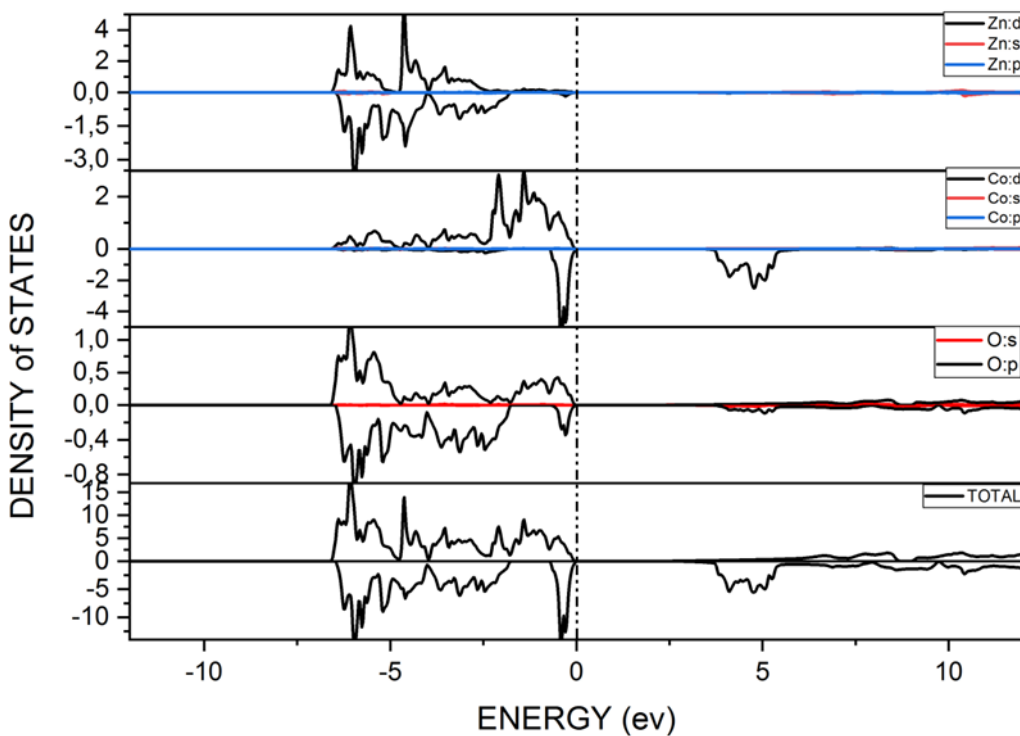


FIG III-15: Densité d'états du zinc-blende Zn<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>O.

