

N d'ordre :

THÈSE DE DOCTORAT

Présenté par :

Nour-ddine RKHIOUI

Discipline : Physique

Spécialité : Physique des Nouveaux Matériaux

**Etude des Propriétés Électroniques et Magnétiques des
DMS à Base des Semi-conducteurs III-V et II-VI Dopés
et Co-dopés**

Soutenue le : 05 MAI 2018

Devant le jury

Président :

Mohammed REGRAGUI PES, Faculté des Sciences, Rabat.

Examineurs :

Rachid AHL LAAMARA PH, CRMEF, Meknés

Farida BENTAYEB PES, Faculté des Sciences, Rabat.

Lalla Btissam DRISSI PH, Faculté des Sciences, Rabat.

Rachid MASROUR PH, ENSA, Safi

El Hassan SAIDI PES, Faculté des Sciences, Rabat.

Remerciement

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés au sein du Laboratoire de Physique des Hautes Energies, Modélisation et Simulation (LPHE-MS) du département de physique de la Faculté des Sciences de Rabat, sous la direction de Monsieur El Hassan SAIDI, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, l'encadrement de Mme Lalla Btissam DRISSI, Professeure Habilité à la Faculté des Sciences de Rabat et Rachid AHL LAAMARA, Professeure Habilité à la CRMEF de Meknès.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de thèse Monsieur El Hassan SAIDI, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, qui m'a ouvert les portes pour faire ma thèse au sien du laboratoire qu'il dirige, ainsi de m'avoir aidé à faire mes premières armes dans le monde de la recherche.

Toute ma reconnaissance et mes sincères remerciements à mon encadrante Madame Lalla Btissam DRISSI, qui n'a pas épargné l'effort pour me guider et me diriger pour bien achever ce travail, je te remercie pour le formidable encadrement scientifique.

Je tiens à remercier aussi mon encadrant Monsieur Rachid AHL LAAMARA pour la confiance qu'il m'a accordée depuis mes premiers pas dans l'équipe du LPHE-MS à Rabat jusqu'à la rédaction de ce manuscrit, je le remercie également pour ses conseils, Leurs disponibilité, et leurs sens de transmettre des connaissances scientifiques qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je remercie vivement Monsieur Mohammed REGRAGUI, professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour l'honneur qu'il m'a fait de présider mon jury de thèse.

J'adresse mes remerciements les plus profonds à Madame Farida BENTAYEB, professeur à

la Faculté des Sciences de Rabat, pour avoir accepté d'être rapporteur et examinateur de ma thèse. Veuillez recevoir, Madame, l'expression de mon respect et de ma profonde gratitude.

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.

Ma reconnaissance va enfin à tous mes amis avec qui j'ai eu la chance de partager des véritables moments inoubliables et à tous les membres du laboratoire de physique des hautes énergies simulation-modélisation.

Un grand Merci chaleureux et de tout mon cœur à mes parents sans qui je ne serais absolument pas où j'en suis aujourd'hui. Je les remercie sincèrement pour leur soutien inconditionnel et constant, pour m'avoir donné du courage et de l'espoir, pour être toujours présents même à distance. Merci aussi à mes sœurs et mes frères pour tous leurs encouragements et estimes durant mes années d'études. Je souhaite aussi remercier tous les membres de ma famille pour leur intérêt et leur présence.

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 (Co, 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, Calcul 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 (Co, 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

Table des figures	v
Introduction générale	1
1 Spintronique et semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)	7
1 Spintronique	8
1.1 Magnétorésistance géante (GMR)	8
1.2 Magnétorésistance tunnel (TMR)	10
1.3 Mémoires Magnétiques à Accès Aléatoires (MRAM)	11
1.4 Mémoire vive dynamique (DRAM)	13
2 Semi-conducteurs conventionnels	14
2.1 Bande d'énergie	15
2.2 Dopage et jonction P-N	15
2.3 Familles de semi-conducteurs Magnétiques	17
2.4 Interactions magnétiques	17
3 DMS à base des semi-conducteurs III-V et II-V	18
3.1 Introduction	18
3.2 Semi-conducteurs Magnétiques Dilués	19
3.3 Mécanismes d'interactions magnétiques dans les DMS	22
3.4 Discussion	23
4 Choix des matériaux	24
4.1 Cas de (Zn, Co) O	24

4.2	Propriétés électroniques et magnétiques	25
4.3	Anisotropie magnétique du composé ZnO :Co	28
4.4	Interactions entre les ions Co^{2+} dans ZnO :Co	29
5	Résultats théoriques de ZnO et GaN dopés par les Matériaux de Transition (MT)	30
5.1	Résultats théoriques de ZnO dopés par les Matériaux de Transition (MT)	31
5.2	Résultats théoriques de GaN dopés par Matériaux de Transition (MT)	37
2	Méthodes ab initio	47
1	Théorie de la fonctionnelle de la densité	47
1.1	Théorème de Hohenberg-Kohn	47
1.2	Équations de Kohn-Sham	50
1.3	Approximations de la fonctionnelle d'échange et de corrélation	51
2	Méthode de fonction de Green "KKR"	55
2.1	Problème de mono-site	55
2.2	Fonction de Green dans l'espace libre	58
2.3	Méthode de "KKR" traditionnel	59
3	Cristal de Fonction de Green	62
3.1	L'équation de Dyson	63
3.2	Condition de limite périodique	64
3.3	Densité des États	64
3	Etudes des propriétés électroniques et magnétiques de ZnO et GaN dopés et co-dopés	67
1	Oxyde de Zinc (ZnO)	68
1.1	Généralités	68
1.2	Propriétés structurels de ZnO	69
1.3	Propriétés électroniques de ZnO	70
1.4	Propriétés optiques de ZnO	71
1.5	Propriétés chimiques de ZnO	73
1.6	Propriétés magnétique de ZnO dopé par le Cobalt	74
2	Propriétés électroniques et magnétiques du ZnO dopé et co-dopé avec (Co, Cr), <i>publiée dans le Journal : Superconductivity and Novel Magnetism, 29, 12, 3167-3173, (2016).</i>	75
2.1	Résumé du travail	75
2.2	Motivation de travail :	76

2.3	Résultats obtenus :	77
2.4	Synthèse :	82
3	Nitride de Gallium "GaN"	82
3.1	Généralités	82
3.2	Propriétés structurels de GaN	82
3.3	Propriétés électriques de GaN	84
3.4	Propriétés optiques de GaN	84
3.5	Propriétés chimiques de GaN	85
4	Etude ab-initio des propriétés électroniques et magnétiques de $Ga_{1-x}Co_xN$ (dopé) et $Ga_{1-x-y}Co_xCr_yN$ (co-dopé), <i>publié dans le Journal : Superconductivity and Novel Magnetism, 30, 1, 165-170, (2017)</i>	86
4.1	Résumé du travail :	86
4.2	Motivation de travail :	86
4.3	Résultats obtenus :	88
4.4	Synthèse :	92
5	Conclusion	92
4	Contributions dans le domaine	95
1	Introduction	95
2	Propriétés magnétiques et structure électronique du GaN dopé avec des impuretés simples (Fe et Ni) : Calcul ab-initio, <i>soumis dans le Journal of Magnetism and Magnetic Materials, (2017)</i>	96
2.1	Résumé du travail :	96
2.2	Motivation de travail :	97
2.3	Résultats obtenus :	98
2.4	Synthèse :	102
3	Propriétés électroniques et magnétiques du TiO2 dopé et co-dopé avec (V, Mn), <i>publiée dans le Journal of materials research express , 4, 12, 6513, (2017)</i>	103
3.1	Résumé du travail	103
3.2	Motivation de travail :	104
3.3	Résultats obtenus :	105
3.4	Synthèse :	114
4	Conclusion	114
	Conclusion générale	117

Table des figures

1.1	Les résultats fondateurs d'Albert Fert et Peter Grunberg [55].	9
1.2	Principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante. (a) Magnétisation parallèle et (b) Magnétisation antiparallèle [56].	9
1.3	(a) Principe de la magnétorésistance géante (GMR) (b) Principe de la magnétorésistance tunnel (TMR) [55].	11
1.4	Architecture d'une mémoire MRAM constituée d'une matrice de jonctions tunnels magnétiques [56].	13
1.5	Une barrette DRAM DDR2.	14
1.6	Bandes d'énergies d'un semi-conducteur à $T = 0$ K.	15
1.7	Jonction PN en polarisation directe [66].	16
1.8	Jonction PN en polarisation inverse [66].	16
1.9	(a) Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique. (b) Semi-conducteurs traditionnels sans éléments magnétiques (c) Semi-conducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire [67].	17
1.10	Les différentes interactions d'échanges entre porteurs de charge [68].	18
1.11	Différents types de semi-conducteurs.	20
1.12	Métaux de transition 3d et leur structure électronique [7].	21
1.13	Un modèle de structure de bande qui explique le couplage entre des atomes de Co a travers ZnO [8].	23
1.14	Température de curie (T_c) pour différents semi-conducteur de type-p en fonction du gap pour une concentration 5% de Co et pour 3.4×10^{20} trou par cm^3 [91].	24

1.15	Stabilité de l'état magnétique dans ZnO dopé par différents métaux de transition [92].	25
1.16	Densité d'état de ZnO	25
1.17	Densités totales et partielles polarisées en spin des états de ZnO. Les états de spin ascendant et descendant sont montrés dans les côtés positif et négatif de la courbe, respectivement. Le niveau de Fermi est situé à 0 eV.	26
1.18	Densité totale des états de ZnO. Le niveau de Fermi est situé à 0 eV	27
1.19	Densités totales et partielles polarisées en spin de $Zn_{1-x}Co_xO$ avec $x = 0,05; 0,10; 0,15$. Les états de spin ascendant et descendant sont montrés dans les côtés positif et négatif de la courbe, respectivement. Le niveau de Fermi est situé à 0 eV.	28
1.20	Comparaison entre l'aimantation mesurée (carrés bleus) pour des films minces de $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0,052$) et l'aimantation calculée (lignes) pour différentes valeurs de J_{in} et J_{out} [68].	30
1.21	Stabilité de l'état magnétique dans ZnO dopé par différents métaux de transition [98].	33
1.22	La différence d'énergie $E = E_{AFM} - E_{FM}$ (eV) entre les états AFM et FM pour les six configurations différentes de la substitution Mn et N. Le triangle solide est pour la super cellule $Zn_{28}Mn_4O_{32}$ et le cercle solide pour la super cellule $Zn_{28}Mn_4O_{24}N_8$ [110].	35
1.23	Schématique des Densités états pour (a) MT = Ti, (b) MT = Mn, et (c) MT = Co. Le niveau de Fermi réside dans une bande d'impuretés donneuses à scission de spin [116]).	36
1.24	Densités d'états partielles du $Mn_{0.063}Ga_{0.937}N$ [124].	39
1.25	Densité d'état partielle projetée 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_{+2} [127].	40
1.26	Diagramme de niveau d'énergie 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 du métal de transition 3d (panneau de gauche) avec les niveaux de liaison d'anion pendantes (panneau droit), lorsque les niveaux MT-d sont énergétiquement moins profonds que les niveaux de liaison pendantes [128].	41
1.27	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 [129].	43

2.1	CPA : approximation de potentiel cohérent.	55
2.2	Potentiel muffin-tin.	60
3.1	Structures cristallines d'oxyde de zinc : (a) structure wurtzite hexagonale, (b) structure zinc blende et (c) structure de Rock Salt. [2].	70
3.2	Structure de bande du ZnO.	71
3.3	Spectre de photoluminescence de ZnO [186].	72
3.4	Densité totale et locale pour le ZnO.	77
3.5	DOS total et local de $Zn_{1-x}Co_xO$ pour différentes valeurs de x : 0,02, 0,04, 0,1, 0,15, 0,17 et 0,21.	78
3.6	Le DOS de $Zn_{1-x-y}Co_xCr_yO$ co-dopé avec différentes valeurs de x et y ($x = y$).	79
3.7	Le DOS de $Zn_{1-x-y}Co_xCr_yO$ co-dopé avec différentes valeurs de concentration de x et y ($x < y$).	80
3.8	Le DOS de $Zn_{1-x-y}Co_xCr_yO$ co-dopé avec différentes valeurs de concentration de x et y ($x > y$).	80
3.9	Arrangement des atomes dans la maille élémentaire de GaN.	83
3.10	a) Structure de bande. b) Première zone de Brillouin de GaN wurtzite [216].	84
3.11	DOS total et local de $Ga_{1-x}Co_xN$ pour différentes valeurs de la concentration de dopage (x). a) 0.0, b)0.02 c) 0.04, d) 0.06, e) 0.08, f) 0.10, g) 0.13, h) 0.15, i) 0.17, j) 0.19 et k) 0.21.	89
3.12	DOS total et local de $Ga_{1-x-y}Co_xCr_yN$ pour différentes valeurs des concentrations de co-dopage (x et y). a) $x = 0.04$ et $y = 0.06$, b) $x = 0.08$ et $y = 0.1$, c) $x = 0.06$ et $y = 0.04$, d) $x = 0.1$ et $y = 0.08$, e) $x = 0.04$ et $y = 0.04$, f) $x = 0.08$ et $y = 0.08$	91
4.1	Densité d'état de GaN	98
4.2	DOS total et local de $Ga_{1-x}Fe_xN$ pour différentes valeurs de concentrations diluées x : 0.02, 0.04, 0.06,0.08, 0.10, 0.13, 0.15, 0.17, 0.19 et 0.21	99
4.3	DOS total et local de $Ga_{1-x}Ni_xN$ pour différentes valeurs de concentrations diluées x : 0.02, 0.04, 0.06,0.08, 0.10, 0.13, 0.15, 0.17, 0.19 et 0.21.	100
4.4	Energies de gap en fonction des différentes concentrations de GaN dopées avec Ni et Fe.	101
4.5	Energie totale en fonction des paramètres c / a	102
4.6	Le DOS total du composé TiO_2 pure et Partiel de Ti(d) et O(p).	106
4.7	Les densités des états totales et partielles (TDOS and PDOS) du TiO_2 dopées par différentes concentrations du Vanadium.	107

Table des figures

4.8	La densité partielle du V(d) en fonction de l'énergie pour des différentes valeurs de la concentration.	108
4.9	Les densités des états totales et partielles (TDOS and PDOS) du TiO_2 dopées par différentes concentrations du manganèse.	110
4.10	La variation de la densité des états du Manganèse en fonction de l'énergie	111
4.11	L'effet du co-dopage V et Mn sur les densités totales et partielles du TiO_2 . . .	113

Introduction générale

Les semi-conducteurs magnétiques dilués DMS (Diluted Magnetic Semi-conductors) sont des semi-conducteurs non magnétiques, faiblement dopés par une entité magnétique, et présentant un comportement ferromagnétique. Ces matériaux DMS ont été employés à partir des années soixante lorsque ces semi-conducteurs présentaient une phase magnétique (appelée verre de spin). Ces semi-conducteurs magnétiques dilués doivent leur nom au fait qu'au cours de l'élaboration, un faible pourcentage d'ions magnétiques, par exemple le Manganèse, est incorporé dans un composé semi-conducteur. La mise en application de ces idées avait commencé vers le début des années 80 par l'introduction d'impuretés magnétiques (Mn, Fe, Co, Cr) dans un hôte semi-conducteur de la famille des II-VI comme par exemple ZnS ou ZnO.

