

N°d'ordre : 3144

THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Structure de Recherche : Laboratoire de Matière Condensée et Sciences Interdisciplinaires.

Discipline : Physique

Spécialité : Physique informatique

Présentée et soutenue le : 27 / 10 / 2018

Par :

Abdelali RKHIOUI

**Etude et modélisation des propriétés électroniques et magnétiques
des Semi-conducteurs magnétiques dilués III-V et II-VI.**

JURY

Abdelilah BENYOUSSEF	<i>Membre Résident de l'académie Hassan II des Sciences et Techniques, Rabat</i>	Président
Lahoucine BAHMAD	<i>PES, Université Mohammed V, Faculté des sciences, Rabat</i>	Examineur
Mohammed LOUIDI	<i>PES, Université Mohammed V, Faculté des sciences, Rabat</i>	Examineur
Mourad BOUGHRARA	<i>PH, Université Moulay Ismaïl, Faculté des Sciences de Meknès</i>	Rapporteur
Hamid EZ-ZAHRAOUI	<i>PES, Université Mohammed V, Faculté des sciences, Rabat</i>	Rapporteur
Rachid MASROUR	<i>PH, Université Cadi Ayyad, Ecole Nationale des Sciences Appliquées, Safi</i>	Rapporteur
Membre invité :		
Mohammed HAMEDOUN	<i>Chercheur à la fondation MACSIR de Rabat</i>	Examineur

Année Universitaire :

2018/2019

Remerciements

Les travaux de recherches développés dans cette thèse ont été réalisés au sein du Laboratoire de Matière Condensée et Sciences Interdisciplinaires, de l'Université Mohammed V, RABAT, Faculté des Sciences, sous la direction des Professeurs Monsieur Lahoucine BAHMAD et Monsieur Abdelilah BENYOUSSEF.

J'aimerais tout d'abord remercier mon directeur de thèse, Monsieur **Lahoucine BAHMAD** Professeur à l'Université Mohammed V, RABAT, Faculté des Sciences, pour la confiance qu'il m'a accordée en acceptant d'encadrer ce travail de thèse. Leur multiple conseil et leur vaste connaissance de la physique m'ont permis d'accomplir ce travail dans de très bonnes conditions. Enfin, j'ai été extrêmement sensible à leur qualité humaine, d'écoute et de compréhension tout au long de ce travail.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur **Abdelilah BENYOUSSEF** Membre Résident de l'académie Hassan II des Sciences et Techniques à Rabat, qui a bien voulu accepter de présider le jury de cette thèse. Je souhaite aussi lui exprimer ma profonde reconnaissance et gratitude pour les efforts qu'il a déployé depuis ma première année de DESA jusqu'à la fin de ma thèse, afin de me permettre d'acquérir une bonne formation et me faire aimer la recherche scientifique. Les mots ne suffisent pas pour décrire les qualités humaines d'une telle personnalité

Je remercie vivement Monsieur **Hamid EZ-ZAHRAOUI**, Professeur à l'Université Mohammed V, RABAT, Faculté des Sciences pour sa participation très active à ce travail de thèse. Encore je le remercie infiniment en tant que rapporteur et examinateur de ce travail. C'est un honneur pour moi d'avoir pu compter sur sa présence dans mon jury de soutenance.

Je remercie sincèrement Monsieur **Mourad BOUGHRARA**, Professeur à L'Université Moulay Ismail, Faculté des Sciences de Meknès pour avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse. Je suis sensible à l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de participer à ce jury de thèse malgré ses nombreuses occupations.

Je remercie aussi Monsieur **Rachid MASROUR**, professeur à l'Ecole Nationale des Sciences Appliquées de Safi, qui m'a fait l'honneur d'être un rapporteur et un examinateur de ma thèse. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude. Je tiens à exprimer mes sincères remerciements, à nos trop chers professeurs qui ont accepté d'être membres de jury d'évaluation de cette thèse :

A ce titre, je souhaite exprimer mon estime et mon profond respect à Monsieur **Mohammed LOULIDI**, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour tout l'intérêt qu'il a manifesté pour ce travail de doctorat.

De même je remercie chaleureusement Monsieur **Mohammed HAMEDOUN**, Chercheur à la Fondation MACSIR de Rabat, pour ses encouragements, ses conseils et sa gentillesse.

Mes remerciements vont, aussi, à mes collègues, pour leur amitié et la bonne ambiance qu'ils font régner au laboratoire. C'est une chance d'avoir pu évoluer dans un groupe aussi pluridisciplinaire, dynamique, et soudé.

Je témoigne enfin toute ma reconnaissance à ma petite famille particulièrement ma chère mère avec son soutien moral constant durant toutes les années de la préparation de cette thèse, et toutes celles et tous ceux que je n'ai pas cités ici, et ils sont nombreux, dont la présence et le soutien m'ont donné la volonté d'aller jusqu'au bout de ce travail.

Résumé

Cette thèse porte sur l'étude des propriétés magnétiques et électroniques d'oxyde de zinc (ZnO) et de nitrure de gallium (GaN) dopé et Co-dopé, en utilisant une méthode Ab initio combinée à l'approximation Potentielle Cohérente (CPA) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

En se basant sur la méthode de Korringa-Kohn-Rostoker associée à l'approximation du potentiel cohérent (KKR-CPA). La structure cristalline de ZnO et GaN la plus stable est la structure hexagonal wurtzite avec les paramètres de cellule $a = 3,180 \text{ \AA}$, $c = 5,166 \text{ \AA}$, et la coordonnée interne $u = 0,377$. Pour fortifier nos résultats, nous appliquons l'approximation de densité locale (LDA) pour étudier la structure électronique, les propriétés magnétiques du ZnO et GaN Co-dopé avec des impuretés doubles (Mn, Cr) montrant que l'état ferromagnétique semi-métallique persiste encore. La stabilité de l'état ferromagnétique par rapport à l'état du verre tournant est étudiée en comparant leurs énergies totales.

Alors que généralement les semi-conducteurs d'oxyde de zinc (ZnO) et nitrure de gallium (GaN) dopés avec Cobalt (Co), deviennent ferromagnétiques après la création des lacunes d'oxygène dans ces systèmes. Dans le cadre de cette thèse nous étudions les semi-conducteurs à base d'oxyde de zinc (ZnO) et nitrure de gallium (GaN) dopés avec double impuretés de métaux de transition A1, A2 (différents) au lieu de la traditionnelle simple impureté. La polarisation en spin des porteurs est de 100% au niveau de Fermi avec une aimantation totale différente de zéro. Ces matériaux sont souhaitables pour la fabrication des microscopes à effet tunnel polarisé en spin.

Mots-clés : Propriétés Magnétiques, Structure Électronique, Énergie de gap, Approximation CPA, Méthode KKR, Spintronique, Semi-conducteur, Ferromagnétisme semi-métallique, Calcule Ab-initio.

Abstract

This thesis deals with the study of the magnetic and electronic properties of doped and co-doped zinc oxide (ZnO) and doped gallium nitride (GaN), using an Ab initio method combined with the Coherent Potential Approach (CPA) In the context of density functional theory (DFT).

Based on the Korringa-Kohn-Rostoker method associated with the coherent potential approximation (KKR-CPA).The most stable crystalline structure of ZnO and GaN is the hexagonal wurtzite structure with cell parameters $a = 3.180 \text{ \AA}$, $c = 5.166 \text{ \AA}$, and the internal coordinate $u = 0.377$.

To support Our results, we use the local density approximation (LDA) to study the electron structure, the magnetic properties of ZnO and GaN Co-doped with double impurities (Mn, Cr) showing that the semi-metallic ferromagnetic state still persists. The stability of the ferromagnetic state with respect to the state of the rotating glass is studied by comparing their total energies.

While zinc oxide (ZnO) and gallium nitride (GaN) semiconductors doped with Cobalt (Co) generally become ferromagnetic after the creation of oxygen vacancies in these systems. In these theses we study the semiconductors based on zinc oxide (ZnO) and gallium nitride (GaN) doped with double impurities of transition metals A1, A2 (different) instead of the traditional single impurity. The spin polarization of the carriers is 100% at Fermi level with a total magnetization other than zero. Thèse matériels are désirable for the fabrication of spin polarized tunneling microscopes.

Keywords: Magnetic properties, Electronic structure, Energy gap, Approximation CPA, KKR method, Spintronics, Semiconductor, Semi-metallic ferromagnetism, Ab-initio calculus.

Table des matières

Résumé	4
Abstract.....	5
Table des matières	6
Préambule :	10
Publications:.....	11
Nomenclature	12
Introduction général :	14
 CHAPITRE I: Semi-conducteurs Magnétiques « DM » et Semi-conducteurs Semi-Magnétiques Dilues « DMS ».	17
1.Introduction :	17
1.1 Différentes familles de semi-conducteurs magnétiques :	17
1.1.1 Semi-conducteurs magnétiques forment un réseau périodique :	17
1.1.2 Semi-conducteurs magnétiques substituent aléatoirement les cations :	18
✓ DMS à base des semi-conducteurs IV:	18
✓ DMS à base des semi-conducteurs IV-VI :	18
✓ DMS à base des semi-conducteurs III-V :	19
✓ DMS à base des semi-conducteurs II-VI :	19
✓ Avantage des DMS à base des semi-conducteurs III-V et II-V :	19
1.1.3 Les interactions magnétiques :	20
1.1.4 Rappels sur les interactions magnétiques :	20
✓ Double échange :	20
✓ Super échange :	22
1.1.5 Les interactions entre ions magnétiques et porteurs délocalisés :	23
1.1.6 Le couplage RKKY (Ruderman- Kittel-Kasuya-Yoshida) :	24

1.2	Les semi-conducteurs dilués (modèle de Zener et polarons magnétiques):	25
1.2.1	Densités de porteurs élevées :	25
1.2.2	Cas de porteurs localisés (faible densité de porteurs) :	26
1.3	Semi-conducteurs ferromagnétiques à haute température de curie :	27
1.3.1	Les caractéristiques du ZnO :	28
1.3.2	Situation expérimentale – ZnCoO :	29
1.3.3	Calculs ab Initio (ZnCoO) :	30
CHAPITRE II : Etudes bibliographiques sur l'oxyde de zinc « ZnO » et Nitrure de Gallium « GaN ».		32
2.1.	Introduction :	32
2.2.	Oxyde de Zinc (ZnO) :	32
2.3.	Propriétés de ZnO pur :	33
2.4.	Généralités :	33
2.5.	Propriétés structurales :	33
1.1.5	Propriétés électriques de ZnO :	35
1.1.6.	Propriétés optiques de ZnO :	36
1.1.7.	Propriétés chimie de l'oxyde de zinc 'ZnO' :	37
1.1.8.	Propriétés magnétique de ZnO dopé par le Cobalt:	38
2.	Nitrure de Gallium « GaN » :	39
2.1.7.	Propriétés de GaN pur :	39
2.1.8.	Généralités :	40
2.1.9.	Propriétés structurales :	40
2.1.10.	Propriétés électriques de GaN :	42
2.1.11.	Propriétés optiques de GaN :	44
2.1.12.	Propriétés chimiques de GaN:	46
3.4.	Résultats théoriques de ZnO et GaN dopés par Matériaux transition (MT):	46
3.5.	Résultats théoriques de ZnO dopés par Matériaux transition (MT) :	47

3.6.	Résultats théoriques de GaN dopés par Matériaux transition (MT) :	52
	Conclusion	58
	Chapitre III : La Méthode De Calcul Des Ondes Planes Augmentées Linarisees « FPLAPW ».....	61
4.	La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :	61
4.1.	Introduction :	61
4.1.7.	L'approximation de Born-Oppenheimer :	61
4.1.8.	Théorèmes de Hohenberg et Kohn:	62
4.1.9.	Les équations de Kohn et Sham :	63
4.1.10.	La fonctionnelle d'échange-corrélation :	64
4.1.11.	L'approximation de la densité locale (LDA) :	64
4.1.12.	L'approximation du gradient généralisé (GGA) :	65
4.1.13.	2.1.6. Résolution des équations de Kohn-Sham :	65
4.1.14.	<i>La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :</i>	66
4.1.15.	La méthode des ondes planes augmentées :	66
4.1.16.	Principe de la méthode LAPW :	68
4.1.17.	Les rôles des énergies de linéarisation (EI) :	69
4.1.18.	Le développement en orbitales locales :	69
4.1.19.	La méthode LAPW+LO :	70
4.1.20.	La méthode LAPW+L _O :	70
4.1.21.	Le concept de la méthode FP-LAPW:	71
4.2.	La méthode de Korringa- Kohn- Rostoker (KKR)	71
4.2.7.	Définition de la fonction de Green :	72
4.2.8.	La signification physique de la fonction de Green:	72
4.2.9.	Utilité des fonctions de Green:	72
4.2.10.	La résolution de l'équation de Schrödinger :	73
4.2.11.	La fonction de Green pour une particule libre $V(r) = 0$	73

4.3.	La multiple diffusion :	74
	CHAPITRE VI : Contributions dans le Domain	77
5.	Introduction	77
5.1.	ARTICLE N°1 : Etude des propriétés électroniques et magnétiques de $Zn_{1-x} M_x O$ ($M = Mn$ et Cr), par des calculs ab initio.	77
5.1.7.	Résumé du travail :.....	77
5.1.8.	Motivation de travail :	77
5.1.9.	Résultats obtenus :	79
5.1.10.	Synthèse :.....	83
5.2.	ARTICLE N°2 : Calculé ab-Initio de $Zn_{1-x-y} A_x B_y O$ Co-dopé par ($A = Mo$; $B = Mn, Cr$).....	83
5.2.7.	Résumé du travail :	83
5.2.8.	Motivation de travail :	83
5.2.9.	Résultats obtenus :	87
5.2.10.	Synthèse :.....	88
	ARTICLE N°3 : Etude des propriétés électroniques et magnétiques de composé $Ga_{1-x} M_x A$ ($M = Mn$ et Cr ; $A = As$ et N) ab Initio.	88
5.2.11.	Résumé du travail :	88
5.2.12.	Motivation de travail :	88
5.2.13.	Résultats obtenus :	90
5.2.14.	Synthèse :.....	97
	Conclusion :.....	97
	CONCLUSION GENERALE	98
	CONCLUSION GENERALE :.....	99
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :	101
	Annexes:	110

Préambule :

Ce travail a été effectué respectivement au Laboratoire de Matière Condensée et Sciences Informatique (**LaMCScI**) de la faculté des Sciences de Rabat, au Laboratoire des Matériaux, Procédés, Environnement et Qualité, Ecole Nationale des Sciences Appliquées, Université Cady Ayyed, Safi, et Institut Néel, CNRS, Université Joseph Fourier, Grenoble Cedex 9, France.

Publications:

A. Rkhioui, R. Masrour, E.K. Hlil, L. Bahmad, M. Hamedoun et A. Benyoussef, (Received: 15 January 2013 / Accepted: 21 March 2013 / Published online: 10 April 2013-Springer Science et Business Media New York 2013):

1. Study of Electronic and Magnetic Properties of $Zn_{1-x}M_xO$ ($M = Mn$ and Cr) by ab initio Calculations.

R.Masrour, **A. Rkhioui**, E. K. Hlil, M. Hamedoun, A.Benyoussef et L. Bahmad (Received: 12 June 2014 / Accepted: 26 September 2014 / Published online: 31 October 2014-Springer Science et Business Media New York 2014):

2. Calculated ab-Initio of Co-doped $Zn_{1-x-y}A_xB_yO$ ($A=Mo$; $B=Mn, Cr$);

A. Rkhioui, R. Masrour, E. K. Hlil, A. Benyoussef, M. Hamedoun et L. Bahmad. (Received: 23 May 2015 / Accepted: 23 July 2015, Springer Science et Business Media New York 2015):

3. Electronic and Magnetic Properties of $Ga_{1-x}M_xA$ ($M = Mn$ and Cr ; $A = As$ and N): ab Initio Study;

Nomenclature

Abréviations les plus couramment utilisées :

DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density functional theory)
ASW	Onde sphérique augmentée (Augmented spherical wave)
ASA	Approximation de la sphère atomique (Atomic sphere approximation)
LDA	Approximation de la densité locale (Local density approximation)
GGA	Introduction d'un gradient à l'approximation LDA (Generalized gradient approximation)
GGA+U	Gradients généralisée combiné avec le terme d'Hubbard
DMS	Semi-conducteurs magnétiques dilué (Diluted magnetic semiconductors)
DMO	Semi-conducteurs magnétiques dilué à base d'oxydes (Oxyde semiconductors dilue)
RKKY	Couplage Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida
B0	Module de compressibilité (Bulk modulus)
DOS	Diagramme de densités d'états (Density of states)
FM	Ferromagnétique (ferromagnetic)
AFM	Antiferromagnétique (Antiferromagnetic)
HMAFM	Demi-metal antiferromagnétique (Half metallic antiferromagnetic)
BC	Bande de conduction (Conduction band)
BV	Bande de valence (Valence band)
BZ	Zone de Brillouin (Brillouin zone)
Ec	Electrons de conduction (conduction electrons)
EF	Energie de Fermi (Fermi energy)
NM	Non-magnétique (Non-magnetic)
NSP	Spin non polarise (Non spin polarized)
SP	Spin polarise (Spin polarized)
KKR	Korringa -Kohn- Rostoker

INTRODUCTION GENERALE

Introduction général :

L'oxyde de zinc (ZnO) dopé à faible concentration en métaux de transition s'est avéré être un candidat prometteur pour les dispositifs spintronique tels que les transistors à valve de spin, les LED de spin, les isolateurs optiques et les mémoires non volatiles [1]. La présence de l'ordre ferromagnétique intrinsèque dans les DMS à base de ZnO a été prédite théoriquement dans [2, 3] et montrée expérimentalement dans [4, 5]. Les DMS basés sur ZnO ont une large bande passante (3,4 eV) [6] et une grande énergie de liaison à l'exciton à température ambiante (60 meV) [7]. Les composés, tels que $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$ [8] et $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ [9].

Les semi-conducteurs magnétiques dilués III-V sont beaucoup plus intéressants que les matériaux II-VI, car ils sont probablement beaucoup plus utilisables pour la fabrication de dispositifs. Pendant longtemps, ces matériaux n'étaient pas disponibles, car il n'était pas possible d'obtenir des cristaux III-V avec une concentration raisonnable d'ions magnétiques. Seule l'application des méthodes MBE a abouti à des cristaux avec quelques pourcentages molaires de Mn [10–12]. Les deux épilateurs quasi 3d, ainsi que les structures quantiques ont été obtenues [13]. Une caractéristique très intéressante du DMS III-V à base de Mn est la FM induite par le trou [10–15]. À cet égard, nous passons en revue les propriétés de base de III-V DMS.

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMs) ont beaucoup d'attention en raison de leurs applications potentielles en tant que dispositifs spintroniques [16, 17]. Les nitrures du groupe III, le nitrure de gallium wurtzite (GaN) sont des composés semi-conducteurs à large bande interdite largement utilisés pour l'électronique moderne. La structure de GaN a une bande interdite directe relativement grande, présente une piézoélectricité, une conductivité thermique élevée, une résistance mécanique et une faible affinité électronique [18]. Ces propriétés constituent une excellente plate-forme matérielle pour des caractéristiques de performance améliorées dans les applications de dispositifs optoélectroniques. En parallèle, les efforts scientifiques sont également concentrés sur une meilleure compréhension des propriétés fondamentales de structure électronique des nitrures et sur l'amélioration de la qualité cristalline par différentes méthodes. Cependant, le GaN dopé avec des impuretés magnétiques offre une flexibilité supplémentaire pour les applications électroniques à base de spin : mémoire magnétique à accès aléatoire et calcul quantique [2].

Il convient également de mentionner que bien que GaN et GaAs soient des systèmes III-V, l'emplacement des niveaux d'état d de Mn est très différent dans ces deux matériaux hôtes. Les niveaux d de Mn sont inférieurs au minimum de la bande de valence de GaAs, mais sont en profondeur dans l'écart de bande de GaN. Cela nécessite des modifications substantielles aux théories simples existantes afin de pouvoir décrire avec succès le ferromagnétisme dans GaN et également dans ZnO, car la nature de l'hybridation des états 3d-Mn et des états p-hôte dépend fortement de leur position dans la structure de la bande. Il est juste de dire que l'état de transition des systèmes GaN et ZnO dopés par les MT sont encore à ses balbutiements, et il est trop tôt pour donner une description définitive des mécanismes exacts régissant les observations expérimentales concernant l'origine des rapports d'aimantation. En outre, il est

aussi juste de dire que les méthodes les plus strictes doivent être prises en compte pour soutenir les résultats obtenues par l'expérience. Une bonne partie de ce manuscrit est consacrée à l'examen des propriétés électroniques et magnétiques des DMS basés sur ZnO et GaN rapportés dans la littérature. Un examen critique de la question de l'origine du ferromagnétisme dans les semi-conducteurs magnétiques dilués est donné. Dans le même ordre d'idées, les difficultés et les problèmes d'identification de nouveaux DMS ferromagnétiques sont discutés, suivis des défis et des dispositifs potentiels. La présente thèse rassemble des études des propriétés électroniques et magnétiques d'oxyde de Zinc et Nitrure de Galium dopé et co-dopé par matériaux de transitions (Mn, Cr,...).

Ce manuscrit est composé en quatre chapitres. Au cours de quelques paragraphes introductifs, on se propose de commencer par présenter les applications les plus répandues de la spintronique et les différentes familles des semi-conducteurs magnétiques. Nous ferons d'abord une description des différents types d'interactions magnétiques existants dans les DMS et les modèles établis pour expliquer le ferromagnétisme dans les DMS. Un état de l'art du ZnO et GaN dopé aux différents métaux de transition et spécialement le cobalt et le chrome est ensuite présenté du point de vue expérimental. Nous présenterons ensuite les méthodes *ab initio* ayant permis l'étude de la structure électronique et les propriétés magnétiques du DMS : ZnO et GaN dopé au cobalt et chrome. La théorie de la fonctionnelle de densité et les différentes approximations utilisées seront décrites dans cette thèse.

Le troisième chapitre sera consacré à la présentation des généralités sur les propriétés structurales, électroniques, optiques et chimiques de ZnO et GaAs et GaN purs, ainsi nous avons jugé intéressant aux propriétés magnétiques lorsque le ZnO et GaN et GaAs est dopé par des matériaux de transitions (MT).

Le quatrième chapitre nous développerons les résultats de l'étude *ab initio* des propriétés magnétiques et électroniques du ZnO et GaN et GaAs dopé aux matériaux de transitions (MT) et leurs interprétations, nous l'aborderons par l'étude des propriétés électroniques du ZnO et GaN et GaAs, puis détaillerons les propriétés électroniques et magnétiques du $\text{Zn}_{1-x-y}\text{A}_x\text{B}_y\text{O}$ ($\text{A}=\text{Mo}$; $\text{B}=\text{Mn, Cr}$).et $\text{Ga}_{1-x}\text{M}_x\text{A}$ ($\text{M} = \text{Mn et Cr}$; $\text{A} = \text{As et N}$).

La conclusion générale reviendra sur les différents acquis de ce travail avec une confrontation entre les résultats expérimentaux et théoriques. Elle sera complétée par un aperçu sur les perspectives à envisager.

CHAPITRE I :

**Semi-conducteurs Magnétiques « DM »et
Semi-conducteurs Semi-Magnétiques Dilues
« DMS ».**

CHAPITRE I: Semi-conducteurs Magnétiques « DM » et Semi-conducteurs Semi-Magnétiques Dilués « DMS ».

1. Introduction :

Un semi-conducteur magnétique dilué est un semi-conducteur dans lequel on substitue une certaine quantité d'atomes du semi-conducteur hôte par des atomes portant un moment magnétique, par exemple des ions de la série des métaux de transition. 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 ou Spintronique.

La terminologie désignant les semi-conducteurs présentant une phase magnétique (ferromagnétisme, antiferromagnétisme, état verre de spin, ...) a évolué au cours du temps. Les termes de semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS pour Diluted Magnetic Semi-conductor) ou de semi-conducteur, semi-magnétique ont été employés à partir des années 60 lorsque ces semi-conducteurs présentaient une phase magnétique verre de spin. L'appellation "semi-conducteur ferromagnétique" est apparue au début des années 90 lorsque les progrès des techniques d'élaboration ont permis d'incorporer une quantité plus importante d'éléments magnétiques dans les semi-conducteurs III-V et à partir du moment magnétique où ces semi-conducteurs présentaient une phase ferromagnétique clairement définie.

1.1 Différentes familles de semi-conducteurs magnétiques :

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

1.1.1 Semi-conducteurs magnétiques forment un réseau périodique :

Les différentes familles de semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique (Figure.1.1.a) sont par exemple les chalcogénures à base de chrome ou d'euprasiu et les manganites. Les chalcogénures à base de chrome (ACr_2X_4 , $A=Zn, Cd$ et $X=S$ ou Se par exemple) de structure spinelle ont été étudiés au début des années 50 et plus récemment en couches minces (par exemple le composé ferromagnétique $CdCr_2Se_4$ [19] ou le $FeCr_2S_4$ ferrimagnétique [20]). Dans ces composés, il existe une compétition entre l'interaction ferromagnétique entre les ions Cr^{3+} et le super-échange antiferromagnétique $Cr-X-X-Cr$ à plus grande distance. Les chalcogénures à base d'euprasiu (EuO , EuS) ont été étudiés dès les années 60. Il existe, pour ces composés, une compétition entre les interactions antiferromagnétiques (cation-anion-cation) et ferromagnétiques (cation-cation). Les manganites peuvent être aussi présentées comme des semi-conducteurs magnétiques. L'ordre ferromagnétique de ces composés réside dans la compétition entre l'interaction ferromagnétique de double échange et l'interaction antiferromagnétique de super-échange.

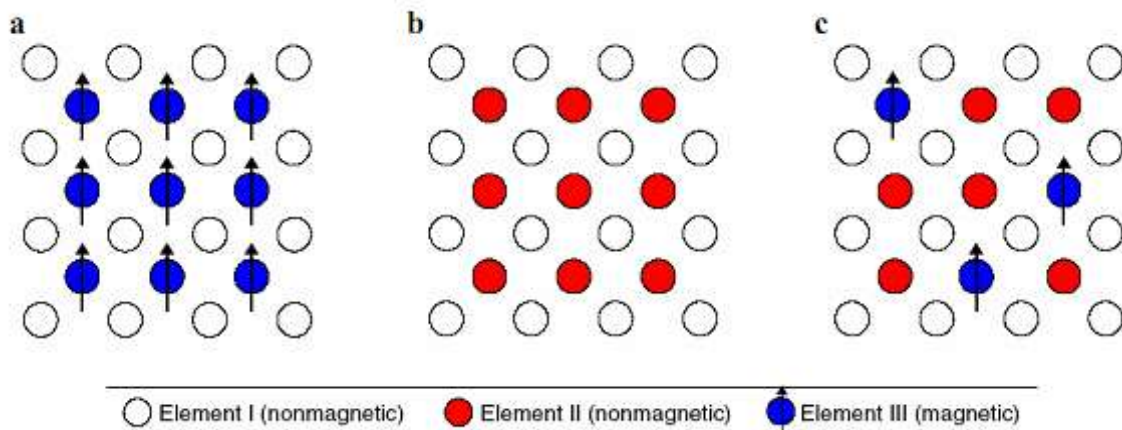


Figure.1.1 : a. Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique ; b. Semi-conducteurs traditionnels sans éléments magnétiques et c. Semi-conducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont repartis d'une manière aléatoire.

1.1.2 Semi-conducteurs magnétiques substituent aléatoirement les cations :

En fonction de la matrice semi-conductrice hôte nous distinguerons plusieurs types de semi-conducteur magnétique dilué (DMS) (Figure.1.1.c). Le type III-V où l'on trouve entre autre le GaMnAs et le InMnAs, le type IV à base de Si ou de Ge dopés au Cr, Mn, Ni ou Fe, le type IV-VI comme le $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ et les II-VI, par exemple ZnTMO et CdTMTe (TM = ion de la série des métaux de transition). De nombreux autres oxydes semi-conducteurs sont également beaucoup étudiés tel que le ZnO, TiO_2 , SnO_2 et HfO_2 .

✓ DMS à base des semi-conducteurs IV:

Les semi-conducteurs magnétiques dilués de type IV (semi-conducteurs de base de l'électronique) faisaient jusqu'à présent l'objet de peu d'études. Depuis quelques années, plusieurs groupes ont reporté la présence de phases ferromagnétiques. On peut noter les résultats obtenus sur le Ge dopé Mn [21] ou Cr [22], ou sur le SiC dopé Fe, Ni ou Mn [23].

✓ DMS à base des semi-conducteurs IV-VI :

A cause de l'écart stœchiométrique qu'ils présentent, ces matériaux ont une très grande densité de porteurs, suffisante pour que les interactions ferromagnétiques qu'ils véhiculent soient plus fortes que l'antiferromagnétisme. La possibilité de contrôler l'apparition d'une phase ferromagnétique par la densité de porteurs est connue dans $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ depuis 1986 [24]. Toutefois ces matériaux ne sont pas compatibles avec ceux constituant l'électronique moderne, car leur structure cristallographique est trop différente.

✓ DMS à base des semi-conducteurs III-V :

Les DMS III-V (essentiellement dopés au manganèse) font aujourd'hui l'objet de nombreuses publications. Le premier composé étudié en couche mince fût l'arséniure d'indium dopé au Mn. Le groupe de H. Ohno a reporté en 1989 l'existence d'une phase homogène d' $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ferromagnétique [25]. Puis ils ont montré en 1992 que le ferromagnétisme était induit par les trous [26]. Ces deux publications ont encouragé de nombreux groupes à étudier les semi-conducteurs III-V dopés au Mn et notamment le composé $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ qui est l'objet, depuis 1996 [27]. De nombreuses publications expérimentales et théoriques. Dans les DMS III-V composés de manganèse, les ions magnétiques divalents Mn^{2+} sont accepteurs. Le couplage ferromagnétique véhiculé par les porteurs, domine. Le caractère magnétique et le dopage sont totalement liés, ce qui est un inconvénient de taille pour l'étude et la compréhension de ces systèmes.

✓ DMS à base des semi-conducteurs II-VI :

Les DMS II-VI, essentiellement tellurure et séléniure, dopés au manganèse, au fer ou au cobalt ont été intensivement étudiés au cours des années 70-80. Les propriétés magnétiques de ces DMS II-VI sont dominées par les interactions de super-échange antiferromagnétiques entre les spins localisés. Ceci induit un caractère paramagnétique, antiferromagnétique ou verre de spin selon la concentration d'ions magnétiques incorporés. Les progrès des techniques de croissance et notamment le meilleur contrôle du dopage de ces semi-conducteurs ont permis de mettre en évidence une phase ferromagnétique induite par les porteurs (trous) itinérants [28]. Actuellement les études se concentrent préférentiellement sur les propriétés magnétiques, électriques et optiques d'hétéro structures (par exemple puits quantiques, diodes p-i-n) et sur les semi-conducteurs ferromagnétiques à température ambiante ($\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$). 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. Une autre famille de semi-conducteurs magnétiques, plus "exotiques", est celle des chalcopyrites. A ce jour, uniquement des résultats pour les matériaux massifs ($\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$ et $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$) ont été reportés ($T_c \sim 310\text{K}$).

Parmi ces différentes familles de semi-conducteurs magnétiques, les halogénures ne semblent pas être pour le moment de bons candidats pour la réalisation de dispositifs en raison notamment de la difficulté d'élaborer ces matériaux et de leurs faibles températures de Curie. Les chalcopyrites présentent l'avantage d'avoir des températures de Curie supérieures à 300K mais ces composés sont difficilement incorporables dans les structures IV ou III-V. Cependant, ces chalcopyrites ont la particularité de posséder une phase ferromagnétique pour des composés de type p ou n.

✓ Avantage des DMS à base des semi-conducteurs III-V et II-V :

Nous regroupons quelques avantages majeurs des semi-conducteur magnétique dilué (DMS) de type III-V et de type II-V. Cela permet de comprendre pourquoi ces matériaux sont très présents dans les recherches sur l'électronique de spin ou spintronique. Tout d'abord,

certains sont compatibles cristallographiquement avec des dispositifs existants : par exemple, on peut intégrer une couche d'aligneur de spin à base de séléniures sur un dispositif préexistant en GaAs. Ensuite ils disposent de 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'hétéro-structures dans des puits quantiques ou des boîtes quantiques. Ajoutons à cela toutes les possibilités qu'ouvre l'ingénierie de bande sur ces matériaux :

Ajustement de gap, du paramètre de maille, des contraintes, en fonction des besoins. Ces matériaux ont également quelques propriétés magnétiques intéressantes ; Bien évidemment, l'existence d'une phase ferromagnétique au-delà de la température ambiante est importante. Citons également le fait que 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.

1.1.3 Les interactions magnétiques :

Les semi-conducteurs ferromagnétiques peuvent être considérés comme un ensemble de deux systèmes électroniques, un contenant des électrons délocalisés (bande de valence ou de conduction) et un autre contenant les électrons des impuretés magnétiques avec un moment magnétique localisé. Donc nous nous intéressons non seulement aux interactions entre les ions magnétiques (IM) mais également aux interactions magnétiques entre les ions magnétiques et les porteurs de charge libres (délocalisés).