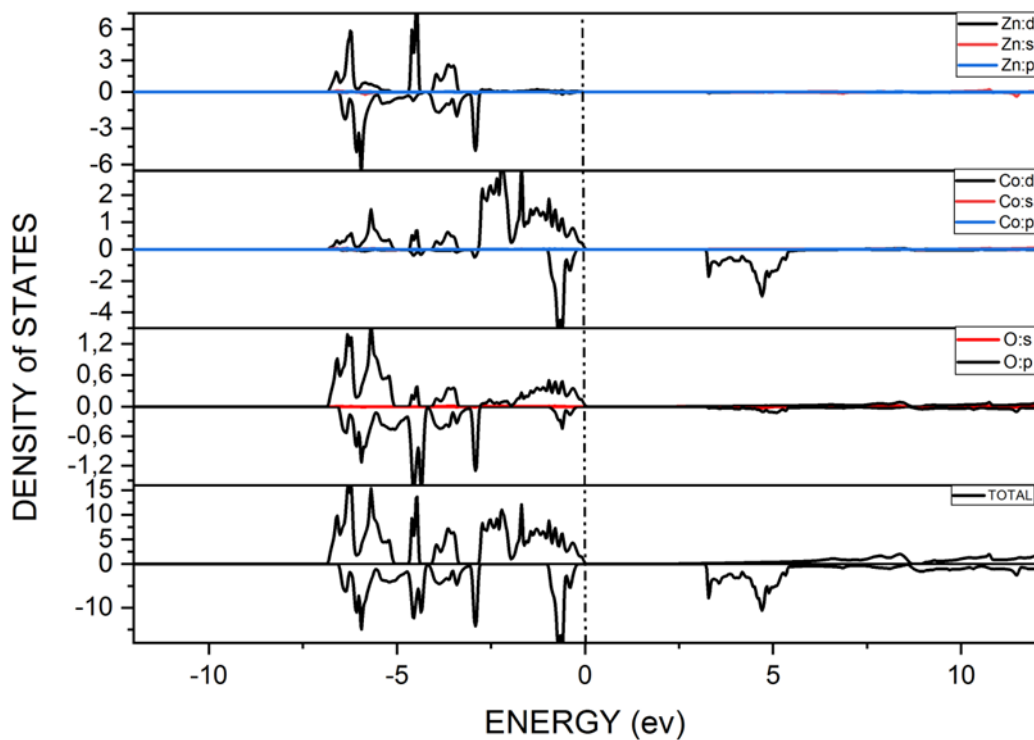


FIG III-16: Densité d'états du zinc-blende  $Zn_{0.25}Co_{0.75}O$ .