L'oxyde de Zinc (ZnO) est un semi-conducteur d'énergie de gap direct (3,34 eV) et d'énergie de liaison exciton (60 MeV) à température ambiante. Actuellement le DMS offre de nombreuses possibilités d'applications [1–5]. Le dopage de type p du ZnO est l'un des principaux enjeux pour développer des applications optoélectroniques. Malgré quelques travaux de littérature, le dopage reproductible de type p de ZnO n'a jamais été réalisé expérimentalement.

L'attention d'étudier les DMS est due à leurs applications potentielles dans les dispositifs spintroniques, qui exploitent le spin dans les matériaux magnétiques ainsi que la charge des électrons dans les semi-conducteurs. Les métaux de transition qui ont des états d remplis (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni et Cu) et les éléments de terres rares qui ont des états f partiellement remplis (par exemple Eu, Gd, Er) ont été utilisés comme atomes magnétiques dans les DMS. Les états d ou les états f partiellement remplis contiennent des électrons non appariés, en termes de spin, qui sont responsables de l'apparition du comportement magnétique. Dans les matériaux DMS, les bandes de conduction délocalisées et les trous de la bande de valence interagissent

avec les moments magnétiques localisés associés aux atomes magnétiques.

En général, lorsque les ions des métaux de transition 3d sont substitués par des cations hôtes, la structure électronique résultante est influencée par une forte hybridation des orbitales 3d de l'ion magnétique et principalement des orbitales p des anions hôtes voisins. Cette hybridation donne lieu à une forte interaction magnétique entre le spin 3d localisés et les porteurs dans la bande de valence hôte [6]. Les composés II-VI (tels que CdTe, ZnSe, CdSe, CdS ...) dopés avec des ions de métaux de transition en remplaçant leurs cations originaux, sont les DMS les plus fréquemment étudiés [6]. Toutefois les semi-conducteurs conventionnels III-V ont été largement utilisés pour les appareils électroniques à grande vitesse, et les dispositifs optoélectroniques. La découverte du ferromagnétisme médité par les trous dans (Ga, Mn) As [7] et les structures basées sur cette découverte ont ouvert un large éventail de possibilités d'intégration de phénomènes magnétiques et à base de spin avec la microélectronique et optoélectronique.

Les matériaux DMS doivent présenter un ferromagnétisme avec une température critique supérieure à la température ambiante afin d'avoir des applications pratiques dans des dispositifs spintroniques. Les DMS basés sur GaN et ZnO présentent un ferromagnétisme à T_c au-dessus de la température ambiante lors du dopage avec des éléments de transitions tels que Mn (de l'ordre de 5% ou plus) de type p [8]. Cela s'explique en partie par la forte hybridation p-d, qui implique la bande de valence dans l'hôte, en raison de la petite distance du plus proche voisin et de l'interaction spin-orbite et spin-phase [9]. Plusieurs d'études ont indiqué un comportement ferromagnétique au-dessus de la température ambiante pour (Ga, Mn)N et attribué l'observation du ferromagnétisme de la température ambiante à l'interaction à double échange par rotation. D'autre part, il existe également des études [10–13], qui ont reconnu la présence éventuelle de certaines autres phases en raison de la faible solubilité des ions magnétiques dans GaN tels que le ferromagnétique Ga-Mn et les alliages ferromagnétiques Mn-N, comme étant responsable des observations du ferromagnétisme [14–17]. Selon les différentes techniques de préparation de (Ga, Mn) N, ces précipités pourraient en fait être les principaux contributeurs au moment magnétique total des échantillons étudiés [18–21]. En outre, le dopage de GaN par Mn, et d'autres ions de métaux de transition dans des matériaux à base de nitrure III, tels que l'AlN dopé au Mn [22], le GaN purifié à la Cr [23–25], l'AlN dopé au Cr [23, 26, 27], le GaN [28], la couche épit-axiale GaN de type p implanté en Fe [29], les films GaN dopés par Gd [30], et le GaN [28] à base de Vanadium (V) ont tous été étudiés. La solubilité des éléments MT dans GaN est d'environ 10% pour former une solution solide monophasée. La plupart des rapports ont discuté l'observation du ferromagnétisme ou de comportement ferromagnétique avec des températures apparentes de Curie proches ou supérieures à la température ambiante, principalement à partir de mesures d'hystérésis magnétiques.

Pour la famille ZnO, la solubilité des éléments MT en particulier Co et Mn, peut atteindre jusqu'à 21% dans ZnO. Malgré le poids des prédictions qui supportent uniquement le type p (Zn, Mn)O conduisant au ferromagnétisme, des observations expérimentales du ferromagnétisme pour l'isolation (Zn, Mn)O [31] et le type n (Zn, Mn)O [32, 33] ont été constatées. Les valeurs de T_c au-dessus de la température ambiante ont été rapportées pour isoler les films ZnO Co-dopés [34]. Un grand effet magnéto-optique dans les films minces $Zn_{1-x}Co_xO$ a été mesuré par les spectres de dichroïsme circulaire magnétique (MCD), ce qui suggère que $Zn_{1-x}Co_xO$ convient comme matériau DMS, bien que l'interaction d'échange p-d soit antiferromagnétique dans les échantillons étudiés [35, 36]. En utilisant la même méthode, un comportement paramagnétique a été observé dans un film mince $Ga_{1-x}Mn_xN$ qui a montré une boucle d'hystérésis ferromagnétique dans la mesure du disjoncteur quantique supraconducteur (SQUID) [37]. Le ferromagnétisme avec $T_c > 300K$ a également été observé dans les films minces $Zn_{1-x}(Co_{0.5}Fe_{0.5})_xO$ préparés par pulvérisation cathodique à effet magnétron et post-recuit sous vide [38]. Cependant, le $Zn_{1-x}Co_xO$ s'est révélé être antiferromagnétique dans des échantillons de poudre poly cristalline préparés par des réactions à l'état solide et à la phase liquide [39]. Ce comportement antiferromagnétique est susceptible d'être associé à la formation de grappes de Co observées dans les films en poudre $Zn_{1-x}Co_xO$, conjointement avec l'existence d'atomes interstitiels Co au lieu de Co substitutif sur les sites Zn. Il existe également des suggestions basées sur des données expérimentales [40] qui montrent que les films homogènes de $Zn_{1-x}Co_xO$ qui sont préférés pour les applications de dispositifs présentant un comportement de spin-glass, tandis que les films $Zn_{1-x}Co_xO$ inhomogènes sont plus susceptibles de démontrer un ferromagnétisme à température ambiante, suggérant peut-être que les grappes de Co pourraient être la source du prétendu ferromagnétisme de $Zn_{1-x}Co_xO$.

Les mécanismes responsables du ferromagnétisme n'ont pas été entièrement compris. L'interaction entre les porteurs et les ions magnétiques localisés est décrite par un mécanisme d'échange p-d cinétique de Zener. Historiquement, ce modèle a été introduit pour rendre compte du magnétisme dans les métaux de transition par l'interaction entre leurs électrons d [41–43]. Il suppose la polarisation réciproque des porteurs délocalisés et des spins localisés avec une constante d'échange étant constante et uniforme. Par conséquent, les caractéristiques de DMS sont induites par l'interaction d'échange entre les électrons de coquilles d localisés dans les ions magnétiques et les états des porteurs de bande délocalisés (s ou p). Ce n'est que ces dernières années qu'un grand nombre d'efforts théoriques ont été entrepris pour expliquer les mécanismes d'échange en détail. Les modèles tels ceux basés sur la théorie du champ moyen et les calculs du premier principe, ont tous été développés pour tenir compte des propriétés magnétiques observées expérimentalement, bien que chacun ait ses propres limites. En raison de la complexité

des systèmes DMS basés sur GaN et ZnO et en particulier sur la présence possible de précipité de phase secondaire, il est encore difficile de trouver une théorie universelle, autrement que des calculs *ab initio* numériques, éventuellement complets, pour expliquer tous les phénomènes, tels que la large gamme de T_C , c'est-à-dire 10 à 940 K, observée dans (Ga, Mn) N.

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 Gallium dopé et co-dopé par matériaux de transitions (Co, 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 GaN purs, ainsi nous avons jugé inté-

ressant aux propriétés magnétiques lorsque le ZnO et GaN est dopé par des matériaux de transitions (MT). Nous développerons les résultats de l'étude ab initio des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du ZnO et GaN dopé aux matériaux de transitions (MT) et leurs interprétations; nous l'aborderons par l'étude des propriétés structurales et électroniques du ZnO et GaN, puis détaillerons les propriétés électroniques et magnétiques du $Zn_{1-x-y}Co_xCr_yO$ et $Ga_{1-x}Co_xCr_yN$.

L'influence de la présence des défauts intrinsèques natifs sur les propriétés magnétiques et les risques qu'elle génère est aussi présentée. 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.

- **Publications**

1) N. **Rkhioui**, N. Tahiri, O. El Bounagui, R. Ahl Laamara, L. B. Drissi, publiée dans le Journal : Superconductivity and Novel Magnetism, 29, 12, 3167-3173, (2016).

2) N. **Rkhioui**, N. Tahiri, O. El Bounagui, publiée dans le Journal : Superconductivity and Novel Magnetism, 30, 1, 165-170, (2017).

3) N. **Rkhioui**, L. B. Drissi, N. Tahiri, O. El Bounagui, F. Bentayeb, soumis dans le Journal of Magnetism and Magnetic Materials, (2017).

4) R. Rami, N. **Rkhioui**, R. Ahl Laamara, L. B. Drissi, publiée dans le Journal of materials research express, doi :10.1088/2053-1591/aa9e9f (2017).

- **Communications orales**

- "Étude des Propriétés Magnétiques et Électroniques de Zn (Co, Cr)O par la Méthode de Ab-initio", présentée lors du Colloque Franco-Marocain sur Propriétés des Nouveaux Matériaux organisé du 04 au 05 Décembre 2014, à la Faculté des Sciences de Rabat.

- "Étude des propriétés électroniques et magnétiques de $Ga_{1-x}Co_xCr_yN$ par Calculs ab-initio", présentée lors des Doctoriales 2015 de la FSR organisé du 19 au 21 Février 2015, à la Faculté des Sciences de Rabat.

- **Poster**

- "Étude des Propriétés Magnétiques et Électroniques de Ti (V,Mn)O₂ par la Méthode de Ab-initio", présentée lors des Journées Nationales des doctorants et des jeunes chercheur - 2017 organisé du 18 au 20 Juillet 2017, à la L'école Normale Supérieure de L'enseignement Technique Université Mohammed V Rabat.

Chapitre 1

Spintronique et semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)

Le spin de l'électron a été totalement négligé pour de nombreuses décennies dans les applications de la microélectronique classique. Par conséquent, ce fait a retardé la naissance de nouveaux phénomènes physiques qui orientent des perspectives intéressantes en matière d'intégrabilité, de vitesse de commutation, de consommation et de non volatilité de l'information. C'est en ce sens que la spintronique qui utilise la charge et la spin de l'électron pour coder l'information a suscité un intérêt comme alternative à l'électronique classique qui est aujourd'hui confrontée à des obstacles physiques majeurs dus à une réduction accrue de la taille des composants [44–46]. Les semi-conducteurs magnétiques dilués ont semblé pendant un certain temps être un de ces sujets de recherche dont la gloire (c'est-à-dire la période de recherche la plus étendue) appartenait déjà au passé. Ceci s'applique en particulier aux semi-conducteurs magnétiques dilués "traditionnels", c'est-à-dire aux alliages de substitution de semi-conducteurs II-VI ou IV-VI avec des ions de métaux de transition. Heureusement, une découverte, au début des années 90 de l'ordre ferromagnétique dans les DMS III-V avec des températures critiques atteignant 170 K, a renouvelé et intensifié considérablement l'intérêt pour ces matériaux. La combinaison des propriétés électroniques avec les propriétés magnétiques d'un matériau ferromagnétique donne naissance à la possibilité d'intégrer dans un seul dispositif des fonctionnalités électroniques et magnétiques. C'est une des thématiques en plein essor dans le domaine de spintronique.

1 Spintronique

La spintronique a commencé avec la découverte de l'effet de magnétorésistance géante (GMR) et du couplage par échange inter-couche dans des multicouches métalliques par Grünberg et Fert [47]. Le prix Nobel de physique leur fut attribué en 2007 pour leur travail dans le domaine. L'aspect important d'un dispositif GMR est que sa conductance dépend fortement d'un champ magnétique appliqué, qui commute le couplage entre les couches magnétiques.

A basse température, l'effet GMR, qui consiste au changement de résistance induit par le champ, est typiquement de l'ordre de 10% dans les systèmes métalliques, et peut être arrivée jusqu'à 100% dans des multicouches. Bruno et Chappert sont les premiers à fournir une explication théorique du couplage par échange inter-couche [48]. Plusieurs explications de l'effet GMR ont été fournies avec différents niveaux de sophistication [49, 50]. Il convient de noter que l'effet GMR peut impliquer également des couches magnétiques isolantes dans le dispositif appelé la magnétorésistance tunnel (TMR) et peut entraîner une magnétorésistance nettement améliorée, augmentée jusqu'à 400% à température ambiante [51]. Par ailleurs, intégrer la spintronique à la technologie semi-conductrice a introduit dont le spin LED et le spin FET.