1.1.4 Rappels sur les interactions magnétiques :

Les interactions magnétiques qui se manifestent dans les oxydes sont essentiellement le double échange de Zener, le super-échange et l'interaction RKKY (Ruderman- Kittel-Kasuya-Yoshida), développé à partir du modèle de Zener du champ moyen.

✓ Double échange :

Jonker et Van Santen [29,30] ont observé, dans les manganites substitués, $\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$, où D est un cation alcalino-terreux divalent, une forte corrélation entre le caractère métallique et ferromagnétique de certains de ces composés. Pour expliquer ceci, Zener [31,32], a proposé un mécanisme, appelé de "double échange", dans lequel il fait intervenir les ions oxygène pour assurer le transport des électrons entre les cations manganèse de charges des ions Mn^{3+} et Mn^{4+} , qui sont séparés par une distance trop grande et, pour lesquels, l'échange direct (cation-cation) est nul. La configuration du système (figure.1.2), avant et après le transfert électronique, peut être décrite par les fonctions d'onde dégénérées ψ_1 : $\text{Mn}^{3+}\text{O}^{2-}\text{Mn}^{4+}$ et ψ_2 : $\text{Mn}^{4+}\text{O}^{2-}\text{Mn}^{3+}$. En raison de leur dégénérescence, ces fonctions peuvent être combinées pour obtenir deux autres fonctions d'onde, plus exactes : $\psi_+ = \psi_1 + \psi_2$ et $\psi_- = \psi_1 - \psi_2$. L'énergie du

système sera minimale lorsque l'orientation des spins des cations de manganèse voisins sera parallèle, conduisant ainsi à des interactions ferromagnétiques et, en même temps, à une délocalisation des électrons.

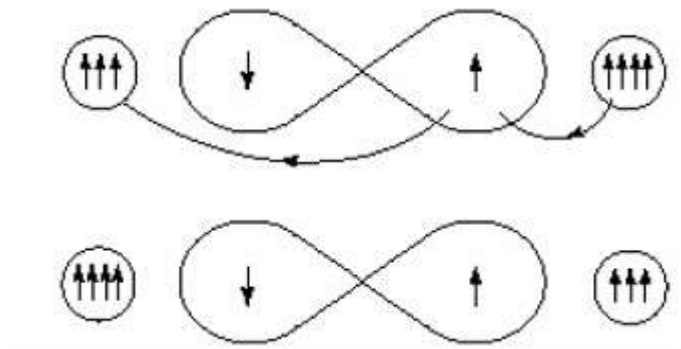


Figure.1.2 : Double échange. Cas de deux ions Mn^{4+} et Mn^{3+} séparés par un ion oxygène. Au même moment où un électron de l'ion Mn^{4+} saute vers l'oxygène, celui-ci cède un électron vers l'autre ion Mn. Ceci n'est possible que si les deux ions de Mn ont leurs spins parallèles.

De Gennes a établi une relation entre l'angle d'échange θ_{ij} entre les spins électroniques S_i et S_j , et la constante de couplage t_{ij} (Figure 1.3).

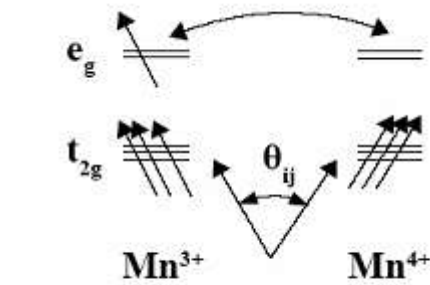


Figure.1.3 : Interaction de double échange entre un cation Mn^{3+} et un cation Mn^{4+} , dont les spins font un angle θ_{ij} entre eux $t_{ij} = b_{ij} \cos(\theta_{ij} / 2)$ (1.1).

La relation suivante relie l'angle entre deux spins, le taux de d'ions Mn^{4+} , la constante b et l'intégrale d'échange :

$$\cos\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{xb}{4|J|S^2} \quad (1.2)$$

La théorie prévoit ainsi que le ferromagnétisme apparaît pour $x \approx |J|/b$. Dans les DMS, le même phénomène peut se produire : les électrons 3d dans les orbitales 3d partiellement occupées des métaux de transition peuvent se mettre sur l'orbitale 3d du métal de transition voisin si les deux ions ont des moments magnétiques parallèles.

✓ Super échange :

L'antiferromagnétisme par interaction de super-échange a été mis en évidence pour des cristaux de LaMnO_3 [33]. Goodenough et al. [34] ont formalisé l'interaction de super-échange, ce qui a donné lieu aux règles de Goodenough- Kanamori. Un ion de la série des métaux de transition se trouvant dans un champ cristallin de symétrie quadratique subit une levée de dégénérescence des niveaux électronique 3d en deux groupes séparés par l'énergie du champ cristallin Δ . Dans le cas d'une symétrie octaédrique, le triplet de plus basse énergie est appelé t_{2g} et le doublet de plus haute énergie e_g . Dans le tableau 1.1, figure un schéma qui donne les différentes configurations cation-anion-cation à 180° . Dans le cas où les deux cations ont une orbitale e_g à moitié pleine pointant dans la direction de l'anion, le couplage est directe par les règles de Hund et donne de l'antiferromagnétisme fort (cas 1 dans le tableau 1.1). Le cas où les deux orbitales e_g sont vides (cas deux dans le tableau 1.1) donne également de l'antiferromagnétisme, mais faible. On peut imaginer que les électrons du cation ont une probabilité non nulle de se trouver sur l'orbitale vide e_g , et que cette probabilité est identique pour les deux cations, ainsi, nous retrouvons le cas 1, mais uniquement pendant un temps très bref, ce qui explique pourquoi l'interaction est faible. Par contre, dans le cas 3 du tableau 1.1, un des cations a une orbitale e_g à moitié pleine et l'autre vide. Dans ce cas, l'électron en question peut virtuellement passer d'un cation à l'autre à condition que les deux cations aient leurs spins parallèles. Ce passage virtuel donne naissance à l'interaction ferromagnétique faible.

Nous avons considéré ci-dessus un champ cristallin de symétrie octaédrique. Dans ZnO dopé avec du Co, les ions Co se substituant au Zn, voient un champ cristallin de symétrie tétraédrique, et la position en énergie des orbitales e_g et t_{2g} est inversée par rapport à ce premier cas. Nous pouvons cependant appliquer le même raisonnement sur l'ordre magnétique. Il est évident que la nature du couplage dépend également de l'angle entre cations magnétiques, ainsi que de leur concentration. Le super-échange ne nécessite pas la présence d'électrons délocalisés, et nous pouvons alors imaginer qu'il existe des cas où la concentration d'ions Co ainsi que l'angle entre eux donne une interaction ferromagnétique.

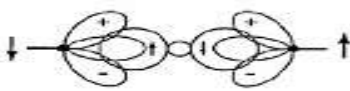
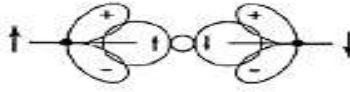
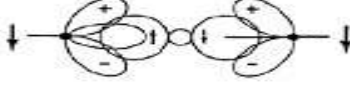
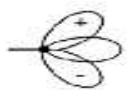
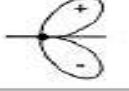
Cas	Configuration orbitale	Couplage échange	par	super-
1		Couplage fort	antiferromagnétique	
2		Couplage faible	antiferromagnétique	
3		Couplage faible	ferromagnétique	
Cation		Description		
		Orbitales t ₂ à demi-remplies et une orbitale e à demi-remplie pointant dans la direction de l'anion.		
		Orbitales t ₂ à demi-remplies et une orbitale e vide pointant dans la direction de l'anion.		
Anion		Description		
		Orbitale p σ		

Tableau. 1.1 : Ordre magnétique en fonction du type d'orbitale des cations avoisinants. L'angle entre deux cations est fixé à 180° et description des orbitales 3d du cation et 2p de l'oxygène.

1.1.5 Les interactions entre ions magnétiques et porteurs délocalisés :

Les porteurs délocalisés dans un semi-conducteur peuvent se situer soit dans la bande de conduction du semi-conducteur intrinsèque (conduction de type n, cas d'un dopage Al de ZnO) soit dans sa bande de valence (conduction de type p). La bande de conduction est essentiellement formée à partir des fonctions d'onde des cations (Zn dans le cas de ZnO) et leur symétrie est celle de l'électron s. La bande de valence est essentiellement formée à partir des fonctions d'onde des anions (oxygène) et le haut de cette bande a ainsi une symétrie de caractère "p".

Les ions magnétiques localisés sont des ions de la série des métaux de transition et les électrons "magnétiques" sont des électrons d. Les interactions s-d et p-d vont donc caractériser le semi-conducteur magnétique dilué.

$$\text{L'Hamiltonien d'interaction peut s'écrire : } H_{ech} = \sum_{R_i} J(R_i - r) S_i s \quad (1.3)$$

Où S_i est le spin des ions magnétiques en position R_i et s le spin des porteurs délocalisés (en position r). J est l'intégrale d'échange entre les porteurs localisés et délocalisés. Dans

l'hypothèse où les ions magnétiques sont répartis aléatoirement dans la matrice semi-conductrice, nous pouvons remplacer le spin S_i par sa moyenne $\langle S \rangle$. C'est l'approximation du champ moyen. Nous pouvons alors écrire l'Hamiltonien d'échange entre les ions magnétiques et les porteurs délocalisés (de symétrie s ou p) comme :

$$H_{-ech} = -x N_0 \alpha \langle S \rangle s \quad (1.4)$$

$$H_{-ech} = -x N_0 \beta \langle S \rangle s \quad (1.5)$$

Porteurs dans la bande de conduction

Porteurs dans la bande de valence

Où xN_0 est la concentration de l'ion magnétique, $\langle S \rangle$ et s les moments magnétiques des ions et des porteurs localisés et délocalisés respectivement. Les constantes d'échange α (interaction s - d) et β (interaction p - d) peuvent être positives (interaction ferromagnétique) ou négatives (interaction anti ferromagnétique). β est généralement plus élevée (en valeur absolue) que α .

1.1.6 Le couplage RKKY (Ruderman- Kittel-Kasuya-Yoshida) :

Le mécanisme RKKY a été introduit pour expliquer le ferromagnétisme dans les terres rares. En effet, dans ces matériaux, l'orbitale atomique non complètement pleine qui porte le moment magnétique est une orbitale profonde, et ainsi le modèle de ferromagnétisme pour les métaux de transition ne peut s'appliquer.

L'interaction RKKY est une interaction d'échange indirecte très forte entre les moments localisés portés par les orbitales 3d des terres rares, réalisée par l'intermédiaire des électrons de conduction. Dans ce modèle, le signe du couplage J dépend de la distance entre deux ions magnétiques, alternativement ferromagnétique et antiferromagnétique (figure 1.4).

Ce modèle a ensuite été appliqué pour expliquer le couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique entre deux couches minces d'un métal ferromagnétique séparées par une couche mince d'un métal non-magnétique donnant lieu à un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique entre les deux couches selon l'épaisseur de la couche non-magnétique [35].

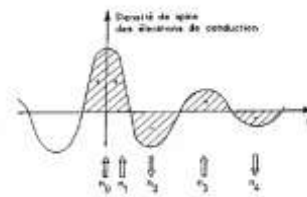


Figure 1.4 : Représentation schématisée de l'interaction d'échange indirect RKKY isotrope. (+) et (-) représentent la polarisation des électrons de conduction en fonction de l'éloignement d de l'ion magnétique situé en site n_0 . $\uparrow$ et $\downarrow$ représentent l'orientation des moments magnétiques.

1.2 Les semi-conducteurs dilués (modèle de Zener et polarons magnétiques):

Selon la concentration de porteurs, le ferromagnétisme n'est pas induit par les mêmes mécanismes d'interaction. Lorsque la densité de trous est élevée, ces trous sont délocalisés et le ferromagnétisme peut être décrit par le modèle de Zener. Par contre lorsque les trous restent localisés (faibles densités de trous) le ferromagnétisme est induit par la formation de polarons magnétiques.

1.2.1 Densités de porteurs élevées :

Dietl et al. [36] ont développé un modèle basé sur les interactions RKKY pour expliquer le ferromagnétisme observé notamment dans les composés III - V dopés Mn. Ils ont montré que le double échange de Zener ne pouvait être le mécanisme régissant l'ordre ferromagnétique car les électrons polarisés, étant localisés autour des ions magnétiques, ne contribuent pas au transport de charge. L'origine du ferromagnétisme est alors expliquée par le modèle de Zener qui propose que la polarisation des spins localisés a pour origine un "spin splitting" des bandes et que le couplage d'échange entre les porteurs et les spins localisés induit une phase ferromagnétique [37].

L'interaction entre les porteurs délocalisés de la bande de valence et les électrons des ions magnétiques constitue la caractéristique fondamentale des semi-conducteurs ferromagnétiques. Dans la limite $r_c \gg r_s$ (distance entre porteurs très supérieure à la distance en ions Mn), c'est à dire lorsque la concentration de Mn est supérieure à celle des porteurs, les modèles RKKY et Zener sont équivalents. Les interactions spin-orbite et porteurs-porteurs étant difficiles à prendre en compte dans le modèle RKKY, le modèle de Zener est alors utilisé pour décrire les propriétés magnétiques des semi-conducteurs ferromagnétiques [38,39]. D'après le mécanisme RKKY on peut exprimer l'énergie de couplage d'échange entre deux ions (J_{ij}) en fonction de la densité d'état au niveau de Fermi, $\rho(E_F)$, et de l'intégrale d'échange de l'interaction s-d, $N_0\alpha$ (ou p-d, mais dans ce cas on devrait introduire le couplage spin-orbite) selon :

$$J_{ij} \equiv \frac{\rho(E_F) K_F^3 (N_0 \alpha)}{2\pi} F(2K_F R) \quad (1.6)$$

Où $R=R_j-R_i$ est la distance entre deux ions. Dans le cas d'une intégrale d'échange p-d, interaction avec les porteurs de la bande de valence, on devrait alors introduire le couplage spin-orbite. La fonction $F(x)$ est positive pour $R < \pi/2k_F$ et $F(x) = -\cos(x)/x^3$ lorsque la distance entre les ions est grande ($x \rightarrow \infty$). Pour les semi-conducteurs III-V fortement dopés ($x > \sim 3\%$)

la distance entre les porteurs, $r_c = \left(\frac{3}{4}\pi\rho\right)^{-\frac{1}{3}}$ (1.7), est très supérieure à la distance entre les ions

$$\text{Mn.} \quad r_s = \left(\frac{3}{4}\pi\rho\right)^{-\frac{1}{3}} \quad (1.8)$$

Le premier zéro de l'interaction RKKY étant égal à $r_s \approx 1.17r_0$, l'interaction, induite par les porteurs, est ferromagnétique et à longue portée. Dans ce modèle, les trous de la bande de valence délocalisés introduits par le dopage en Mn se couplent antiferromagnétique avec les ions de Mn, le signe de l'intégrale d'échange β est négatif. De par leur nature délocalisée, ils se couplent également aux autres ions de Mn et induisent ainsi l'état ferromagnétique. Une vue schématique de cette interaction est représentée sur la figure 1.5.

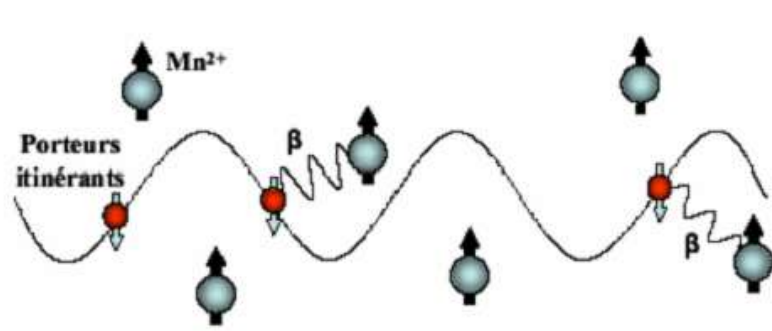


Figure. 1.5 : Interaction ferromagnétique dans un semi-conducteur dilué magnétique à forte densité de porteurs. De [40].

1.2.2 Cas de porteurs localisés (faible densité de porteurs) :

A faible concentration de Mn ($x < 3\%$), les trous restent localisés autour des ions et le modèle de Zener n'est plus adapté. L'interaction d'échange des trous localisés avec les impuretés magnétiques donne lieu à une formation de polarons magnétiques. Dans des systèmes où la concentration de trous est très faible comparée à la densité d'ions magnétiques, un polaron magnétique est formé d'un trou localisé et d'un grand nombre d'impuretés magnétiques autour de ce trou (figure 1.6). Il existe alors des interactions antiferromagnétiques entre le trou localisé et les ions Mn et une interaction ferromagnétique entre les polarons. On peut définir un rayon effectif du polaron (R_p) qui dépend de la température, de l'interaction d'échange entre le trou et l'ion Mn et d'une longueur caractéristique de la fonction d'onde du trou. Lorsque la température diminue, R_p augmente et pour des températures suffisamment basses, il y a un recouvrement des polarons (percolation). L'interaction ferromagnétique entre les polarons domine l'interaction antiferromagnétique entre les ions manganèse et une phase ferromagnétique s'établit.

En se basant sur les propriétés des polarons magnétiques, Coey et al. [41] ont développé un modèle pour expliquer le ferromagnétisme dans ZnCoO. Dans cet article, les auteurs montrent que l'existence d'une bande d'impuretés (due par exemple aux lacunes d'oxygène ou aux Figure. 1.5: Interaction ferromagnétique dans un semi-conducteur magnétique dilué à forte densité de porteurs. De [40]. Interstitiels de Zn) proche de la bande de conduction et des niveaux 3d de Co est propice à la formation de polarons de rayon suffisamment grand pour assurer leur percolation. Les ions Co (ou autres ions TM) s'alignent au champ magnétique interne dû aux polarons magnétiques.

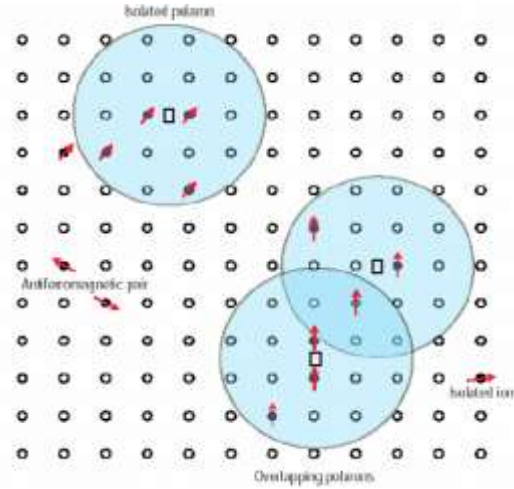


Figure.1.6 : Polarons magnétiques. L'électron forme une orbite hydrogénite et se couple avec les ions magnétiques du système. De [41].

1.3 Semi-conducteurs ferromagnétiques à haute température de curie :

La valeur de la température de Curie des semi-conducteurs ferromagnétiques, calculée à partir d'un modèle de champ moyen de Zener, est proportionnelle à [38,42] :

$$T_c \approx \sqrt[3]{p} N_0 \beta^2 \rho_s \quad (1.9)$$

Où p est la densité de trous, N_0 la concentration des sites cationiques, β est l'intégrale d'échange p-d et ρ_s est la densité d'états de spin. La figure 1.7 représente les températures de Curie calculées pour des semi-conducteurs III-V et II-VI contenant 5% de manganèse et 2.5% de Mn pour les semi-conducteurs IV et avec une densité de trous de $3.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [42]. L'énergie d'échange $N_0\beta$ étant inversement proportionnelle au cube du paramètre de maille, la température de Curie sera plus élevée pour les semi-conducteurs à anions légers où le paramètre de maille est plus faible.

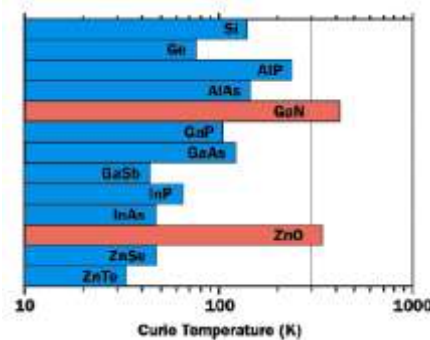


Figure.1.7 : température de curie calculée pour différents semi-conducteurs avec un dopage 5 % de Mn et de $3.5 \cdot 10^{20}$ trous cm^{-3}

Le deuxième paramètre influant sur la température de Curie est la densité d'état ρ :

$$\rho(E_F) = \frac{m^* K_F}{\pi^2 \hbar^2} \quad (1.10)$$

Où m^* est la masse effective. Par conséquent la température de Curie sera élevée pour des masses effectives lourdes, c'est à dire pour les bandes les plus plates. Les semi-conducteurs à faible couplage spin-orbite auront aussi des T_c élevées.

La T_c calculée pour le semi-conducteur II-VI à base de ZnO dopé au manganèse est supérieure à 300K. Cependant la présence d'une phase ferromagnétique à température ambiante n'a pas encore été observée expérimentalement. Par contre le ZnO dopé au cobalt ou au vanadium est ferromagnétique à 300K.

Donc, d'après les études théoriques réalisées, le ZnO semble être une matrice intéressante pour l'élaboration de DMS ayant une température de curie supérieure à la température ambiante. La partie suivante regroupe une présentation du ZnO ainsi que le récapitulatif des premiers résultats expérimentaux et calculs ab initio réalisés sur le ZnO dopé cobalt.

1.3.1 Les caractéristiques du ZnO :

Structure hexagonale : Wurtzite

Groupe d'espace : $P6_{3mc}$

Paramètres : $a=b=3.25 \text{ \AA}$ $c=5.12 \text{ \AA}$

Maille élémentaire Wurtzite

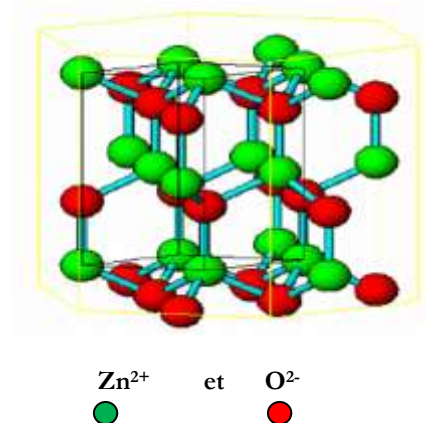


Figure.1.8 : Structure schématique du ZnO.

Le ZnO a une structure wurtzite qui présente des empilements hexagonaux compacts enchevêtrés de zinc et d'oxygène. Le zinc est situé au centre d'un site tétraédrique dont les extrémités sont les oxygènes : il a donc une coordinence 4. Le ZnO est un semi-conducteur II-VI présentant une large bande interdite de 3,35 eV. Il est naturellement de type n en raison du dopage électronique introduit par le zinc en position interstitielle et les lacunes d'oxygène dans la matrice du ZnO. Du point de vue des applications, le ZnO est particulièrement intéressant car il est transparent à la lumière visible. La combinaison des propriétés optiques du ZnO et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués, confère à ces matériaux des propriétés

magnéto-optiques. Enfin, la solubilité des éléments de transition est plus grande que 10 mol% dans la matrice ZnO. Ces éléments étant de la même série de transition que le zinc, il est donc intéressant d'essayer le dopage du ZnO par du cobalt. Les éléments de transition ont des électrons de valence correspondant à l'orbitale 4s et ont des orbitales 3d partiellement remplies. ZnO possède une structure wurtzite qui est formée par des liaisons tétraédrique (sp^3). Généralement, les ions des métaux de transition 3d substituent les cations du semi-conducteur hôte. Par exemple, le manganèse amène ses électrons $4s^2$ à la liaison sp^3 et peut remplacer le Zn dans la liaison tétraédrique pour former l'état de charge TM^{2+} . La bande 3d de l'ion Mn^{2+} est exactement à moitié pleine avec un gap d'énergie entre le spin 'up' des états occupés et le spin 'down' des états vides. Pour d'autres métaux de transition tels que Fe, Co, Ni, une des bandes est partiellement remplie (up et down), les bandes TM-d du métal de transition s'hybride avec la bande de valence hôte (O-p) dans le ZnO pour former la liaison tétraédrique. L'hybridation, donne augmentation de l'interaction d'échange entre les spins 3d localisés et les porteurs dans la bande de valence hôte.

1.3.2 Situation expérimentale – ZnCoO :

Après la publication en 2000 du modèle de Dietl et al. Qui prédisait une température de Curie supérieure à la température ambiante, ainsi que le calcul *ab initio* de Sato et Katayama-Yoshida [43] trouvant un état ferromagnétique pour le ZnCoO, les premiers résultats expérimentaux ont été rapidement publiés par Ueda et al. [44] en 2001. Ils ont réalisé une étude pour différents métaux de transitions ($TM = Co, Mn, Cr, Ni$) et seulement les films contenant du cobalt ont présenté du ferromagnétisme avec une température de curie proche de la température ambiante. Les auteurs soulignaient cependant que les résultats étaient peu reproductibles. Depuis 2001 les calculs théoriques et les observations expérimentales se sont avérés souvent contradictoires. Jin et al. [45] ont réalisé plusieurs séries de films minces avec différents éléments de transition pour de larges gammes de concentration mais aucun ferromagnétisme n'a été décelé pour $Zn_{1-x}TM_xO$ ($TM = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$) au-dessus de 3K. Ceci a été confirmé par Kim et al. [46] qui a pu montrer l'influence des conditions de dépôts pour réaliser des films homogènes ou contenant des précipités de Co ou CoO à haute température et à faible pression d'oxygène. Ainsi les films homogènes présentent des caractéristiques paramagnétiques tandis que les secondes phases induisent du ferromagnétisme dans les films. Rode et al. [47] ont utilisé une température de croissance assez basse voisine de 300 C avec une faible pression d'oxygène $P_{O_2} = 5.10^{-7}$ Torr et ont obtenu du ferromagnétisme avec une aimantation à saturation de 1.3 μB à 10K. Malgré tout, des clusters ont été observés mais leur taille ne semble pas dépasser 10nm. Différentes expériences ont aussi été réalisées sur des échantillons massifs de ZnCoO et de ZnMnO, Rao et Deepak [48] ne trouvent aucune phase ferromagnétique et proposent que ZnCoO et ZnMnO soient des paramagnétiques obéissant à la loi de Curie-Weiss. Park et al. [49] observent des précipités de Co (hcp) par microscopie électronique à transmission. Ils en tirent la conclusion que tout comportement ferromagnétique de ZnCoO est dû à ces précipités. Sur le massif, Kolesnik et al. [50] trouvent que $ZnTMO$ ne présente aucune phase ferromagnétique, indépendamment de l'ion magnétique utilisé pour la substitution. Schwartz et Gamelin [51] ont montré très récemment qu'il était possible de contrôler le ferromagnétisme dans ZnCoO par l'inclusion d'interstitiels de Zn, et

Martinez et al. [52] démontrent que dans le cas de nanoparticules de ZnCoO, la structure locale détermine l'état magnétique des particules.

1.3.3 Calculs ab Initio (ZnCoO) :

Pour prévoir l'état magnétique d'un matériau, les calculs *ab initio* utilisent une ou plusieurs approximations. Nous allons donner un bref aperçu de la situation actuelle concernant le ZnTMO. Dans ce cas, les premières approximations utilisées ont été la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approximation de Korringa -Kohn- Rostoker (KKR). L'effet de spin est pris en compte grâce à l'utilisation de l'approximation de la densité de spin locale (LSDA). Il est donc possible de calculer la densité d'état du matériau en fonction de l'énergie et en fonction de la population de spin (minoritaire ou majoritaire).

Du point de vue de l'expérimentateur, nous pouvons considérer que les calculs *ab initio* comparent l'énergie d'un arrangement antiferromagnétique via les interactions de super-échange antiferromagnétiques à l'énergie d'un arrangement ferromagnétique via les interactions de super-échange ferromagnétique et le double-échange. La température de Curie ou de Néel est grossièrement estimée par cette différence d'énergie. En général, les calculs ne prennent pas en compte les défauts cristallins, sauf cas particulier. Sato et Katayama-Yoshida [43, 53] ont étudié la stabilité de l'état ferromagnétique en fonction de la concentration de Co dans ZnO. Pour toute la gamme de concentration étudiée (5 à 25%) ils prédisent un état ferromagnétique même sans dopage intentionnel. L'état ferromagnétique s'avère néanmoins plus stable avec un dopage n (figure 1.9). Pour une concentration de Co faible l'origine du ferromagnétisme est liée à une interaction du type super-échange alors que c'est le mécanisme RKKY qui domine lorsque la concentration de Co augmente. Ceci va à l'encontre des calculs de Spaldin [54], qui prédit un état antiferromagnétique en l'absence de dopage électronique intentionnel, mais qu'un état ferromagnétique peut être stabilisé par un dopage p. Lee et Chang [55] trouvent un état ferromagnétique pour des concentrations élevées de Co pour un dopage n. Dans l'approximation LDSA, Sluiter et al. [56] trouvent une phase ferromagnétique pour ZnCoO et ZnMnO et attribuent les interactions ferromagnétiques aux défauts donneurs tels que des lacunes d'oxygène. Ils montrent également des résultats expérimentaux pour des échantillons de poudre de ZnCoO avec un Co-dopage Li intentionnel.

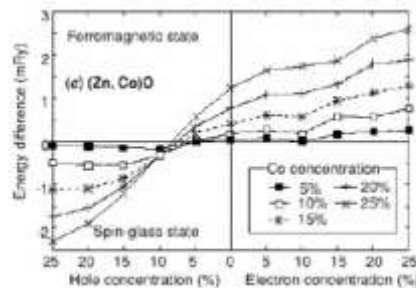


Figure.1.9 : Comparaison entre l'état ferromagnétique et l'état de verre de spin pour ; ZnCoO à concentrations différentes de Co. De [43]

Chapitre II :
Etudes bibliographiques sur l'oxyde de
zinc« ZnO » et
Nitride de Gallium « GaN »

CHAPITRE II : Etudes bibliographiques sur l'oxyde de zinc « ZnO » et Nitrure de Gallium « GaN ».

2.1. Introduction :

Le ZnO pur est sans couleur se cristallise dans le système hexagonal (wurtzite). La Poudre de ZnO, connue sous le nom du « blanc de zinc » a été employée en tant que colorant blanc pendant plus de deux cents années suite à réactivité élevée et à sa stabilité chimique. De grandes quantités de ZnO sont employées dans l'industrie de caoutchouc comme activateur de vulcanisation. Dans l'agriculture, le ZnO est employé comme additif pour excenter un manque de zinc dans le sol. Le ZnO est également utilisé pour la préparation de certains produits cosmétiques. Il a fait l'objet d'une recherche intense en raison de ses propriétés remarquables et ses applications multiples dans le domaine de l'électronique transparent, émetteurs de lumière dans l'ultraviolet, dispositifs piézoélectrique, détecteurs chimiques [1-3].

Pour les couches minces de GaN, a et c peuvent varier légèrement en fonction de la pureté chimique, de la concentration en électrons libres et des contraintes [3]. La structure réelle de GaN (fig.3.8) ne dévie que légèrement de la structure wurtzite idéale. De nombreuses études théoriques de la structure de bande de GaN sont reportées dans la littérature. La majorité des méthodes de calcul donne une structure de bande de valence correcte, mais des valeurs de bande interdite sont sous estimées du fait de l'utilisation de l'approximation de la densité d'états locale (LDA). Pour les structures de bande du GaN cubique et hexagonal, déterminées par la méthode empirique des pseudopotentiels, on utilise des données expérimentales sur la largeur de bande interdite mais on néglige le couplage spin-orbite.

2.2. Oxyde de Zinc (ZnO) :

ZnO est un semi-conducteur de type n (3.37eV), mais ZnO de type p a aussi été obtenu sous des conditions spécifiques de synthèse [1]. La phase stable de ZnO est la structure hexagonale wurtzite et peut être décrite comme une superposition de plans alternés selon l'axe c composés d'ions O^{2-} et Zn^{2+} coordonnés sous forme tétraédrale (Figure 3.1) [2]. Cette structure peut être transformée en structure cubique sous pression. Par décompression, elle ne se convertit à nouveau en structure cubique qu'à température élevée, non à température ambiante. Une autre phase cubique, la zinc-blende (sphalérite), a aussi été décrite [3]. Ces différentes informations sont résumées dans le Tableau 1.1.

Phase	Symétrie	groupe	Paramètres de Réseau (Å) $a=b$ et c	Références
h-ZnO	Hexagonale Wurtzite	P63mc	3.249 5.204	[4]
c-ZnO	Cubique Rocksalt	Fm3m	4.294	[3]
	Cubique Zinc blende	F43m	4.614	

Tableau 3.1 : Phases polymorphes de ZnO [3,4].