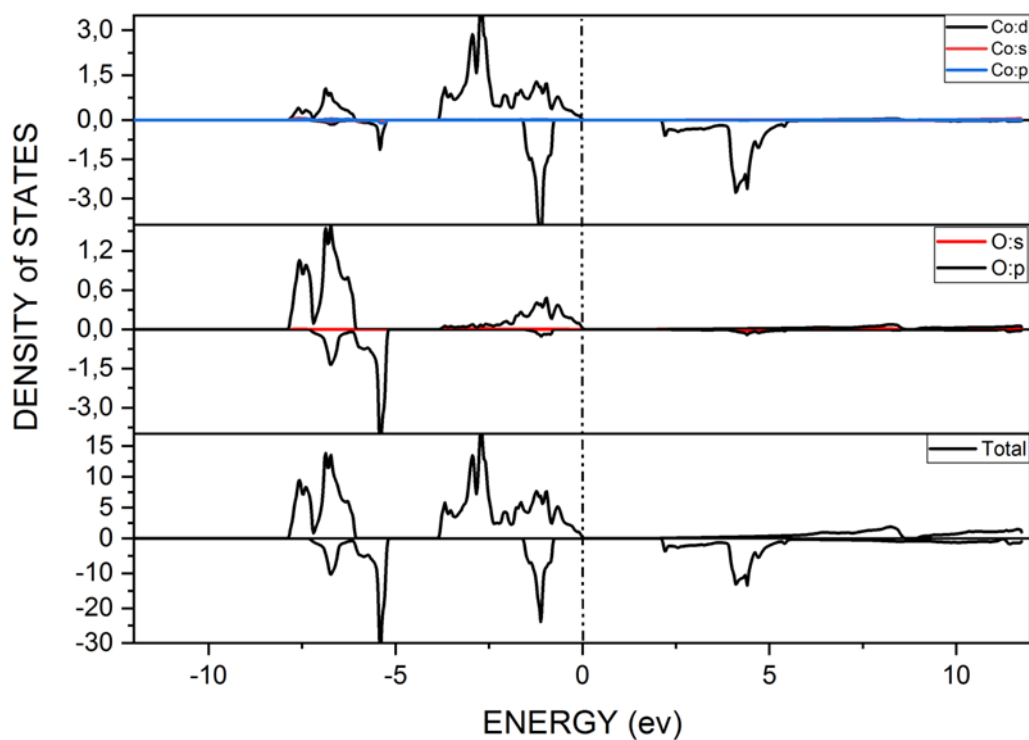


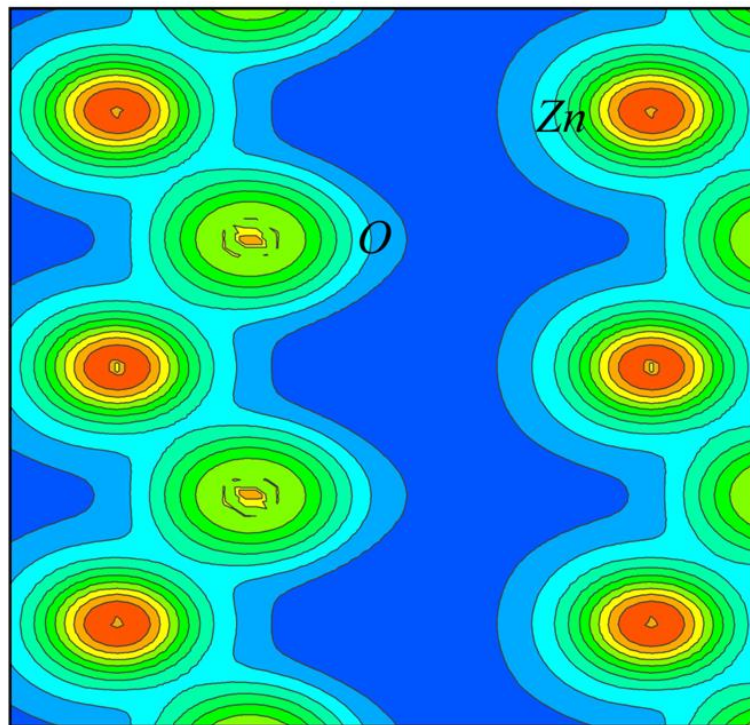
FIG III-17: Densité d'états du zinc-blende  $CoO$ .

### III.3. Densité de charge :

Dans ce travail, nous présentons dans la FIG III-18, Les distributions de charges dans toutes les structures d'intérêt pour les compositions de  $Zn_{1-x}Co_xO$  ( $x= 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ).

A partir des graphes de contour dans La FIG III-18, pour ZnO ( $x = 0$ ) on observe que la plupart des charges sont situées dans la région inter-atomique et décalées vers l'anion O. Ceci est dû au fait que le ZnO entraîne un transfert de charge des atomes Zn vers les atomes O, indiquant un caractère ionique du cristal ZnO, Ce qui conduit à un environnement de tendance sphérique de l'ion Zn.

La liaison covalente est de nature dominante. En pratique, Co-O apparaît avoir un double caractère covalent ionique avec prédominance du caractère covalent, du fait de la disparition de l'orientation sphérique.