1.1 Magnétorésistance géante (GMR)

L'effet Magnétorésistance géant (GMR) a été découvert à la fin des années 1980 par Peter Gruenberg et Albert Fert. Ils ont observé des changements de résistance très importants (Fig.1.1) - respectivement 6% et 50% - dans les matériaux constitués de couches très minces alternées de divers éléments métalliques. Ces expériences ont été réalisées à basse température et en présence de champs magnétiques très élevés et ils ont utilisés des matériaux qui ne peuvent être produits en masse [52–54].

D'autres effets magnéto-résistifs GMR est le changement de la résistance électrique en réponse à un champ magnétique appliqué. Les effets magnéto-résistifs des métaux de transition ont également reçu des intérêts significatifs. En effet, l'application d'un champ magnétique à une multicouche (Fe, Cr) résultait en une réduction significative de la résistance électrique de la multicouche. Cet effet s'est avéré être beaucoup plus grand que la magnétorésistance ordinaire ou anisotrope et fut ainsi appelé "magnétorésistance géante" ou GMR. Un effet similaire, bien que diminué, a été découvert simultanément dans les tri-couches (Fe, Cr). Par ailleurs, des valeurs élevées de magnétorésistance peuvent également être obtenues dans d'autres multicouches magnétiques, telles que (Co, Cu). Le changement de la résistance de la multicouche se produit lorsque le champ appliqué aligne les moments magnétiques des couches ferromagnétiques succes-

sives, comme illustré schématiquement dans la Fig.(1.2). En absence du champ magnétique, les aimantations des couches ferromagnétiques sont antiparallèles. L'application du champ magnétique, qui aligne les moments magnétiques et sature l'aimantation de la multicouche, entraîne une baisse de la résistance électrique de la multicouche [52–54].

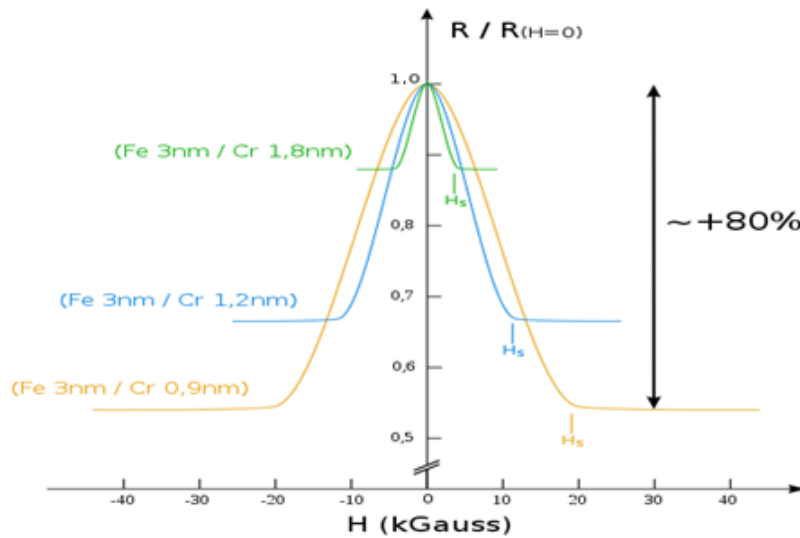


Figure 1.1 – Les résultats fondateurs d’Albert Fert et Peter Grunberg [55].

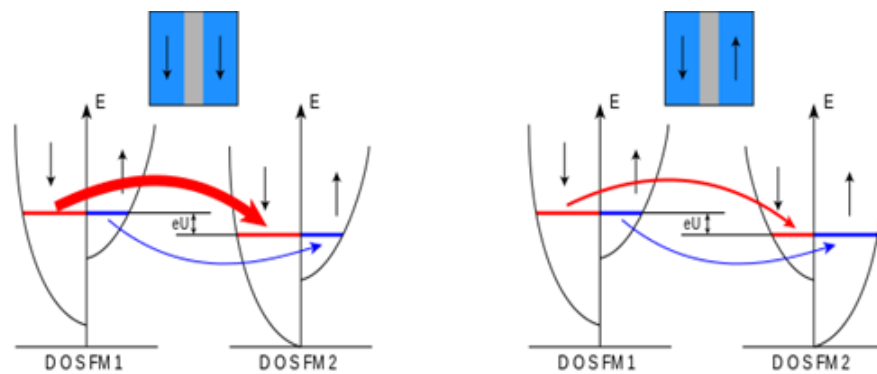


Figure 1.2 – Principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante. (a) Magnétisation parallèle et (b) Magnétisation antiparallèle [56].

Il s’ensuit par la magnétorésistance géante est le grand changement de la résistance électrique des systèmes métalliques en couches lorsque les magnétisations des couches ferromagnétiques sont réorientées les unes par rapport aux autres sous l’application d’un champ magnétique externe. Cette réorientation des moments magnétiques modifie à la fois la structure électronique

et la diffusion des électrons de conduction dans ces systèmes, ce qui provoque le changement de la résistance. Divers types de structures à couches magnétiques montrent des valeurs considérables de GMR. Les valeurs les plus élevées sont obtenues dans des structures multicouches magnétiques, telles que (Fe, Cr) et (Co, Cu). Les vanes de spin à polarisation d'échange présentent une combinaison de propriétés qui rendent ces systèmes plus utiles pour des applications dans des capteurs à champ bas, tels que des têtes de lecture pour l'enregistrement magnétique. D'une façon générale, la base du fonctionnement d'une GMR est un empilement de multicouches métalliques, ferromagnétiques et non magnétiques (Fe et Cr [55]).

1.2 Magnétorésistance tunnel (TMR)

En 1975, Julliere a rapporté les premiers résultats sur la magnétorésistance tunnel (TMR). L'expérience a été réalisée sur une jonction faite d'une plaque semi-conductrice, prise en sandwich entre deux fils ferromagnétiques (Ge, Co). Il fut montré que la résistance dépendait du fait que les deux fils Co avaient leurs moments magnétiques alignés de façon parallèle ou antiparallèle (Fig. 1.3). Bien que dans les deux cas les électrons aient dû passer à travers la plaque Ge, donnant une haute résistance, dans le cas de l'alignement antiparallèle, la résistance était plus élevée; c'était l'effet TMR.

Il est intéressant de constater qu'une énorme TMR à température ambiante apparaissent dans des jonctions avec le ferromagnétique familier Fe. L'oscillation récemment observée de la RTM dans les jonctions Fe / MgO / Fe est un autre phénomène intéressant [57]. Bien que l'effet MR soit un phénomène simple, il apparaît dans divers matériaux et jonctions, dans l'attente de la découverte de nouveaux matériaux.

Le MR change de manière sensible en fonction du champ magnétique externe, de sorte qu'il peut être utilisé en tant que dispositifs magnétorésistifs à haute sensibilité tels que la mémoire aléatoire magnétique (MRAM). Ce fait constaté lors du dépôt par pulvérisation cathodique d'un film ferromagnétique sur une couche antiferromagnétique. Dans ce cas, l'orientation de l'aimantation de films minces peut être «pinée» par le couplage d'échange entre le moment de la couche antiferromagnétique et la couche ferromagnétique fine. L'épaisseur de la couche ferromagnétique doit être plus mince que la longueur d'échange du matériau. L'aimantation de l'autre couche ferromagnétique peut être facilement modifiée en appliquant un champ externe si le film est fait d'un film mince magnétique doux. Par ailleurs, en raison de la grande résistance électrique de la MRAM, les applications à une tête de lecture pour disque dur (HDD) sont considérées comme difficiles. Ainsi, l'effort pour diminuer la résistance électrique en amincissant la barrière tunnel est tenté pour des applications potentielles de lecture de têtes.

L'écart relatif de résistance est défini par :

$$TMR = (R_{ap} - R_p)/R_p \quad (1.1)$$

où R_{ap} représente la résistance électrique de la jonction dans l'état antiparallèle, tandis que R_p est la résistance dans le cas parallèle.

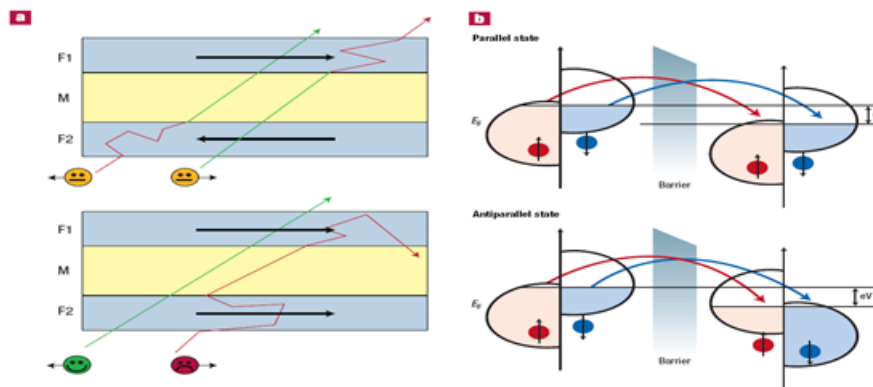


Figure 1.3 – (a) Principe de la magnétorésistance géante (GMR) (b) Principe de la magnétorésistance tunnel (TMR) [55].

par l'application d'une tension V , les Effets tunnel entre deux couches ferromagnétiques F1 et F2 séparées par une barrière isolante I du potentiel rectangulaire se déforment comme explicitement montré dans la Fig 1.3. Dans une configuration parallèle des aimantations des deux matériaux ferromagnétiques, la densité d'état au niveau de Fermi des électrons de spin majoritaire est importante dans l'électrode émettrice F1 et dans l'électrode réceptrice F2. Dans la configuration d'aimantations antiparallèles, la densité d'état au niveau de Fermi des électrons de spin majoritaire ou minoritaire est faible soit dans l'électrode émettrice F1 ou dans l'électrode réceptrice F2.

1.3 Mémoires Magnétiques à Accès Aléatoires (MRAM)

Au milieu des années 1980, un concept MRAM a été développé chez Honeywell aux quelques caractéristiques communes avec la plupart des versions modernes.

- Ecrire en utilisant l'hystérésis magnétique

- Lire en utilisant la magnétorésistance du même corps lorsque les données sont stockées.
- Cellules mémoire intégrées sur une puce de circuit intégré.

Récemment, il y a eu un regain d'intérêt pour les mémoires vives (MRAM) à cause du développement d'un film mince magnétique hautement magnétorésistif (MR) et le sandwich à valve de spin associé en multicouche métallique [58], et jonction tunnel magnétique (MTJ) [52, 53, 59–61].

MRAM possède la propriété attrayante de la non-volatilité, à savoir l'état de la mémoire est maintenue le même lorsque l'alimentation est retirée de la mémoire. Les technologies MRAM impliquaient le macroscopique à noyaux de ferrite disposés en réseaux à deux ou trois dimensions avec un intérêt centré sur MRAM à film mince magnétique [62]. La technologie magnétique à bulles impliquant le stockage d'informations dans des films magnétiques continus n'a pas réussi [63]. Dans des années plus récentes les technologies MRAM ont favorisé les tableaux des cellules de stockage magnétique à motifs individuels ou des bits où un bit comprend une structure multicouche magnétique à couches minces. Le bit magnétique est conçu pour avoir deux états stables d'aimants dans les champs magnétiques zéro et petit qui habituellement présenter deux valeurs de résistance différentes représentant «0» et «1» (Fig.1.4). Une mémoire MRAM stocke un code binaire (**1** ou **0**) en utilisant la possibilité d'aligner des couches magnétiques de manière **ferromagnétique** (représenté par **1**) ou **antiferromagnétique** (représenté par **0**). Un alignement ferromagnétique entre deux films magnétiques dans le pilier aura une résistance différente par rapport à un alignement ferromagnétique dû à l'effet GMR, et la résistance d'un pilier révélera si **1** ou **0** a été stocké. Il est simple de lire l'information en mesurant la résistance d'un pilier donné. L'écriture de l'information implique un changement dans le couplage entre les deux couches magnétiques dans un pilier donné, antiparallèle à parallèle ou vice versa, et se fait typiquement via un champ Oersted généré lorsque le courant circule dans les conducteurs reliant les piliers. Jusqu'à récemment, les bits impliquent l'utilisation d'un petit effet de magnétorésistance anisotrope (AMR) de matériaux ferromagnétiques conventionnels disposés dans des structures à couches minces.

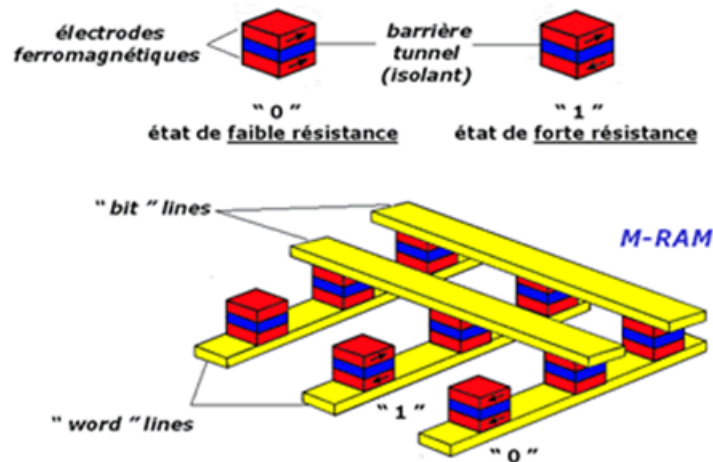


Figure 1.4 – Architecture d’une mémoire MRAM constituée d’une matrice de jonctions tunnels magnétiques [56].

Le remplacement des structures de bits AMR par des structures de bits GMR [64], présente des avantages évidents. D’abord, les états magnétiques des cellules bit GMR sont beaucoup plus simples. Deuxièmement, les plus grands effets GMR donnent lieu à des signaux plus importants en raison des valeurs de MR plus élevées : le temps requis pour lire l’état de la cellule de bit dépend de la différence de signal entre les deux états de la cellule. De plus, le signal provenant d’une cellule GMR dans une MRAM conçue de manière appropriée peut être suffisamment grand pour que le bit puisse être lu de manière non-destructive sans changer son état magnétique. Ce n’est pas seulement plus rapide mais consomme moins d’énergie car le bit n’a pas besoin d’être réécrit par la suite.