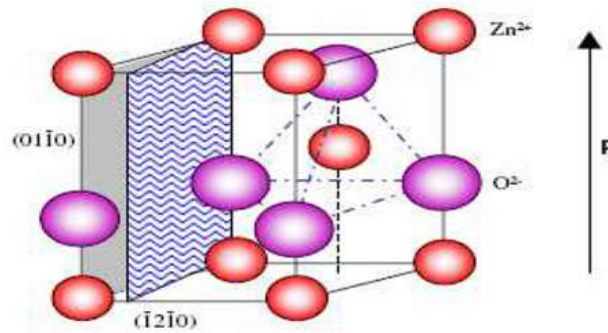


Figure 3.1 : Structure Wurtzite de ZnO montrant la coordination tétraédrique de Zn et O [2].

2.3. Propriétés de ZnO pur :

2.4. Généralités :

L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule ZnO , il est insoluble dans l'eau mais soluble dans les acides et les alcools. Sa température de fusion est supérieure à 2250 K, sa densité est de 5675 Kg.m^{-3} , son enthalpie de formation est de $6.5 \times 10^5 \text{ J.mol}^{-1}$ et son module de cisaillement est égal à 44 GPa [2].

2.5. Propriétés structurales :

L'oxyde de zinc connu sous le nom de zincite à l'état naturel est un semi conducteur du groupe

II-VI. Sa structure peut être sel gemme (symétrie cubique), zinc blende ou wurtzite (symétrie hexagonale) comme le montre la figure 3.2. Toutefois, les cristaux de ZnO se cristallisent généralement dans la structure wurtzite avec le groupe d'espace $P6_3mc$ [6]. Cette structure est constituée d'une interpénétration de mailles hexagonales séparées le long de l'axe C par la coordonnée u définie par :

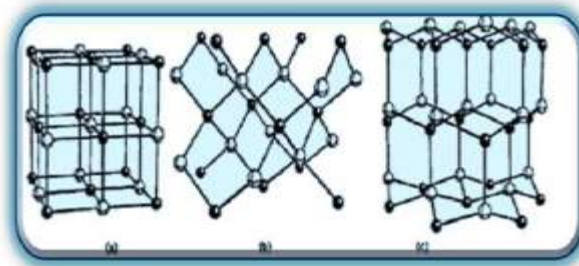


Figure 3.2 : Structure cristalline de ZnO.(a) Sel gemme. (b) Zinc blende. (c) Wurtzite [5].

$$u = 1/4 + c^2/3a^2$$

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

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

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène et vice versa ce qui donne une coordination de 4 : 4. La [figure 3.3](#) montre la répartition des atomes de Zn et de O pour former la structure cristallographique wurtzite de ZnO :

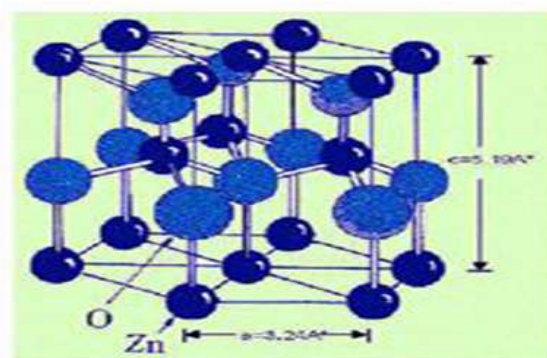


Figure 3.3 : Structure cristalline du ZnO (Wurtzite)[7].

On remarque que les ions d'oxygènes O^{2-} sont disposés suivant un réseau hexagonal compact, et les ions de zinc Zn^{2+} occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygènes (Voir [Fig. 3,3](#)). Cette maille compte donc 12 atomes : 2 sur les sommets, 7 à l'intérieur, 1 sur les bases et 2 sur les arrêts.

Les principales caractéristiques cristallographiques de ZnO sont représentées dans le [tableau 3.2](#) D'après le [tableau 3.2](#) l'environnement de chaque ion ne possède pas une symétrie exacte.

Réseau	Hexagonal wurtzite
Paramètre de maille	$a=3.2499 \text{ \AA}$; $c=5.2060 \text{ \AA}$ et $c/a=1.6019$
Distance entre O^{2-} et Zn^{2+}	suivant l'axe c, $d=1.96 \text{ \AA}$ et pour les autres voisins $d=1.98 \text{ \AA}$
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	$\text{Zn}^{2+}=0.6\text{\AA}$ et $\text{O}^{2-}=1.38\text{\AA}$
Rayon atomique	$\text{Zn}=1.31\text{\AA}$ et $\text{O}=0.66\text{\AA}$

Tableau 3.2 : Caractéristiques cristallographiques principales du ZnO [8].

Ment tétraédrique. En effet, la distance entre les proches voisins dans la direction c est plus

Petite que pour les trois autres voisins. Ceci est à l'origine de la pyroélectricité du ZnO. Les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion indiquent que les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal, laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å [8]. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du solide. Nous avons représenté sur la figure 3.4 la projection de la maille de ZnO suivant la direction [001] :

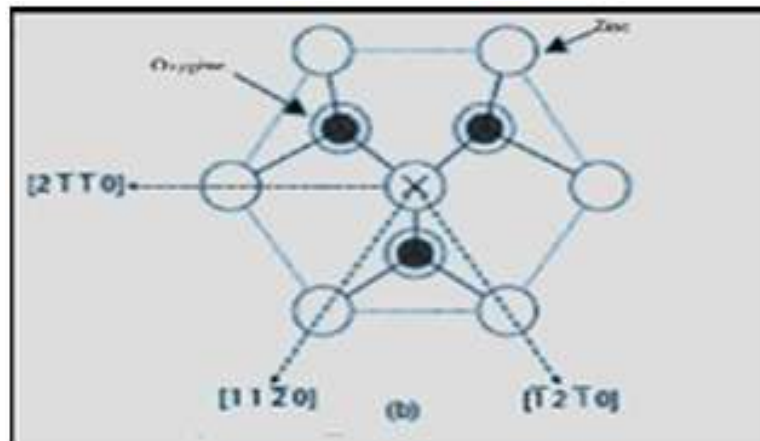
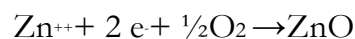


Figure 3.4 : Projection de la maille le long de la direction [001] (l'atome centrale est dénoté x afin d'indiquer qu'il est en dehors du plan du dessin) [9]

1.1.5 Propriétés électriques de ZnO :

Les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont : O : $1s^2 2s^2 2p^4$ et Zn : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$

Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la bande de conduction du semi-conducteur ZnO. Donc pour former une liaison ionique l'atome de zinc doit céder ces deux électrons de l'orbitale 4s à un atome d'oxygène qui aura par la suite une orbital 2p pleine à 6 électrons. La réaction de formation de ZnO est la suivante :



La figure 3,5[7] illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Dans cette structure il existe en réalité six bandes résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc.

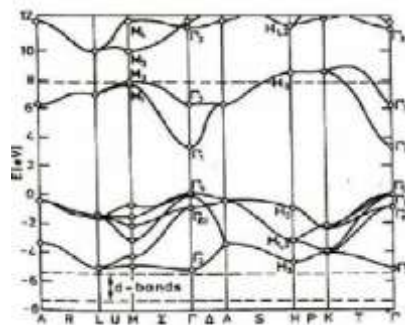


Figure 3,5 : Structure de bande du ZnO (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence) [10].

Cette figure indique que c'est un semi-conducteur à gap direct vu que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au même point Γ .

Quant à ces propriétés de conduction, le ZnO stœchiométrique est isolant mais il devient dégénéré de type n suite à la présence de défauts systématiques comme les lacunes d'oxygène et les atomes de zinc en position interstitielle. Le gap à température ambiante du ZnO a une valeur de 3.37 eV [10].

1.1.6. Propriétés optiques de ZnO :

L'oxyde de zinc est un matériau transparent ayant un indice de réfraction égale à 2 [11]. Il fait partie de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents et présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultra violets.

Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4$ eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons. Ce phénomène correspond à de la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées. Elles vont du proche UV ($\lambda=350\text{nm}$), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de $\lambda=550$ nm).

La figure 3,6[12] montre un spectre de photoluminescence (PL) des cristallites de ZnO dans la région UV.

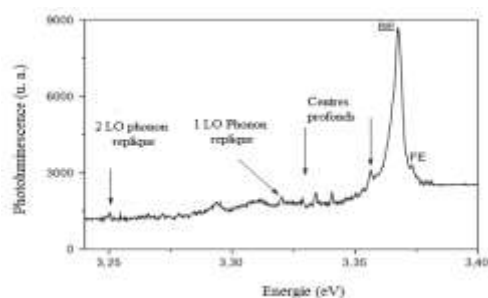


Figure 3,6: Spectre de photoluminescence de ZnO[12].

C'est pourquoi la piézoélectricité de ZnO a été intensivement étudiée et a trouvé différents champs d'applications elle que les résonateurs d'onde acoustique et les modulateurs acousto-optique.

1.1.7. Propriétés chimie de l'oxyde de zinc 'ZnO' :

Ce travail porteur l'oxyde de zinc qui est un matériau semi-conducteur à large bande interdite ($E_{\text{gap}}=3,37$ eV, à 298K). Il est utilisé dans de multiples applications : émetteurs UV, dispositifs pié ZnO électriques, senseurs chimiques, photo catalyseurs et, comme nous venions de le dire dans l'introduction, en y incorporant un métal de transition ,il s'apprête bien à l'utilisation dans la spin. tronique.

L'oxyde zinc présente les caractéristique sreprises dansleTableau3.3.

Masse molaire du ZnO	81,389g
Masse volumique	5600kg.m⁻³
	2248K
Température de sublimation	2073K
	Hcp de type würtzite
Maille élémentaire	Prisme droit dont les paramètres de maille sont a=b 0,325nm et c=0,512nm à température

Tableau3.3 : Propriétés de l'oxyde de Zinc [8, 9].

Les proportions en masse de l'oxygène et du zinc sont les suivantes: 19,66% d'oxygène et 80,34%de Zinc.

Les atomes de zinc (respectivement d'oxygène) sont disposés de façon tétraédrique avec les atomes d'oxygène (respectivement de zinc) tels que le cristal est constitué de plans de zinc et d'oxygène purs empilés selon l'axe c (Figure3.7).

La structure wurtzite conduit à des terminaisons différentes pour les faces terminées zinc, soit la face(0001)c'est-à-dire ZnO-Zn et oxygène, soit la face(000-1)

C'est-à-dire ZnO-O. face présente ainsi une liaison pendante perpendiculaire à la surface.

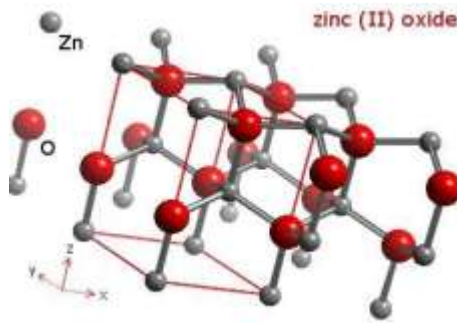


Figure3.7 : Structure hexagonale wurtzite de l'oxyde de zinc [10].

Les échantillons de ZnO sont des monocristaux (transparents) dont la croissance a été réalisée par sublimation sous pression. Ensuite ils sont polis par des méthodes mécaniques et chimiques.

1.1.8. Propriétés magnétique de ZnO dopé par le Cobalt:

Les propriétés magnétiques des phases ZnO : Co dépendent beaucoup du taux de cobalt et de la température d'acquisition. La dépendance en température peut être expliquée par un couplage spin-orbite lié à une anisotropie cristalline ou par la présence d'interactions ferromagnétiques faibles entre les ions Co^{2+} isolés. Dans sa configuration $3d^7$, l'ion Co^{2+} placé en site tétraédrique présente une configuration spin fort ($S = 3/2$) qui peut suggérer l'absence d'un couplage spin orbite ($L = 0$, moment orbital bloqué) comme certains auteurs l'avancent. De plus, le fait que la divergence entre les courbes d'aimantation expérimentales et la fonction de Brillouin, augmente avec la température nous a conduits à considérer plutôt la présence d'interactions ferromagnétiques faibles entre les ions Co^{2+} . Pour caractériser la force de ces interactions, une simulation des courbes d'aimantation a été envisagée.

Rappelons que sous l'influence d'un champ magnétique **H**, un milieu contenant N atomes Indépendants (gaz de spins) par unité de volume présente une aimantation **M** qui peut s'écrire sous la forme suivante :

$$M = NgJ\mu_B B_J(x) \text{ avec } x = gJ\mu_B H/k_B T$$

Avec g le facteur de Lande, μ_B le magnéton de Bohr ($J \cdot T^{-1}$), J le moment cinétique des Atomes, k_B la constante de Boltzmann (J/K^{-1}), T la température (K) et $B_J(x)$ la fonction de Brillouin qui s'écrit sous la forme suivante :

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{(2J+1)x}{2J}\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right)$$

Lors de cette étude, les courbes d'aimantation sont toujours reportées à l'aimantation à saturation qui correspond à l'état où tous les spins sont parfaitement alignés. L'aimantation à saturation étant égale à $N_g J_{\mu_B}$, le rapport M/M_s devient alors égal à la fonction de Brillouin $B_J(x)$ explicitée précédemment. L'aimantation à saturation est calculée pour la valeur théorique en cobalt. Les incertitudes de pesée des nitrates de zinc et de cobalt sont la seule variable d'ajustement du taux de cobalt et peuvent être négligées. Présentant une configuration électronique $3d^7$ et par conséquent, une couche 3d plus qu'à demie-remplie, le moment cinétique J de l'ion Co^{2+} est alors égal à la somme du moment cinétique orbital L et du moment cinétique de spin S ($L+S$). Pour une configuration tétraédrique d'un ion $3d^7$, le moment cinétique J est égal au spin S c'est-à-dire $3/2$ (3 électrons célibataires) puisque le moment orbital est bloqué ($L = 0$).

1.1.9. Nitrure de Gallium « GaN » :

Le nitrure de gallium (GaN) est un **semi-conducteur à large bande** interdite (3,4 eV) utilisé en **optoélectronique** et dans les dispositifs de grande puissance ou de haute fréquence. C'est un composé binaire (groupe III/groupe V) qui possède une semi conductivité intrinsèque. Il est peu sensible aux rayonnements ionisants (comme tous les autres nitrures du groupe III), ce qui fait de lui un matériau approprié pour les panneaux solaires des satellites.

1.1.10. Propriétés de GaN pur :

Les nitrures cristallisant selon la structure cubique (ou blende de zinc) n'ont pas connu le même développement que la structure wurtzite. Ce retard est dû à la métastabilité de la phase cubique du GaN, rendant difficile l'obtention d'un matériau de bonne qualité sans inclusion d'une phase hexagonale. Notons aussi que la réalisation des diodes électroluminescentes, puis des diodes laser à base de GaN wurtzite, a plus attiré l'attention vers le type de structure hexagonale (Figure 3.8).

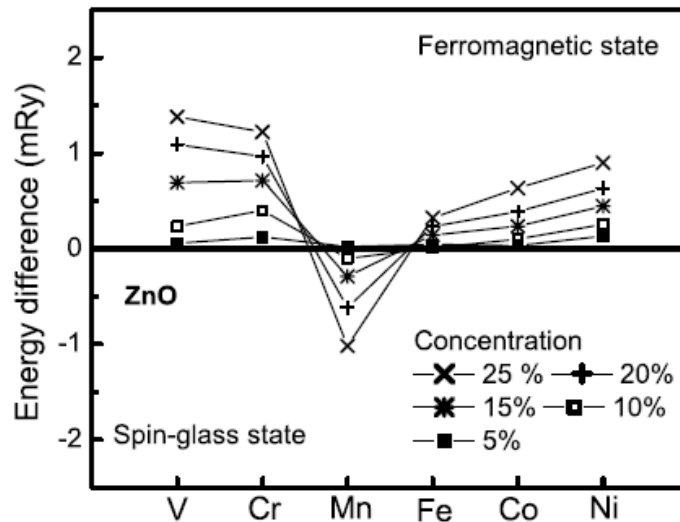


Figure 3.8 : Structure cristalline du Nitrure de gallium (GaN) (Wurtzite)[13].

1.1.11. Généralités :

Le GaN se cristallise habituellement dans la structure hexagonale wurtzite avec 4 atomes par cellule avec un poids moléculaire de 83.728 g/mol. Les contraintes et les défauts peuvent tordre les constantes de réseaux de leurs valeurs intrinsèques, et il y a ainsi une large dispersion en valeurs rapportées. Pour le WZ-GaN, à la température ambiante, les paramètres de maille sont : $a_0 = 3.1892 \pm 0.0009 \text{ \AA}$ et $c_0 = 5.1850 \pm 0.0005 \text{ \AA}$ [14] sont acceptés.

1.1.12. Propriétés structurales :

Le nitrure de gallium (GaN) cristallise sous deux formes différentes à la température ambiante: la structure hexagonale ou wurtzite et la structure cubique ou blende de zinc (ZnS).

- **La structure de type blende de zinc ou cubique (c-GaN):** thermodynamiquement métastable, elle est constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées d'atomes de gallium et d'azote décalés d'un quart par rapport à la diagonale de la maille ; le réseau réciproque de cette structure est un octaèdre à faces tronquées.

-**La structure de type wurtzite ou hexagonale (h-GaN):** c'est une structure thermodynamiquement très stable, constituée par deux sous-réseaux hexagonaux compacts, l'un contenant les atomes de gallium (Ga) et l'autre les atomes d'azote (N), interpénétrés et décalés suivant l'axe c de 5/8ème de la maille élémentaire. Cette structure est caractérisée par les paramètres de maille a et c mais aussi $u = 1/c$, l étant la longueur de liaison Ga-N suivant c. Dans l'espace réciproque, sa première zone de Brillouin présente une section hexagonale.

Sur la figure 3.9, sont illustrées les différentes structures de GaN dans l'espace réel. Le tableau 3.4 donne leurs groupes de symétrie ainsi que leurs paramètres de maille à $T = 300 \text{ K}$.

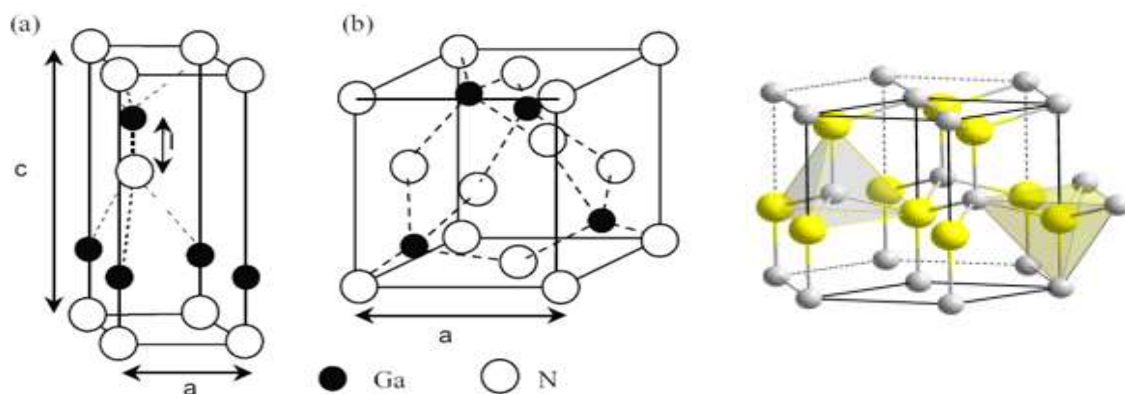


Figure 3.9 : Différentes structures de GaN: (a) Würtzite, (b) Blende de Zinc [15].

Sur la figure 3.10, sont représentées les premières zones de Brillouin du GaN würtzite et blende de zinc ; les symboles A, H, S... donnent les directions de haute symétrie correspondant à ces structures.

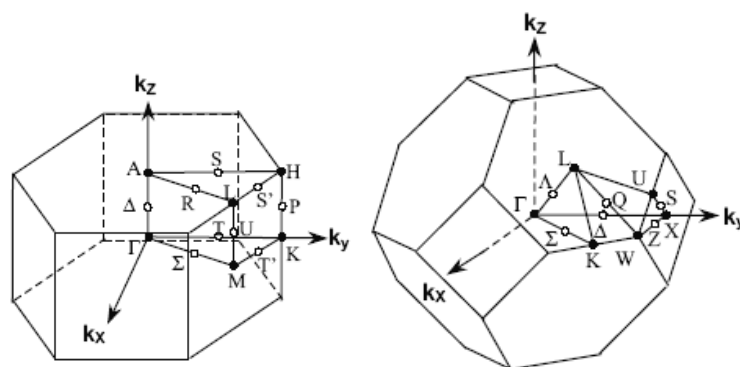


Figure 3.10: Première zone de Brillouin de la structure würtzite (a) et de la structure blende de zinc (b) [16].

Structure cristalline	Würtzite	Blende de zinc
Groupe de symétrie [6]	P 3mc C	F43m
Paramètres de maille en Å à 300 K	$a = 3,189$ $c = 5,185$ [13]	$a = 4,511$ [17]

Tableau 3.4 : Paramètres de maille à 300 K et groupes de symétrie des différentes structures de GaN.

La structure cubique présente pourtant quelques avantages par rapport à la structure hexagonale. En fait, la propagation des dislocations, qui détériorent la qualité des dispositifs électroniques, est moins efficace dans les structures cubiques selon la direction (100)

puisqu'elles peuvent interagir et s'annihiler à leur intersection. De plus, les masses effectives des porteurs de charge sont plus faibles dans la structure cubique, ce qui permet d'avoir des mobilités supérieures à celles obtenues avec la structure hexagonale améliorant ainsi les propriétés de transport électronique dans les nitrures.

Tous les échantillons étudiés dans ce travail sont de type würtzite. Dans ce qui suit, seuls les paramètres correspondants à ce type de structure seront mentionnés. Sur la [figure 3.11](#), sont données les variations de **a** et **c** de la structure würtzite en fonction de la température [\[18\]](#).

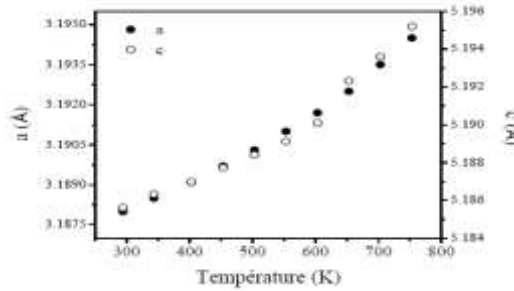


Figure 3.11 : Variation des paramètres de maille d'un monocristal de GaN würtzite en fonction de la température [\[18\]](#).

1.1.13. Propriétés électriques de GaN :

Les structures électroniques de bande Gallium « GaN » sont : **N** : $1s^2 2s^2 2p^3$ et **Ga** : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^3$. La connaissance de la structure de bandes électroniques autour du centre de la zone de Brillouin s'avère nécessaire pour comprendre les propriétés optiques et les propriétés de transport des semi-conducteurs.

Dans le GaN würtzite, le couplage spin-orbite des états de type p divise le haut de la bande de valence (au point Γ) en deux sous niveaux, l'un correspond aux bandes des trous lourds et des trous légers dégénérées et l'autre correspond à la bande de trous split-off. Finalement, le champ cristallin dû au non cubicité de la maille induit une levée de dégénérescence des trous lourds et des trous légers. On note que la dépendance en k de l'énergie de ces bandes est forte et particulière à chacune. Les influences conjointes du couplage spin-orbite et du champ cristallin sont schématisées ci-dessous dans la [figure 3.12](#), Δ_s et Δ_c étant les paramètres de dédoublement dus respectivement à l'interaction spin-orbite et au champ cristallin:

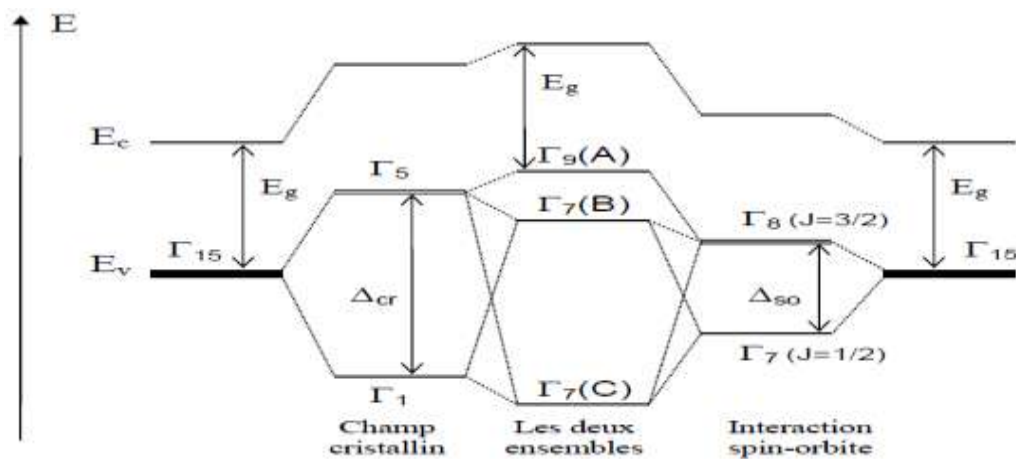


Figure 3.12 : Levée de dégénérescence dans GaN wurtzite au point Γ ($k = 0$) de la bande de Valence [16].

Dans le [tableau 3.5](#), sont répertoriées quelques valeurs de Δ_{so} et Δ_{cr} reportées dans la littérature. Comme le montre ce tableau, ces valeurs sont très variables selon l'échantillon analysé.

Δ_{so} (meV)	Δ_{cr} (meV)	Référence
11	22	[19]
15,6	72,9	[20]
16	21	[21]
18	35	[22]
15	22	[23]
$17,9 \pm 1,2$	$8,8 \pm 0,8$	[24]
$17,6 \pm 0,3$	$10 \pm 0,1$	[25]
12	16	[26]

Tableau 3.5 : Valeurs expérimentales de Δ_{so} et Δ_{cr} pour GaN wurtzite.

La [figure 3.13](#) illustre la structure de bande électronique de GaN de type wurtzite calculée par Bloom et al. [27].

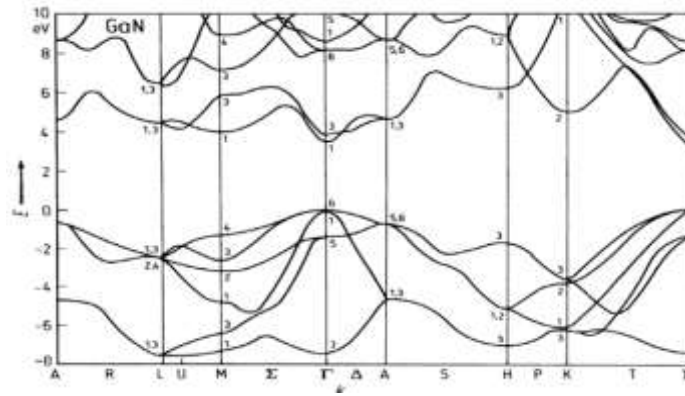


Figure 3.13 : Structure de bande de GaN wurtzite calculée par une méthode empirique utilisant les pseudo-potentiels [27].

La structure de bande des composés GaN présente un gap direct [27]. Pour un semi-conducteur à gap direct, le minimum ou les minima de la bande de conduction sont situés aux mêmes emplacements dans l'espace réciproque que le maximum ou les maxima de la bande de valence. Pour tous les semi-conducteurs des familles IV, III-V, II-VI, les 3 ou 4 bandes de valence présentent un maximum au centre de la zone de Brillouin (hexagonale pour le h-GaN, cubique pour le c-GaN), centre appelé « τ », origine de l'espace réciproque et qui correspond à un état de vecteur d'onde nul pour les électrons.

Pour les semi-conducteurs GaN et les autres semi-conducteurs à gap direct III-V et II-VI, la bande de conduction présente un seul minimum absolu situé aussi au centre de la zone de Brillouin.

1.1.14. Propriétés optiques de GaN :

Les propriétés optiques des nitrures de type wurtzite sont anisotropes en raison de l'anisotropie cristalline. Cela se traduit par une biréfringence un axiale de ces matériaux. La connaissance des indices de réfraction est importante pour l'élaboration des structures des dispositifs optoélectroniques, en particulier pour le confinement optique.

Dans le cas particulier où le matériau est isotrope, l'indice de réfraction complexe s'écrit de la manière suivante :

$$N = n + iK$$

où n est la partie réelle de l'indice de réfraction et K le coefficient d'extinction qui traduit l'absorption.

L'indice complexe est lié à la constante diélectrique par la relation:

$$\epsilon_r = N^2 = n^2 - K^2 + 2inK$$

Comme :

$$\epsilon_r = \epsilon_1 + i\epsilon_2$$

Il vient:

$$\epsilon_1 = n^2 - K^2 \text{ et } \epsilon_2 = 2nK$$

Dans la gamme de transparence, loin de l'énergie de bande interdite du semi-conducteur, la variation de l'indice réel de réfraction en fonction de la longueur d'onde est donnée par la loi de Sellmeier [28] :

$$n(\lambda) = \sqrt{a + \frac{b\lambda^2}{\lambda^2 - c^2}}$$

a, b et c sont les coefficients de Sellmeier.

L'indice de réfraction peut être mesuré par ellipsométrie spectroscopique, réflectivité et transmission. Loin d'une résonance excitonique, le matériau est considéré comme un milieu transparent et l'indice de réfraction devient réel, soit $\epsilon_r = n^2$.

Le coefficient d'absorption a aussi fait l'objet de plusieurs études. Pour les matériaux à gap direct, la valeur du carré de ce coefficient est linéaire avec l'énergie des photons au dessus de l'énergie du gap, soit:

$$\alpha^2 = (\alpha_0)^2 (E - E_g)$$

Ce coefficient est lié au coefficient d'extinction par la relation suivante:

$$\alpha = \frac{4\pi\nu}{c} K$$

C et V sont respectivement la célérité et la fréquence de la lumière. Sur la figure 3.14 est reporté le coefficient d'absorption α de GaN massif épitaxie sur saphir [29].

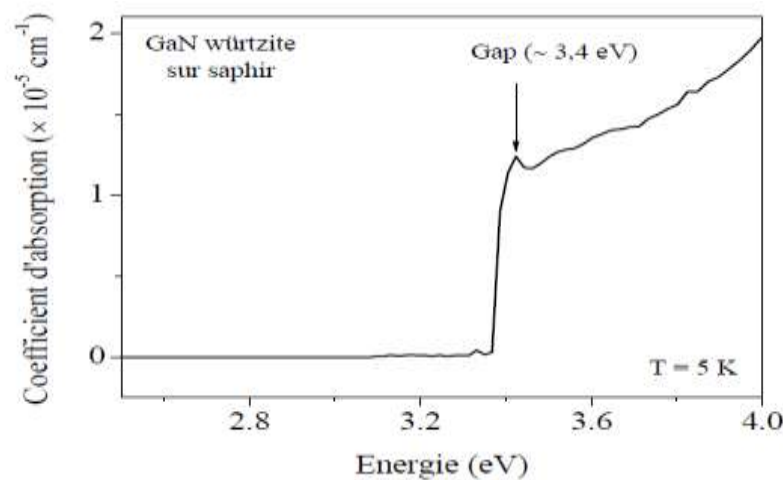


Figure 3.14 : Coefficient d'absorption d'un échantillon de GaN würtzite épitaxie sur saphir mesuré par ellipsométrie [29].

1.1.15. Propriétés chimiques de GaN:

Les nitrures à grand gap, y compris (Al, Ga, In)-N, ont connu d'énormes succès dans leur développement surtout dans les dernières décennies du 20^{ème} siècle.

Bon nombre des problèmes ont dû être surmontés avant que ces matériaux ne soient utilisés dans la fabrication des dispositifs électroniques. Parmi ces derniers la haute densité de Dislocations due à l'écart du paramètre de maille entre les substrats et le matériau, et le faible dopage des nitrures [30]. Grâce aux recherches dans ce domaine, les lasers et les diodes bleues - violet (Al, In, Ga)-N sont aujourd'hui commercialisées avec succès. Le tableau 3.6 représente l'émission de quelques matériaux III-V[32].

III	IV	V
10.81 ⁵ B	12.01 ⁶ C	14.01 ⁷ N
26.98 ¹³ Al	28.09 ¹⁴ Si	30.97 ¹⁵ P
69.74 ³¹ Ga	72.59 ³² Ge	74.92 ⁵ As
114.82 ⁴⁹ In	118.69 ⁵⁰ Sn	121.75 ⁵¹ Sb

Tableau 3.6: Les principaux éléments des rangées III, IV, et V Qui constituent les semi-conducteurs

Les propriétés uniques des nitrures donnent une variété d'applications en optoélectronique et en électronique de puissance. La bande large du GaN rend ce matériau approprié non seulement pour LED source, mais également pour des applications à haute température. Nous présentons un historique des différentes étapes qui ont conduit à l'élaboration de dispositifs [31].