**FIG III-18:** Densité électronique ZnO .

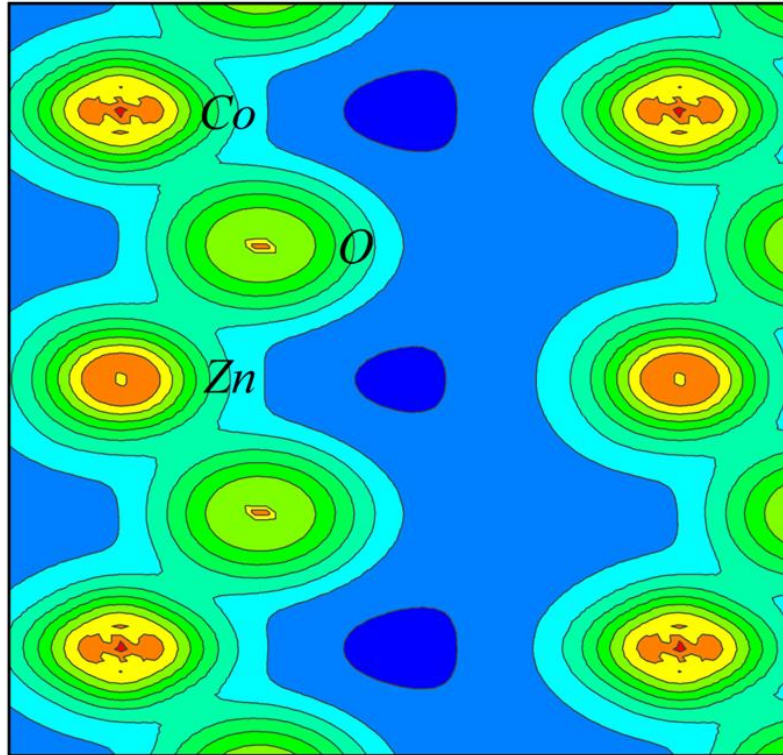


FIG III-19: Densité électronique  $Zn_{0,75}Co_{0,25}O$  (spin up).

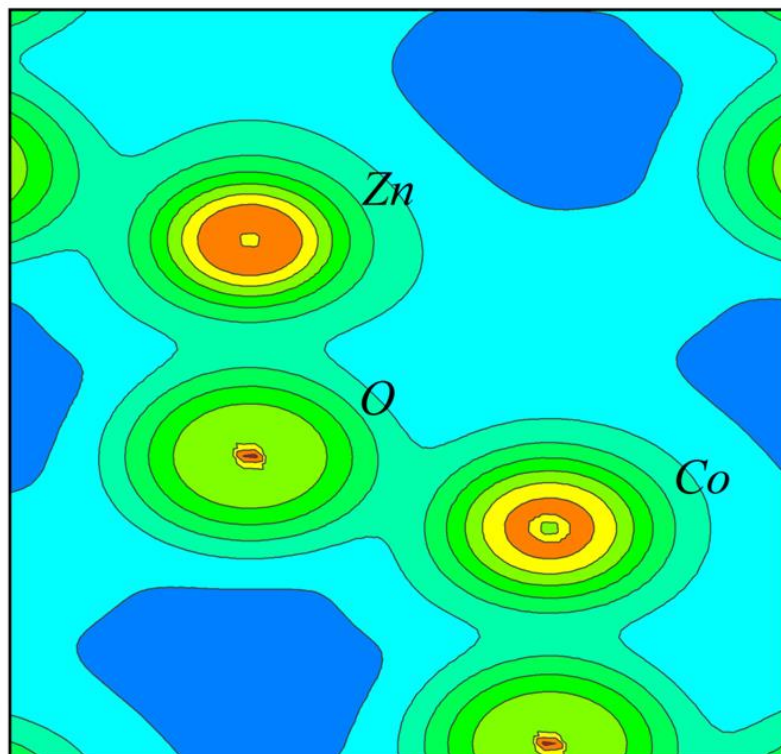


FIG III-20: Densité électronique  $Zn_{0,5}Co_{0,5}O$  (spin up).