1.4 Mémoire vive dynamique (DRAM)

La mémoire dynamique à accès aléatoire (DRAM) est un type de mémoire à semi-conducteurs à accès aléatoire qui stocke chaque bit de données dans un condensateur minuscule séparé dans un circuit intégré. Le condensateur peut être chargé ou déchargé ; ces deux états sont pris pour représenter les deux valeurs d’un bit, classiquement appelées 0 et 1. La charge électrique sur les condensateurs fuit lentement, donc sans intervention, les données sur la puce seraient bientôt perdues. Pour éviter cela, DRAM nécessite un circuit de rafraîchissement de la mémoire externe qui réécrit périodiquement les données dans les condensateurs, en les restaurant à leur charge d’origine. En raison de cette nécessité d’actualisation, il s’agit d’une mémoire dynamique par opposition à la mémoire statique à accès aléatoire (SRAM) qui ne nécessite pas de rafraîchis-

sement des données. Contrairement à la mémoire flash, la mémoire DRAM (Fig.1.5) est une mémoire volatile (par rapport à la mémoire non volatile), car elle perd ses données rapidement lorsque l'alimentation est coupée. Cependant, la DRAM présente une rémanence de données limitée.



Figure 1.5 – Une barrette DRAM DDR2.

La DRAM est largement utilisée dans l'électronique numérique où la mémoire à faible coût et de haute capacité est nécessaire. L'une des plus grandes applications de DRAM est la mémoire principale "RAM" dans les ordinateurs modernes et les cartes graphiques dans la mémoire graphique. Elle est également utilisée dans de nombreux appareils portables et consoles de jeux vidéo. En revanche, la mémoire SRAM, qui est plus rapide et plus coûteuse que la mémoire DRAM, est généralement utilisée lorsque la vitesse est plus importante que le coût, comme les antémémoires dans les processeurs. En raison de son besoin d'un système pour effectuer le rafraîchissement, DRAM a des exigences de circuit et de synchronisation plus compliquées que SRAM, mais elle est beaucoup plus largement utilisée. L'avantage de la DRAM est la simplicité structurelle de ses cellules de mémoire : un seul transistor et un condensateur sont nécessaires par bit, comparé à quatre ou six transistors en SRAM. Cela permet à la DRAM d'atteindre des densités très élevées, ce qui rend la mémoire DRAM beaucoup moins chère par bit. Les transistors et les condensateurs utilisés sont extrêmement petits ; des milliards peuvent tenir sur une seule puce de mémoire. En raison de la nature dynamique de ses cellules de mémoire, la mémoire DRAM consomme avec différentes manières des quantités d'énergie relativement importantes [65].

2 Semi-conducteurs conventionnels

Un semi-conducteur est un matériau dont les propriétés de conductibilité électrique (transmission de l'électricité) sont intermédiaire entre celle des métaux et celles des isolants.

2.1 Bande d'énergie

Le comportement électrique des semi-conducteurs est généralement modélisé à l'aide de la théorie des bandes d'énergie. Selon celle-ci, un matériau semi-conducteur possède une bande interdite suffisamment petite pour que des électrons de la bande de valence (BV) puissent facilement rejoindre la bande de conduction (BC). Si un potentiel électrique est appliqué à ses bornes, un faible courant électrique apparaît, provoqué à la fois par le déplacement de tels électrons et celui des « trous » qu'ils laissent dans la bande de valence.

* **L'écart énergétique** entre la BV et la BC est appelé *largeur de bande interdite* noté E_g .

A la température de 0 K : tous les états de la bande de valence (BV), sont occupés, tandis que les états de la bande de conduction (BC), sont vides (Figure (1.6)).

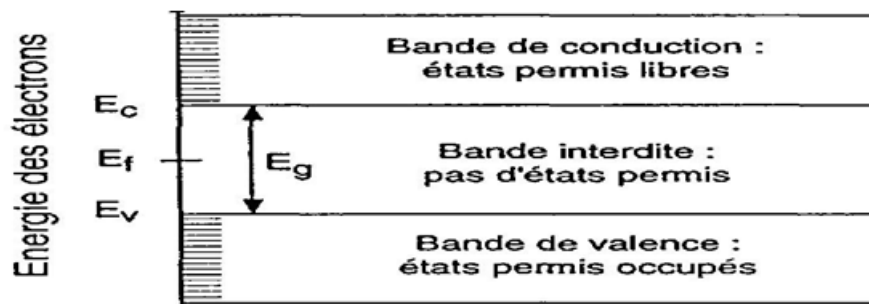


Figure 1.6 – Bandes d'énergies d'un semi-conducteur à $T = 0$ K.

2.2 Dopage et jonction P-N

La conductivité électrique des semi-conducteurs peut être contrôlée par dopage, en introduisant une petite quantité d'impuretés dans le matériau afin de produire un excès d'électrons ou un déficit (trou).

▷ **Dopage type-N** : Le dopage type N consiste à augmenter la densité en électrons dans le semi-conducteur intrinsèque.

Pour ce faire, un certain nombre d'atomes riches en électrons sera inclut dans le semi-conducteur. Les électrons sont des porteurs majoritaires et les trous des porteurs minoritaires.

▷ **Dopage type-P** : Le dopage type P consiste à augmenter la densité en trous dans le semi-conducteur intrinsèque. Pour ce faire, un certain nombre d'atomes pauvres en électrons sera inclut dans le semi-conducteur afin de créer un excès de trous. Les trous sont alors des porteurs majoritaires et les électrons des porteurs minoritaires. Par ailleurs, la jonction P-N

est à la base du composant électronique nommé *diode*, qui ne permet le passage du courant électrique que dans un seul sens.

▷ Une jonction P-N : (zone active) est créée par la mise en contact d'un semi-conducteur dopé N et d'un semi-conducteur dopé P.

▷ La jonction entraîne l'égalisation *des niveaux de Fermi* par décalage des bandes.

★ Si l'on applique une tension positive du côté de la région P Fig. (1.7) : les porteurs majoritaires positifs (*les trous*) sont repoussés vers la jonction. Dans le même temps, les porteurs majoritaires négatifs du côté N (*les électrons*) sont attirés vers la jonction.

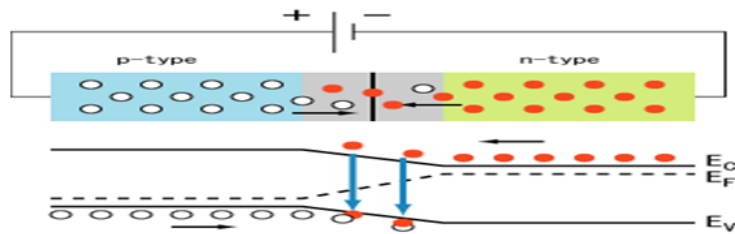


Figure 1.7 – Jonction PN en polarisation directe [66].

★ **Arrivés à la jonction** : (zone active : couleur gris)

- soit les porteurs se recombinent (un électron tombe dans un trou) en émettant *un photon* éventuellement visible (LED).

- soit ces porteurs continuent leur course en traversant l'autre semi-conducteur jusqu'à atteindre l'électrode opposée : *le courant circule*, son intensité varie en exponentielle de la tension.

★ Si la différence de potentiel est inversée : (figure (1.8)) les porteurs majoritaires des deux côtés s'éloignent de la jonction, bloquant ainsi le passage du courant à son niveau. Ce comportement asymétrique est utilisé notamment pour redresser *le courant alternatif*.

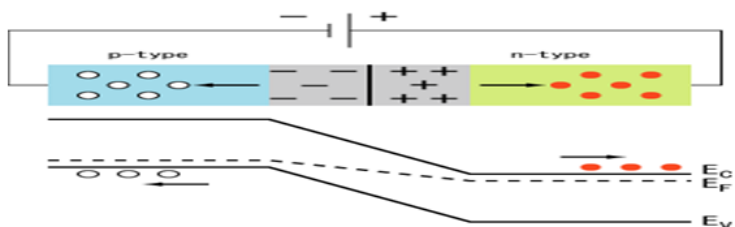


Figure 1.8 – Jonction PN en polarisation inverse [66].

2.3 Familles de semi-conducteurs Magnétiques

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

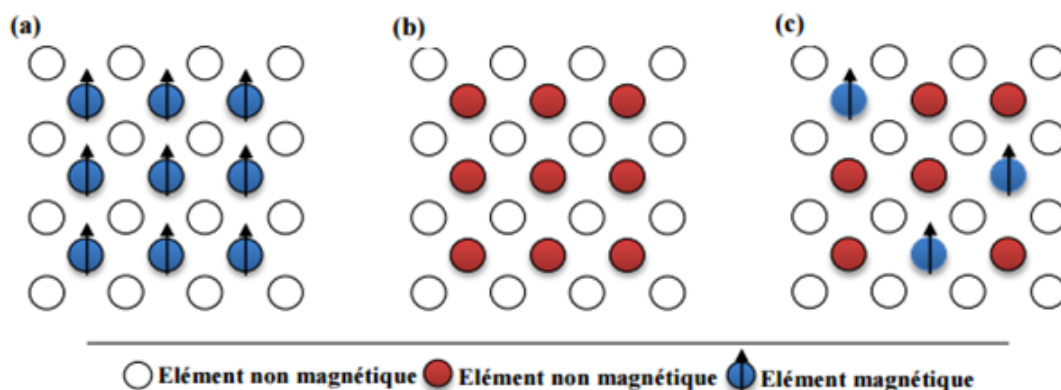


Figure 1.9 – (a) Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique. (b) Semi-conducteurs traditionnels sans éléments magnétiques (c) Semi-conducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont repartis d'une manière aléatoire [67].

En fonction de la matrice semi-conductrice hôte nous distinguerons plusieurs types de DMS (Fig.(1.9.c))

- ▲ Le type III-V où l'on trouve entre autre le GaMnAs et l'InMnAs.
- ▲ Le type IV à base de Si ou de Ge dopés au Cr, Mn, Ni ou Fe.
- ▲ Le type IV-VI comme le $Pb_{1-x-y}Sn_xMn_yTe$.
- ▲ Le type II-VI comme le ZnTMO et le CdTMTe (TM = ion de la série des métaux de transition).
- ▲ Les oxydes semi-conducteurs tels que le TiO_2 , SnO_2 et HfO_2 .

2.4 Interactions magnétiques

On peut considérer les semi-conducteurs semi magnétiques comme étant un ensemble de deux systèmes l'un comportant des électrons délocalisés (la bande de valence ou bande de conduction) et l'autre contenant les électrons localisés (impuretés magnétiques). Ce qui nous permet de distinguer deux types d'interactions (Figure (1.10)) :

- Les interactions d'échange entre électrons délocalisés et ions magnétiques (Interactions sp-d) qui sont responsables, en particulier d'un effet Zeeman géant des états électroniques de

valence et de conduction en présence d'un champ magnétique.

- Les interactions d'échanges entre les ions magnétiques (interaction d-d), qui couplent les moments localisés sur des sites différents et sont responsables des propriétés magnétique des DMS.

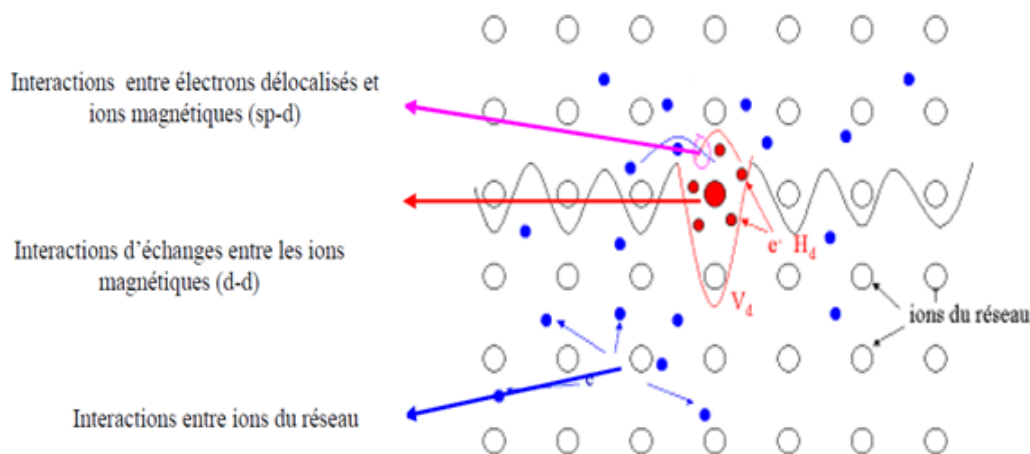


Figure 1.10 – Les différentes interactions d'échanges entre porteurs de charge [68].

3 DMS à base des semi-conducteurs III-V et II-V

3.1 Introduction

Le concept de manipulation simultanée de la charge et du spin dans un seul milieu semi-conducteur conduit au domaine excitant de la spintronique [69, 70]. Les semi-conducteurs dopés au métal de transition, sont des matériaux les plus prometteurs pour de telles applications [8, 71]. Selon le principe de la théorie des champs moyens [67], les métaux de transition tels que Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co et Ni avec des états d partiellement remplis peuvent être dopés pour transformer des semi-conducteurs frustrés par spin en semi conducteurs ferromagnétiques. Il a également été prédit que le ferromagnétisme à température ambiante, qui serait avantageux dans de nombreuses applications, pourrait être réalisé dans des semi-conducteurs à large bande dopés magnétiques [8]. En effet, le ferromagnétisme à température ambiante a été rapporté à partir de Cr-, Mn-, Fe- et Co GaN, ZnO, et TiO_2 [72, 73, 246], dopés par des électrons, mais les amas magnétiques secondaires se sont révélés ferromagnétiques, et on peut dire que le ferromagnétisme des DMS provient des amas secondaires magnétiques [75, 76]. Les DMS sont encore controversés, en raison de la possibilité des phases secondaires magnétiques et de

l'incertitude des interactions magnétiques. Ces problèmes contre le concept de manipulation simultanée à la fois de la charge et du spin dans un seul milieu semi-conducteur peuvent être les points limites de leur potentiel en particulier le ferromagnétisme à médiation porteuse pour les dispositifs de spin basé sur le DMS.

Une des particularités des semi-conducteurs II-VI et III-V, est la possibilité d'incorporer des atomes magnétiques tel que (Co de Spin 3/2), et d'utiliser la très forte interaction entre ces spins localisés et les porteurs des charges, pour donner au semi-conducteur des propriétés magnéto-optiques exceptionnelles. En raison de la nécessité que les matériaux DMS doivent présenter un ferromagnétisme avec une température critique supérieure à la température ambiante afin d'avoir des applications pratiques dans des dispositifs spintroniques, cette température, est appelée la température Curie (T_C). Les composés II-VI (tels que CdTe, ZnSe, CdSe, CdS ...) dopés avec des ions de métaux de transition en remplaçant leurs cations originaux, sont les DMS les plus fréquemment étudiés [72]. Toutefois les semi-conducteurs conventionnels III-V ont été largement utilisés pour les appareils électroniques à grande vitesse, et les dispositifs optoélectroniques.