1.1. Résultats théoriques de ZnO et GaN dopés par Matériaux transition (MT):

La température critique dans les DMS de l'arséniure III est encore faible pour avoir un impact significatif et pratique, alimentant la recherche d'un ferromagnétisme à température

ambiante qui a été rapporté dans la plupart des semi-conducteurs de nitrures et d'oxydes dopés magnétiquement comme revu dans la section suivante. Il convient de mentionner que le processus est plutôt complexe et que les expériences ne sont pas aussi claires que l'on voudrait qu'elles soient, ce qui engendre un certain degré de controverse. Les traitements théoriques récents ont donné un aperçu utile des mécanismes fondamentaux impliqués dans le ferromagnétisme, mais il existe encore une incohérence entre les résultats théoriques et expérimentaux, ainsi que parmi les différentes théories ainsi que parmi les expériences. Du point de vue théorique et expérimental, ce domaine est encore au début de la route vers la compréhension et le contrôle du magnétisme dans ces systèmes. Il semble toutefois être d'accord pour dire que les premiers principes de calcul sont plus définitifs.

Comme mentionné dans la section synopsis concernant diverses théories, il existe un certain nombre de modèles existants pour le magnétisme observé dans les semi-conducteurs magnétiques dilués.

1.2. Résultats théoriques de ZnO dopés par Matériaux transition (MT) :

La théorie du champ moyen suppose des corrélations ferromagnétiques méditées par des trous d'accepteurs peu profonds dans une matrice de spins localisés. Dietl et al. [32, 33-35] ont appliqué le modèle Zener avec une description appropriée de la structure de la bande de valence pour déterminer la valeur de la température Curie en GaAs: Mn. Le modèle tient compte de l'anisotropie de l'interaction d'échange Médie par le porteur liée à l'accouplement spin-orbite dans le matériau hôte. La température de Curie est proportionnelle à la densité des ions Mn et de la densité des trous. Ce modèle suggère que GaN et ZnO pourraient présenter des températures critiques supérieures à 300 K en raison du petit couplage spin-orbite, à condition qu'une densité de trous suffisamment élevée puisse être obtenue (10^{20} cm^{-3}), ce qui est beaucoup plus élevé que celui atteint jusqu'à présent ou Réalisable dans les deux semi-conducteurs. La source de trous ne doit pas nécessairement être l'ion MT. Cependant, la nécessité d'incorporer autant d'ions magnétiques que possible n'est pas conforme à l'ajout d'autres impuretés accepteurs, car elles sont toutes deux concurrentes pour le même site de cations et finissent par réduire la concentration d'ions magnétiques. Selon les théories des champs moyens, il est difficile d'obtenir un ferromagnétisme dans les semi-conducteurs de type n en raison de l'interaction s-d généralement plus petite. La théorie des champs moyens surestime généralement la stabilité des phases ordonnées, ce qui peut conduire à des prédictions trop optimistes de la température critique [36]. En plus des prédictions de Dietl et al. Le ferromagnétisme dans ZnO dopé aux ions magnétiques a été théoriquement étudié par des calculs de la théorie fonctionnelle de la densité. Les différentes méthodes, c'est-à-dire une approximation différente utilisée pour les énergies d'échange et de corrélation, sont listées dans le [tableau 3.7](#). Sato et al. A d'abord appliqué des calculs initiaux basés sur l'approximation de la densité locale [37, 38, 39-42] pour étudier le ZnO dopé par TM. À l'exception de Mn, les métaux de transition V, Cr. Fe, Co et ZnO dopé au Ni montrent un ferromagnétisme avec une concentration allant de 5 à 25%, comme le montre la [Fig. 3.15 \[38\]](#). Le magnétisme dans les DMS basés sur ZnO sous traitement de dopage de porteur de type n et p a été étudié [43, 44].

Les résultats montrent que le ferromagnétisme a été induit par le dopage du trou dans le ZnO dopé au Mn, mais n'a trouvé aucun effet du dopage des électrons. Dans (Zn, Mn) O, l'impureté Mn a une configuration électronique d5 en raison de la substitution de Zn^{2+} par l'ion Mn^{2+} , de sorte qu'il n'y a pas de transporteur itinérant. Dans ce cas, il est suggéré que le supère-change antiferromagnétique.

TABLE III A comparison of different methods in DFT calculation to approximate exchange-correlation energy

Method	Definition	Assumptions	Advantages	Limitations
DFT	Density functional theory	Uses the charge density as the fundamental system variable, and describes the ground state properties by using certain functional of the charge density	Simply the many body problem by using the electron charge density as fundamental variable rather than the wavefunction	Applicable only for the ground state, needs approximation for exchange-correlation energy functional
Approximation for exchange-correlation energy				
LDA	Local density approximation	For regions of a material where the charge density is slowly varying, the local charge density can be considered to be the density of an equivalent uniform homogeneous electron gas.	Simple and produces moderately accurate results in most cases.	Underpredict atomic ground state energies and ionization energies, and overpredicts binding energies
GGA	Generalized gradient approximation	Locally substitutes the exchange-correlation energy density by that of an electron gas evaluated at the local density and its gradient and higher terms	Yield improvement over LDA in the description of finite systems	Overcorrects the lattice constant for semiconductor systems compared to LDA
B3LYP	Becke three parameter Lee-Yang-Parr	Uses hybrid exchange energy functionals and gradient-corrected correlation functionals	The most popular DFT method. Produces more accurate results	Occasional large errors

Figure 3.15 : Figure 1.9 : Stabilité de l'état magnétique dans ZnO dopé par différents métaux de transition [38].

L'interaction entre les ions Mn stabilise l'état du verre rotatif. D'autre part, V^{2+} , Cr^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} et Ni^{2+} ont des configurations électroniques d³, d⁴, d⁶, d⁷ et d⁸, respectivement. Dans le cas de Cr, un électron 4s et un précipité électronique 3D en liaison dans l'environnement divalent II-VI et est donc laissé dans l'état Cr^{2+} (d⁴). Par conséquent, la bande 3D des états de renversement ou des états en panne dans ces éléments n'est pas entièrement occupée. Dans la théorie du champ moyen et d'autres théories, le ferromagnétisme provient d'une compétition entre la double interaction d'échange et l'interaction antiferromagnétique super échange dans ces matériaux. Lorsque ZnO : Mn est

dopé avec de l'azote ($1s^2 2s^2 2p^3$), les trous sont itinérants en fonction de leur caractère D en raison de la grande hybridation des états N-2p avec les états Mn-3d. Par conséquent, l'énergie cinétique est abaissée si efficacement que l'état ferromagnétique est stabilisé par le double mécanisme d'échange. D'autre part, lorsque le système est dopé avec des donneurs, les électrons dopés n'entrent jamais dans les états Mn-3d, mais dans la bande de conduction hôte, le double mécanisme d'échange n'agit pas pour stabiliser le ferromagnétisme dans (Zn, Mn) O. D'autres calculs de premier principe ont suggéré que le dopage de type n dans ZnO peut augmenter la température de Curie des échantillons dopés de Fe, Co et Ni lorsque les effets du désordre sont pris en compte par l'approximation du potentiel cohérent (CPA) [44]. Cette référence a une revue détaillée des calculs des premiers principes des DMS à base de composés II-VI et III-V à base de composés ainsi. Considérant que le ZnO de type n est facilement disponible et que les défauts intrinsèques tels que O-vacance et Zn-interstitiels forment des états donneurs, on conclut que (Zn, Fe) O, (Zn, Co) O et (Zn, Ni) O sont des candidats prometteurs pour les ferromagnétismes T_c . Les auteurs [44] ont également suggéré que (Zn, Mn, Fe) O, (Zn, Mn, Co) O ou (Zn, Mn, Ni) O peuvent montrer le ferromagnétisme induit par le porteur avec le dopage des électrons en accordant le rapport de Mn à Fe, Co ou Ni. Ce point pourrait justifier des recherches expérimentales et nécessite des conceptions spécifiques pour le ferromagnétisme. Récemment Sharma et al. [45] ont rapporté les calculs d'énergie totale ab initio au sein de GGA et ont prédit un état fondamental ferromagnétique pour (Zn, Mn) O avec une composition de Mn de 4,2% et un état fondamental antiferromagnétique pour une composition de Mn supérieure à 5%, ce qui est cohérent Avec les résultats obtenus par Sato et al. [44]. Le ferromagnétisme au-dessus de la température ambiante a également été observé expérimentalement dans les formes en vrac et minces de $Zn_{1-x} Mn_x O$ avec $x < 0,04$ [45]. L'approximation locale de la densité de spin et l'approximation potentielle cohérente utilisée dans le calcul des premiers principes peuvent ne pas être suffisants pour gérer les corrélations fortes et les relaxations de réseau. Ceci est particulièrement vrai pour les films minces préparés par différentes techniques de dépôt dans des conditions non équilibrées. Dans (Zn, Mn) O, l'interaction électronique Coulomb sur l'électron 3d U est estimée à 5,2 eV, ce qui est comparable à la valeur de 6.0 eV dans MnO [46]. Cela conduit au schéma généralisé de gradient + U (GGA + U), ou au calcul de la densité de spin locale + U (LSDA + U). Le ferromagnétisme dans la transition 3d à ZnO dopé aux atomes de métaux a été étudié par des calculs de structure électronique ab-initio basés sur les approximations GGA et GGA + U [47]. Les résultats sont très différents de ceux rapportés par Sato et al. [37] en ce sens que les ZnO doublés de Mn, Co ou Cu sont des semi-conducteurs ferromagnétiques avec ZnO dopé au Mn ayant le moment magnétique maximal tandis que d'autres ZnO dopés par MT sont métalliques. Les structures électroniques et le magnétisme de plusieurs ZnO dopé aux métaux de transition 3d et 4d ($MT_{0.25}Zn_{0.75}O$: MT = Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Pd et Ag) ont été calculés en utilisant le plein potentiel Méthode de l'onde plane augmentée linéaire (LAPW) basée sur GGA pour le potentiel de corrélation des échanges [48]. Le calcul montre que Mn a le plus grand moment magnétique $4.93\mu_B$. Un magnéton Bohr est défini comme $\mu_B = (eh) / 2mc$ en système cgs et $\mu_B = (eh) / 2m$ dans le système SI. Les ZnO à dopage MT montrent un comportement semi-métallique à l'exception du cas Co-dopé, alors que le ZnO dopé à la 4d MT a montré un comportement métallique normal avec une densité finie d'états (DOS) au

niveau de Fermi pour les états de spin minoritaire et majoritaire. Sur la base des calculs fonctionnels de spin-densité de premier principe, Lee et Chang [49] ont également constaté que le dopage des électrons stabilise l'ordre ferromagnétique dans le ZnO Co-dopé, mais l'état fondamental est du spin glass sans dopage en raison des interactions à courte distance entre les Atomes de métal de transition. Des concentrations élevées d'électrons et des concentrations élevées de Co sont nécessaires pour induire le ferromagnétisme dans (Zn, Co) O. Wang et al. [50, 51] a utilisé des calculs de premier principe basés sur la théorie fonctionnelle de densité et GGA pour l'échange et la corrélation pour calculer les énergies totales d'un film mince (Zn, Mn) O (1010) avec Mn substitué au site Zn. Le film mince a été modelé par une dalle constituée de huit couches. La configuration différente de la substitution de Mn des sites Zn a été choisie de telle sorte que la séparation de Mn-Mn ainsi que l'environnement voisin le plus proche varient. Dans la limite diluée lorsque les atomes Mn sont éloignés, le système affichera un comportement paramagnétique. Au fur et à mesure que la concentration de Mn augmente, les atomes de Mn ont tendance à se rapprocher et à se grouper autour de l'atome de O. Cela conduit à une exposition de comportement antiferromagnétique. L'état fondamental du film mince ZnO dopé Mn (1010) passe de Antiferromagnétique à ferromagnétique lorsqu'il est Co-dopé avec N [52]. Le calcul de la densité des états (DOS) a montré le chevauchement distinct entre les états Mn 3d et N 2p dans les bandes de spin-up qui entraîne des DOS importants à l'énergie de Fermi et donc au caractère semi-métallique de N Co-dopé (Zn, Mn) O système. Le dopage avec des atomes N introduit des porteurs, et les atomes Mn et N préfèrent exister en tant que voisins les plus proches de ZnO. Le moment magnétique de Mn polarise les spins sur les alludes antiferromagnétiques N voisins, ce qui entraîne un couplage ferromagnétique entre les atomes de Mn. Les alignements de spin des atomes de Mn et des atomes N de verrouillage peuvent être représentés par Mn ($\uparrow$) -N ($\downarrow$) -Mn ($\uparrow$), ce qui indique que le ferromagnétisme est Médie par l'interaction d'échange p-d entre les porteurs et les atomes de Mn. La différence d'énergie entre l'état antiferromagnétique (AFM) et l'état ferromagnétique (FM) due au dopage N est illustrée à la Fig. 3.16.

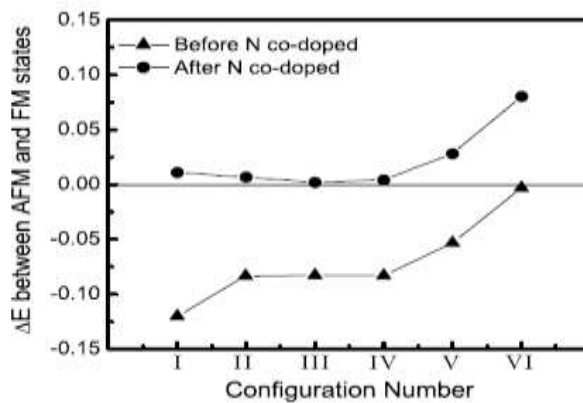


Figure 3.16 : La différence d'énergie $E = E(\text{AFM}) - E(\text{FM})$ eV / Mn atome] entre les états AFM et FM pour les six configurations différentes pour la substitution Mn et N. Le triangle solide est pour la super cellule $\text{Zn}_{28}\text{Mn}_4\text{O}_{32}$ et le cercle solide pour la super cellule $\text{Zn}_{28}\text{Mn}_4\text{O}_{24}\text{N}_8$ (après référence [52]. Avec la permission de Q. Wang).

La différence d'énergie maximale pour le dopage de 25% N est $\approx 0,10$ eV / Mn atomes. La concentration élevée de N utilisée dans le modèle, c'est-à-dire de 6,25 à 25%, peut cependant être un défi du point de vue de la synthèse. Feng [53] a employé la méthode fonctionnelle de densité hybride Lee-Yang-Parr (B3LYP) de Becke à trois paramètres dans l'approximation GGA pour étudier la structure électronique et l'ordre ferromagnétique possible dans ZnO dopé au Co et Mn. Les résultats indiquent que, dans les électrons ZnO de type n, ils occuperaient les états Cu 3D vides qui conduiraient à des états Cu^{1+} au lieu des ions Cu^{2+} , car l'état Cu 3D inoccupé est inférieur aux états de la bande de conduction hôte, ce qui entraîne une diminution du nombre de n Les transporteurs de type. Cela signifie que la concentration d'électrons libre dans la bande de conduction est réduite. Si l'échantillon est même légèrement p-type, l'addition de Cu inclinerait l'équilibre en faveur du p-dopage. C'est peut-être le mécanisme pour augmenter les trous dans ZnO Co-dopé avec du Cu et d'autres éléments MT[54, 55]. D'autre part, l'état Mn 3d inoccupé est bien au-dessus des états de bande de conduction hôte les plus bas en raison du fractionnement important de l'échange, de sorte qu'aucun mécanisme de trou ne se trouve dans ZnO dopé au doigt Mn. De même, le calcul sur l'effet du Co-dopage de Cu^+ Co dans ZnO a également montré que le dopage de type p de Cu induit des interactions ferromagnétiques entre les ions Co [56]. Les résultats expérimentaux seront discutés en détail dans la section suivante.

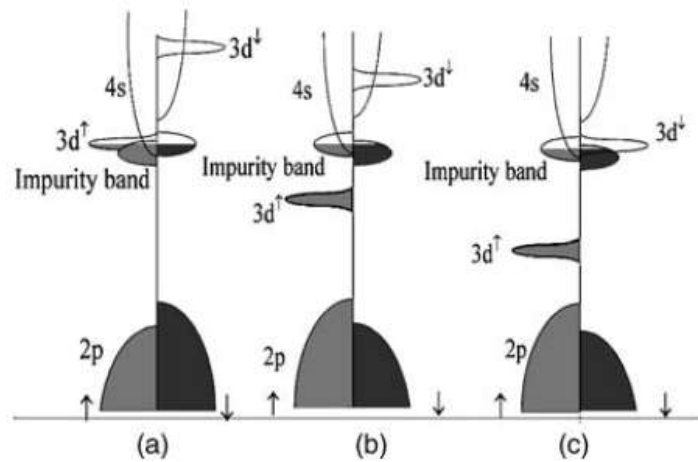


Figure 3.17 : Densité schématique des états pour (a) TM = Ti, (b) TM = Mn, et (c) TM = Co. Le niveau de Fermi réside dans une bande d'impuretés donneuses à spin-split (après référence 58).

En continuant avec le Co-dopage, les structures électroniques et les propriétés magnétiques du semi-conducteur magnétique potentiellement dilué à base de ZnO Co-dopé avec des métaux de transition tels que $\text{Zn}_{1-2x}(\text{FeCo})_x\text{O}$ et $\text{Zn}_{1-2x}(\text{FeCu})_x\text{O}$ ont été étudiés par Park and Min [57]. Leurs résultats montrent que le double mécanisme d'échange n'est pas efficace dans $\text{Zn}_{1-2x}(\text{FeCo})_x\text{O}$, mais les ions Fe et Cu dans le ZnO dopé (Fe, Cu) ont tendance à

former des grappes de Fe-O-Cu et les plus recherchés On s'attend à ce que l'interaction double échange comme induit le ferromagnétisme dans le ZnO dopé (Fe, Cu). Venkatesan et al. [58] ont utilisé un modèle de bande d'impureté donneur à spin-split pour expliquer la méthode systématique observée Variation des moments magnétiques dans la série ZnO dopée par MT, où V et Co ont montré un moment magnétique beaucoup plus grand que les autres métaux MT. Pour les éléments 3D légers, les états $3d \uparrow$ se situent dans les 2p (O) Et l'écart de 4s (Zn), le chevauchement de la bande d'impureté du donneur qui se déploie comme indiqué sur la Fig. 3.17. Au milieu de la série, il n'y a pas de chevauchement avec les niveaux 3D et l'échange est faible, mais vers la fin de la série, les états $3d \downarrow$ chevauchent la bande d'impuretés, qui a ensuite le fractionnement de spin inverse pour la même occupation. Des températures élevées sont détectées chaque fois que les états 3D inoccupés recouvrent la bande d'impuretés, mais pas autrement. L'origine probable de la bande d'impureté des donneurs dans les films ZnO est des défauts de réseau, comme les postes vacants en oxygène. Des études détaillées sont nécessaires pour le rôle de différents défauts. Les auteurs n'ont trouvé aucune relation entre la conductivité et les propriétés magnétiques.

1.3. Résultats théoriques de GaN dopés par Matériaux transition (MT) :

L'approche des premiers principes a également été utilisée pour élucider le magnétisme dans les matériaux DMS basés sur GaN. Par rapport au niveau Mn de l'accepteur peu profond dans (Ga, Mn) As, l'addition de Mn à GaN produit une bande d'impuretés profonde dans l'intervalle de bande de GaN. Litvinov et Dugaev [59] ont interrogé l'interaction RKKY utilisée dans la théorie des champs moyens et ont proposé que le ferromagnétisme dans les systèmes DMS soit dû à des spins localisés dans le niveau accepteur d'impuretés magnétiques du cristal semi-conducteur et ces électrons de bande d'excitation de spin localisés en raison de p-d Interaction d'échange. Leur modèle a fourni une prédiction détaillée et quantitative de la dépendance de la température de Curie sur la concentration de Mn pour différents alliages de wurtzite III-N. Katayama-Yoshida et al. A étudié GaN avec 5% de divers métaux de transition [60] et $Ga_{1-x}Mn_xN$ avec $x = 0,25$ [61]. Pour une enveloppe semi-remplie ou moins remplie d'une coquille telle que celle dans l'état ferromagnétique Mn, Cr et V dans GaN est stable. Pour une faible concentration de Mn, le ferromagnétisme est favorisé alors que pour la concentration élevée, la phase spin-glass est stable [44]. Sur la base des calculs locaux de l'approximation de la densité de spin, Van Schilfgaarde et Myrasov [62] ont rapporté que pour le zinc blende GaN dopé avec 1 à 5% de concentrations de Mn, Cr et Fe, les interactions d'échange sont anormales et se comportent de manière tout à fait différente des modèles simples Tel que RKKY [32,63]. La forte attraction entre les éléments magnétiques tend à les regrouper en petits nano clusters de quelques atomes. Le couplage magnétique entre les atomes de Mn dopé dans les grappes et les cristaux de GaN s'est avéré être ferromagnétique par Das et al. [64] en utilisant les premiers principes de calcul au sein de GGA. Les atomes de Mn ont tendance à se regrouper et à se lier plus fortement aux atomes de N qu'aux atomes de Ga, ce qui suggère que la concentration de Mn dans GaN peut être augmentée en utilisant un substrat poreux pour offrir des sites de surface de substitution. Leur calcul a également montré que le niveau de Fermi passe à travers la bande d'impuretés élargie (spin majoritaire), confirmant ainsi que le niveau d'impuretés agit

comme un accepteur de masse efficace. Dans une enquête de suivi, Wang et al. [65] a examiné deux cas différents où les atomes de Mn sont liés dans le GaN en vrac ainsi que (1120) formes de film mince en permettant une relaxation structurale complète dans GGA. L'étude montre que dans le système (Ga, Mn) N, la séparation de Mn-Mn joue un rôle critique dans leur couplage magnétique. Si les atomes Mn sont incorporés dans le volume GaN, ils couplent l'allèle ferromagnétique avec ou sans relaxation structurale. Au contraire, le couplage dans un film mince non réglé est ferromagnétique qui convertit ensuite antiferromagnétique après la relaxation. Cela peut expliquer certaines observations expérimentales controversées pour les films en vrac et minces (Ga, Mn) N. Sato et al. [66] a calculé les propriétés magnétiques de (Ga, Mn) N à partir des premiers principes en utilisant la méthode KKR-CPA. On constate que la portée de l'interaction d'échange dans (Ga, Mn) N, dominée par le double mécanisme d'échange, est très courte en raison de la décroissance exponentielle de la fonction d'onde d'impureté dans l'espace. (Ga, Mn) N ne montre aucun ferromagnétisme à haute température pour de faibles concentrations de Mn, de sorte que les valeurs de TC très élevées observées expérimentalement dans GaN doivent être attribuées à de petites grappes de MnN ferromagnétiques et à des phases de MnN séparées. Le TC calculé pour (Ga, Mn) N est très faible par rapport à celui obtenu à partir de la théorie du champ moyen qui surestime T_c . Kronik et al. [67] a rapporté les calculs ab initio pour la structure électronique de (Ga, Mn) N avec $x = 0,063$. L'introduction de Mn aboutit à la formation d'une bande d'impureté large polarisée de 100%, polarisée par rotation, due à l'hybridation des orbitales Mn 3d et N 2p (figure 3.18). Ce résultat est qualitativement différent du cas de GaAs en raison de la position de niveau Mn différente: dans GaAs l'accepteur peu profond, est ~ 0.1 eV au-dessus du maximum de valence (MBV) dans la limite d'impureté isolée; Tandis que dans le niveau accepteur profond de GaN, il est ~ 1.4 eV au-dessus de MBV. Ainsi, dans GaAs Mn s'hybride principalement avec la bande de valence. Cependant, dans GaN, son interaction avec la bande de valence est donc beaucoup plus petite et l'introduction de Mn polarise à peine la bande de valence. Pour une composition de Mn de 6,3%, la bande d'impuretés ne s'hybride pas dans une mesure suffisante pour fusionner avec la bande de valence. La bande d'impuretés rend le matériau à moitié métallique et soutient le transport de masse efficace à l'intérieur, ce qui implique que (Ga, Mn) N est un matériau très approprié pour les injecteurs de spin.

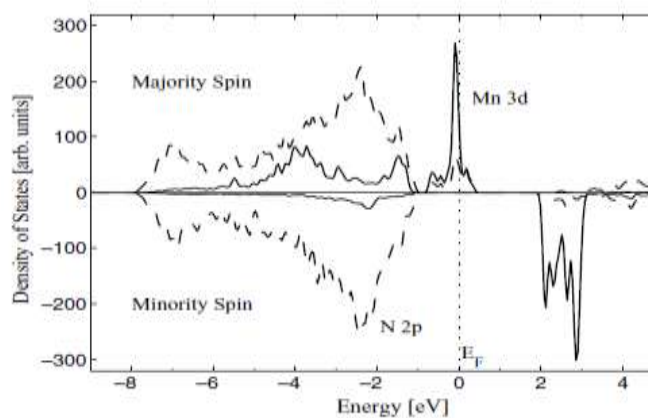


Figure 3.18 : Courbes partielles de densité de l'état pour wurtzite $Mn_{0.063}Ga_{0.937}N$. Lignes solides: Mn 3d. Lignes pointillées: N 2p Avec l'aimable autorisation de L. Kronik[67].

Kulatov et al. [68] ont étudié la structure électronique et les propriétés du zinc blende (Ga, Mn) N avec une concentration de Mn allant de 1,56 à 12,5%. Les calculs ont montré que l'état ferromagnétique est plus faible en énergie que pour les états paramagnétiques et antiferromagnétiques. L'interaction magnétique des atomes de Mn est courte. Leurs résultats ont également montré la différence importante entre GaAs et GaN dans la position de l'énergie et la localisation des états de la majorité de spin Mn, comme dans la Réf. [67]. Le Co-dopage de O pour N et Zn pour Ga in (Ga, Mn) N montre que les atomes d'O et Zn changent l'occupation des bandes Mn et affectent fortement les moments magnétiques et la conductivité. En outre, le Co-dopage O augmente considérablement l'état ferromagnétique et entraîne également une augmentation significative de la température Curie de (Ga, Mn) N. En outre, le codage Zn provoque une forte hybridation des états par exemple de Mn avec BV et diminue le FM.

Sanyal et al. [69] ont étudié l'effet de la variation de la concentration de Mn sur les propriétés électroniques et magnétiques dans le wurtzite (Ga, Mn)N en utilisant une méthode d'ondes planaires de premier principe. Ils ont montré que les d états de Mn forment une bande d'impuretés complètement séparée des états de bande de valence de l'hôte GaN pour la concentration diluée de Mn. Jusqu'à $x = 0,25$, le niveau de Fermi ne réside que dans la densité de rotation des états, car il n'y a pas d'état au niveau de Fermi pour le canal de spin-down, de sorte que le système est semi-métallique avec un moment magnétique élevé. Pour $x = 0,5$, le système se comporte comme un métal ferromagnétique avec un moment magnétique réduit en raison du canal de spin-down partiellement rempli. Les auteurs ont également montré que le DOS pour une structure de zinc blende est similaire à celui d'une structure de wurtzite.

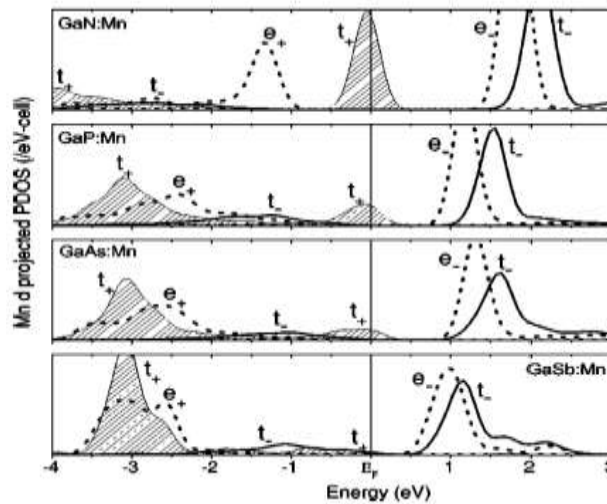


Figure 3.19 : Densités partielles projetées d'états pour un Mn unique dans GaN, GaP, GaAs et GaSb, où la symétrie (t_2 et e) ainsi que le spin (+ et -) ont été indiqués. La région ombrée représente les états $t + z_2$ (après réf. 70).

Mahadevan et Zunger [70] ont utilisé des calculs d'énergie totale de premiers principes pour étudier les tendances de Mn dans GaN, GaP, GaAs et GaSb. La figure 3.19 montre la densité locale des états de Mn D calculée pour le Mn substitutif neutre (Mn^{3+}) dans quatre composés GaX. Comme on peut le voir, le niveau de t_2 antiadhésif, qui, à l'état neutre de l'impureté, est occupé par deux électrons (et donc un trou) et fortement Mn localisé. En outre, le degré de localisation Mn du niveau du trou diminue selon la série GaN $\rightarrow$ GaP $\rightarrow$ GaAs $\rightarrow$ GaSb. Le niveau accepteur de Mn^{2+} est très profond dans le (Ga, Mn) N, ≈ 1.4 eV, et il devient progressivement moins profond à mesure que l'anion X devient plus lourd. Ils ont prédit une forte stabilisation ferromagnétique dans (Ga, Mn) N en raison de l'interaction pd qui couple le niveau t_+ des ions Mn aux états de liaison pendants Pike de la vacance Ga, bien que l'orbite du trou soit très localisée. Profond accepteur. Cela contraste avec le modèle fourni par Dietl [35], qui suppose un trou délogé d'hôte pour tous les matériaux. Dans une autre étude, Mahadevan et Zunger [71] ont expliqué les structures électroniques de Cr et Mn dans GaN comme suit: l'introduction d'une impureté de métal de transition dans le semi-conducteur III-V introduit une paire de niveaux avec la symétrie t_2 localisée principalement sur la transition- Atome de métal, appelé résonance de champ de cristaux (CFR), et l'autre localisé principalement sur les atomes d'anion hôte à côté de l'impureté, appelé hybride de liaison pendante (DBH). De plus, un ensemble d'états non liés à la symétrie e, localisés sur l'atome de métal de transition, est également introduit. Chacun des niveaux est également divisé par rotation. Considérant Mn dans GaN montré à la Fig. 3.20, les niveaux 3D sont bien au-dessus des obligations suspendues du cation hôte. Les états de liaison pendante sont affichés sur le côté droit, et le champ de cristal et les niveaux de Mn d divisés par échange sont affichés sur le

Côté gauche. Les niveaux t_2 (p) de la liaison pendante anion s'hybrident avec les niveaux t_2 (d) du métal de transition.

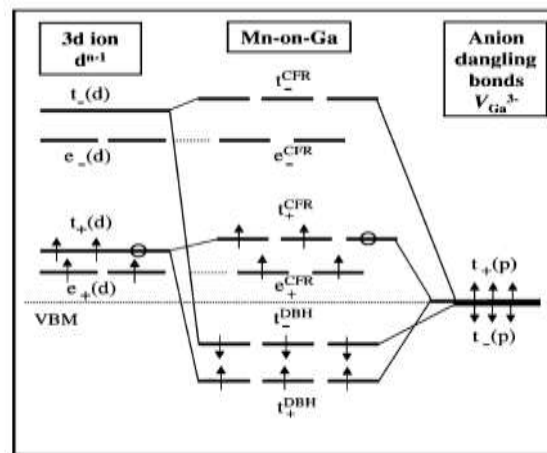


Figure 3.20 : Le diagramme de niveau d'énergie schématisé pour les niveaux (panneau central) généré à partir de l'interaction entre le champ de cristal et les niveaux de partage d'échange de l'ion de métal de transition 3d (panneau de gauche) avec les niveaux de liaison pendants anion (panneau droit), lorsque les niveaux TM d sont énergétiquement moins profonds que les niveaux de liaison pendants (après référence 71).

Les niveaux générés après l'hybridation sont affichés dans le panneau central. L'hybridation dans le canal t_2 crée une liaison, des CFR localisés en métal de transition: t_+^{CFR} et t_-^{CFR} , ainsi que les DBHs antiadhésifs localisés anion hôte t_+^{DBH} et t_-^{DBH} , alors que le canal e crée la non-liaison E_+^{CFR} et e_-^{CFR} . Le trou réside dans le niveau t_+^{CFR} profond dans l'écart de bande. La symétrie (e vs t_2) et le caractère (DBH vs CFR), ainsi que l'occupation du niveau d'intervalle, déterminent l'état fondamental magnétique favorisé par l'impureté du métal de transition. La structure récente de la bande Ab-initio et les calculs énergétiques totaux [67-70] semblent convenir que les niveaux Mn 3d sont situés dans l'espace et que l'interaction entre les ions Mn substitutifs est ferromagnétique, au moins dans la plage de concentration Mn pas si élevée. Sur la base de ces compréhensions et en utilisant une approche de structure de bande et un modèle de répulsion de niveau, Dalpian et al. [72,73] a proposé une image unifiée pour expliquer l'ordre magnétique dans les semi-conducteurs Mn doping III-V et II-VI. Le schéma.