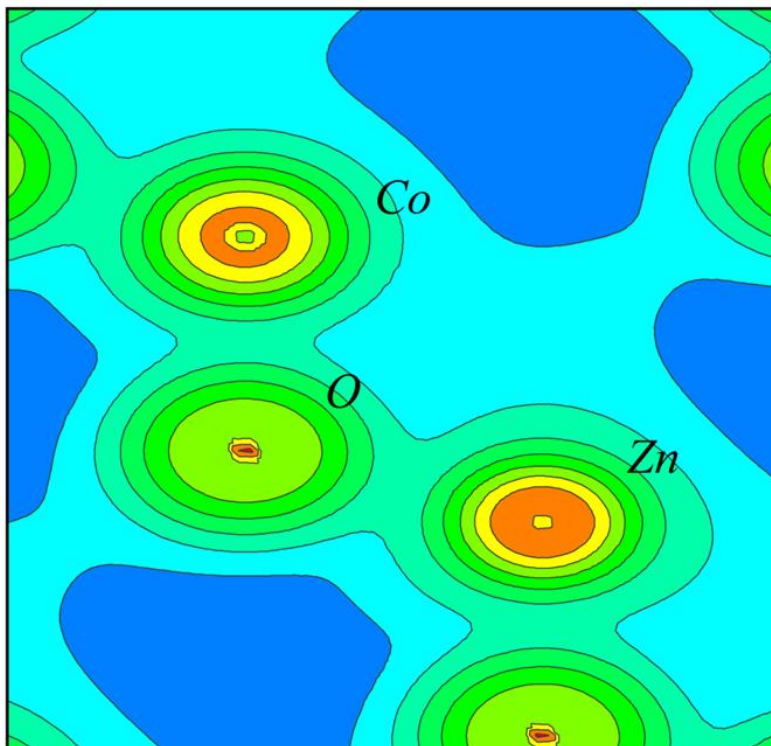


FIG III-21: Densité électronique  $\text{Zn}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}$  (spin up).

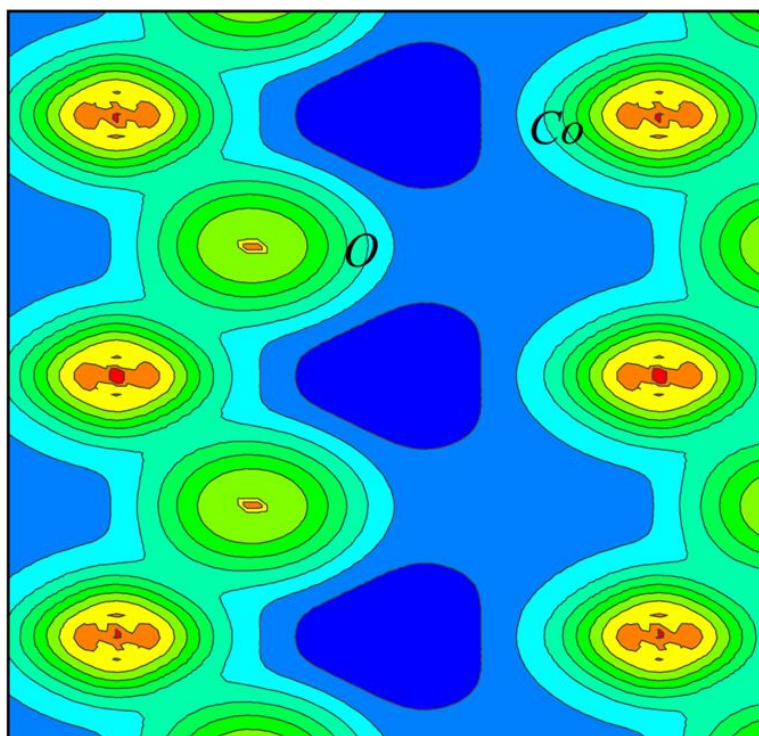


FIG III-22: Densité électronique  $\text{CoO}$  (spin up) .