3.2 Semi-conducteurs Magnétiques Dilués

Au cours des deux dernières décennies, la classe des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) a été étudiée intensivement [77–79]. Ces matériaux sont basés sur des semi-conducteurs classiques, pour lesquels une fraction contrôlée de cations non magnétiques a été substituée par des ions magnétiques. La plupart des recherches effectuées jusqu'ici ont été consacrées au DMS basés sur les composés II-VI et dopés par une concentration x de Mn, Fe, et Co (par exemple $Cd_{1-x}Mn_xTe$, $Zn_{1-x}Fe_xSe$), ainsi que des cristaux IV-VI dopés par Mn ou Eu tel que $Pb_{1-x}Mn_xTe$ et $Pb_{1-x}Eu_xTe$. Les propriétés typiques DMS peuvent être résumées comme suit : Les propriétés des semi-conducteurs sont fortement influencées par l'interaction d'échange : s, p-d, ce qui conduit à des séparations des bandes larges. De cette façon, les propriétés optiques et de transport sont très sensibles au champ magnétique, pour ne citer que les effets magnéto-optiques géants [79]. D'autre part, les propriétés magnétiques du DMS sont typiques d'un ensemble de moments magnétiques localisés associés à des ions de métaux de transition ou de terres rares. Il y a un couplage prononcé entre les moments magnétiques. En effet, pour le cas du DMS II-VI à base de Mn), le super-échange antiferromagnétique (AFM) : (échange d-d) peut produire une phase de spin dans une certaine plage de température et de composition [77–80], ainsi qu'un ordre AFM à longue distance [81, 82]. Pour les systèmes avec un nombre de trous libres élevés, le couplage ferromagnétique (FM) induit par la porteuse se produit [83]. Ce

Chapitre 1. Spintronique et semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)

couplage peut supplanter le super-échange de l'AFM et produire un système de commande FM des moments magnétiques. En ce qui concerne les propriétés magnétiques et optiques du DMS II-VI, il convient de souligner le rôle d'épi-couches et des structures quantiques développées par les techniques MBE [84].

Les DMS 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 [85–87]. Les deux épilateurs quasi 3d, ainsi que les structures quantiques ont été obtenues[88]. Une caractéristique très intéressante du DMS III-V à base de Mn est la FM induite par le trou [80, 85, 86, 89]. À cet égard, nous passons en revue les propriétés de base de III-V DMS.

Les semi-conducteurs magnétiques dilués sont obtenus par substitution d'une certaine fraction d'impuretés magnétiques portant un moment magnétique, par exemple des ions de la série des métaux de transition 3d (Fer, Cobalt, Chrome ou Nickel) Figure (1.11), dans le réseau cristallin du semi-conducteur non magnétique.

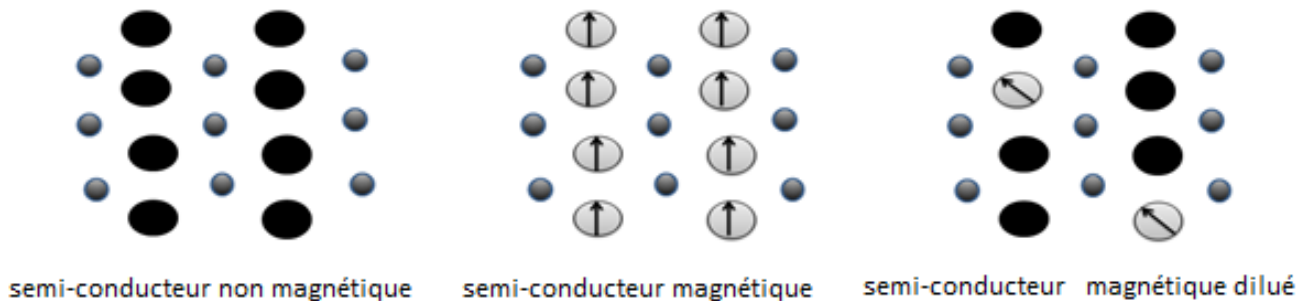


Figure 1.11 – Différents types de semi-conducteurs.

Le moment magnétique des métaux de transition (MT) est porté par les électrons de la bande dans la Figure (1.12). Le magnétisme des MT trouve son origine dans l'interaction d'échange inter atomique, qui est responsable de la polarisation des spins.

1.3 DMS à base des semi-conducteurs III-V et II-V

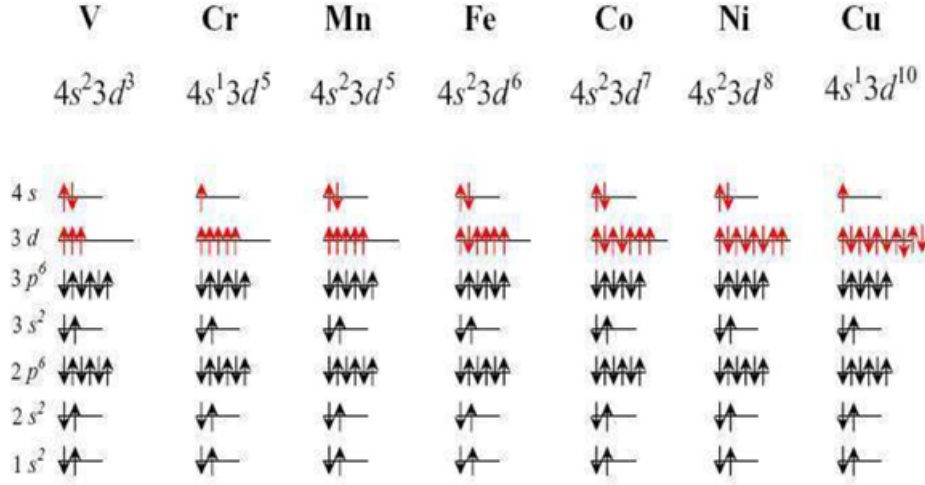


Figure 1.12 – Métaux de transition 3d et leur structure électronique [7].

La bande 3d de l'ion Mn^{2+} est exactement à moitié remplie de 5 électrons parmi les 10 états disponibles, avec un écart d'énergie entre les états occupés vers le haut (↑) et les états vides vers le bas (↓). Pour les autres métaux de transition, tels que Fe, Co, Ni, une des bandes est généralement partiellement remplie (en haut ou en bas), comme le montre la Figure (1.12).

La présence d'ions magnétiques affectent le libre comportement du transporteur grâce à l'interaction d'échange sp-d entre les moments magnétiques localisés et les spins des transporteurs itinérants [79]. Les éléments MT ont des électrons de valence correspondant à l'orbitale 4s, et sont partiellement remplis de coquilles 3d, d'où le nom de métaux de transition 3d. GaN et ZnO ont une structure wurtzite qui est formée par une liaison tétraédrique ($s - p^3$). Généralement, Les ions de métaux de transition 3d remplacent les cations hôtes des semi-conducteurs, c'est-à-dire les sites Zn dans ZnO et les sites Ga dans GaN. Dans ZnO, l'élément particulier de métal de transition, par exemple, Mn, apporte ses électrons $4s^2$ à la liaison $s - p^3$, et peut donc par voie de substitution remplacer le Zn dans la liaison tétraédrique pour former un état de charge MT^{2+} . En GaN, la configuration de liaison nécessite 3 électrons qui peuvent être satisfaits de l'élément du métal de transition contribuant à trois électrons et forment des états de charge MT^{3+} ($3d^4$ pour Mn). Cependant, en fonction de la position du niveau de Fermi, qui est généralement près de la bande de conduction dans GaN, le troisième électron peut être obtenu à partir d'un site donneur résultant dans une grande énergie de liaison sans laisser de trou correspondant dans la bande de valence. Cela signifie que les deux états MT^{2+} ($3d^5$ pour Mn) et MT^{3+} ($3d^4$ pour Mn) pourraient être possible et coexistent dans GaN.

3.3 Mécanismes d'interactions magnétiques dans les DMS

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) sont des matériaux largement étudiés de nos jours, du fait que l'ordre magnétique est intimement lié à la densité des porteurs de charge dans le semi-conducteur, offrant ainsi des nouvelles possibilités de contrôle du magnétisme via les porteurs de charge. Les mécanismes de base responsables de cet échange indirect sont ceux développés par Zener et par Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) depuis cinq décennies. Cependant, la mise en œuvre de ces mécanismes dans l'analyse pratique des propriétés magnétiques, reflétée dans l'évolution de l'aimantation avec champ appliqué et température $M(H, T)$ n'est pas toujours standard. Cette coexistence crée différents types d'interactions entre les spins localisés et les porteurs libres au sein des DMSs. Parmi ces interactions d'échange, on trouve les plus utilisées pour décrire les interactions magnétiques en semi-conducteurs magnétiques dilués.

Échange direct : il se fait directement entre les impuretés magnétiques. C'est l'interaction qui couple deux spins S_i et S_j des électrons localisés dans les isolants.

Échange indirect : il se fait par l'intermédiaire d'un élément non magnétique comme :

(a) Super échange de Zener

Le super échange peut-être décrit par un Hamiltonien de Heisenberg, dans lequel le signe de couplage J_{ij} est déterminé par l'angle de lien du métal-intermédiaire-métal et la configuration d'électrons dans l'orbitale d sur le métal de transition. Dans ce couplage magnétique, les moments magnétiques de transition situés dans les sites cationiques voisins interagissent via un atome non magnétique qui fournit des porteurs d'échange.

(b) Double échange de Zener

Ce modèle est superficiellement similaire au super échange. Cependant, en super échange, un alignement ferromagnétique ou antiferromagnétique se produit entre deux atomes de même valence (nombre d'électrons) ; tandis qu'en échange double, l'interaction se produit seulement quand un atome a un électron supplémentaire par rapport à l'autre. Le principe de Pauli et la conservation du spin lors de la délocalisation imposent que son spin soit opposé à ceux des atomes magnétiques, qui sont alors alignés ferromagnétiquement (Fig (1.13)), l'interaction entre les cations de même espèce et des valences différents fait avec échange d'un électron de la couche 3d, via un atome non magnétique.

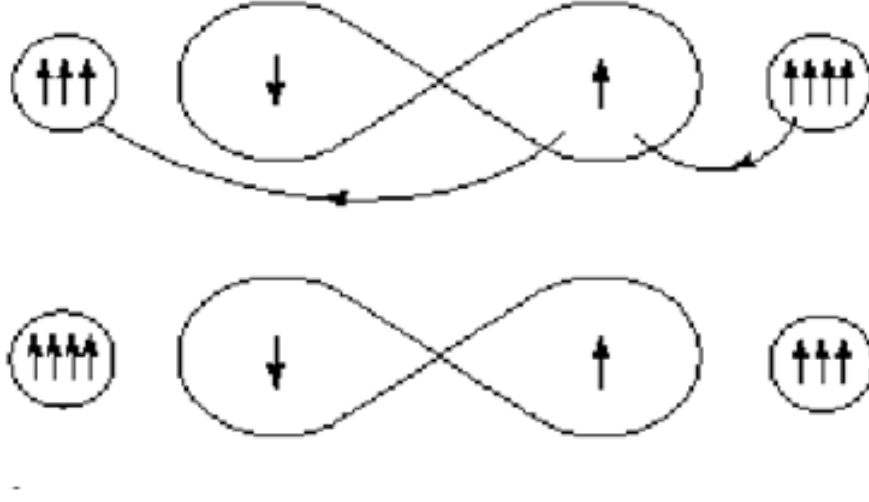


Figure 1.13 – Un modèle de structure de bande qui explique le couplage entre des atomes de Co à travers ZnO [8].

3.4 Discussion

Dans la phase zinc-blende, Co^{2+} a un environnement tétraédrique, chaque ion Co^{2+} est entouré de quatre atomes d'oxygène. L'effet de division du champ cristallin se produit en raison de ces atomes O, la dégénérescence de l'état d est levée, les états sont divisés en deux groupes d'états, les états de doublet d'énergie inférieure et les états de triplet d'énergie plus élevée t_{2g} . En conséquence du grand fractionnement d'échange de spin, l'occupation complète des états par exemple est attendue, [90] tandis que les états de spin bas t_{2g} sont à moitié remplis. La configuration électronique des états occupés dans la phase zinc-blende est $(e_g \uparrow) 2 (t_{2g} \uparrow) 3 (e_g \downarrow) 2$, ce qui conduit à un moment magnétique proche de $3\mu_B$ par atome de Co. Pour $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$, les états e_g et t_{2g} sont centrés aux énergies -2,84 eV et -2,25 eV respectivement dans le cas du spin haut, alors que dans le cas du spin bas, ces états sont à -0,157 eV et 1,2827 eV, respectivement. Pour $Zn_{0,90}Co_{0,1}O$, dans le cas des spins hauts, les énergies correspondantes sont -2,35 eV et -1,7576 eV, dans le cas des spins bas, elles sont de 1,3 eV et de 0,254 eV, respectivement. Pour $Zn_{0,85}Co_{0,15}O$, dans le cas des spin hauts, les états sont centrés de manière correspondante à -2,21 eV et -1,6 eV, alors que dans les spins bas, ils sont respectivement centrés à -0,3 eV et 1,3 eV.

4 Choix des matériaux

4.1 Cas de (Zn, Co) O

L'étude des semi-conducteurs conventionnels II-VI et III-V dopés par des métaux de transitions, basée sur la théorie du champ moyen [8], montre que ZnO et GaN sont des matériaux prometteurs pour réaliser un matériel magnétique dilué avec une température de Curie au-dessus de la température ambiante comme le montre la figure (1.14).