Le modèle des états p d'hôte p (VBM) et Mn d et la répulsion de niveau provoquée par l'accouplement d'échange p-d et le couplage d-d entre eux en configuration ferromagnétique et antiferromagnétique est Montré à la Fig. 3.21. Dans (Ga, Mn) N, les niveaux Mn d sont supérieurs au VBM. Dans la configuration ferromagnétique (FM), l'état de rotation de la majorité des atomes Mn voisins s'accouplent: le canal de spin-up d'un atome de Mn s'associe au canal de spin-up de l'atome de Mn voisin. Dans le canal de retournement, les étapes (a) à (b) et l'étape (a') à (b') décrivent l'accouplement d'échange p-d, ce qui entraîne la poussée de l'état t_{2d} vers le haut de $2\Delta_{pd}^1$ et le déclenchement de l'état t_{2d} par le même montant. Les étapes (b) ou (b') à (c) décrivent le couplage d-d entre les deux états t_{2d} des atomes Mn voisins. En conséquence, les trous sont placés à un niveau d'énergie élevé et les électrons sont à un niveau d'énergie abaissé de $2\Delta_{dd}^1$. Le gain net d'énergie dans le canal spin-up est dérivé pour être $-2n_h\Delta_{pd}^1 - n_h\Delta_{dd}^1$, où n_h est le nombre de trous dans le VBM. Dans le canal spin-down, le couplage p-d réduit l'énergie de l'état de rotation t_{2p} occupé de $2\Delta_{pd}^2$. Le gain net d'énergie dans le canal spin-down est $-12\Delta_{pd}^2$ pour les six électrons à l'état t_{2p} . Le gain énergétique net total dans la configuration FM est $-2n_h\Delta_{pd}^1 - n_h\Delta_{dd}^1 - 12\Delta_{pd}^2$. Dans la configuration antiferromagnétique (AFM), l'état de rotation de la majorité d'un atome de Mn s'associe uniquement aux états de rotation de la minorité de l'autre atome de Mn avec un moment opposé. La situation peut être analysée de manière similaire à celle de la configuration FM. Le gain énergétique net total dans la configuration AFM est $-(6 - n_h)\Delta_{dd}^{1,2} - 2n_h\Delta_{pd}^1 - 12\Delta_{pd}^2$, où $\Delta_{dd}^{1,2}$ est la répulsion de niveau provoquée par le couplage entre le spin d et l'état de la majorité Minorité spin d état. La différence d'énergie entre l'état FM et AFM est $(6-n_h)\Delta_{dd}^{1,2} - n_h\Delta_{dd}^1$. Cela indique que lorsque le système a des trous au niveau t_{2d} au lieu de VBM, la stabilisation de l'état FM ou AFM n'est pas directement liée au fractionnement de l'échange p-d, mais au terme de couplage d-d, Δ_{dd}^1 (double échange) et $\Delta_{dd}^{1,2}$. Dans le cas de (Zn, Mn) O, il n'y a pas de trou, donc l'état AFM est plus stable. La structure détaillée de la bande ab initio et l'analyse énergétique totale ont révélé que le FM est stable pour (Ga, Mn) N pour une concentration modérée de Mn (par exemple, 6.25% Mn), mais elle est transférée à l'état AFM lorsque la concentration de Mn augmente en raison de la Augmentation de l'énergie de stabilisation AFM $\Delta_{dd}^{1,2}$ provoquée par une forte répulsion p-d [73]. L'ordre magnétique peut également être modifié en appliquant une pression ou avec une compensation de charge.

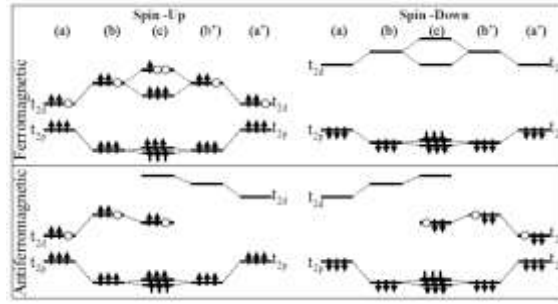


Figure 3.21 Modèle schématique montrant la position des niveaux p et d et répulsion de niveau entre eux dans les configurations FM et AFM. Dans ce cas, les niveaux Mn d sont supérieurs au VBM. Notez que dans (b), (b') et (c), les états ont des caractères mixtes p-d (après la référence 72. Avec la permission de G. M. Dalpian).

En plus du GaN dopé par Mn, des travaux théoriques ont également été rapportés pour d'autres métaux de transition tels que Cr [74, 61, 75], Co [76] et Vanadium (V) [77, 61] dans GaN. Das et al. [74] ont étudié la structure électronique, les bandes d'énergie et les propriétés magnétiques des GaN dopés par Cr au premier principe avec GGA. Le couplage entre les atomes de Cr a été révélé être ferromagnétique à la fois dans les cristaux et les petits grappes. Kim et al. [75] ont rapporté la structure électronique de GaN dopée par Cr observée par la spectroscopie de photoémission de rayons X et les calculs de premier principe. Ils ont proposé que l'interaction ferromagnétique entre différents atomes de Cr soit méditée par l'hybridation Cr 3d-N 2p-Ga 4s, mais cette suggestion. Doit être confirmé par plus de données provenant de la caractérisation magnétique et optique. 6,25% GaN était Co-dopés Calculé pour ses propriétés magnétiques par Hong et Wu [76] en utilisant la méthode de l'onde plane augmentée linéairement linéaire (LAPW). On a trouvé que les atomes de Co préféraient rester proches l'un de l'autre dans GaN et forment un ordre ferromagnétique. D'une manière similaire, Vanadium (V) a été prédit [61] comme étant ferromagnétique lorsqu'il était dopé dans GaN, sur la base de calculs ab initio dans l'approximation locale de la densité de spin, ce qui donne la structure électronique du GaN dopé au métal 3D par la méthode KKR-CPA. Cependant, au moins dans une expérience, V implantée GaN a montré un comportement paramagnétique jusqu'à 320 K [77]. Dalpian et Wei [78] ont étudié les propriétés magnétiques de $\text{Ga}_{1-x}\text{Gd}_x\text{N}$ cubique en utilisant des calculs de structure de bande ab initio et des arguments de symétrie. Les orbitales 4f dans les éléments des terres rares sont plus localisées, donc le couplage direct entre les ions 4f devrait être faible. Par rapport aux éléments de métal de transition 3d, les 4f éléments de terres rares peuvent avoir des moments magnétiques plus importants et peuvent coupler fortement avec les électrons de l'hôte. On constate que (Ga, Gd) dans la phase de zinc-blende est plus stable en état antiferromagnétique. L'introduction d'électrons dans (Ga, Gd) N peut stabiliser l'état ferromagnétique, de sorte que le ferromagnétisme à médiation par électrons est induit. Sur la base de la polarisation des électrons donneurs dans la limite très diluée, les auteurs ont également expliqué le moment magnétique colossal observé dans (Ga, Gd) N par Dhar et al. [79].

Les observations expérimentales du ferromagnétisme dans les matériaux DMS de type p et de type n ont été signalées malgré la majeure partie des discussions théoriques, centrées autour des calculs non ab-initio, qui nécessitent un GaN de type p en raison d'une interaction p-d plus forte dans Fortement par rapport à l'interaction s-d. L'écart entre ces théories et expériences pourrait peut-être être mieux compris en invoquant la possibilité que certaines observations puissent être nuisibles par la contamination magnétique, les imperfections de la qualité du matériau spécifiques aux techniques de croissance, telles que les dislocations et les défauts de niveau profond des matériaux hôtes [80], Les grappes [81, 82], précipite [83, 84], les défauts anti-sites [85] et les sites d'impuretés non substitutifs [86]. Du point de vue de la théorie, il se peut que les calculs ab-initio, qui sont exhaustifs par nature en ce qui concerne l'inclusion de tous les mécanismes qui peuvent avoir lieu, soient nécessaires pour déterminer avec précision si le matériel est FM et, le cas échéant, ce que Curie La température est. Déjà, la théorie du champ moyen semble surestimer la température de Curie sensiblement pour les densités d'ions magnétiques inférieures.

Nous ne devons pas perdre de vue le fait que les résultats de différentes approches théoriques ne conviennent pas pour le moins. On peut supposer qu'aucun modèle n'est capable d'expliquer les propriétés d'une large gamme de semi-conducteurs magnétiques dilués, y compris ZnO et GaN avec leurs nombreuses variantes. Dans ce cas, les explications possibles à plusieurs sources peuvent être prises en considération à ce stade [87]. En particulier, si la limite de solubilité du dopant magnétique est dépassée, on peut former un comportement ferromagnétique uniforme ou des précipités présentant un ferromagnétisme. Naturellement, les propriétés magnétiques de ces précipités dépendront des conditions de croissance. En général, la contribution des précipités aux propriétés magnétiques globales du DMS en vrac ne peut pas être exclue. Il est nécessaire de poursuivre les recherches dans ce domaine si la clarté doit être obtenue. Dans cette optique, les études étendues de structure fine d'absorption des rayons X (EXAFS) de DMS peuvent éclairer la structure microscopique détaillée du réseau qui est plus compliquée que celle supposée dans au moins certaines des approches théoriques discutées ici. De telles recherches structurelles prudentes ont été entreprises dans plusieurs composés II-VI [88]. On pense qu'avec plus de progrès dans la synthèse et la caractérisation Des techniques pour les matériaux DMS, des améliorations dans diverses théories pour comprendre le mécanisme sous-jacent suivront. Ce qui est certain, c'est qu'en temps voulu, la science corrigera son cours.

Conclusion

Le potentiel du ferromagnétisme à température ambiante a rajeuni le champ des semi-conducteurs magnétiques dilués. Bien que les dispositifs soient la force d'entraînement éventuelle, l'importance de comprendre et de produire des matériaux semi-conducteurs dilués ferromagnétiques avec une température Curie supérieure à la température ambiante, sans parler de la température de jonction qui est généralement bien au-dessus de la température ambiante, ne peut pas être surestimée. Les efforts sur ce sujet pourraient également constituer une opportunité pour les chercheurs de dispositifs à semi-conducteurs traditionnels de s'intéresser au monde du magnétisme, considéré comme une première et critique étape vers la réalisation

des dispositifs. En raison du petit couplage de l'orbite de spin et de l'espace interatomique petit, en plus de raisons plus compliquées, GaN et ZnO pourraient potentiellement présenter un ferromagnétisme lorsqu'ils sont dopés avec des métaux de transition (MT) ou des terres rares avec des coquilles 3D et 4f partiellement non ventilées, respectivement. Intuitivement, la plus petite constante en réseau de GaN et ZnO, par rapport aux semi-conducteurs II-VI et III-V classiques, permettrait d'augmenter la force de couplage magnétique parmi les ions magnétiques par interaction d'échange indirect. Cependant, la mise en garde est que, au moins dans la théorie du champ moyen modifié de Dietl et al., Des concentrations de MT proches de 5% ou plus et des concentrations d'accepteur supérieures à 10^{20} cm^{-3} sont nécessaires pour observer les températures Curie à température ambiante. Nous devons mentionner que la théorie des champs moyens pourrait surestimer la température de Curie, en particulier pour les faibles concentrations d'ions magnétiques. Bien que l'aspect de la température ambiante ci-dessus de la théorie de Curie de cette théorie soit souvent cité, les conditions sur lesquelles ces charnières de température sont souvent exclues de la discussion critique. Sur le plan expérimental, il n'est toujours pas suffisamment clair si l'hôte uniformément dopé ou une autre phase est responsable de l'hystérésis magnétique observé qui peut durer jusqu'à 940 K. En outre, les énergies de transition induites par les éléments de transition, en particulier dans GaN, ne sont Pas encore bien comprises. Il est raisonnable de s'attendre à ce que seuls certains états de l'élément MT (après avoir été divisés par division de champ de cristaux et divisions Zeeman qui doivent être améliorées par une grande interaction d'échange de spin) contribuent à des interactions soutenant l'état ferromagnétique. Il en va de même pour un degré variable pour ZnO.

CHAPITRE III :
La Méthode De Calcul Des Ondes
Planes Augmentées Linarisees
« FPLAPW ».

Chapitre III : La Méthode De Calcul Des Ondes Planes Augmentées Linarisées « FPLAPW ».

2. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :

2.1. Introduction :

Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes AB- Initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes ; elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont pu parfois remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

La compréhension des propriétés des matériaux consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant qui le constituent. Malheureusement la résolution de l'équation de Schrödinger (équation 2.1) pour un tel système est extrêmement difficile, comme l'a déclaré Dirac en 1929.

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Un solide est une collection de particules lourdes, chargées positivement (noyaux) et de particules légères, charges négativement (électrons). Si nous avons N noyaux, nous sommes confrontés à un problème de (N+ZN) particules en interaction électromagnétique. C'est un problème à plusieurs corps. L'hamiltonien exact pour ce système est :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (2.2)$$

Où T_n est l'énergie cinétique des noyaux, V_{nn} l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux, V_{ne} l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons, V_{ee} l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et T_e l'énergie cinétique des électrons. La solution de l'équation (2.1) conduit à la résolution d'un problème à N corps. Il est hors de question de résoudre ce problème exactement. Afin de trouver des états propres approximatifs acceptables, nous avons besoin de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer [57].

2.1.7. L'approximation de Born-Oppenheimer :

Toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger reposent sur cette approximation, dans laquelle ses auteurs (Born et Oppenheimer) supposent que les noyaux sont très lourds et donc plus lents que les électrons. Par conséquent, nous pouvons fixer les noyaux à La méthode de calcul des ondes planes augmentées linéarisées (FPLAPW).des positions fixes les réduisant à une source donnée de charges positives : ils deviennent externes au nuage

électronique. Nous obtenons ainsi un problème de NZ particules négatives en interaction, mouvant dans le potentiel, supposé maintenant externe, des noyaux. L'énergie cinétique de ces derniers devient nulle et leur énergie potentielle une constante. L'équation (2.2) devient :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (2.3)$$

Le problème est maintenant purement électronique et néglige les vibrations du réseau ; Ce qui donne à cette approximation le nom adiabatique. Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à résoudre. Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (2.3) dont les premières sont les méthodes de Hartree- Fock basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides. Il existe une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Son histoire revient à la première trentaine du 20^{ème} siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [58]. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ au lieu de sa fonction d'onde.

2.1.8. Théorèmes de Hohenberg et Kohn:

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn. Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$: $E = E[\rho(\mathbf{r})]$ (2.4)

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn montrent que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité. $E(\rho_0) = \min E(\rho)$ (2.5)

ρ_0 : la densité de l'état fondamental. La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int \hat{V}_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r \quad (2.6) \quad \text{Où :} \quad F[\rho(\mathbf{r})] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.7)$$

La fonctionnelle $F[\rho]$ est universel pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variation et pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho]$.

2.1.9. Les équations de Kohn et Sham :

Kohn et Sham [59] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres, et ont utilisé le principe variation et pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $E_{xc}[Q]$. Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie $E_{V_{ext}}[Q]$ s'écrit sous la forme :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (2.8)$$

Où T_0 est l'énergie cinétique du système sans interaction, V_H désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons), V_{xc} le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation, et V_{ext} inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[Q]$.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \right] |\phi_i\rangle = \epsilon_i |\phi_i\rangle, i=1, \dots, N \quad (2.9)$$

Augmentées linéarités (FPLAPW) (2.9) Où le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée : $\hat{V}_{xc} = \frac{\partial V_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)}$ (2.10)

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

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r}) * \phi_i(\vec{r}) \quad (2.11)$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, l'ensemble des équations (2.9), appelés équations de Kohn et Sham. La somme des trois termes $V_H + V_{xc} + V_{ext}$ constitue un potentiel effectif V_{eff} qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que r . Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite d'introduire certaines approximations.

2.1.10. La fonctionnelle d'échange-corrélation :

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange- corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes. Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : L'effet d'échange, encore appelé corrélation de fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de Hartree-Fock le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde Φ . La corrélation de coulomb est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des $\frac{1}{|r-r'|}$ électrons en $\mathbf{r}$ et $\mathbf{r}'$. Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin.

Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock. Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de 'self-interaction', qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons. L'approche de Kohn-Sham impose au terme d'échange- corrélation de prendre en charge, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde. Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations

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

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA) repose sur l'hypothèse que les termes d'échange- corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(\mathbf{r})$; c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène. L'énergie d'échange- corrélation s'exprime alors de la manière suivante: $E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d^3r$ (2.12). Où $\varepsilon_{xc}[\rho]$ représente l'énergie d'échange - corrélation d'un gaz d'électron uniforme. Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation), où l'énergie d'échange et corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] d^3r \quad (2.13)$$

La LDA suppose que la fonctionnelle ε_{xc} est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (2.14)$$

ϵ_x est l'énergie d'échange et ϵ_c est l'énergie de corrélation. La fonctionnelle ϵ_{xc} peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner [60], Ceperly et Alder [61], Perdew et Zunger [62], Kohn et Sham [59], Hedin et Lundqvist [63] et Perdew et Wang [64].

2.1.12. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

Dans plusieurs cas, la LDA a donné des résultats fiables, mais dans d'autres cas elle a présenté des contradictions avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée consistant à tenir en compte les variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA, generalized Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f[\rho(r), \nabla \rho(r)] d^3r \quad (2.15)$$

$f[\rho(r), \nabla \rho(r)]$, étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient. Les para-métrisations utilisées pour la GGA sont différentes. Parmi elles celles de Perdew et al. (1992) [65], et Perdew et al. (1996) [66]. Il existe plusieurs versions de la GGA les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [67] et Perdew [68].

2.1.13.2.1.6. Résolution des équations de Kohn-Sham :

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelés orbitales de Kohn-Sham (KS) : $\psi_j(k, r) = \sum C_{ij} \phi_i(k, r)$ (2.16)

$\phi_i(k, r)$: sont les fonctions de base et C_{ij} les coefficients de développement. La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ji} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent. Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale in Q pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \epsilon_i S) = 0 \quad (2.17)$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement. Ensuite, la nouvelle densité de charge out Q est construite avec les vecteurs propres de cette équation

séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (2.11). Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges in ρ et out ρ de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i-1} = (1-\alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{mi}^i \quad (2.18)$$

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

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

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Cependant, il est important de faire le choix convenable d'une base de fonctions d'onde pour la résolution des équations de Khon-Sham. Il existe plusieurs méthodes qui permettent de résoudre l'équation de Schrödinger. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. Parmi elle les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [69-70], permettent de traiter les métaux de transition. Les méthodes des ondes planes orthogonalisées (OPW) et leurs dérivées [70-71] applicables aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples. Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [72]. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [73]: Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «muffin-tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

2.1.15. La méthode des ondes planes augmentées :

Slater expose la méthode APW (augmented plane wave) dans son article [72]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_a . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure .2.1).

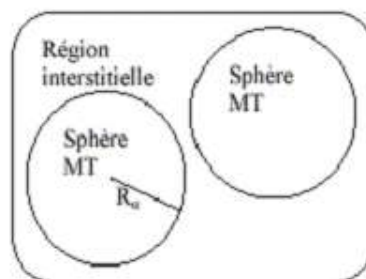


Figure.2.1 : Potentiel « Muffin-Tin »

Alors la fonction d'onde $\Phi(r)$ est de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G \cdot e^{i(G+k)r}; r > R_\alpha \\ \sum A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r); r < R_\alpha \end{cases} \quad (2.19)$$

Où Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} et La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (2.20)$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par ^(2.20) sont orthogonales à tout état propre du cœur mais Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [55]. Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau. Figure.2.1 : Potentiel «Muffin-Tin» Pour assurer la continuité de la fonction $\varphi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles ceci est exprimé par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i}{\Omega^{\frac{1}{2}} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K+g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad (2.21)$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs). Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie. La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation ^(2.21). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de U_α

(R_α) peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [74] et par Andersen [73]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\varphi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$ donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

2.1.16. Principe de la méthode LAPW :

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r \dot{U}_l(r) \quad (2.22)$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G-K)r} & ; r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & ; r < R_\alpha \end{cases} \quad (2.23)$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction U_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée $\dot{U}_l$ et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (2.24)$$

Où : $O((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique. La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui

permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l (2.23) est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée $\dot{U}_l$ sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW. Takeda et Kubler [75] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_l de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [76] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

2.1.17. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l) :

Les fonctions U_l et $\dot{U}_l$ sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l .

Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l . La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande, si la bande a le même l .

2.1.18. Le développement en orbitales locales :

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [73]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les d'énergie : par exemple, les matériaux avec des orbitales 4f [77,78] et les éléments des métaux de transition [79,80]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Il existe deux moyens pour traiter cette situation : l'usage des fenêtres d'énergie multiple, ou l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

2.1.19. La méthode LAPW+LO :

Dans notre cas le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. L'idée principale est de traiter toutes des bandes avec une seule fenêtre d'énergie. Singh [76] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions ce qui donne naissance à la méthode LAPW+LO:

$$\Phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_m(r) \quad r < R \quad (2.25)$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

2.1.20. La méthode LAPW+L_O:

Le problème de la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+L_O, au prix d'un plus grand ensemble de fonctions de base. Récemment, une approche alternative est proposée par Sjösted et al [81] nommée la méthode APW+L_O. Dans cette méthode, l'ensemble des fonctions de base sera indépendante en énergie et a toujours la même taille que celui de la méthode APW.

Dans ce sens, APW+L_O combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+L_O. L'ensemble des fonctions de base de APW+L_O contient des deux types de fonctions d'ondes. Les premières sont des ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergies E_l fixées.

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G-K)}; & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r); & r < R_\alpha \end{cases} \quad (2.26)$$

Le deuxième type de fonctions sont des orbitales locales (l_o) différentes de celle de la méthode LAPW+LO, définies par :

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & ; r > R_\alpha \\ ([A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_l)])Y_{lm}(r); & r < R_\alpha \end{cases} \quad (2.27)$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [82].

2.1.21. Le concept de la méthode FP-LAPW:

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [83] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom Full-Potential. Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_k V_k e^{ikr} & ; r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & ; r < R_\alpha \end{cases} \quad (2.28)$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_k \rho_k e^{ikr} & ; r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & ; r < R_\alpha \end{cases} \quad (2.29)$$

2.2. La méthode de Korringa- Kohn- Rostoker (KKR)

La méthode de Kohn- Korringa- Rostoker (KKR) pour le calcul de structure de bande électronique est une méthode utilisant la théorie de la diffusion multipliair formulée par la technique des fonctions de Green pour résoudre l'équation de Schrödinger sans avoir recours aux fonctions d'onde ni aux valeurs propres du Hamiltonien du système.

Dans cette approche, les propriétés de la diffusion par chaque centre de diffusion (atome) sont déterminées dans un premier temps et décrites par une matrice de diffusion, alors qu'en deuxième temps la diffusion multiple par tous les atomes dans le réseau est déterminée par le fait

que l'onde incidente à chaque centre est la somme des ondes sortantes des autres centres de diffusion. Par cette méthode, on fait la séparation entre le potentiel et les propriétés géométriques.

Le système sera étudié est une particule d'énergie E placé dans potentiel $V(r)$. Son Hamiltonien s'écrit donc:

$$H = T + V(r)$$

Où $T = -\nabla^2$ représente l'énergie cinétique et $V(r)$ est un potentiel décroissant avec la distance.

2.2.7. Définition de la fonction de Green :

La fonction de Green $G(r, r'; E)$ associée à l'équation de Schrödinger:

$$(\nabla^2 + E)\psi(r) = V(r)\psi(r)$$

Est définie comme étant la résolvante de l'équation :

$$(-\nabla^2 + V(r) - E)G(r, r'; E) = \delta(r - r')$$

2.2.8. La signification physique de la fonction de Green:

$G(r, r'; E)$ Décrit le mouvement de propagation de la particule libre de r à r' avec l'énergie E .

2.2.9. Utilité des fonctions de Green:

La fonction de Green du système est la quantité la plus importante pour le calcul des quantités physiques, à partir de sa détermination toutes les quantités telles que la densité des états, la densité de charge, et par conséquent l'énergie totale ou les moments magnétiques peuvent être extraites.

D'autre part, la fonction de Green du cristal parfait (sans défauts) peut être utilisée pour calculer la fonction de Green d'une impureté dans un système avec des défauts via l'équation de Dyson.

Les systèmes chimiquement désordonnés peuvent aussi être traités par la méthode KKR dans le cadre de l'approximation du potentiel cohérent (Coherent Potential Approximation CPA).

2.2.10. La résolution de l'équation de Schrödinger :

On considère une particule d'énergie E dont le mouvement est décrit par l'équation de Schrödinger stationnaire $(\nabla^2 + E)\psi(r) = V(r)\psi(r)$

On va résoudre l'équation précédente en présence du potentiel dont la forme est :

$$V(r) = \begin{cases} V(r) & r \leq S \\ 0 & r > S \end{cases}$$

Avec S est le rayon de la sphère circonscrite.

A l'intérieur de la région du potentiel, les solutions sont différentes des solutions dehors cette région. Dans le cas de ce potentiel sphérique, la différence dans le comportement asymptotique des solutions, dans et dehors la sphère, est déterminée seulement par un déphasage, tandis que dans le cas général, on aura besoin de certaines fonctions de phase. La résolution se fait selon la région du potentiel où on se présente.

2.2.11. La fonction de Green pour une particule libre $V(r) = 0$

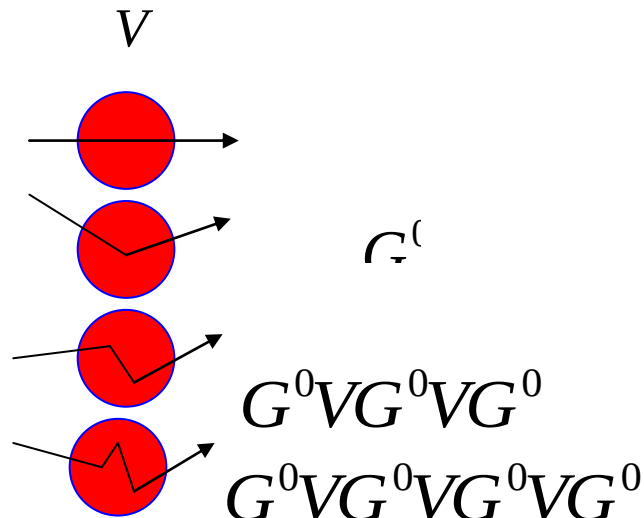
A une certaine distance du centre de diffusion la particule ne ressent pas l'effet du potentiel, elle bouge librement et l'Hamiltonien ne contient que le terme de l'énergie cinétique. L'onde peut être alors décrite comme une onde plane $\varphi(r) = e^{ikr}$ qui est solution de l'équation de Schrödinger homogène décrivant le mouvement libre de la particule: $(\nabla^2 + k^2)\psi(r) = 0$ avec $k^2 = E$

La fonction de Green $G^0(r, r'; E)$ correspondante à l'opérateur $(\nabla^2 + k^2)$ satisfait l'équation suivante: $(\nabla^2 + k^2)G^0(r, r'; E) = -\delta(r - r')$

Dont la solution est la fonction de Green pour une particule libre.

➤ La fonction de Green pour une particule diffusée:

Si $G^0(r, r'; E)$ est une solution de $(\nabla^2 + k^2)G^0(r, r'; E) = \delta(r - r')$, la solution de l'équation : $(\nabla^2 + k^2)\psi(r) = V(r)\psi(r)$ et $\psi(r) = \varphi(r) + \int G^0(r, r'; E)V(r')\psi(r')dr'$



Le mécanisme de la diffusion par seul site :

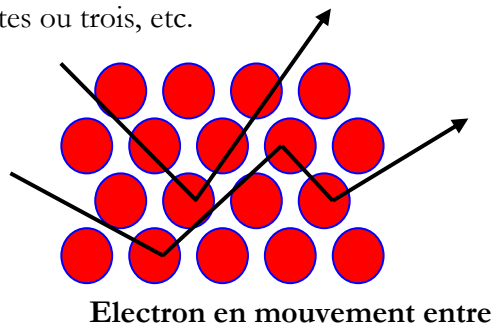
$$G = G^0 + G^0VG^0 + G^0VG^0VG^0 + G^0VG^0VG^0VG^0 + ..$$

2.3. La multiple diffusion :

Le potentiel Muffin-Tin :

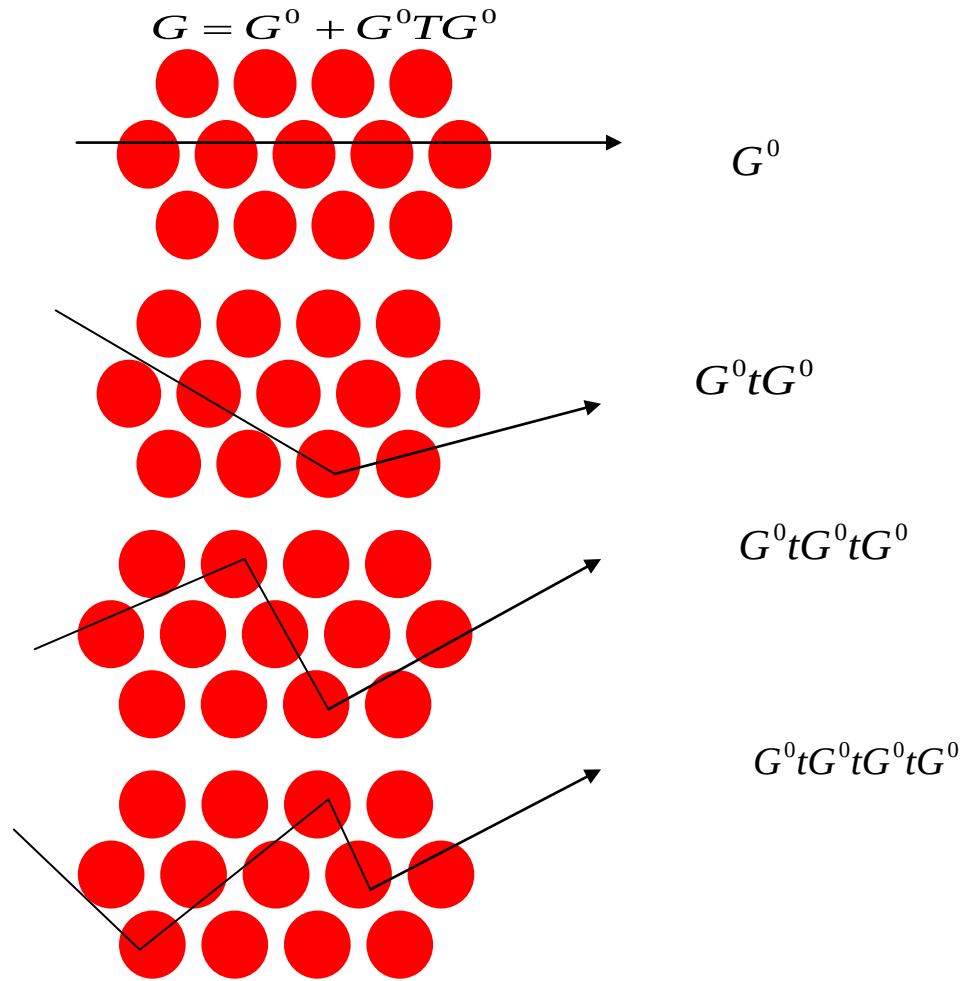
On souhaite étudier un système périodique parfait sans défaut en présence de plusieurs diffuseurs. C'est pour cette raison que l'on a besoin d'étendre la théorie précédente à la diffusion multiple.

L'électron peut se déplacer directement du site n au site n' , ou après avoir été diffusé par un seul site quelconque, ou par deux sites ou trois, etc.



Dans le cas d'une large collection ou infinie de potentiels, sans recouvrement et limités dans l'espace, la théorie devient pratique, donc la structure de bande et les propriétés physiques d'un solide périodique infinie peuvent être déterminées. Il est d'ailleurs possible de se servir de la théorie pour les systèmes avec interfaces ou surface. Chaque atome est un centre de diffusion.

Propagation libre : Le potentiel est constant dans la zone interstitielle. Le potentiel est sphérique sur la sphère atomique. La fonction de Green G pour le système entier est liée à la matrice T par la relation :



Le mécanisme de la diffusion multiple :

$$G = G^0 + G^0 t G^0 + G^0 t G^0 t G^0 + G^0 t G^0 t G^0 t G^0 + \dots$$

$$G = G^0 + G^0 (t + t G^0 t + t G^0 t G^0 t + \dots) G^0 \quad G = G^0 T G^0$$

Les états stationnaires du système sont donnés par les pôles de G ou T comme fonction de E , ces pôles sont obtenus à partir des zéros du déterminant : $\det(t^{-1} - G^0) = 0$. C'est l'équation de base KKR. Nous voulons déterminer à partir de cette méthode : densité de charge, densité d'état, densité de spin (polarisation) et couplage (amplitude d'interaction). Par conséquent, la fonction de Green contient toute l'information donnée par les fonctions propres. Une fois la fonction de Green est déterminée, toutes les propriétés physiques peuvent alors être trouvées.

CHAPITRE VI :

Contributions dans le Domaine

CHAPITRE VI : Contributions dans le Domain

3. Introduction

Premier objectif de ce travail doctoral était à la fois d'ordre exploratoire et pratique. Nos résultats doivent donc permettre d'enrichir la connaissance sur un phénomène complexe, et surtout, contribuer à la recherche académique. Les résultats de cette recherche éclairent un sujet auquel les chercheurs sont confrontés, ainsi, les apports de notre travail doctoral sont-ils de deux ordres : L'étude des propriétés magnétiques et électroniques de ZnO dopé avec Mn et Cr d'une part et d'autre part l'étude de la structure électronique et les propriétés magnétiques de matériaux ZnO dopé avec simple et double impuretés (Mo, Mn, Cr) à l'aide de l'approximation LDA.