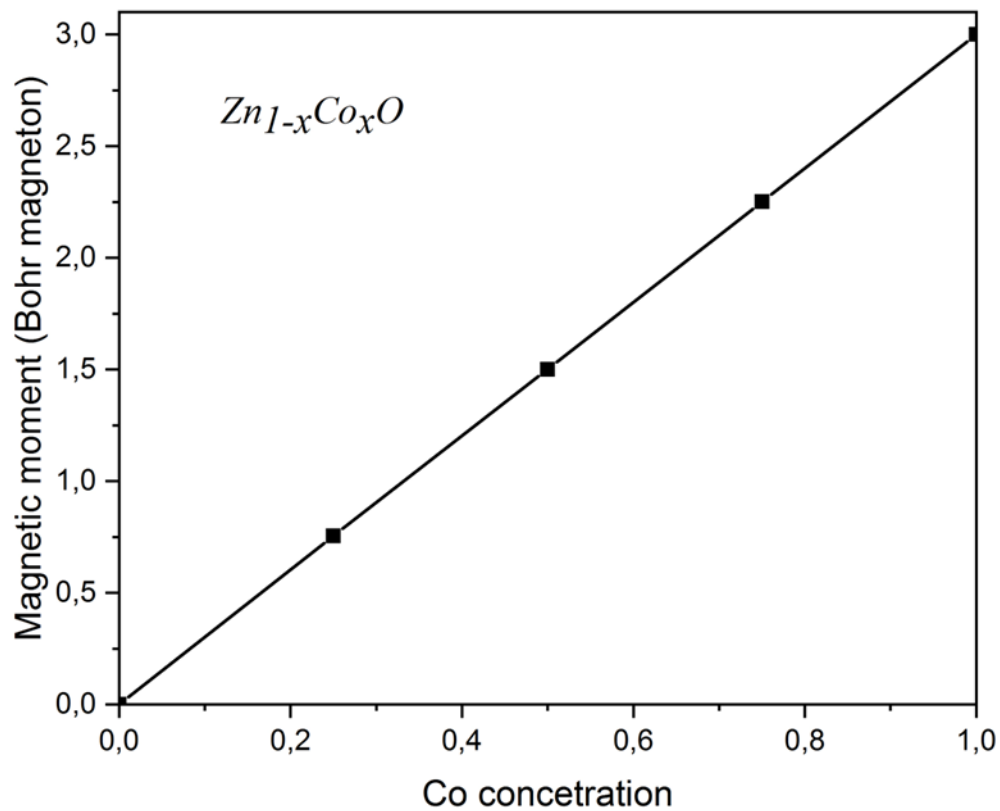
#### IV. Propriétés Magnétiques :

Le moment magnétique total de  $Zn_{1-x}Co_xO$  a également été calculé dans l'intervalle de composition d'alliage ( $x= 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ). L'évolution du moment magnétique total en fonction de la concentration en Co est illustrée dans La FIG III-23. Notons que lorsque la concentration en Co augmente de 0 à 1, le moment magnétique total de  $Zn_{1-x}Co_xO$  augmente. Le comportement du moment magnétique total est monotone et de façon linéaire. Le moment magnétique de  $Co^{2+}$  est associé à des électrons d et les propriétés magnétiques proviennent des moments magnétiques atomiques des ions  $Co^{2+}$ .

Le Tableau III-3. Regroupe les valeurs obtenues pour les moments magnétiques totaux du composé étudié.

**Tableau III-3:** Valeurs calculées des moments magnétiques totaux de  $Zn_{1-x}Co_xO$ .

	<i>ZnO</i>	<i>Zn<sub>0.75</sub>Co<sub>0.25</sub>O</i>	<i>Zn<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O</i>	<i>Zn<sub>0.25</sub>Co<sub>0.75</sub>O</i>	<i>CoO</i>
$\mu(\text{Bohr})$	0,000	0,755	1,500	2,250	3,001



**FIG III-23:** Magnetic moment as a function of Co concentration in zinc-blend Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O.

**Références:**

- [1] S. Saib, N. Bouarissa, "Structural parameters and transition pressures of ZnO: Ab-initio calculations", *Phys. Status Solidi Basic Res.* 244 (2007) 1063–1069.
- [2] S.B. Ogale, "Thin Films and Heterostructures for Oxide Electronics", Springer, 2005.
- [3] C. Jagadish, S.J. Pearton, "Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures", 2006.
- [4] A. Janotti, C.G. Van De Walle, "Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor", *Reports Prog. Phys.* 72 (2009).
- [5] J.L.G. Fierro, "Metal Oxides Chemistry and Applications", 2006.
- [6] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoç, "A comprehensive review of ZnO materials and devices", *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 1–103.
- [7] W. Kohn, L.J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", *Phys. Rev.* 140 (1965) 289.
- [8] P. Blaha, WIEN2k, "An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties", Techn, Univ. Wien, Austria. 1 (2008).
- [9] F. Tran, P. Blaha, "Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential", *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 5.
- [10] S. Saib, N. Bouarissa, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, "Ab initio lattice dynamics and piezoelectric properties of MgS and MgSe alkaline earth chalcogenides", *Eur. Phys. J. B.* 73 (2010) 185–193.
- [11] S. Zerroug, F. Ali Sahraoui, N. Bouarissa, "Ab initio calculations of yttrium nitride: Structural and electronic properties", *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 97 (2009) 345–350.
- [12] Z. Wu, R.E. Cohen, "More accurate generalized gradient approximation for solids", *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 73 (2006).
- [13] B.U. Haq, A. Afaq, R. Ahmed, S. Naseem, Structural, "electronic, and magnetic properties of Co-doped ZnO", *Chinese Phys. B.* 21 (2012).
- [14] J.E.J. and A.C. Hess, "Hartree-Fock study of phase changes in ZnO at high pressure", *Phys. Rev. B.* 48 (1993) 7903–7909.