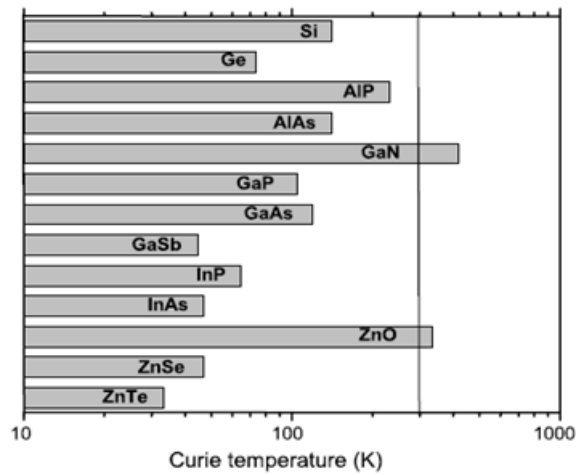


Figure 1.14 – Température de curie (T_c) pour différents semi-conducteur de type-p en fonction du gap pour une concentration 5% de Co et pour 3.4×10^{20} trou par cm^3 [91].

Sur la base de ce modèle, il est clair que GaN et ZnO de type p dopé aux MT sont les plus prometteurs pour le DMS ferromagnétique à haute température de Curie. Cependant, ces prédictions sont faites sur l'incorporation d'environ 5% d'éléments de métaux de transition et de concentrations de trous supérieures à $10^{20} cm^{-3}$. Malgré ce qui semble encore être démontré cette prédiction a stimulé une pléthore d'activité pour atteindre un ferromagnétisme à température de Curie élevée en utilisant des DMS à base de ZnO et de GaN, surtout que la haute concentration de trous n'est pas encore réalisable expérimentalement.

Théoriquement, la structure électronique et les propriétés ferromagnétiques de ZnO dopé par Co ont été calculées à partir du calcul ab initio, en utilisant la méthode KKR-CPA [92], montrant que Co se stabilise dans l'état verre-spin comme vu dans la figure (1.16).

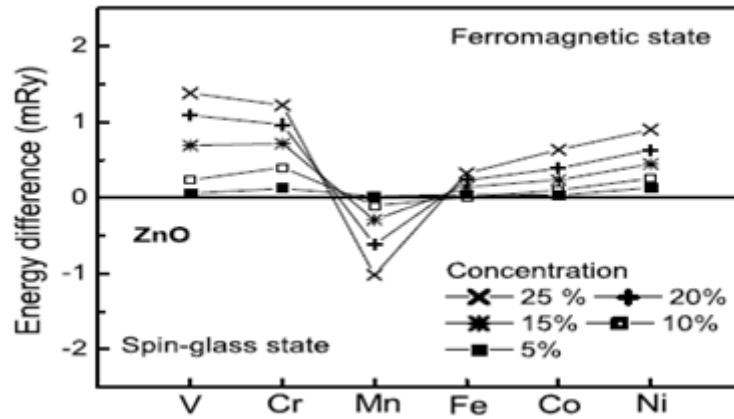


Figure 1.15 – Stabilité de l'état magnétique dans ZnO dopé par différents métaux de transition [92].

Pour ZnO pur, les constantes de la maille sont ($a=3.180\text{\AA}$, $c=5.166\text{\AA}$) et la coordonnée $u=0.377$ mesuré par Fukumura et autres [93]. De plus, l'énergie de gap de ZnO est égale à 2.80eV comme vu dans la figure 1.16.

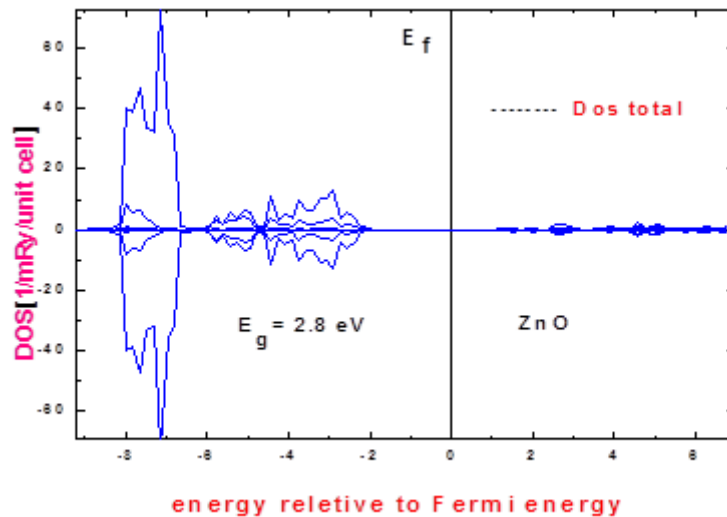


Figure 1.16 – Densité d'état de ZnO

4.2 Propriétés électroniques et magnétiques

Les calculs ab-initio avec la méthode de KKR-CPA prouve l'origine d'interaction ferromagnétique dans $(\text{Zn},\text{Co})\text{O}$. Les densités polarisées en spin des états de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ sont disposés

de telle sorte que les états d'accélération sont affichés le long de l'axe y^+ et les états de ralentissement sont montrés le long de l'axe y^- . La vérification du comportement magnétique du ZnO non dopé, nécessite des calculs de spin polarisés. Les densités d'état totales et partielles pour les configurations ascendantes et descendantes sont représentées sur la figure (1.17). Sur les états de rotation ascendante et descendante, la symétrie miroir révèle des nombres égaux d'électrons de spin haut et bas dans la cellule de l'unité ZnO non dopée. Ainsi, aucun moment magnétique n'existe dans la cellule unitaire du ZnO non dopé. La densité d'états non polarisée (DOS) de ZnO est représentée sur la figure (1.18). La bande de conduction (BC) de ZnO provient de la contribution d'états Zn-3d à des énergies plus faibles avec les états O-2p apparaissant au sommet de la bande de valence (BV). La bande de conduction (BC) est principalement originaire des États Zn-4s.

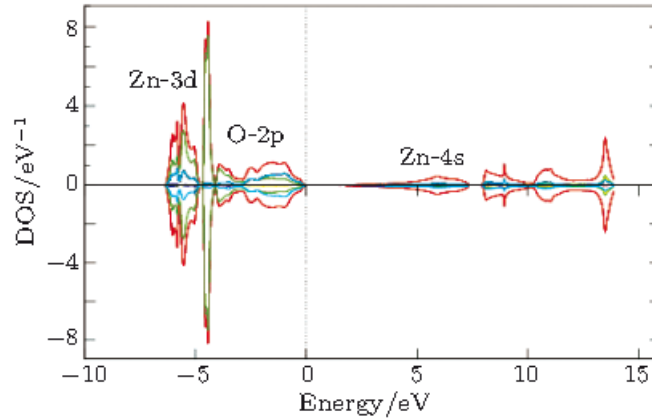


Figure 1.17 – Densités totales et partielles polarisées en spin des états de ZnO. Les états de spin ascendant et descendant sont montrés dans les côtés positif et négatif de la courbe, respectivement. Le niveau de Fermi est situé à 0 eV.

Une grande dispersion de la bande d avec une largeur d'énergie de 2,80 eV est affichée sur la figure (1.18). Cette grande dispersion de la bande d est due à la forte hybridation des orbites p et d dans la BV qui rapproche les états O-2p du BC et provoque le rétrécissement de la bande interdite.

Les densités d'état de $Zn_{1-x}Co_xO$ avec $x = 0,05; 0,10; 0,15$ sont montrées sur la Figure (1.19). Les densités polarisées en spin des états de $Zn_{1-x}Co_xO$ sont divisées en trois parties correspondant aux contributions de Zn, Co et O. Pour $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$, les deux états de spin haut et bas avec des densités élevées dans la gamme d'énergie -7,8 eV à -5 eV sont formés par les états Zn-3d avec une faible implication des états 2p de O et des états 3d de Co.

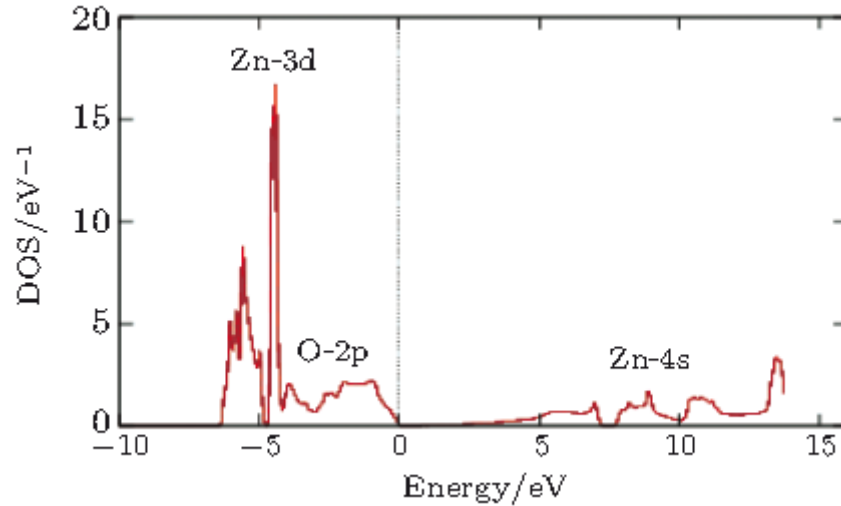


Figure 1.18 – Densité totale des états de ZnO. Le niveau de Fermi est situé à 0 eV

Pour les énergies les plus élevées, la situation change pour les configurations de spin haut et bas. Dans la configuration spin haut, les états dans la gamme d'énergie de -5 eV à -2,6 eV sont habituellement des états 2p de O et des états 3d de Co. Les états supérieurs dans la BV, qui sont en outre divisés en deux groupes dans la plage d'énergie comprise entre -2 eV et -0,85 eV provient principalement des états d de Co qui contiennent e_g et t_{2g} avec une largeur d'énergie de 1,15 eV. Dans la configuration de spin bas, les états dans la gamme d'énergie de -5 eV à -2,5 eV de la BV sont formés par l'orbite O-2p. Le pic apparaissant dans la plage de -0,25 eV à peu près de l'énergie de Fermi E_F est dû aux états Co-3d. Dans la configuration de spin haut, le minimum de BC est dominé par les états Zn-4s, tandis que dans la configuration spin bas, le minimum de BC provient principalement des états Co-3d. Dans la configuration spin haut, avec l'augmentation de la concentration de Co dans $Zn_{1-x}Co_xO$, les états O-2p dans la BV deviennent plus larges en raison de l'interaction avec les états d de Co. Cette interaction p-d pousse le maximum de BV vers l'énergie de Fermi. Le comportement métallique du ZnO Co-dopé est essentiellement dû à la forte interaction des états O-2p et Co-3d, tandis que le ferromagnétisme observé dans le ZnO Co-dopé provient de l'interaction p-d. De plus, les densités totales des électrons de spin ascendant et descendant sont évidemment divisées au voisinage du niveau de Fermi, ce qui indique que l'arrangement de spin est dominé par l'interaction d'échange.

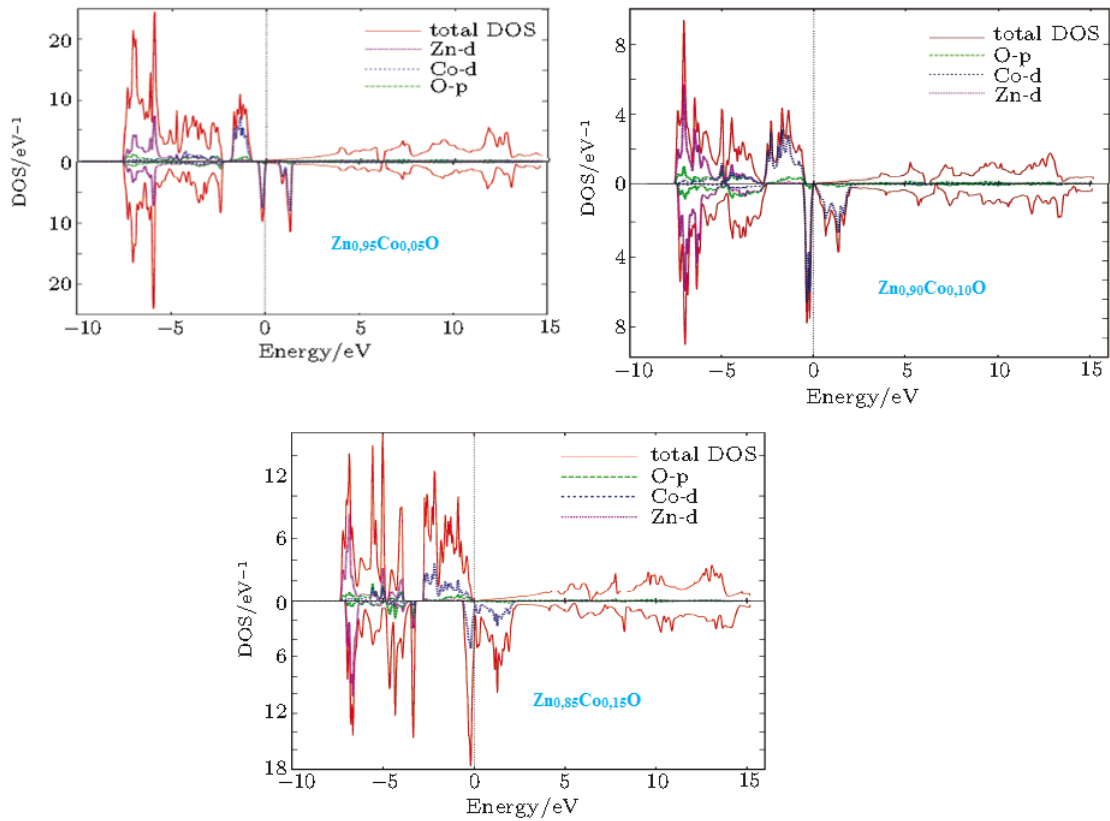


Figure 1.19 – Densités totales et partielles polarisées en spin de $Zn_{1-x}Co_xO$ avec $x = 0,05; 0,10; 0,15$. Les états de spin ascendant et descendant sont montrés dans les côtés positif et négatif de la courbe, respectivement. Le niveau de Fermi est situé à 0 eV.