Les résultats calculés indiquent que les systèmes GaN et GaAs dopé et Co-dopé sont semi-métalliques et plus stable dans l'état ferromagnétiques. Ce qui nous révèle, que notre matériau est adapté pour les applications de la spintronique.

3.1. *ARTICLE N°1 : Etude des propriétés électroniques et magnétiques de $Zn_{1-x}M_xO$ ($M = Mn$ et Cr), par des calculs *ab initio*.*

3.1.7. Résumé du travail :

La structure électronique et les propriétés ferromagnétiques de $Zn_{1-x}M_xO$ ($M = Mn$ et Cr) ont été étudiées en utilisant la méthode de calcul Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) combinée avec l'approximation du potentiel cohérent (CPA). Le comportement en demi-métal est observé pour différentes concentrations de dopage. Les énergies d'écart sont déduites pour différentes valeurs du dopage x . Le moment magnétique de chaque atome et le moment magnétique total sont calculés. Une attention particulière est accordée à la discussion du mécanisme de ferromagnétisme dans ces composants.

3.1.8. Motivation de travail :

Le ZnO ou GaN dopé au métal de transition 3d ou 4d est un sujet très intéressant en raison des applications prometteuses de sa nouvelle fonctionnalité dans les détecteurs, les lasers, les sources électroluminescentes et les dispositifs électroniques transparents. Depuis les prédictions théoriques d'un éventuel ferromagnétisme avec des éléments de transition 3d dilués dans ZnO [84, 85], beaucoup d'attention a été accordée au ZnO en tant que candidat pour les semi-conducteurs ferromagnétiques à température ambiante. À savoir, les composés $Zn_{1-x}V_xO$ [86-89] et $Zn_{1-x}Mn_xO$ [90-93] ont été beaucoup étudiés. Avec le regain d'intérêt pour les applications commerciales, il est indéniable que de nombreuses études fondamentales sur le ZnO dopé au métal de transition 3d doivent être effectuées afin de comprendre précisément le phénomène. D'autre part, une forte corrélation entre la température de Curie T_C et les défauts

intrinsèques [95-98] ou les impuretés [99] a été rapportée dans des échantillons de ZnO dopés au Mn. L'introduction de porteurs a été réalisée expérimentalement [97], où l'influence de l'absence d'oxygène et du co-dopé Al sur le comportement ferromagnétique de ZnO dopé au Mn et au Co a été étudiée. L'inclusion d'électrons libres peut être très bénéfique pour améliorer le moment magnétique Mn dans ZnO. Dietl et al. [100] ont théoriquement prédit que la température de Curie des semi-conducteurs magnétiques dilués de type p (DMS) basés sur des semi-conducteurs à large bande interdite, à savoir ZnO, pourrait être augmentée au-dessus de la température ambiante avec un ferromagnétisme stable. Théoriquement, Sato et Katayama-Yoshida [101] ont démontré que le ZnO dopé V, Cr, Fe, Co et Ni présente un ferromagnétisme, ce qui augmente l'intérêt des chercheurs pour le ZnO dopé aux métaux de transition (TM), bien que certains résultats expérimentaux soient contradictoires. Alors que le ferromagnétisme à température ambiante (RT) a été trouvé dans les systèmes ZnO dopés à la TM [102-105], certains rapports n'indiquent aucun signe de ferromagnétisme à température élevée de Curie T_C [106-108]. Le co-dopé CrO non compensé de GaN pour une meilleure conversion de l'énergie solaire est étudié par des calculs ab initio [109]. Les calculs de bandes ab initio prédit que le ferromagnétisme est stable dans le $Zn_{1-x}Mn_xO$ de type p, alors que l'antiferromagnétisme devrait avoir lieu dans le $Zn_{1-x}Mn_xO$ de type n [101]. En d'autres termes, une phase ferromagnétique a été prédite pour le ZnO de type n substitué par Fe, Co ou Ni [110].

Dans ce travail, nous avons utilisé la théorie fonctionnelle (DFT) pour étudier les propriétés électroniques et magnétiques de $Zn_{1-x}A_xO$ ($A = Mn$ et Cr). La densité d'état totale et locale (DOS) des matériaux $Zn_{1-x}Mn_xO$ et $Zn_{1-x}Cr_xO$ est estimée. L'écart énergétique du $Zn_{1-x}Mn_xO$ pur et dopé et $Zn_{1-x}Cr_xO$ est calculé en fonction des valeurs de dilution x . Le moment magnétique de chaque atome et le moment magnétique total sont calculés pour les matériaux $Zn_{1-x}M_xO$ ($M = Mn$ et Cr).

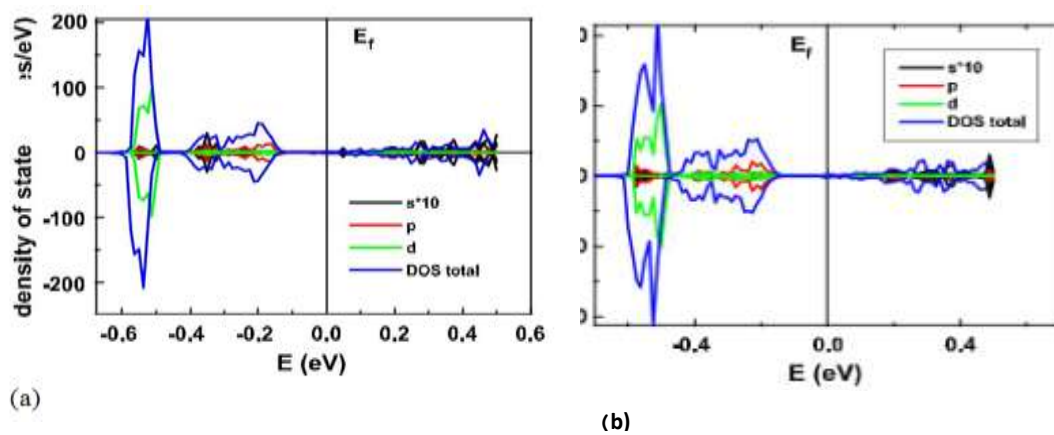


Fig. 3.1: DOGS total et local pour le ZnO

3.1.9. Résultats obtenus :

Dans le présent travail, nous calculons le DOS de ZnO par la méthode vwn (voir la figure 3.1a) avec l'approximation LSDA GGA (mjlw) (voir la figure 3.1b). L'énergie de gap est déduite par deux méthodes pour le matériau ZnO. Nous constatons que E_g (vwn) = 2,7 eV est supérieur à E_g (mjlw) = 2,01 eV. L'écart expérimental de ZnO est de 3,4 eV [32]. La valeur de E_g (vwn) est proche des valeurs expérimentales, alors que la valeur de E_g (mjlw) est loin d'eux. Le DOS de $Zn_{1-x}Mn_xO$ avec $x = 0,02, 0,04, 0,06, 0,09, 0,12, 0,15$ et $0,21$ est présenté sur la figure 3.2, a-g, respectivement. Les bandes 3d (M) avec spin-up sont très étroites et elles sont situées dans l'espace. Ces bandes ne sont pas hybridées avec la bande de valence et les orbitales 3d sont localisées près des atomes de Mn. Les énergies d'écart sont déduites de la variation de DOS par rapport aux énergies pour chaque valeur de dopage dans $Zn_{1-x}Mn_xO$.

Dans la figure 3.3, a-g, nous avons tracé la variation de DOS de $Zn_{1-x}Cr_xO$ avec $x = 0,02, 0,03, 0,06, 0,08, 0,10, 0,14$ et $0,15$, respectivement. Les énergies d'écart sont déduites de la variation de DOS par rapport aux énergies pour $Zn_{1-x}Cr_xO$ avec différentes valeurs de dilution. Les états 3d (M) sont séparés par une interaction d'échange entre les électrons 3d de Mn: les états 3d (M) avec spin-up ont chacun une énergie inférieure à celle des états 3d avec spin-down. Cette position relative des états 3d assure le moment de spin total maximal lorsque la population des états 3d augmente, ce qui est cohérent avec la règle de Hund pour les atomes libres.

Un résultat similaire a été rapporté par Wang et al. [116]. Pour le ZnO (Mn, Cr) dopé, la densité totale d'états (TDOS) de spin-up et de spin-down près du niveau d'énergie de Fermi est évidemment asymétrique sur les Figs. 3.2 (a-g) et 3.3 (a-g), qui souligne le magnétisme dans ce système et concorde bien avec les autres résultats rapportés dans [117]. L'énergie d'écart par rapport à x pour $Zn_{1-x}Cr_xO$ et $Zn_{1-x}Mn_xO$ est donnée sur les Fig. 3.4 et 3.5, respectivement.

Dans les tableaux 3.1 et 3.2, nous présentons le moment magnétique de chaque atome et le moment magnétique total de $Zn_{1-x}Cr_xO$ et $Zn_{1-x}Mn_xO$, respectivement.

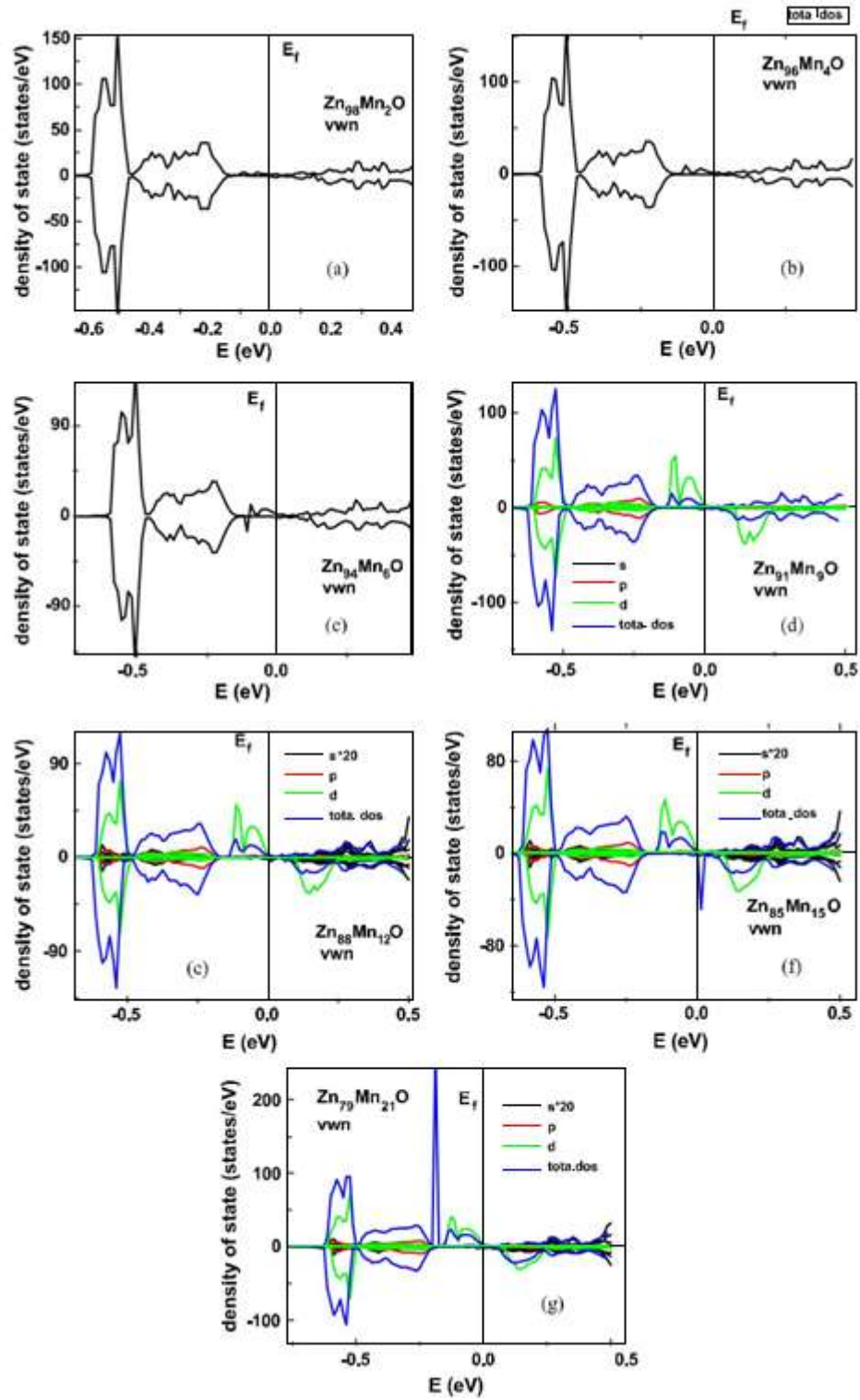


Fig. 3.2 : DOS total et local pour le Zn_{1-x}Mn_xO (a) x = 2%, (b) x = 4%, (c) x = 6%, (d) x = 9%, (e) x = 12%, (f) x = 15%, (g) x = 21%.

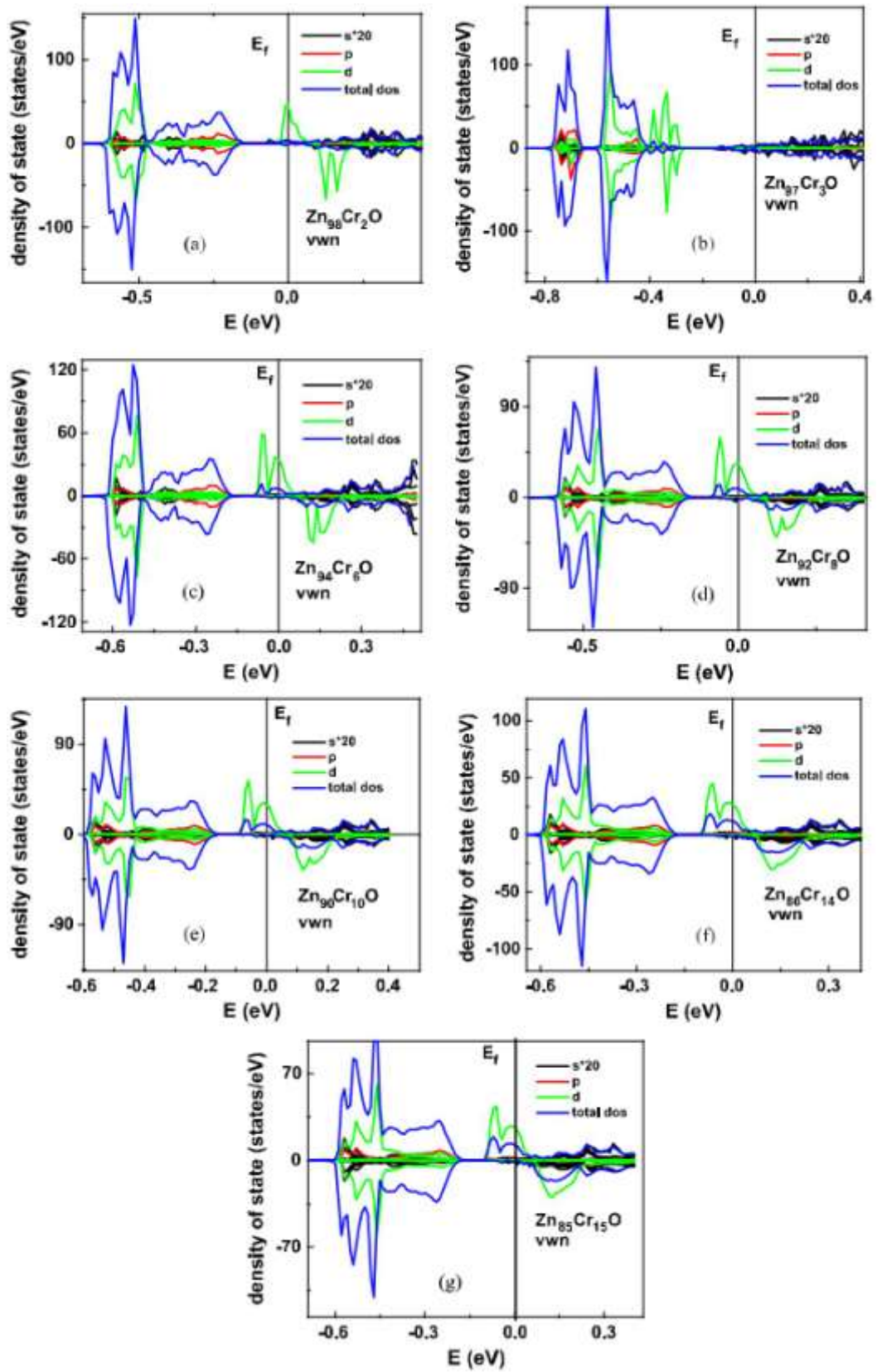


Fig. 3.3 : DOS total et local pour le $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ (a): $x = 2\%$, (b) $x = 3\%$, (c) $x = 6\%$, (d) $x = 8\%$, (e) $x = 10\%$, (f) $x = 14\%$ et (g) $x = 15\%$.

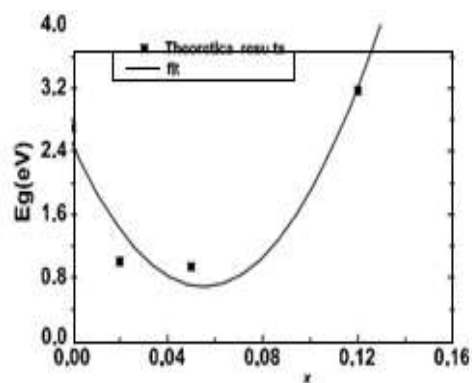
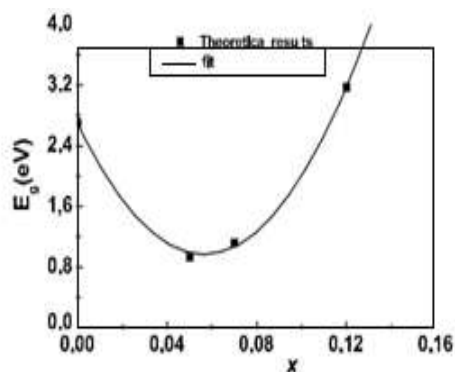


Fig. 3.4: énergie en fonction de x pour $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$. **Fig. 3.5:** Échelle d'énergie en fonction de x pour $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$.

Concentratio $n \times \%$	Moment magnétique μ_B of Cr	Moment magnétique μ_B of O	Moment magnétique total μ_B
2	2.80329	-0.0006	2.80436
3	-2.81729	0.00099	-2.81879
6	-2.84544	0.00403	-2.84455
8	-2.86895	0.00371	-2.87091
10	2.89809	-0.00205	2.90495
14	-2.93978	0.00103	-2.95332
15	-2.94539	0.00109	-2.9602
25	2.9641	-0.00594	2.98474

Tableau 3.1: Moment magnétique de Cr, O et moment magnétique total de $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$.
Obtenu par: LSDA Approximation VWN.

Concentration x%	Moment magnétique μ_B de Mn	Moment magnétique μ_B de O	Moment magnétique total μ_B
2	3.92896	0.00422	3.93499
4	3.92557	0.00714	3.93659
6	3.92673	0.01094	3.94379
9	3.93066	0.01673	3.95684
12	3.93839	0.02107	3.97178
15	3.93466	0.02628	3.97657
21	3.93849	0.03492	3.99473

Tableau 3.2: Moment magnétique de Cr, O et moment magnétique total de $Zn_{1-x}Mn_xO$. Obtenu par: LSDA Approximation VWN.

3.1.10. Synthèse :

Dans cet article, le magnétisme de $Zn_{1-x}Mn_xO$ et $Zn_{1-x}Cr_xO$ est étudié en détail par des calculs ab initio et en utilisant la méthode KKR-CPA. La structure électronique et les propriétés magnétiques de ZnO dopé au Mn et au Cr sont étudiées par des calculs ab initio. Le DOS total et DOS local de $Zn_{1-x}Mn_xO$ et $Zn_{1-x}Cr_xO$ sont trouvés pour $0 \leq x \leq 0,25$. Nous avons également donné le niveau E_f de $Zn_{1-x}Mn_xO$ et $Zn_{1-x}Cr_xO$ dans la même gamme de concentrations à partir de la densité totale. L'énergie de gap est obtenue pour $Zn_{1-x}Mn_xO$ et $Zn_{1-x}Cr_xO$ dans l'intervalle $0 \leq x \leq 0,25$. Le moment magnétique de chaque atome et le moment magnétique total de $Zn_{1-x}Mn_xO$ et $Zn_{1-x}Cr_xO$ sont établis.

3.2. ARTICLE N°2 : Calculé ab-Initio de $Zn_{1-x-y}A_xB_yO$ Co-dopé par ($A = Mo$; $B = Mn, Cr$)

3.2.7. Résumé du travail :

La structure électronique et les propriétés ferromagnétiques de ZnO dopé et co-dopé, avec des impuretés simples et doubles $Zn_{1-x-y}A_xB_yO$ ($A = Mo$; $B = Mn, Cr$), ont été étudiées en utilisant le Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) combinée à l'approximation de potentiel cohérent (CPA). Le comportement en demi-métal est observé pour différentes concentrations de co-dopage. Le mécanisme de ferromagnétisme dans ces composants est également discuté.

3.2.8. Motivation de travail :

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) ont suscité beaucoup d'intérêt en raison de leurs applications spintronique car la charge et le spin des porteurs peuvent être contrôlés

simultanément [111]. Pour les applications pratiques, les DMS idéaux doivent présenter un ferromagnétisme intrinsèque à température ambiante. Les prédictions théoriques et les expériences indiquent que les DMS à base de ZnO peuvent atteindre un taux de ferromagnétisme supérieur à la température ambiante (RTFM) [112-119]. Depuis Dietl et al. [112] ont prédit que le ZnO dopé au Mn pourrait présenter du RTFM, du RTFM a été rapporté dans plusieurs de ces systèmes, tels que le ZnO dopé au Mn et au Co [120-126]. En particulier, un certain métal de transition (TM) dopé au ZnO est bénéfique pour rendre le ferromagnétique avec une température de Curie supérieure à la température ambiante [127]. Pour le ZnO dopé au Cr, nous ne pouvons pas déterminer que l'ordre ferromagnétique résulte réellement de la substitution d'ions Cr dans le réseau ou de la présence des phases secondaires [128]. Une autre chose à souligner est l'effet des bandes d'impureté donneur et accepteur sur les couplages magnétiques [129-131]. Nous avons donc choisi le Cr et le Cu comme éléments dopants, car contrairement à beaucoup d'autres métaux, Cr lui-même est antiferromagnétique et un ferromagnétisme extrinsèque ne peut pas être induit même si le cluster Cr se produit [132].

Dans ce travail, nous avons utilisé la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) pour étudier les propriétés électroniques et magnétiques de $\text{Zn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}$ et $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Mo}_y\text{O}$ co-dopé avec $0 \leq x \leq 0,012$ et $0 \leq y \leq 0,06$. La densité d'état totale et locale (DOS) de $\text{Zn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}$ et $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Mo}_y\text{O}$ sont établies. L'écart d'énergie du dopé et du co-dopé est calculé pour chaque x et y .

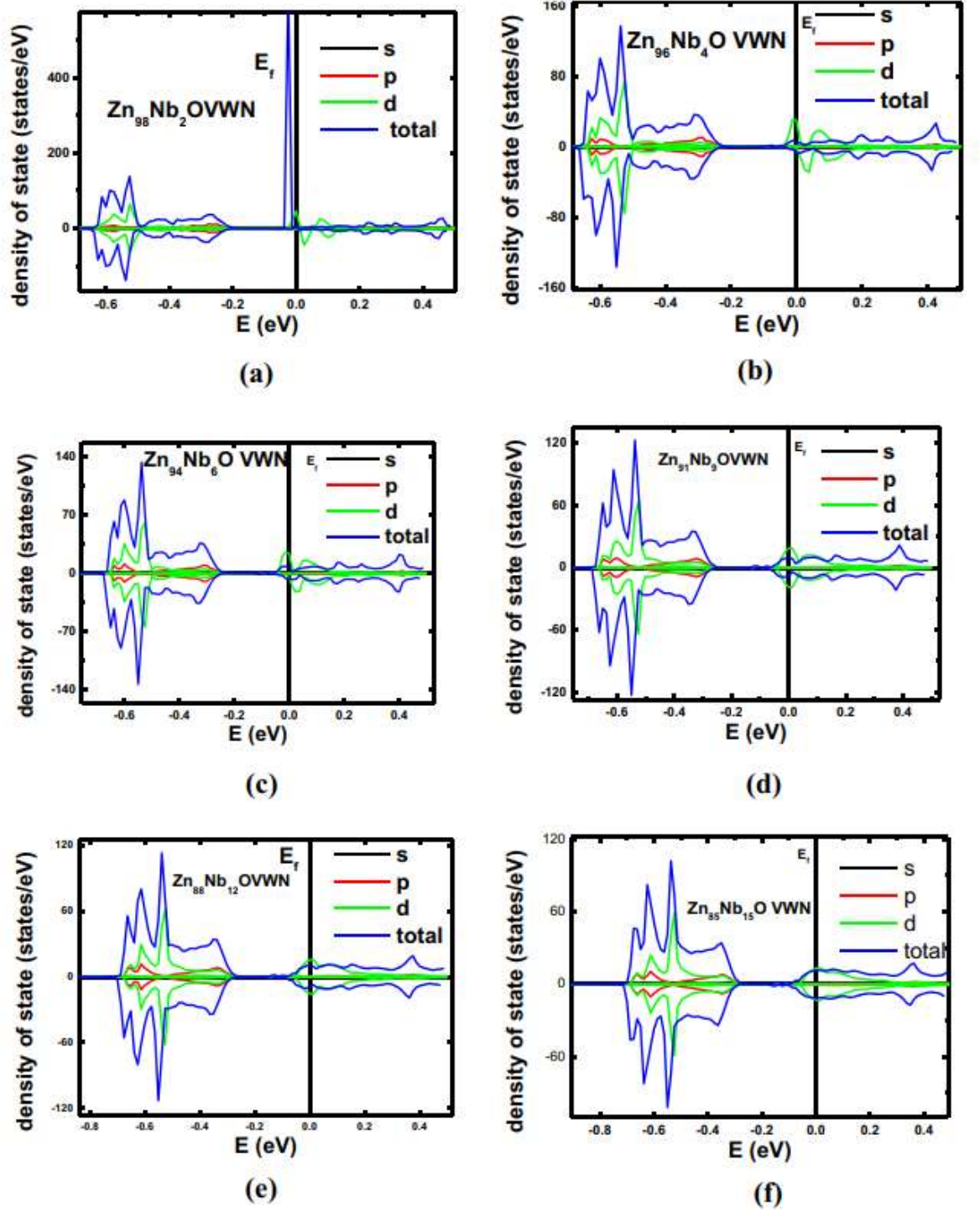


Fig. 3.6: DOS a-e Total et local pour le DOS de $\text{Zn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}$ avec $x = 2\%$, 4% , 6% , 9% , 12% et 15% respectivement.

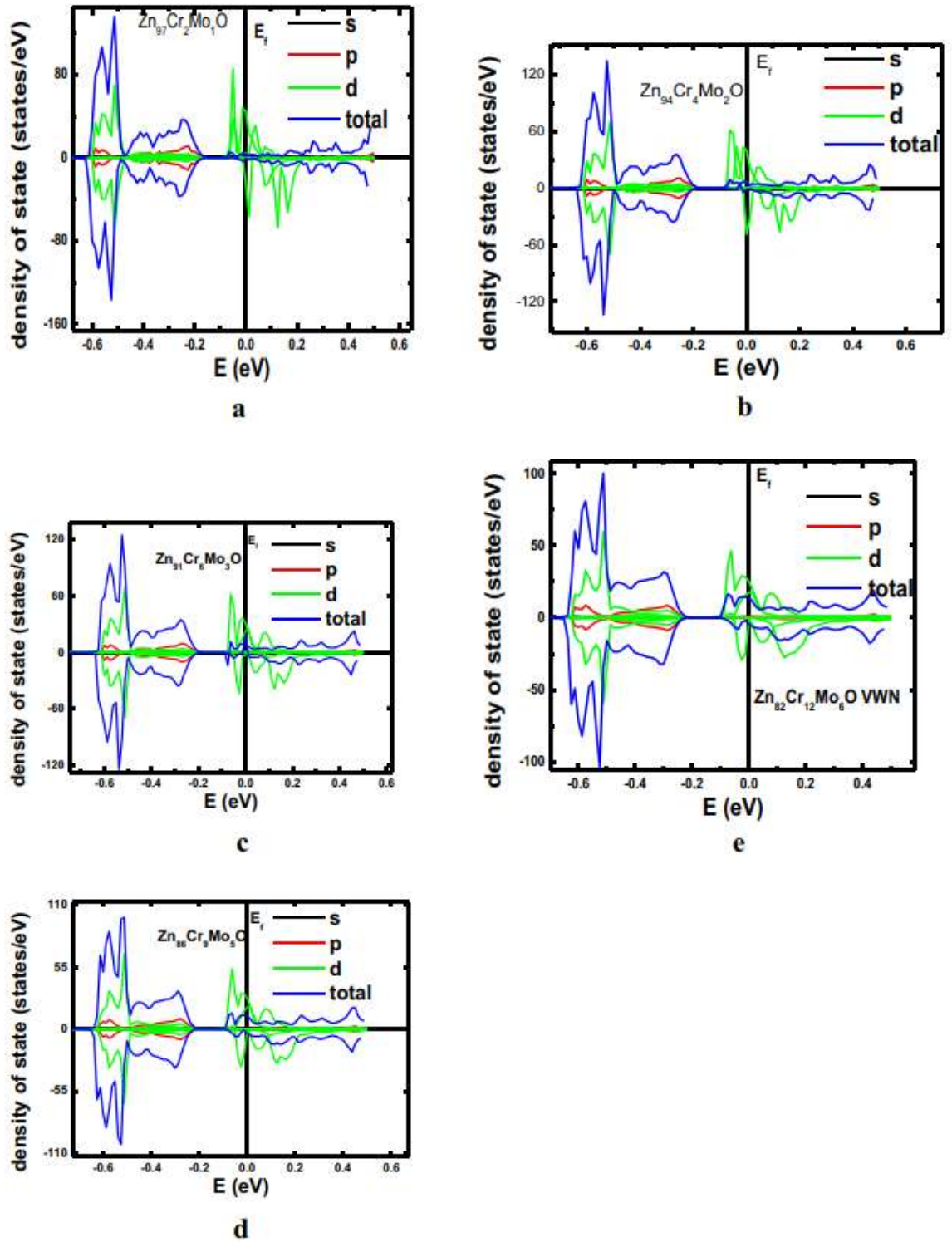


Fig. 3.7: a-e DOS du co-dopage $\text{Cr}_x\text{Mo}_y\text{O}$ de Zn_{1-x-y} avec $0 \leq x \leq 12\%$ et $0 \leq y \leq 6\%$

Nombre défini sur chaque site. Pour nos calculs, on utilise 1000 points K dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin. Nous avons considéré que ZnO avait la structure cristalline wurtzite avec les paramètres cellulaires $a = 3,180^\circ\text{\AA}$, $c = 5,166^\circ\text{\AA}$ et la coordonnée interne $u = 0,377$ [133].

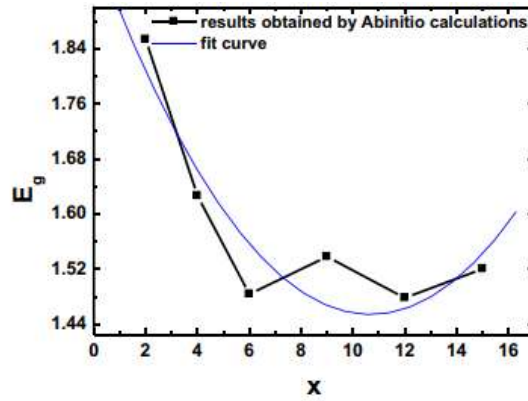


Fig. 3.8: Les énergies d'écart par rapport à la dilution pour $\text{Zn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}$

3.2.9. Résultats obtenus :

Les figures 3.6 a-f montrent le DOS de $\text{Zn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}$ avec $x = 0,02, 0,04, 0,06, 0,09, 0,12$ et $0,15$, respectivement. Les énergies de gap sont déduites de la variation de DOS versus les énergies pour $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ avec différentes dilutions. Les états 4d (M) sont divisés par interaction d'échange entre les électrons 3d de Mn: les états 4d (M) avec spin up ont une énergie plus faible que les états 4d avec spin down. Cette position relative des états 4d assure le moment de spin total maximal lorsque la population des états 4d augmente, ce qui est cohérent avec la règle de Hund pour les atomes libres. Nous avons présenté sur la figure 3.7 a-e le co-dopage DOS de $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Mo}_y\text{O}$ avec $0 \leq x \leq 0,012$ et $0 \leq y \leq 0,06$. Nous avons estimé à partir de la figure 3.8, les énergies d'intervalle pour différentes valeurs de dilution de $\text{Zn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}$. Dans le tableau 3.1, les moments magnétiques ainsi que l'énergie totale sont rapportés de $\text{Zn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}$. Le moment magnétique des atomes de Cr, Mo et O et l'énergie totale calculée pour $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Mo}_y\text{O}$ O sont rassemblés dans le tableau 3.2 L'énergie de gap obtenue par deux méthodes pour ZnO est $E_g(\text{vwn}) = 2,7 \text{ eV}$ est supérieure à $E_g(\text{mjlw}) = 2,01 \text{ eV}$ [134].