# **Conclusion Générale**

### Conclusion Générale

Le  $Zn_{1-x}Co_xO$  présente un grand potentiel en tant que semi-conducteur magnétique dilué pour les applications en spintronique. Dans ce travail, qui revêt un caractère théorique, on a étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du ZnO dopé au cobalt Co dans le cadre de la DFT.

Le travail théorique a été initié par une étude ab initio du ZnO, basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k, avec l'approximation du gradient généralisée GGA-WC et TB-mBJ comme potentiel d'échange-corrélation pour déterminer les propriétés structurales, magnétiques et électroniques, de  $Zn_{1-x}Co_xO$  ( $0 \leq X \leq 1$ ) qui cristallise sous la phase cubique avec le groupe d'espace F4-3M (216). Ceci a permis de valider les paramètres de calcul choisis et de confirmer la bonne description du système.

Dans l'ensemble, Les résultats obtenus pour les paramètres structuraux du blend-zinc ZnO, sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature, nos résultats sont des prédictions qui peuvent servir de référence pour des études futures.

Nous avons déterminé les paramètres de calcul (le K Point et le  $RMTK_{MAX}$ ) afin de minimiser le temps de calcul.

L'incorporation des éléments magnétiques Co, a conduit d'une part à la diminution des paramètres de réseau avec l'augmentation de la concentration x, et d'autre part à une augmentation de la rigidité dans les structures Zinc-blende, Il est à noter que la rigidité des structures est croissante, La principale contribution dans le moment magnétique est apportée par l'atome du métal de transition Co dans chaque composé.

Ensuite, Les calculs effectués sur la structure électronique, à travers la structure de bandes électroniques et les densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS), ont montré que les composés  $Zn_{1-x}Co_xO$  pour toutes les concentrations étudiées sont de nature semi-conductrice par la TB-mBJ.

Nous avons constaté que les types des structures à bande interdite sont directs dans la direction ( $\Gamma \rightarrow \Gamma$ ), ce qui correspond au structure zinc-blende  $Zn_{1-x}Co_xO$ .

## Conclusion Générale

---

Nous notons que la variation de l'énergie du gap en fonction de la concentration  $x$  en Co entraîne un comportement non monotone, En augmentant la concentration en Co.

Une analyse de la densité de charge électronique suggère que la liaison à double caractère ionique-covalent pour ZnO, ce qui conduit à un caractère covalent devient de plus en plus dominant, on constate également l'existence d'une forte hybridation p-d entre les états d des atomes Zn et Co et aux électrons p des atomes O, ce qui explique l'origine du ferromagnétisme dans les composés.

Finalement, la propriété magnétique a été étudiée. Les résultats obtenus indiquent l'augmentation des concentrations de dopage du cobalt entraîne un comportement monotone et linéaire du moment magnétique des échantillons de ZnO substitués par Co.

À la fin, nous espérons que notre travail permettra d'ouvrir de nouvelles perspectives dans l'étude d'autres propriétés ce matériau.