4.3 Anisotropie magnétique du composé ZnO :Co

Comme nous l'avons déjà évoqué dans les sections précédentes, parmi les composés II-VI à grand gap les plus prometteurs, l'oxyde de zinc dopé par le cobalt a fait l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales depuis 2001. Cependant ses propriétés magnétiques sont actuellement très discutées. Alors que les premières études théoriques basées sur l'approximation de la densité locale de spin (LSDA) ont trouvé un comportement FM et semi-métallique, de plus récents calculs (LSDA+U) ont dévoilé une compétition entre des interactions ferromagnétiques et antiferromagnétiques (AFM). D'un point de vue expérimental, de nombreux films minces de $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0,01-0,25$) ont été élaborés par différentes techniques de dépôt. Ces films ont montré des propriétés ferromagnétiques avec de hautes températures de Curie T_c , avec ou sans dopage en porteurs additionnels. Mais l'absence de phase FM et même la présence de corrélations AFM ont été aussi observées dans des échantillons de ZnO :Co, notamment sous

forme de poudre poly cristalline. Dans cette situation très controversée, un critère d'identification d'une phase FM intrinsèque de ZnO dopé par Co a été établi à partir de l'analyse des propriétés magnétiques et de résonance de films minces très dilués de $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0,003$) fabriquées au CRHEA. La mise en évidence d'une forte anisotropie magnétique de type « plan facile » pour le Co^{2+} en site substitutionnel dans ZnO fut également rappelée cette anisotropie ionique peut être décrite par un Hamiltonien de spin $S=3/2$ modélisant l'état fondamental de Co^{2+} en site tétraédrique dans la structure wurtzite du ZnO. A son tour l'Hamiltonien peut être paramétrisé par deux facteurs-g : g et g et la constante d'anisotropie D . Le comportement magnétique spécifique au $Zn_{1-x}Co_xO$ est décrit par un modèle quantique qui prend en compte un couplage FM entre les Co^{2+} [66].

4.4 Interactions entre les ions Co^{2+} dans ZnO :Co

Dans le but d'évaluer le signe et l'ordre de grandeur des interactions d'échange entre les ions Co^{2+} premiers voisins, les propriétés magnétiques de films minces de $Zn_{1-x}Co_xO$ et $Zn_{1-x}Co_xO$:Ga ayant une concentration x telle que $0,018 \leq x \leq 0,143$ sont étudiés. Un modèle de cluster avec deux constantes d'échange J_{in} et J_{out} pour interpréter les courbes d'aimantation dans ces films sera utilisé.

Les courbes d'aimantation pour $x = 0,052$ ont été calculées pour différentes valeurs de J_{in} et J_{out} à $T = 2$ K. Ces courbes ont ensuite été comparées avec l'aimantation mesurée, comme l'illustre la figure (1.20). Sur cette figure, il est observé qu'il est difficile d'expliquer l'aimantation mesurée si les couplages sont nuls ($J_{in} = J_{out} = 0$). En effet, ce scénario, qui correspond à un ensemble d'ions Co^{2+} isolés, donne un moment magnétique calculé qui est environ 2 fois plus grand que celui mesuré.

Par contre, une telle différence peut être réduite si les constantes antiferromagnétiques telles que $J_{in}/k_B = J_{out}/k_B = -5K$ sont choisies. En fait, il est possible de réduire continuellement cette différence en augmentant les valeurs de $|J_{in}/k_B|$ et $|J_{out}/k_B|$ jusqu'à 10 K. Au-delà de 10 K, l'écart entre modèle et mesure ne change plus, comme le montre la figure (1.20). Grâce à ce modèle microscopique, il est possible d'apporter des éléments de réponse au sujet de la validité des différents calculs ab-initio réalisés pour prédire les deux constantes d'échange entre les premiers voisins. Deux principaux scénarios s'affrontent dans la littérature. Le premier scénario établit, à l'aide de la LSDA, que (J_{in}/k_B) et (J_{out}/k_B) sont de signes opposés et sont respectivement de -41 K (antiferromagnétique) et +2 K (ferromagnétique). Le deuxième scénario établit quant à lui, à l'aide de la LSDA+U, que J_{in}/k_B et J_{out}/k_B sont de même signe négatif et ont respectivement pour valeurs -21 K et -9 K.

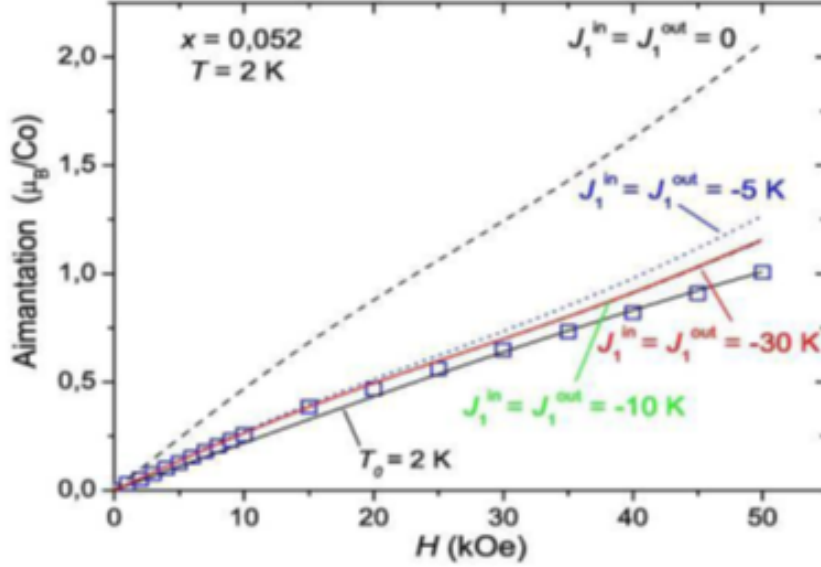


Figure 1.20 – Comparaison entre l’aimantation mesurée (carrés bleus) pour des films minces de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x = 0,052$) et l’aimantation calculée (lignes) pour différentes valeurs de J_{in} et J_{out} [68].

5 Résultats théoriques de ZnO et GaN dopés par les Matériaux de 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. 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 des modèles existants pour le magnétisme observé dans les semi-conducteurs magnétiques dilués.

5.1 Résultats théoriques de ZnO dopés par les Matériaux de Transition (MT)

La théorie du champ moyen suppose des corrélations ferromagnétiques médiées par des trous d'accepteurs peu profonds dans une matrice de spins localisés. Dietl et al. [91, 94, 95] ont appliqué le modèle Zener avec une description appropriée de la structure de la bande de valence pour déterminer la valeur de la température de Curie en $Ga_{1-x}Mn_xAs$. Le modèle tient compte de l'anisotropie de l'interaction d'échange médiée 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 (1020 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 être nécessairement l'ion du MT. Cependant, la nécessité d'incorporer autant d'ions magnétiques que possible n'est pas conforme à l'ajout d'autres impuretés, 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 [96]. 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 1.1. Sato et al. ont d'abord appliqué des calculs initiaux basés sur l'approximation de la densité locale [97–101] 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. 1.21 [98]. Le magnétisme dans les DMS basés sur ZnO sous traitement de dopage de porteur de type n et p a été étudié [9, 102]. 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 d^5 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 super-échange est antiferromagnétique.

Chapitre 1. Spintronique et semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)

Méthodes	Définitions	Hypothèses	Avantages	Limites
DFT	La théorie fonctionnelle de la densité	Utilise la densité de charge comme fondamental du système variable, et décrit les propriétés de l'état fondamental en utilisant certaines fonctions de la densité de charge	Tout simplement le problème élevé en utilisant la densité de charge d'électrons comme variable fondamentale plutôt que la fonction d'onde	Applicable uniquement pour l'état fondamental, nécessite une approximation de l'énergie d'échange-corrélation fonctionnelle
LDA	Approximation de la densité Local	Pour les régions d'un matériau où la densité de charge varie lentement, la densité de charge locale peut être considérée comme la densité d'un gaz d'électrons homogène équivalent	Sous prévision des énergies atomiques et de l'énergie de l'ion	Sous prévision des énergies atomiques et de l'énergie de l'ion
GGA	Approximation gradient généralisé	Substitue localement la densité d'énergie de l'échange-corrélation par celle d'un gaz d'électrons évalué à la densité locale et ses gradients et termes supérieurs	Amélioration du rendement par rapport à LDA dans la description de fini Systèmes	Correction de la constante de réseau pour les systèmes semi-conducteurs par rapport à LDA
B3LYP	Becke Trois paramètres Lee-Yang -Parr	Utilise une fonction d'échange d'énergie hybride fonctionnelle et une corrélation corrigée par gradient fonctionnelle	La méthode DFT la plus populaire produit des résultats plus précis	Grandes erreurs occasionnelles

Tableau 1.1 – Comparaison de différentes méthodes dans le calcul DFT pour approximer l'énergie de corrélation d'échange [98].

1.5 Résultats théoriques de ZnO et GaN dopés par les Matériaux de Transition (MT)

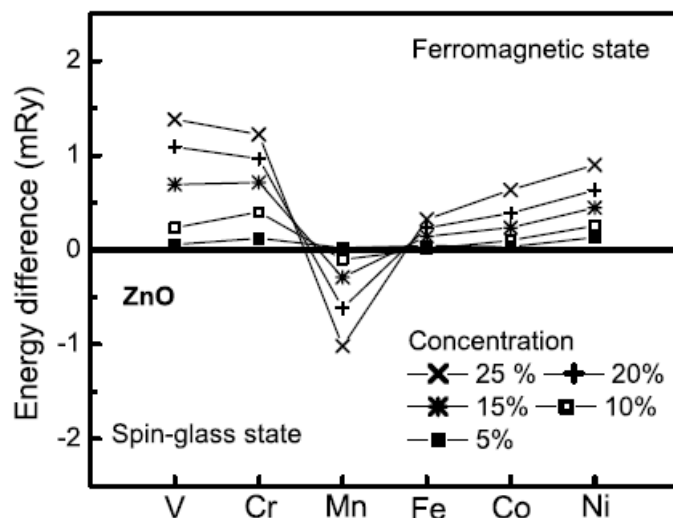


Figure 1.21 – Stabilité de l'état magnétique dans ZnO dopé par différents métaux de transition [98].

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 d^3 , d^4 , d^6 , d^7 et d^8 , respectivement. Dans le cas de Cr, un électron 4s et un électron 3d précipitent dans l'environnement divalent II-VI et sont donc laissés dans l'état Cr^{2+} (d^4). 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 (Zn, Mn) O 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) [102]. Cette référence a une revue détaillée des calculs des premiers principes des DMS à base de composés II-VI et III-V. 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 matériaux prometteurs pour

les ferromagnétismes. Les auteurs [102] 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. [103] 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. [102]. Le ferromagnétisme au-dessus de la température ambiante a également été observé expérimentalement dans les formes en vrac et minces de $Zn_{1-x}Mn_xO$ avec $x < 0,04$ [103]. 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 de 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 [104]. 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 [105]. Les résultats sont très différents de ceux rapportés par Sato et al. [97] 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 à l'aide de la méthode d'onde plane augmentée linéaire (LAPW) basée sur GGA pour le potentiel de corrélation des échanges [106]. 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 la densité de spin du premier principe, Lee et Chang [107] ont également constaté que le dopage des électrons stabilise l'ordre ferromagnétique dans le ZnO Co-dopé, mais l'état fondamental est du spin verre 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,

1.5 Résultats théoriques de ZnO et GaN dopés par les Matériaux de Transition (MT)

Co) O. Wang et al. [108, 109] ont utilisé des calculs de premier principe basés sur la théorie fonctionnelle de densité et GGA pour l'échange et 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 modélisé 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 O. Cela conduit à une exposition de comportement antiferromagnétique. L'état fondamental du film mince ZnO dopé par Mn (1010) passe de l'antiferromagnétique à ferromagnétique lorsqu'il est Co-dopé avec N [110]. 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-haut qui entraîne des DOS importants à l'énergie de Fermi et donc au caractère semi-métallique de N Co-dopé du système (Zn, Mn) O. 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 allures antiferromagnétiques de 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 médié 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 sur la Fig. 1.22.

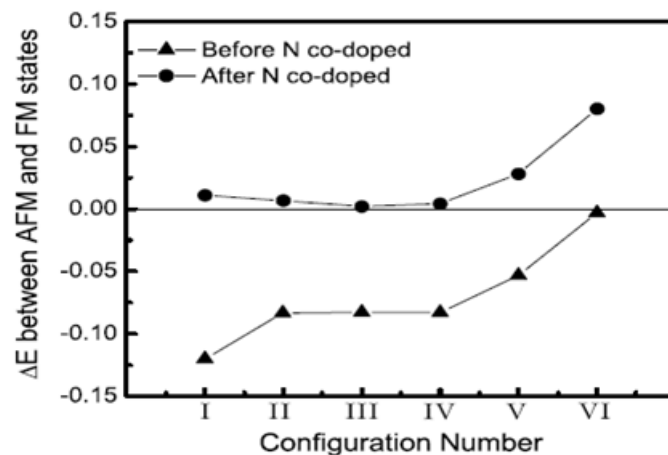


Figure 1.22 – La différence d'énergie $E = E_{AFM} - E_{FM}$ (eV) entre les états AFM et FM pour les six configurations différentes de la substitution Mn et N. Le triangle solide est pour la super cellule $Zn_{28}Mn_4O_{32}$ et le cercle solide pour la super cellule $Zn_{28}Mn_4O_{24}N_8$ [110].

La différence d'énergie maximale pour le dopage de 25% N est $\simeq 0,10$ 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 [111] 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 transporteurs de type n. Cela signifie que la concentration d'électrons libre dans la bande de conduction est réduite. Si l'échantillon est même légèrement de type-p, l'addition de Cu inclinerait l'équilibre en faveur du dopage-p. C'est peut-être le mécanisme pour augmenter les trous dans ZnO Co-dopé avec du Cu et d'autres éléments MT [112, 113]. 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 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 [114]. Les résultats expérimentaux seront discutés en détail dans la section suivante.

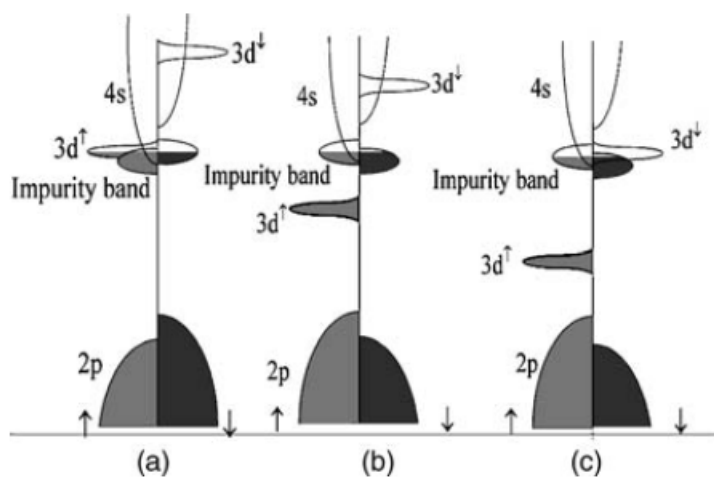


Figure 1.23 – Schématisation des Densités états pour (a) MT = Ti, (b) MT = Mn, et (c) MT = Co. Le niveau de Fermi réside dans une bande d'impuretés donneuses à scission de spin [116]).