Concentration x	Magnetic moment of Zn	Magnetic moment Nb	Magnetic moment of O	Total energy (eV)
0.02	0.00012	0.59819	0.00009	-7633.555917
0.04	-0.00078	-0.80329	-0.00254	-7795.224504
0.06	-0.00093	-0.81747	-0.00445	-7956.895349
0.09	-0.00003	0.00576	0	-8199.40396
0.12	0	-0.00001	0	-8441.915164
0.15	-0.00001	0.0001	-0.00001	-8684.430012
0.2	-0.00001	0.00003	0	-9088.630549

Tableau 3.1: Energie totale et moment magnétique de $\text{Zn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}$ pour différentes dilution

x	y	Magnetic moment of Zn	Magnetic moment of Cr	Magnetic moment of Mo	Magnetic moment of O	Total energy (eV)
0.02	0.01	0.0003	2.71514	1.15433	-0.00031	-7502.317236
0.04	0.02	-0.00152	-2.79307	-0.77118	-0.00376	-7532.747222
0.06	0.03	0.00086	2.79353	-0.63691	-0.00064	-7563.1800821
0.12	0.06	0.00266	2.80835	-0.38754	0.00336	-7654.4850426
0.05	0.09	0.00104	2.80565	-0.36543	0.00071	-8133.0070316

Tableau 3.2: Moment magnétique et énergie totale des atomes de Cr, Mo et O dans $Zn_{1-x-y}Cr_xMo_yO$

3.2.10. Synthèse :

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés magnétiques et électroniques de $Zn_{1-x}Nb_xO$ et $Zn_{1-x-y}Cr_xMo_yO$ co-dopé avec $0 \leq x \leq 0,012$ et $0 \leq y \leq 0,06$. La densité d'état totale et locale (DOS) de $Zn_{1-x}Nb_xO$ et $Zn_{1-x-y}Cr_xMo_yO$ sont rapportées. Les énergies de gap de $Zn_{1-x}Nb_xO$ sont également calculées pour différentes dilutions. De plus, le moment magnétique et l'énergie totale de $Zn_{1-x}Nb_xO$ pour une dilution différente sont estimés. Le moment magnétique des atomes de Zn et O dans $Zn_{1-x}Nb_xO$ est trouvé égal à zéro. En outre, le moment magnétique et l'énergie totale des atomes de Cr, Mo et O et le moment magnétique total $Zn_{1-x-y}Cr_xMo_yO$ sont établis.

ARTICLE N°3 : Etude des propriétés électroniques et magnétiques de compose $Ga_{1-x}M_xA$ ($M = Mn$ et Cr ; $A = As$ et N) ab Initio.

3.2.11. Résumé du travail :

Les propriétés électroniques et magnétiques de $Ga_{1-x}Mn_xAs$, $Ga_{1-x}Mn_xN$ et $Ga_{1-x}Cr_xN$ ont été étudiées en utilisant la méthode de Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) combinée avec l'approximation de potentiel cohérent (CPA). La densité d'état totale et locale (DOS) de $Ga_{1-x}M_xA$ ($M = Mn$ et Cr ; $A = As$ et N) est établie. Le moment magnétique total et les énergies d'espace déduites pour différentes valeurs de dilution x dans les systèmes tiers sont obtenus.

3.2.12. Motivation de travail :

Le semi-conducteur magnétique dilué $Ga_{1-x}Mn_xAs$ présente une opportunité unique d'étudier le magnétisme carriérisé dans un environnement bien contrôlé. Il est généralement admis que l'interaction ferromagnétique entre les moments locaux fournis par le Mn substitutionnel (MnGa) est méditée par les trous également donnés par le MnGa, et que pour $x < 0,04$, ces porteurs résident dans une bande d'impuretés induites (IB) [135].] Des études théoriques basées sur cette approche ont décrit avec succès certaines des propriétés de $Ga_{1-x}Mn_xAs$ [136-138] D'autres ont suggéré que la persistance de l'IB induit à toutes les densités de porteurs est critique pour décrire la physique de $Ga_{1-x}Mn_xAs$ [139-147]. Le ferromagnétisme dans les GaMnAs de type p est connu pour être gouverné par l'hybridation des électrons à l'état $Mn^{2+} d$ avec des trous mobiles et des états localisés près du sommet de la bande de valence

[148] et les références qui s'y trouvent. Ando et al. a observé une forte augmentation du dichroïsme circulaire magnétique à partir des GaMnAs ferromagnétiques et l'a attribué à une forte hybridation sp-d [149]. Les atomes de Mn se substituent généralement aux sites Ga, formant un moment magnétique local, et agissent comme des accepteurs, procurant des trous dans le système. L'ordre ferromagnétique est expliqué en termes de trous dopés itinérants médiant le ferromagnétisme des spins Mn localisés. Les références [150-153] se réfèrent à l'interaction Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) comme l'origine du ferromagnétisme. Bien que leur théorie explique certaines propriétés magnétiques et de transport caractéristiques du semi-conducteur magnétique dilué (DMS), l'application de la théorie RKKY est discutable en raison de la faible densité de porteurs dans le DMS. La théorie de RKKY est, au contraire, basée sur l'hypothèse que l'énergie de Fermi est beaucoup plus grande que les interactions d'échange entre les spins localisés et porteurs. Contrairement à l'image de RKKY, Akai a souligné le caractère d des trous sur la base de ses calculs de bande et a invoqué un mécanisme de double échange (DE) [154]. Les calculs de bande, cependant, ont montré que les trous ont principalement un caractère As 4p, ce qui implique que l'hybridation p-d induit un fort couplage AF entre les trous p et les spins localisés des ions Mn²⁺ [155]. Le Ga_{1-x}Mn_xAs ferromagnétique a été utilisé comme source très efficace pour injecter une polarisation de spin dans GaAs [156] et des jonctions magnétiques à effet tunnel basées sur Ga_{1-x}Mn_xAs ferromagnétique peuvent atteindre une magnétorésistance très élevée [157]. Pour les semi-conducteurs magnétiques dilués, tels que GaMnAs, l'utilisation de couplages ab initio permet de prédire l'existence d'une phase inclinée et fournit une explication des contradictions apparentes observées dans les mesures expérimentales [156]. Une interaction d'échange sp-d localisée dans Ga_{1-x}Mn_xAs ferromagnétique a été observée par spectroscopie de dichroïsme circulaire magnétique de L points critiques [157]. La structure électronique en vrac du semi-conducteur magnétique dilué Ga_{1-x}Mn_xAs par photoémission dure résolue par l'angle X est étudiée par Réf. [158]. La densité d'états, l'énergie de Fermi, le taux de participation inverse et la conductivité optique avec des concentrations d'impuretés variables (x = 0,01 - 0,15) sont étudiés par Réf. [159]. L'ordre ferromagnétique des spins de Mn, se produisant à basse température, est décrit en utilisant le modèle de ferromagnétisme de Zener, dans lequel les porteurs de trous itinérants médient l'alignement ferromagnétique des ions magnétiques [160].

Dans ce travail, nous avons utilisé la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) pour étudier les propriétés électroniques et magnétiques de Ga_{1-x}Mn_xAs. La densité totale d'état (DOS) et le DOS local des matériaux Ga_{1-x}Mn_xAs, Ga_{1-x}Mn_xN et Ga_{1-x}Cr_xN sont donnés. Le moment magnétique total et le gap d'énergie sont calculés pour différentes valeurs de dilution x dans les trois systèmes. Les différents calculs de DOS ont été réalisés en utilisant la méthode d'approximation du potentiel cohérent Korringa-Kohn-Rostoker (KKR-CPA) développée par Akai et Ded-erichs dans le traitement des alliages de métaux de transition [161] de Vosko, Wilk et Nusair (VWN) et (m-jw) [162], et la méthode KKR-CPA est le DMS. Dans les calculs actuels, nous avons utilisé le paquet MACHIKANEYAMA2002v08 du code KKR-CPA produit par Akai de l'Université d'Osaka [161]. La forme du potentiel cristallin est approchée par un potentiel de muffin-étain. Les fonctions d'onde dans les sphères respectives du moule à muffin ont été étendues en harmoniques réelles (l = 2), où l est le nombre quantique du moment angulaire défini à chaque site. Pour nos calculs, 1000 points K dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin sont utilisés. GaN et GaAs ont la structure

cristalline Wurtzite comme dans la Fig. 3.9 avec des paramètres de cellule ($a = 3,180 \text{ \AA}$, $c = 5,1897 \text{ \AA}$ et la coordonnée interne $u = 0,376$ [163] et $a = 3,60 \text{ \AA}$, $c = 5,74 \text{ \AA}$ et la coordonnée interne $u = 0,377$) [164].

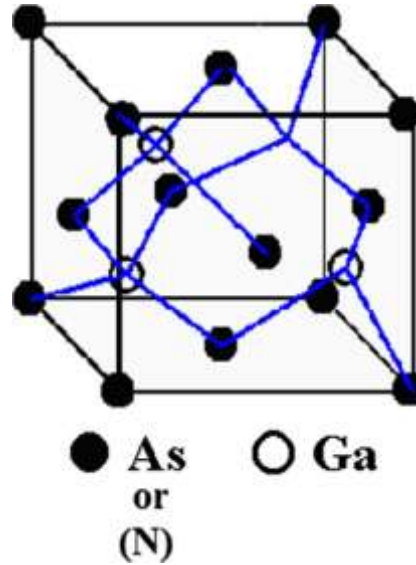


Fig. 3.9: Structure de Wurtzite GaAs (ou GaN).

3.2.13. Résultats obtenus :

Le DOS total et le DOS local de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$, $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, et $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$, avec différentes valeurs de dilution x , sont présentés sur les Fig. 3.10 a-g, 3.11 a-k et 3.12 a-i. Les moments magnétiques totaux sont donnés aux Fig. 3.13, 3.14 et 3.15, respectivement. Les énergies d'écart déduites de la variation de DOS par rapport aux énergies pour chaque dilution dans les troisièmes systèmes sont données aux Fig. 3.16, 3.17 et 3.18, respectivement. Le moment magnétique total diminue jusqu'à ce que $x = 0,1$ après augmente avec l'augmentation de x dans $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$. Pour $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, le moment magnétique total augmente de façon monotone pour approcher la saturation $x = 0,05$ et diminue avec l'augmentation de x . Le moment magnétique total dans $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{As}$ augmente de façon monotone avec l'augmentation de la dilution x . L'énergie de gap pour $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ diminue avec l'augmentation de la dilution x . Dans le $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, l'énergie de gap oscillait autour de $E_g = 3,95$. L'énergie de gap pour $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ diminue avec l'augmentation de la dilution x . Dans le cas des GaMnAs, la diminution de l'énergie E_g avec la composition croissante de Mn ne peut pas être expliquée en utilisant l'hybridation sp-d du niveau d des atomes Mn et de la bande GaAs L. Il prédit une augmentation de l'écart E_g parce que les niveaux Mn d sont inférieurs à la bande de conduction GaAs L, donc la répulsion de bande augmentera la bande interdite E_1 [165, 168].

Cependant, l'interaction d'échange sp-d prédit une diminution de E_g . Par conséquent, l'interaction d'échange sp-d peut être le mécanisme dominant d'interaction plutôt que l'interaction d'hybridation sp-d pour la dépendance de la composition de l'écart E_g dans GaMnAs. Le ferromagnétisme peut être lié à une bande d'impureté liée à Mn dans la bande interdite résultant d'un double échange comme cela est également suggéré par des calculs de la théorie fonctionnelle de la densité [169]. Le dopage au chrome introduit une nouvelle structure

électronique dans la bande interdite et provoque des changements dans la structure de la bande de valence [170]. Le décalage EF observé est causé par la formation de bandes de Cr 3d localisées dans la bande interdite, qui piègent les électrons, ce qui entraîne une faible concentration d'électrons dans la bande de conduction. La formation de bandes de Cr 3d localisées sera démontrée dans les spectres de photoémission comme montré dans ce qui suit.

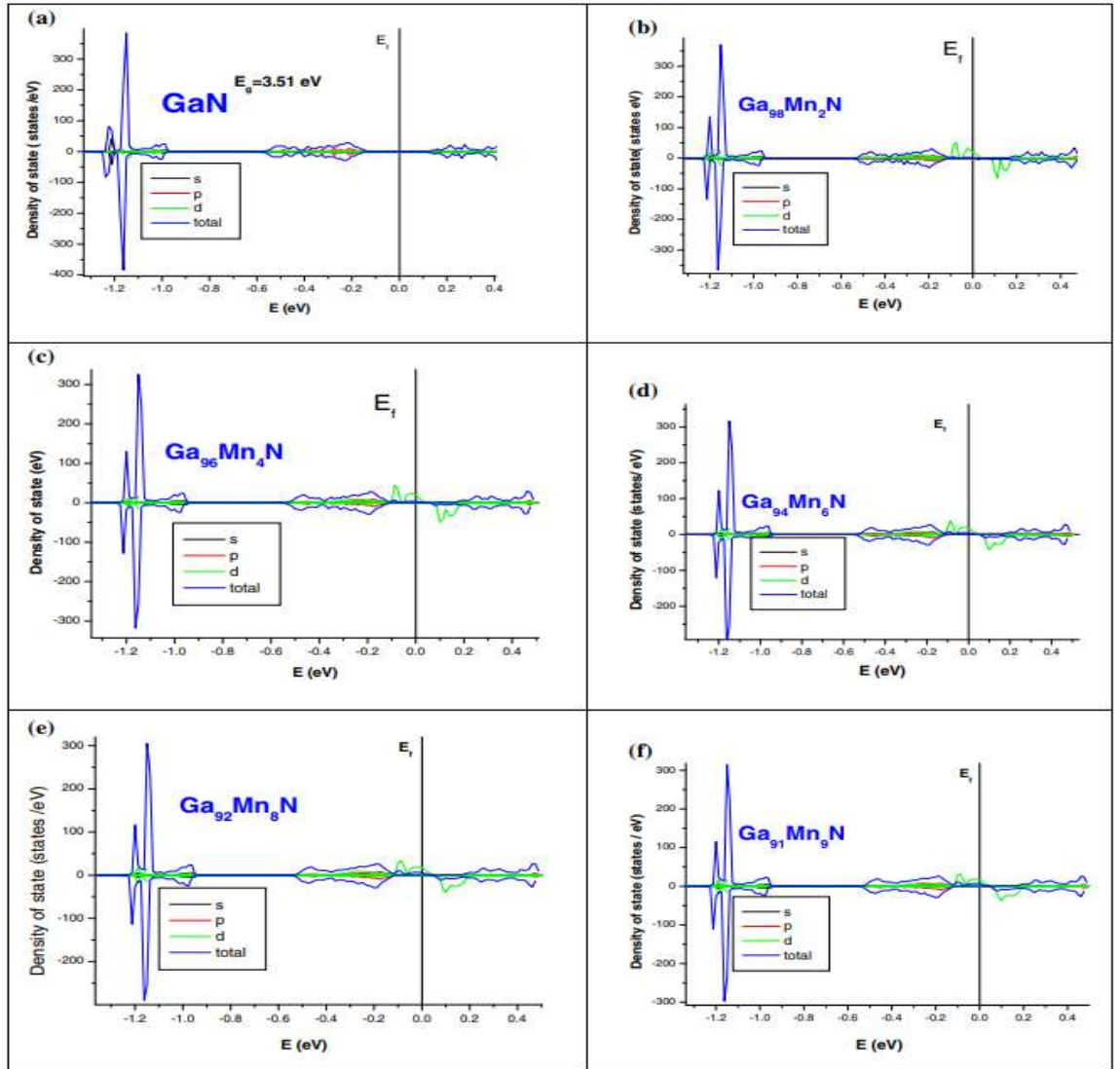


Fig.3.10 : a-g DOS total et local pour le $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ pour $x = 2\%, 4\%, 6\%, 8\%, 9\%, 12\%, 15\%$ et 21% , respectivement.

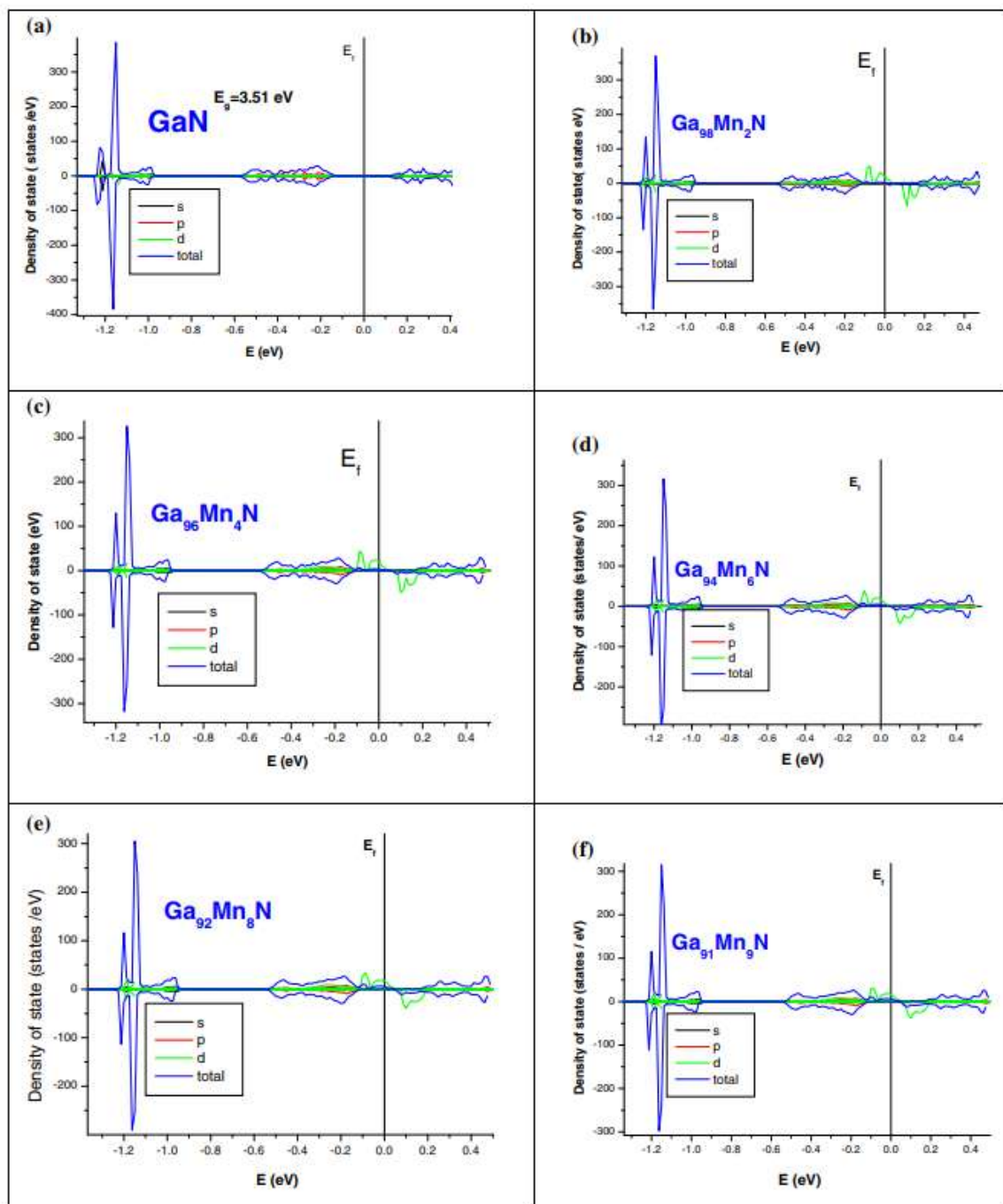


Fig. 3.10 : (suite)

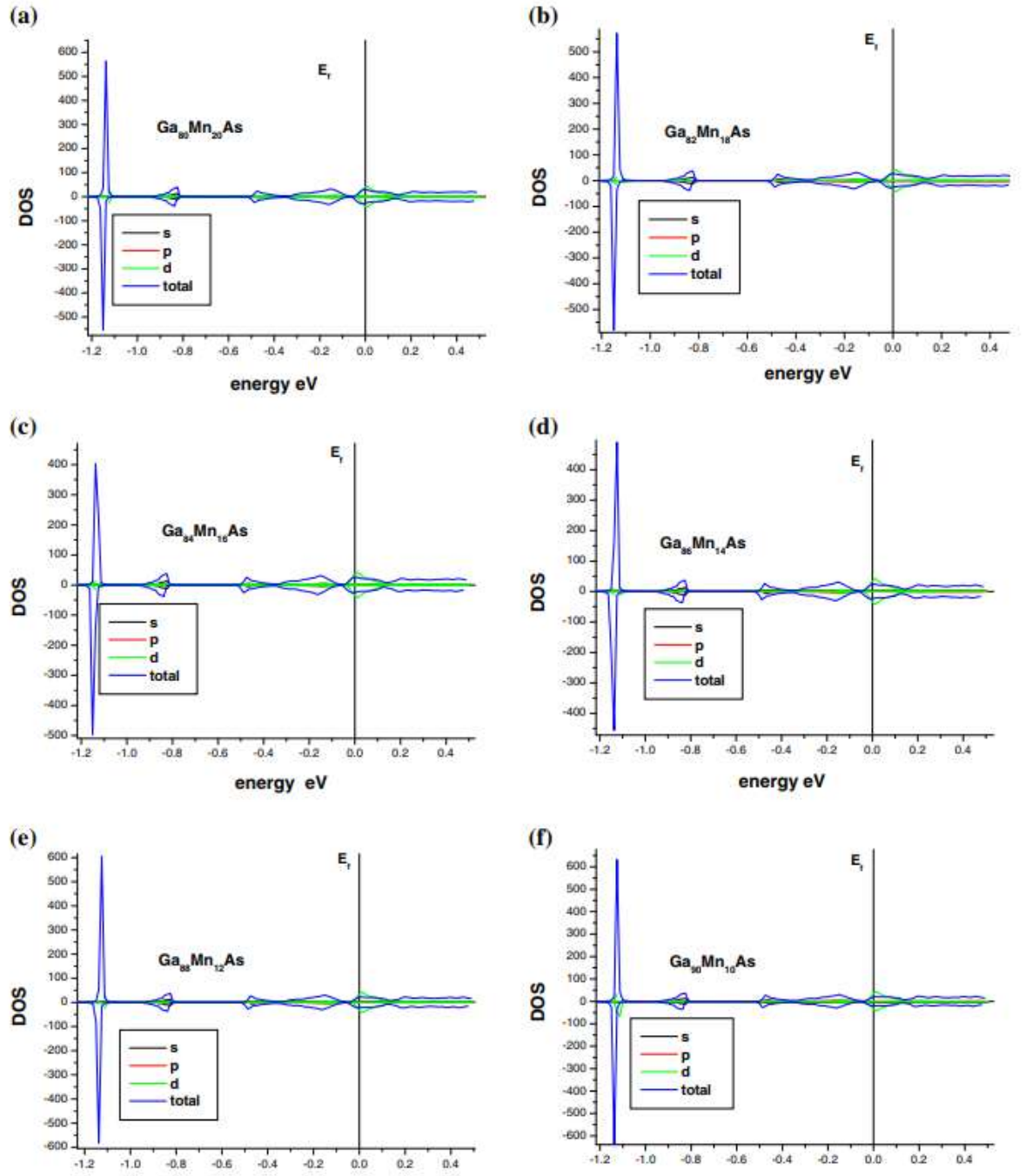


Fig3.11 : a-k DOS total et local pour les $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ pour $x = 20\%$, 18% , 16% , 14% , 12% , 10% , 8% , 6% , 4% , 2% et 0% , respectivement.

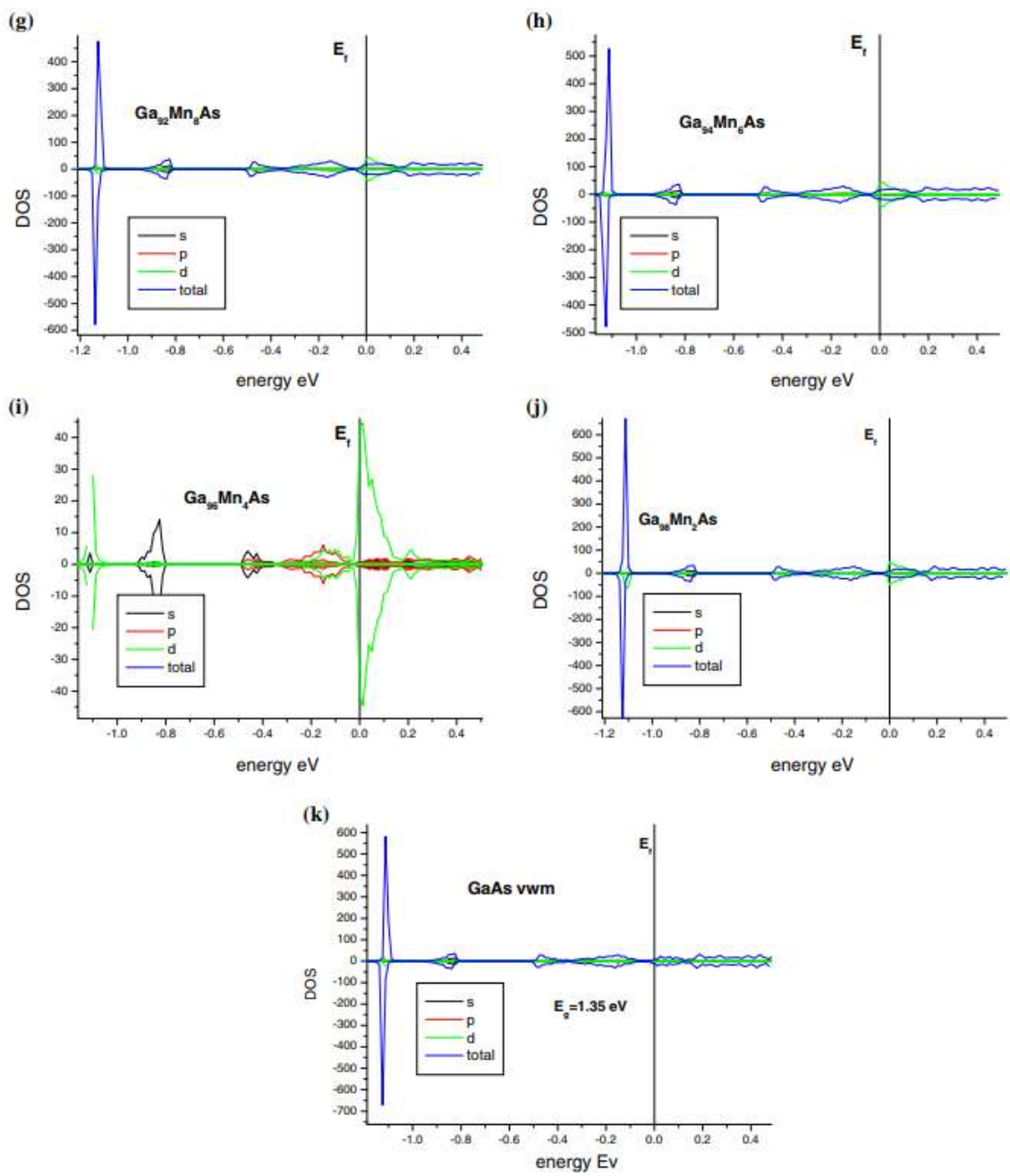


Fig. 3.11 (suite)

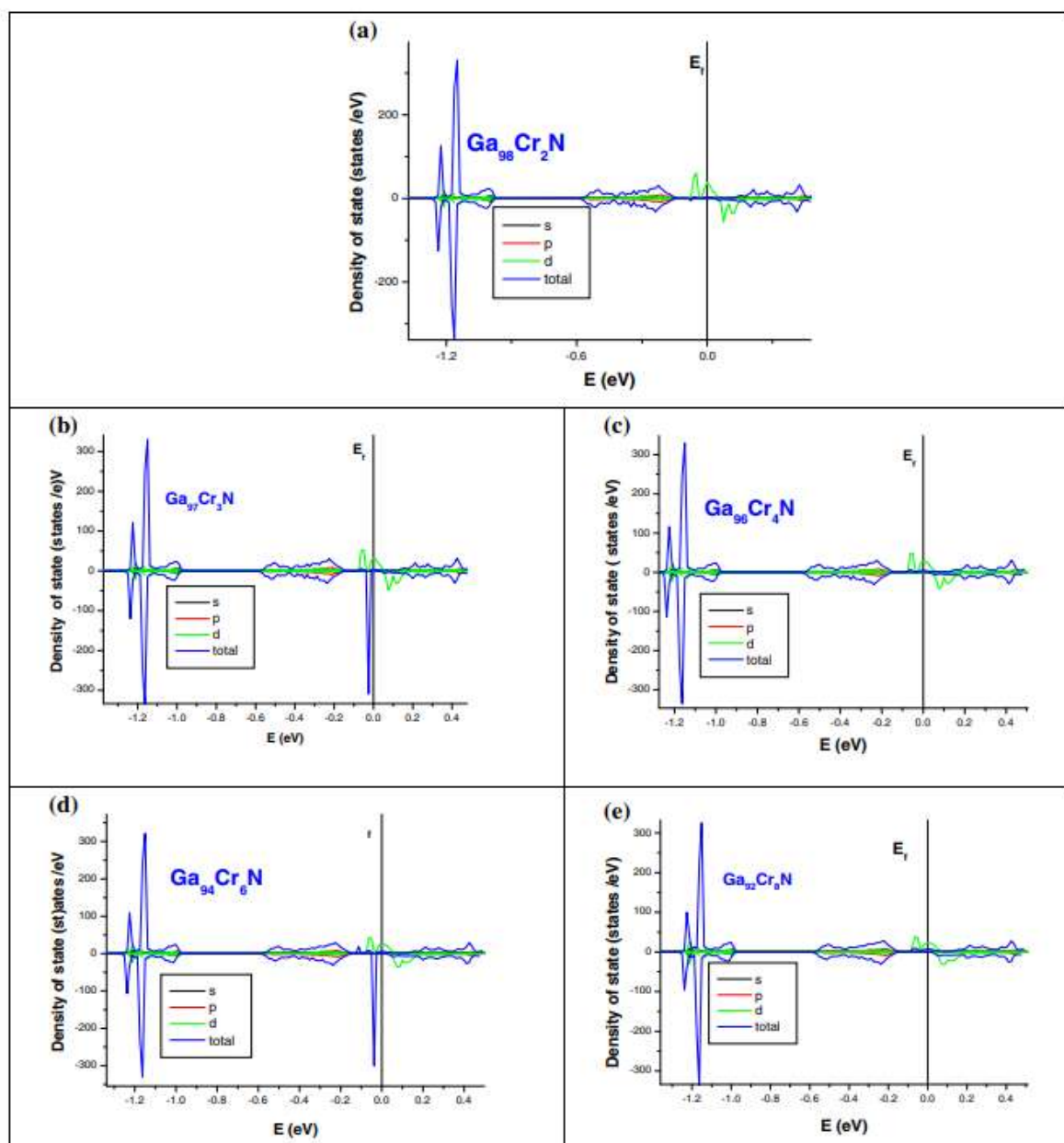


Fig. 3.12 : a-i DOS total et local pour le $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ pour $x = 2\%, 3\%, 4\%, 6\%, 8\%, 10\%, 12\%, 15\%$ et 21% , respectivement.

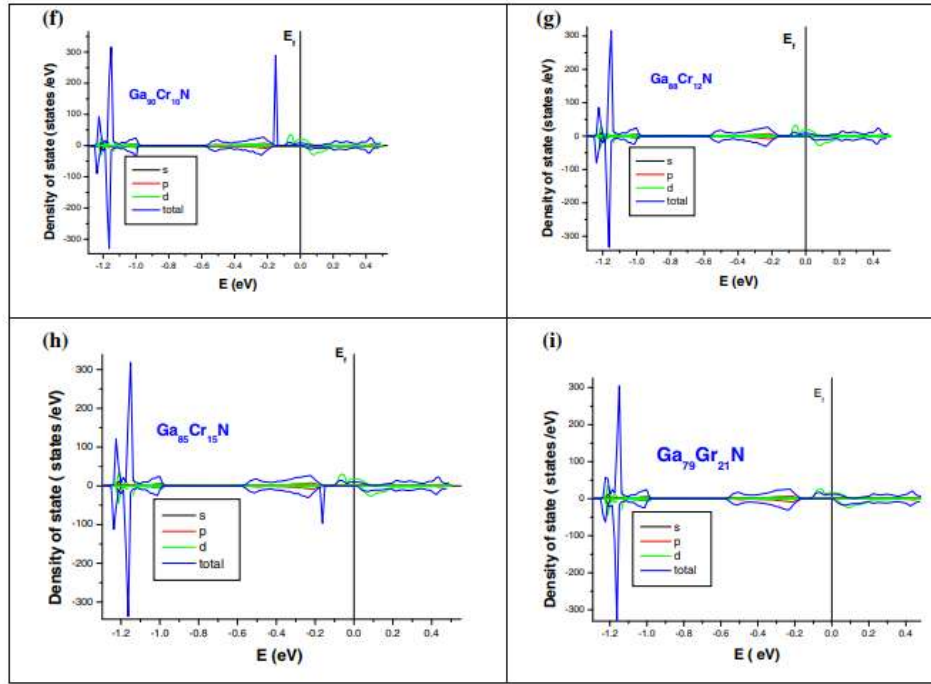


Fig. 4 (continued)

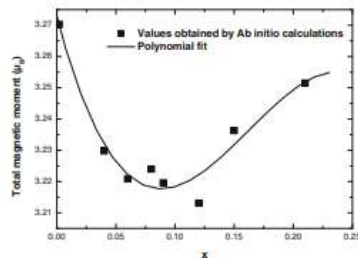


Fig. 3.13 : Moment magnétique total pour
Différentes valeurs de x dans $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$.

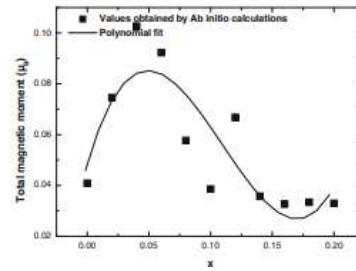


Fig. 3.14: Moment magnétique total pour
Différentes valeurs de x dans $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$.

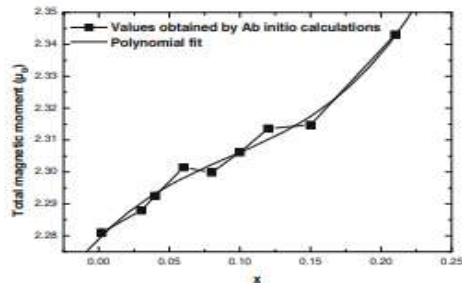


Fig. 3.15 : Moment magnétique total pour
différentes valeurs de x dans $\text{Ga}_{1-x}\text{Er}_x\text{Es}$.

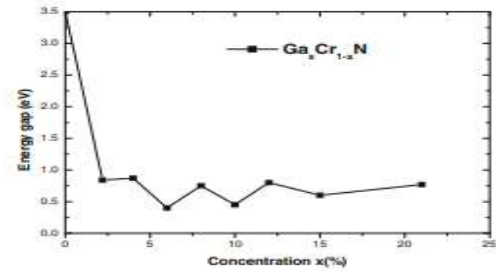


Fig. 3.16 : Énergie de gap pour
différentes valeurs de x dans $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$

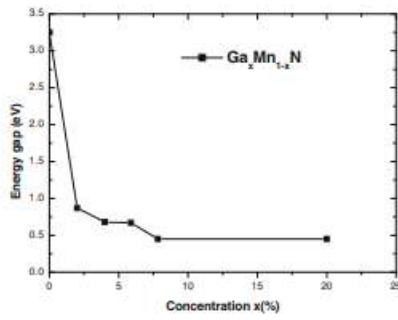


Fig. 3.17 : Écart d'espace pour différentes valeurs de x dans $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$.

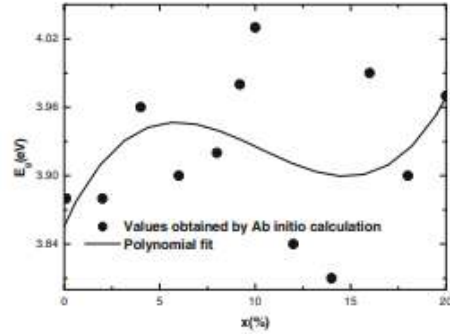


Fig. 3.18 : Écart d'espace pour différentes valeurs de x dans $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$.

3.2.14. Synthèse :

La structure électronique et les propriétés magnétiques de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$, $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ et $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ sont données par des calculs ab initio avec différentes valeurs de dilution x, telles que le DOS total et le DOS local de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$, $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ et $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ pour $0 \leq x \leq 0,2$. Le moment magnétique total et l'énergie d'intervalle sont obtenus dans l'intervalle $0 \leq x \leq 0,2$. Les valeurs obtenues des moments magnétiques et de l'énergie gap sont comparables aux autres résultats donnés dans la littérature.

Conclusion :

Toutes les combinaisons utilisées dans le dopage l'énergie totale pour les deux configurations parallèle et antiparallèle entre les spins des impuretés, nous avons déduit que l'état ferromagnétique (FM) est plus stable. Les calculs ab initio, basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), sont des outils importants pour l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des matériaux.

En premier lieu lors de l'étude des énergies de gap des matériaux ZnO dopés avec le (Mn, Cr) on constate une diminution lors de l'augmentation des valeurs de dopage de concentration. Le moment magnétique total et partiel du dopage ZnO de Mn et Cr sont obtenus respectivement. Ensuite nous avons étudié le magnétisme et les propriétés magnétiques électroniques de GaN dopé avec simple et double impuretés (Cr,Mn) à l'aide de l'approximation LDA. Les résultats calculés indiquent que les systèmes ZnO et GaN dopé et Co-dopé sont semi-métalliques et plus stable dans l'état ferromagnétiques. Ce qui nous révèle, que notre matériau est adapté pour les applications de la spintronique.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE :

Les travaux réalisés dans cette thèse s'inscrivent dans le contexte de l'étude des propriétés magnétiques et électroniques d'oxyde de zinc (ZnO), de nitrure de gallium (GaN) et de L'arséniure de gallium (GaAs) dopé et Co-dopé, en utilisant une méthode Ab initio combinée à l'approximation Potentielle Cohérente (CPA) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité d'état (DFT). En se basant sur la méthode de Korringa-Kohn-Rostoker associée à l'approximation du potentiel cohérent (KKR-CPA). La structure cristalline de ZnO, GaN et GaAs la plus stable est la structure hexagonal wurtzite avec les paramètres de maille wurtzite hexagonale $a=b=3,180 \text{ \AA}$, $c = 5,166 \text{ \AA}$, et la coordonnée interne $u= 0,377$.

Dans le but de fortifier nos résultats, nous appliquons l'approximation de densité locale (LDA) de type WVN pour étudier la structure électronique, les propriétés magnétiques du ZnO, GaN et GaAs Co-dopé avec des impuretés doubles (Mn, Cr) et la double (Mo, Mn/Cr) montrant que l'état ferromagnétique semi-métallique persiste encore. La stabilité de l'état ferromagnétique par rapport à l'état du verre tournant est étudiée en comparant leurs énergies totales.

En effet, généralement les semi-conducteurs d'oxyde de zinc (ZnO), nitrure de gallium (GaN) et L'arséniure de gallium (GaAs) dopés avec Cobalt (Co ; Cr, Mn et Nb), deviennent ferromagnétiques après la création des lacunes d'oxygène dans ces systèmes.

Nous avons étudié les semi-conducteurs à base d'oxyde de zinc (ZnO), nitrure de gallium (GaN) et L'arséniure de gallium (GaAs) dopés avec double impuretés de métaux de transition A1, A2 (différents) au lieu de la traditionnelle simple impureté. La polarisation en spin des porteurs est de 100% au niveau de Fermi avec une aimantation totale différente de zéro.

D'après cette étude, nous avons constaté que toutes les combinaisons utilisées dans le dopage l'énergie totale pour les deux configurations parallèle et antiparallèle entre les spins des impuretés, nous avons déduit que l'état ferromagnétique (FM) est plus stable. Les calculs ab initio, basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), sont des outils importants pour l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des matériaux.

En effet, lors de l'étude des énergies de gap des matériaux ZnO dopés avec le (Mn, Cr) on constate une diminution lors de l'augmentation des valeurs de dopage de concentration. Le moment magnétique total et partiel du dopage ZnO de Mn et Cr sont obtenus respectivement. Ensuite nous avons étudié le magnétisme et les propriétés magnétiques électroniques de GaN dopé avec simple et double impuretés (Cr, Mn) à l'aide de l'approximation LDA. Les résultats calculés indiquent que les systèmes ZnO et GaN dopé et Co-dopé sont semi-métalliques et plus stable dans l'état ferromagnétiques. Ce qui nous révèle, que notre matériau est adapté pour les applications de la spintronique. Ces matériaux sont souhaitables pour la fabrication des microscopes à effet tunnel polarisé en spin

REFERENCES ET BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1] O.D. Jayakumar, et al, Physica B. 381(2006) 194.
- [2] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, *ibid.* 287(2000)1019.
- [3] B. S. Kang, W.C.Kim, Y.Y.Shong, H.J.Kang, J. Cryst. Growth. 287(2006)74-77.
- [4] T. S. Herng, S. P. Lau, S. F. Yu,, H. Y. Yang, et al, Appl. Phys. Lett. 90(2007)212502.
- [5] N. Tahir, S. T. Hussain, M. Usman, S. K. Hasanain, A. Mumtaz, Appl. Surf. Sci. 255(2009)8506-8510.
- [6] Q. Wang and P. Jena, Appl. Phys. Lett. 84(2004)4170.
- [7] E. Kulatov, H. Nakayama, H. Mariette, H. Ohta and Y. A. Uspenskii, *ibid.* 66(2002)045203.
- [8] A. K. Das, I. Dasgupta, G. P. Das, Phys. Rev. B 75(2007)144404.
- [9] P. Sharma et al, J. Magn. Magn. Mater. 282(2004) 115.
- [10] H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, A. Segmuller, L. L. Chang, L. Esaki, Phys. Rev. Lett. 63(1989)1849.
- [11] H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, A. Harwit, A. Segmuller, L. L. Chang, J. Vac. Sci. Technol. B. 8(1990)176.
- [12] S. von Molnar, H. Munekata, H. Ohno, L.L. Chang, J. Magn. Magn. Mater. 93(1991)356.
- [13] T. Hayashi, M. Tanaka, K. Seto, T. Nishinaga, K. Ando, Appl. Phys. Lett. 71(1997)1825.
- [14] W. J. M. de Jonge, T. Story, H.J.M. Swagten, P.J.T. Eggenkamp, Europhys. Lett. 17(1992)631.
- [15] S. Koshikara, A. Oiwa, M. Hirasawa, S. Katsumoto, Y. Iye, C. Urano, H. Takagi, H. Munekata, Phys. Rev. Lett. 78(1997)4617.
- [16] H. Ohno, Science 281(1998)951.
- [17] S. Qi et al, Phys. Rev. B. 84(2011)205204.
- [18] X. Zuo, S.-D Yoon, A. Yang, J. Appl. Phys. 105(2009)07C508.
- [19] Y. D. Park, A. T. Hanbicki, J. E. Mattson and B. T. Jonker, Appl. Phys. Lett., 81, p. 1471, (2002). "Epitaxial growth of an n-type ferromagnetic semiconductor CdCr₂Se₄ on GaAs (001) and GaP (001)".
- [20] A. Nath, Z. Klencsar, E. Kuzmann, Z. Homonnay, A. Vertes, A. Simopoulos, E. Devlin, G. Kallias, A. P. Ramirez, and R. J. Cava, Phys. Rev. B., 66, p. 212401, (2002). "Nanoscale magnetism in the chalcogenide spinel FeCr₂S₄ : Common origin of colossal magnetoresistivity"
- [21] Y.-J. Zhao, T. Shishidou, and A. J. Freeman, Phys. Rev. Lett., 90, p. 047204, (2003). "Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida-like Ferromagnetism in Mn_x Ge_{1-x} ".

- [22] G. Kioseoglou, A. Hanbicki, C. Li, S. Erwin, R. Goswami, and B. Jonker, cond-mat/0302231 (submitted to Appl. Phys. Lett., (2003). "Epitaxial Growth of the Diluted Magnetic Semiconductors $\text{Cr}_y\text{Ge}_{1-y}$ and $\text{Cr}_y\text{Mn}_{1-y}\text{Ge}$ ".
- [23] N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, S. N. G. Chu, M. E. Overberg, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, R. G. Wilson, J. M. Zavada, and Y. D. Park, J. Vac. Sci. Technol. A, 20, p. 579, (2002). "Magnetic and structural properties of Fe, Ni and Mn-implanted SiC"
- [24] T. Story, R. R. Galazk, R. B. Frankel, and et al. Phys. Rev. Lett, 56 :777, 1986.
- [25] H. Munekata, H. Ohno, S. Von Molnar, A. Segmuller, L. L. Chang, and L. Esaki, Phys. Rev. Lett., 63, p. 1849, (1989). "Diluted magnetic III-V semiconductors"
- [26] H. Ohno, H. Munekata, T. Penny, S. Von Molnar, and L. L. Chang, Phys. Rev. Lett., 68, p. 2664, (1992). "Magnetotransport Properties of p-type (In,Mn)As Diluted Magnetic III-V semiconductors".
- [27] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto and Y. Iye, Appl. Phys. Lett., 69, p. 363, (1996). "(Ga,Mn)As : A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs [28] A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, T. Dietl, Y. M. D'aubigne and S. Tatarenko, Phys. Rev. Lett., 79, p. 511, (1997). "Observation of ferromagnetic transition induced by twodimensionnal hole gas in modulation doped CdMnTe quantum wells"
- [29] G. H. Jonker et J. H. van Santen, Physica, 16, 337 (1950)
- [30] J. H. van Santen et G. H. Jonker, Physica, 16, 599 (1950)
- [31] C. Zener, Phys. Rev, 81, 440 (1951)
- [32] C. Zener, Phys. Rev, 82, 403 (1951)
- [33] G. H. Jonker et J. H. van Santen. Physica, 16 :337, 1950.
- [34] J. B. Goodenough, A. Wold, R. J. Arnot et N. Menyuk. Phys. Rev., 124 :373, 1961.
- [35] P. Bruno et C. Chappert. Oscillatory coupling between ferromagnetic layers separated by a nonmagnetic metal spacer. Phys. Rev. Lett., 67 : 1602, 1991.
- [36] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert et D. Ferrand. Zener model description of ferromagnetism in Zinc-blende magnetic semiconductors. Science, 287 :1019, 2000.
- [37] C. Zener, Phys. Rev., 81, p. 440, (1951). "Interaction between the d shells in the transition metals".
- [38] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, Science, 287, p. 1019, (2000). "Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic semiconductors".
- [39] R. R. Dos Santos, L. E. Oliveira, and J. D'Albuquerque E Castro., J. Phys. : Condens. Matter, 14, p. 3751, (2002). "Hole concentration in a diluted ferromagnetic semiconductor".
- [40] R. Mattana. Transport dépendant du spin dans des nanostructures semiconductrices. Thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay, 2003.
- [41] J. Coey, M. Venkatesan et C. Fitzgerald. Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides. Nature Materials, 2005

- [42] T. Dietl, H. Ohno, and F. Matsukura, Phys. Rev. B, 63, p. 195205, (2001). "Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors".
- [43] Sato et Katayama-Yoshida. Jpn. J. Appl. Phys, 39(2) :L555, 2000.
- [44] K. Ueda, H. Tabata et T. Kawai. Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films. Appl. Phys. Lett., 79(7) :988, 2001.
- [45] Z.Jin, T.Fukumura, and M. Kawasaki, K. Ando and H.Saito, T. Sekiguchi, Y.Z. Yoo,M. Murakami, Y. Matsumoto, T. Hasegawa, and H. Koinuma, Appl. Phys. Lett .78 (2001) 3824 .
- [46] Jae Hyun Kim, Hyojin Kim, Dojin Kim, and Young Eon Ihm, Woong Kil Choo, J. App. Phys. 92 (2002) 6066.
- [47] K. Rode, A. Anane, R.Mattana, and J.-P. Contour, O. Durand and P. LeBourgeois, J. Appl. Phys. 93 (2003) 7676.
- [48] C. N. R. Rao et F. L. Deepak. Absence of ferromagnetism in Mn- and Co-doped ZnO. Journ. Mater. Chem, 15(5) :573, 2005.
- [49] J. H. Park, M. G. Kim, H. M. Jang, S. Ryu et Y. M. Kim. Cometal clustering as the origin of ferromagnetism in Co-doped ZnO thin films. Appl. Phys. Lett., 84(8) :1338, 2004.
- [50] S. Kolesnik, B. Dabrowski et J. Mais. Structural and magnetic properties of transition metal substituted ZnO. Journ. Appl. Phys., 95 (5) :2582, 2004.
- [51] D. A. Schwartz et D. R. Gamelin. Reversible 300K ferromagnetic ordering in a diluted magnetic semiconductor. cond-mat, /0404518, 2004.
- [52] B. Martinez, F. Sandiumenge, L. Balcells, J. Arbiol, F. Sibiude et C. Monty. Role of the microstructure on the magnetic properties of Co-doped ZnO nanoparticles. Appl. Phys. Lett., 86(10) :103113, 2005.
- [53] K. Sato et H. Katayama-Yoshida. Phys. Status Solidi B, 229 :673, 2002.
- [54] N. A. Spaldin. Search for ferromagnetisme in transition-metal-doped piezoelectric ZnO. Phys. Rev. B, 69(12) :125201, 2004.
- [55] E.-C. Lee et K. J. Chang. Ferromagnetic versus antiferromagnetic interaction in Co-doped ZnO. Phys. Rev. B, 69(8) :085205, 2004.
- [56] M. H. F. Sluiter, Y. Kawazoe, P. Sharma, A. Inoue, A. R. Raju, C. Rout et U. V. Waghmare. First principles based design and experimental evidence for a ZnO-based ferromagnet at room temperature. Phys. Rev. Lett., 94 :187204, 2005.
- [57] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [58] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [59] W. Kohn L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [60] E. Wigner, , Phys. Rev. 46, 1001 (1934).

- [61] D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [62] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [63] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [64] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [65] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).
- [66] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [67] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 33, 8800 (1986).
- [68] J. P. Perdew in 'Electronic Structure of Solids', Academic Verlag, Berlin, 11(1991).
- [69] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555(1928).
- [70] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [71] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [72] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [73] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [74] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [75] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [76] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [77] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).
- [78] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [79] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [80] D. J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849 (1992).
- [81] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [82] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64, 195134 (2001).
- [83] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).
- [84] Dietl, T., Ohno, H., Matsukura, F., Cibert, J., Ferrand, D.: Science 287, 1019 (2000)

- [85] Kang, B.S., Kim, W.C., Shong, Y.Y., Kang, H.J.: J. Cryst. Growth 287, 74–77 (2006)
- [86] Saeiki, H., Tabata, H., Kawai, T.: Solid State Commun. 120, 439 (2001)
- [87] Sato, K., Katayama-Yoshida, H.: Phys. Status Solidi (b) 229, 673 (2002)
- [88] Kulatov, E., Upenskii, Y., Mariette, H., Cibert, J., Ferrand, D., Nakayama, H., Ohta, H.: J. Supercond. 16, 123 (2003)
- [89] Uspenskii, Yu., Kulatov, E., Mariette, H., Nakayama, H., Ohta, H.: J. Magn. Magn. Mater. 258–259, 248 (2003)
- [90] Han, J., Mantas, P.Q., Senos, A.M.R.: J. Eur. Ceram. Soc. 20, 2753 (2000)
- [91] de Posada, E., Tobin, G., McGlynn, E., Lunney, J.G.: Appl. Surf. Sci. 589, 208–209 (2003)
- [92] Sharma, P., Gupta, A., Owens, F.J., Inoue, A., Rao, K.V.: J. Magn. Magn. Mater. 282, 115 (2004)
- [93] Zheng, Y., Boulliard, J.C., Demaille, D., Bernard, Y., Petroff, J.F.: J. Cryst. Growth 274, 156 (2005)
- [94] Iwata, K., Tampo, H., Yamada, A., Fons, P., Matsubara, K., Saku-rai, K., Ishizuka, S., Niki, S.: Appl. Surf. Sci. 244, 504 (2005)
- [95] Kundaliya, D.C., Ogale, S.G., Lofland, S.E., Dhar, S., Metting, C.J., Shinde, S.R., Ma, Z., Varughese, B., Ramanujachary, K.V., Salamanca-Riba, L., et al.: Nat. Mater. 3, 709 (2005)
- [96] Garcia, M.A., Ruiz-Gonzalez, M.L., Quesada, A., Costa-Kramer, J.L., Fernandez, J.F., Khatib, S.J., Wennberg, A., Caballero, A.C., Martin-Gonzalez, M.S., Villegas, M., et al.: Phys. Rev. Lett. 94, 217206 (2005)
- [97] Xu, X.H., Blythe, H.J., Behan, M.Z.A.J., Neal, J.R., Mokhtari, A., Ibrahim, R.M., Fox, A.M., Gehring, G.A.: New J. Phys. 8, 135 (2006)
- [98] Xu, Q., Schmidt, H., Hartmann, L., Hochmuth, H., Lorenz, M., Setzer, A., Esquinazi, P., Meinecke, C., Grundmann, M.: Appl. Phys. Lett. 91, 092503 (2007)
- [99] Kittilstved, K.R., Norberg, N.S., Gamelin, D.R.: Phys. Rev. Lett. 94, 147209 (2006)
- [100] Dietl, T., Ohno, H., Matsukura, F., Cibert, J., Ferrand, D.: Science 287, 1019 (2000)
- [101] Sato, K., Katayama-Yoshida, H.: J. Appl. Phys. 39, L555 (2000)
- [102] Chakraborti, D., Narayan, J., Prater, J.T.: Appl. Phys. Lett. 90, 062504 (2007)
- [103] Zhu, T., Zhan, W.S., Wang, W.G., Xiao, J.Q.: Appl. Phys. Lett. 89, 022508 (2006)
- [104] Roberts, B.K., Pakhomov, A.B., Krishnan, K.M.: J. Appl. Phys. 103, 07D133 (2008)
- [105] Park, J.H., Kim, M.G., Jang, H.M., Ryu, S., Kim, Y.M.: Appl. Phys. Lett. 84, 1338 (2004)
- [106] Deka, S., Pasricha, R., Joy, P.A.: Phys. Rev. B 74, 033201 (2006)
- [107] Bouloudenine, M., Viart, N., Colis, S., Kortus, J., Dinia, A.: Appl. Phys. Lett. 87, 052501 (2005)

- [108] Li, W., Kang, Q., Lin, Z., Chu, W., Chen, D., Wu, Z., et al.: Appl. Phys. Lett. 89, 112507 (2006)
- [109] Pan, H., Gu, B., Eres, G., Zhang, Z.: J. Chem. Phys. 132, 104501 (2010)
- [110] Sato, K., Katayama-Yoshida, H.: Jpn. J. Appl. Phys. 40, L334–L336 (2000)
- [111] Ohno, H.: Science 281, 951 (1998)
- [112] Dietl, T., Ohno, H., Matsukura, F., Cibert, J., Ferrand, D.: Science 287, 1019 (2000)
- [113] Sato, K., Yoshida, H.K.: J. Appl. Phys. 39, L555–L558 (2000)
- [114] Herng, T.S., Lau, S.P., Yu, S.F., Yang, H.Y., Wang, L., Tanemura, M., Chen, J.S.: Appl. Phys. Lett. 90, 212502 (2007)
- [115] Liu, Y., Yang, J.H., Guan, Q.F., Yang, L.L., Zhang, Y.J., Wang, Y.X., Feng, B., Cao, J., Liu, X.Y., Yang, Y.T., Wei, M.B.: J. Alloys Comp. 486, 835–838 (2009)
- [116] Hsu, H.S., Huang, J.C.A., Huang, Y.H., Liao, Y.F., Lin, M.Z., Lee, C.H., Le, J.F., Chen, S.F., Lai, L.Y., Liu, C.P.: Appl. Phys. Lett. 88, 242507 (2006)
- [117] Liu, X.X., Lin, F.T., Sun, L.L., Cheng, W.J., Ma, X.M., Shi, W.Z.: Appl. Phys. Lett. 88, 062508 (2006)
- [118] Tahir, N., Hussain, S.T., Usman, M., Hasanain, S.K., Mumtaz, A.: Appl. Surf. Sci. 255, 8506–8510 (2009)
- [119] Karmakar, D., Mandal, S.K., Kadam, R.M., Paulose, P.L., Rajarajan, A.K., Nath, T.K., Das, A.K., Dasguptaand, I., Das, G.P.: Phys. Rev. B 75, 144404–14 (2007)
- [120] Kan, D.S., Lee, H.S., Han, S.K., Srivastava, V., Babu, E.S., Hong, S.K., Kimc, M.J., Song, J.H., Kim, H., Kim, D.: J. Alloys Comp. 509, 5137–5141 (2011)
- [121] GAO, S., Li, D., Li, Y., Lv, X., Wang, J., Li, H., Yu, Q., Guo, F., Zhao, L.: J. Alloys Comp. 539, 200–204 (2012)
- [122] Arshad, M., Azama, A., Ahmed, A.S., Mollah, S., Naqvi, A.H.: J. Alloys Comp. 509, 8378–8381 (2011)
- [123] Fu, J.L., Ren, X.C., Yan, S., Gong, Y., Tan, Y.Y., Liang, K., Du, R., Xing, X.Q., Mo, G., Chen, Z.J., Cai, Q., Sun, D.B., Wu, Z.H.: J. Alloys Comp. 558, 212–221 (2013)
- [124] Lu, Z.L., Miao, W., Zou, W.Q., Xu, M.X., Zhang, F.M.: J. Alloys Comp. 494, 392–395 (2010)
- [125] Ogale, S.B.: Adv. Mater. 22, 3125–3155 (2010)
- [126] Zhang, L., Ye, Z., Lu, B., Lu, J., Zhang, Y., Zhu, L., Huang, J., Zhang, W., Huang, J., Zhang, J., Jiang, J., Wu, K., Xie, Z.: J. Alloys Comp. 509, 2149–2153 (2011)
- [127] Wang, D.D., Xing, G.Z., Yang, J.H., Yang, L.L., Gao, M., Cao, J., Zhang, Y.J., Yao, B.: J. Alloys Comp. 504, 22–26 (2010)
- [128] Qi, J., Gao, D.Q., Zhang, L., Yang, Y.H.: Appl. Surf. Sci. 256, 2507 (2010)

- [129] Wei, Y.Y., Hou, D.L., Qiao, S., Zhen, C.M., Tang, G.D.: *Physica B* 404, 486 (2009)
- [130] Coey, J.M.D., Venkatesan, M., Fitzgerald, C.B.: *Nat. Mater.* 4, 173 (2005)
- [131] Venkatesan, M., Fitzgerald, C.B., Lunney, J.G., Coey, J.M.D.: *Phys. Rev. Lett.* 93, 17720 (2004)
- [132] Liu, Y., Yang, J.H., Guan, Q.F., Yang, L.L., Zhang, Y.J., Wang Feng, Y.X., Cao, J., Liu, X.Y., Yang, Y.T., Wei, M.B.: *J. Alloys Compd.* 486, 835 (2009)
- [133] Yeo, Y.C., Chong, T.C., Li, M.F.: *J. Appl. Phys.* 83, 1429 (1998)
- [134] Rkhioui, A., Masrour, R., Hlil, E.K., Bahmad, L., Hamedoun, M., Benyoussef, A.: *J. Supercond. Nov. Magn.* 26, 3469 (2013)
- [135] MacDonald, A.H., et al.: *Nat. Mater.* 4, 195 (2005)
- [136] Sinova, J., et al.: *Phys. Rev. B* 66, 041202 (2002)
- [137] Lee, B., et al.: *Semicond. Sci. Technol.* 17, 393 (2002)
- [138] Dietl, T., et al.: *Science* 287, 1019 (2000)
- [139] Berciu, M., Bhatt, R.N.: *Phys. Rev. B* 69, 045202 (2004)
- [140] Alvarez, G., Dagotto, E.: *Phys. Rev. B* 68, 045202 (2003)
- [141] Sanvito, S., et al.: *Phys. Rev. B* 63, 165206 (2001)
- [142] Erwin, S.C., Petukhov, A.G.: *Phys. Rev. Lett.* 89, 227201 (2002)
- [143] Mahadevan, P., Zunger, A.: *Phys. Rev. B* 69, 115211 (2004)
- [144] Majidi, M.A., et al.: *Phys. Rev. B* 74, 115205 (2006)
- [145] Hwang, E.H., et al.: *Phys. Rev. B* 65, 233206 (2002)
- [146] Tang, J.M., et al.: *Phys. Rev. Lett* 92, 047201 (2004)
- [147] Moreno, J., et al.: *Phys. Rev. Lett.* 96, 237204 (2006)
- [148] Krstajic, P.M., Ivanov, V.A., Peeters, F.M., Fleurov, V., Kikoin, K.: *Europhys. Lett.* 61, 235 (2003),
- [149] Ando, K., Hayashi, T., Tanaka, M., Twardowski, A.: *J. Appl. Phys.* 83, 6548 (1998)
- [150] Dietl, T., Haury, A., Aubigne, Y.M.: *Phys. Rev. B* 55, R3347 (1998)
- [151] Matsukura, F., Ohno, H., Shen, A., Sugawara, Y.: *Phys. Rev. B* 57, R2037 (1998)
- [152] Dietl, T., Ohno, H., Matsukura, F., Cibert, J., Ferrand, D.: *Science* 287, 1019 (2000)
- [153] Dietl, T., Ohno, H., Matsukura, F.: *Phys. Rev. B* 63, 195205 (2001)

- [154] Akai, H.: Phys. Rev. Lett. 81, 3002 (1998)
- [155] Shirai, M., Ogawa, T., Kitagawa, I., Suzuki, N.: J. Magn. Magn Mater. 177–181, 1383 (1998)
- [156] Schuh, D., Wegscheider, W., Weiss, D.: Phys. Rev. Lett. 102, 097204 (2009)
- [157] Ruster, C., Borzenko, T., Gould, C., Schmidt, G., Molenkamp, L.W., Liu, X., Wojtowicz, T.J., Furdyna, J.K., Yu, Z.G., Flatté, M.E.: Phys. Rev. Lett. 91, 216602 (2003)
- [158] Bouzerar, G., Bouzerar, R., Cepas, O.: Phys. Rev. B 76, 144419 (2007)
- [159] Tanaka, H., Jadwisieniczak, W.M., Saito, H., Zayets, V., Yuasa, S., Ando, K.: J. Phys. D: Appl. Phys. 47, 355001 (2014)
- [160] Gray, A.X., Minar, J., Ueda, S., Stone, P.R., Yamashita, Y., Fujii, J., Braun, J., Plucinski, L., Schneider, C.M., Panaccione, G., Ebert, H., Dubon, O.D., Kobayashi, K., Fadley, C.S.: Nat. Mater. 11, 957–962 (2012);
- [161] Turek, M., Siewert, J., Fabian, J.: Phys. Rev. B 78, 085211 (2008)
- [162] Dietl, T., Ohno, H., Matsukura, F., Cibert, J., Ferrand, D.: Science 287, 1019 (2000)
- [163] Akai, H.: J. Phys. Condens. Matter. 1, 8045 (1989)
- [164] Vosko, S.H., Wilk, L., Nusair, M.: Can. J. Phys. 58, 1200 (1980)
- [165] Qian, G.-R., Dong, X., Zhou, X.-F., Tian, Y., Oganov, A.R., Wang, H.-T.: Comput. Phys. Commun. 184, 2111–2118 (2013)
- [166] Strite, S., Chandrasekhar, D., Smith, D.J., Sariel, J., Chen, H., Teraguchi, N., Morkoc, H.: J. Crystal Growth 127, 204–208 (1993)
- [167] Mahadevan, P., Zunger, A.: Phys. Rev. B 69, 115211 (2004)
- [168] Kang, T.D., Lee, G.S., Lee, H., Koh, D., Park, Y.J.: J. Korean Phys. Soc. 46, 482–486 (2005)
- [169] Sato, K., Dederichs, P.H., Katayama-Yoshida, H., Kudrnovsky, J.: Physica B 340–342, 863 (2003)
- [170] Kim, J.J., Makino, H., Yao, T., Takata, Y., Kobayashi, K., Yamamoto, T., Hanada, T., Cho, M.W., Ikenaga, E., Yabashi, M., Miwa, D., Nishino, Y., Tamasaku, K., Ishikawa, T., Shin, S.: J. Electron. Spect. Rel. Phen. 144–147, 561–564 (2005)

Annexes:

Annexes:

A. Rkhioui, R. Masrour, E.K. Hlil, L. Bahmad, M. Hamedoun et A. Benyoussef, (Received: 15 January 2013 / Accepted: 21 March 2013 / Published online: 10 April 2013-Springer Science et Business Media New York 2013):

1. Study of Electronic and Magnetic Properties of $Zn_{1-x}M_xO$ (M =Mn and Cr) by ab initio Calculations.

R.Masrour, **A. Rkhioui**, E. K. Hlil, M. Hamedoun, A.Benyoussef et L. Bahmad (Received: 12 June 2014 / Accepted: 26 September 2014 / Published online: 31 October 2014-Springer Science et Business Media New York 2014):

2. Calculated ab-Initio of Co-doped $Zn_{1-x-y}A_xB_yO$ (A=Mo; B=Mn, Cr);

A. Rkhioui, R. Masrour, E. K. Hlil, A. Benyoussef, M. Hamedoun et L. Bahmad. (Received: 23 May 2015 / Accepted: 23 July 2015, Springer Science et Business Media New York 2015):

3. Electronic and Magnetic Properties of $Ga_{1-x}M_xA$ (M = Mn and Cr; A = As and N): ab Initio Study;