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 $Zn_{1-2x}(FeCo)_xO$ et $Zn_{1-2x}(FeCu)_xO$ ont été étudiés par Park and

1.5 Résultats théoriques de ZnO et GaN dopés par les Matériaux de Transition (MT)

Min [115]. Leurs résultats montrent que le double mécanisme d'échange n'est pas efficace dans $Zn_{1-2x}(FeCo)_xO$, mais les ions Fe et Cu dans le ZnO dopé (Fe, Cu) ont tendance à former des grappes de Fe-O-Cu. On s'attend à ce que l'interaction double échange comme induit le ferromagnétisme dans le ZnO dopé (Fe, Cu). Venkatesan et al. [116] ont utilisé un modèle de bande d'impureté donneur à spin-split pour expliquer la méthode systématique observée de la 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. 3.9. 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.

5.2 Résultats théoriques de GaN dopés par Matériaux de 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 [117] 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 l'interaction d'échange p-d. 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. ont étudié GaN avec 5% de divers métaux de transition [118] et $Ga_{1-x}Mn_xN$ avec $x = 0,25$ [98]. 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-verre est stable [102]. Sur la base des calculs locaux de l'approximation de la densité de spin, Schilfgaarde et Myrasov [119] 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 [8, 120]. 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. [121] 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. [122] 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. [123] ont 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 des faibles concentrations de Mn, de sorte que les valeurs de T_C très élevées observées expérimentalement dans GaN doivent être attribuées à de petites grappes de MnN ferromagnétiques et à des phases de MnN séparées. La T_C calculée 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. [124] ont 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 1.24). Ce résultat est qualitativement différent du cas de GaAs en raison de la position de différent niveau Mn : 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

1.5 Résultats théoriques de ZnO et GaN dopés par les Matériaux de Transition (MT)

et l'introduction de Mn polarise 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.

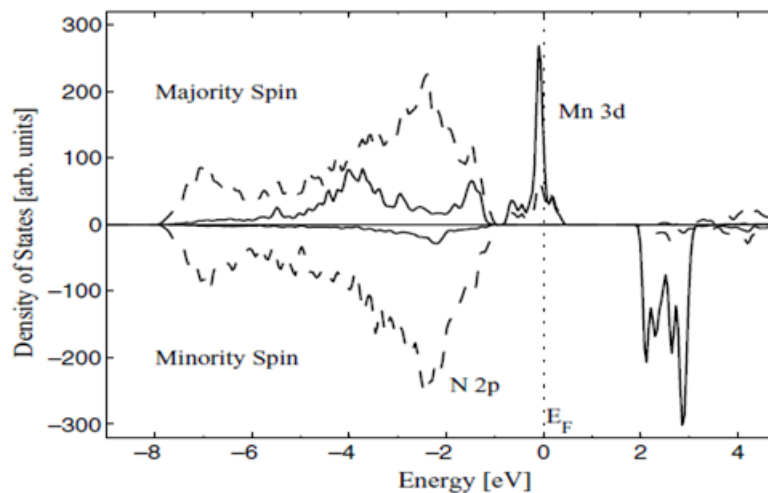


Figure 1.24 – Densités d'états partielles du $Mn_{0.063}Ga_{0.937}N$ [124].

Kulatov et al. [125] 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. [124]. 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 de Curie (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. [126] 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 états d de Mn forment une bande d'impureté 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-bas, 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-bas 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.

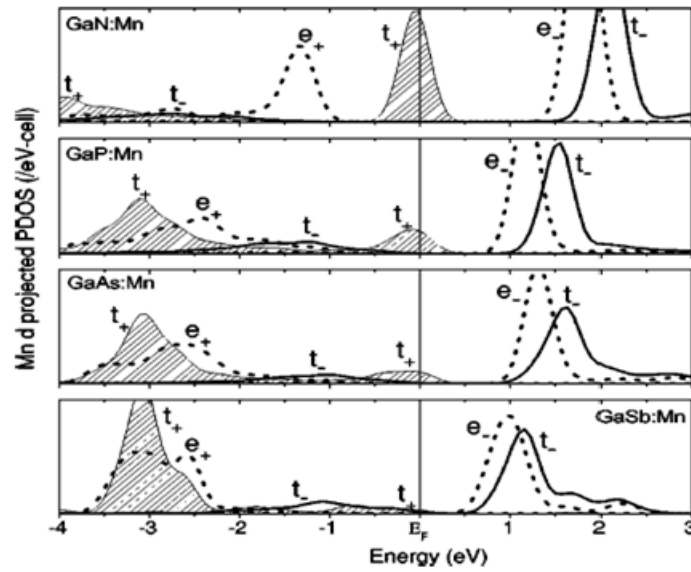


Figure 1.25 – Densité d'état partielle projetée pour un Mn unique dans GaN, GaP, GaAs et GaSb, où la symétrie (t_2 et e) ainsi que le spin (+ et -) ont été indiqués. La région ombrée représente les états t_{+2} [127].

Mahadevan et Zunger [127] ont utilisé des calculs d'énergie totale de premiers principes pour étudier les tendances de Mn dans GaN, GaP, GaAs et GaSb. La figure 1.25 montre la densité locale des états de Mn D calculée pour le Mn substitutif neutre (Mn^{3+}) dans les quartes 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, $\simeq 1.4$ 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 p-d qui couple le niveau t_+ des ions Mn aux états de liaison pendant le Pike de la vacance Ga, bien que l'orbite du trou soit un accepteur profond très localisée. Cela contraste avec le modèle fourni par Dietl [95], qui suppose un trou délogé d'hôte pour tous les matériaux. Dans

1.5 Résultats théoriques de ZnO et GaN dopés par les Matériaux de Transition (MT)

une autre étude, Mahadevan et Zunger [128] 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 d'atome du 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 comme il a été montré dans la Fig. 1.26, 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 d'anion pendante s'hybrident avec les niveaux t_2 (d) du métal de transition.

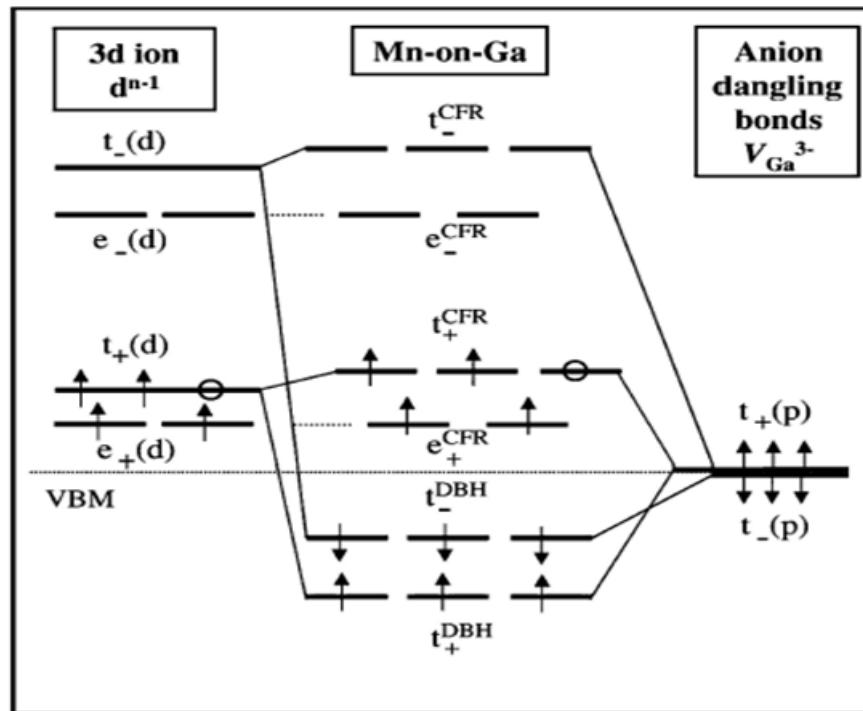


Figure 1.26 – Diagramme de niveau d'énergie pour les niveaux (panneau central) généré à partir de l'interaction entre le champ de cristal et les niveaux de partage d'échange de l'ion du métal de transition 3d (panneau de gauche) avec les niveaux de liaison d'anion pendantes (panneau droit), lorsque les niveaux MT-d sont énergétiquement moins profonds que les niveaux de liaison pendantes [128].

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 d'anion hôte d'antiadhésifs localisés 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 [124–127] 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. [129, 130] ont proposé une image unifiée pour expliquer l'ordre magnétique dans les semi-conducteurs Mn doping III-V et II-VI.

Le modèle des états p d'hôte (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. 1.27. 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-haut d'un atome de Mn s'associe au canal de spin-haut 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-haut 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-bas, 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-bas 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 net d'énergie totale 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 causée par le couplage entre le spin d et l'état d de spin majoritaire.

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

1.5 Résultats théoriques de ZnO et GaN dopés par les Matériaux de Transition (MT)

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 l'augmentation de l'énergie de stabilisation AFM $\Delta_{dd}^{1,2}$ provoquée par une forte répulsion p-d [130]. L'ordre magnétique peut également être modifié en appliquant une pression ou avec une compensation de charge.

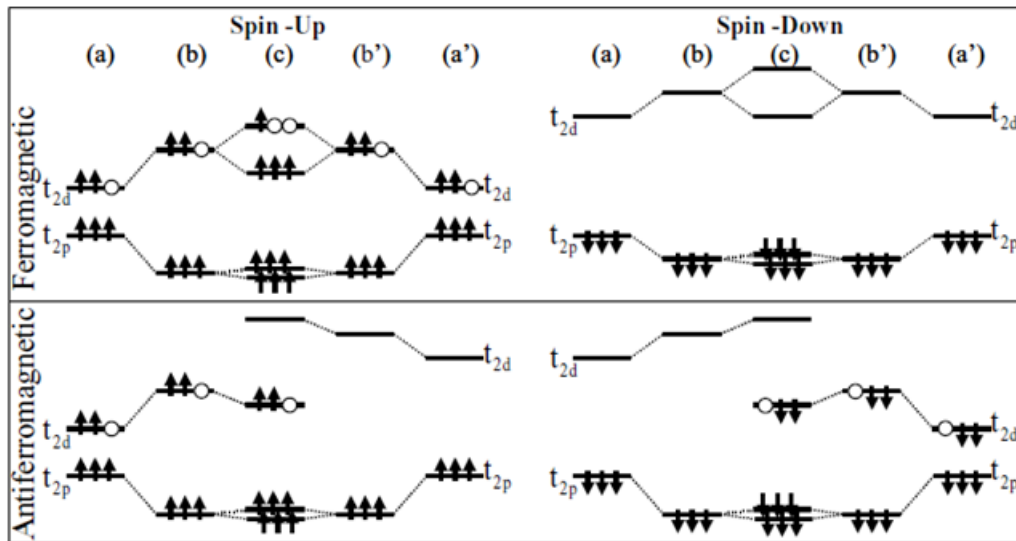


Figure 1.27 – Modèle schématique montrant la position des niveaux p et d et répulsion de niveau entre eux dans les configurations FM et AFM. Dans ce cas, les niveaux Mn-d sont supérieurs au VBM. Notez que dans (b), (b') et (c), les états ont des caractères mixtes p-d [129].

En plus du GaN dopé par Mn, des travaux théoriques ont également été rapportés pour d'autres métaux de transition tels que Cr [10, 98, 131], Co [132] et Vanadium (V) [28, 98] dans GaN. Das et al. [10] 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. [131] 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 confirmée 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 [132] en utilisant la méthode de l'onde plane augmentée linéairement (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 [98]

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 [28]. Dalpian et Wei [133] ont étudié les propriétés magnétiques de $Ga_{1-x}Gd_xN$ 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 éléments de terres rares 4f 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 est induit à médiation par électrons. 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. [30].

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 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 [134], Les grappes [135, 136], précipite [137, 138], les défauts anti-sites [139] et les sites d'impuretés non substitutifs [140]. 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. 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 [141]. 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

1.5 Résultats théoriques de ZnO et GaN dopés par les Matériaux de Transition (MT)

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 structurales prudentes ont été entreprises dans plusieurs composés II-VI [142]. 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

Les semi-conducteurs magnétiques dilués sont des matériaux qui présentent à la fois du ferromagnétisme et des propriétés semi-conductrices. Grâce à ces caractéristiques, les matériaux DMS offrent le contrôle du spin du support de charge pour transporter des informations. Les matériaux organiques sont particulièrement intéressants pour cette application en raison de leur durée de vie comparativement longue.

La possibilité de doper des semi-conducteurs avec des éléments magnétiques a permis de créer une nouvelle catégorie de matériaux appelés les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS). Une des particularités des DMS est l'apparition de moments magnétiques localisés générés par le couplage électron-trou. Ceci mène à des propriétés intéressantes comme, par exemple, l'augmentation du facteur g des porteurs de charge ou à des excitations nouvelles, comme les polirons magnétiques. Mais le ferromagnétisme est rarement observé dans les semi-conducteurs à cause de la faible densité de porteurs et aussi à cause de la prédominance du super échange entre les moments magnétiques locaux. Dans la plupart des cas, les semi-conducteurs magnétiques ont des températures de Curie basses.

D'une façon générale, dans les composés $Ga_{1-x}Co_xN$ et $Zn_{1-x}Co_xO$ les atomes de Co ont un moment individuel de l'ordre de $\approx 3\mu_B$ et ils sont la source de trous. L'alignement ferromagnétique est plus favorable que l'antiferromagnétisme et cette tendance se renforce avec la concentration de Co croissante.

Chapitre 2

Méthodes ab initio

Le problème à N corps n'admettant pas de solution analytique a donné naissance à plusieurs méthodes comme Les méthodes ab initio et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette théorie, utilise la densité électronique comme élément de base pour la description du système de plusieurs particules. alors elle est considérée parmi les méthodes numériques les plus simples pour calcul la structure électronique. Les résultats présentés dans cette thèse ont été obtenus par des calculs numériques basés sur La méthode KKR qui est l'une des méthodes de calcul de la structure électronique et il est aussi appelée « méthode de fonction de Green ». KKR indique les initiales de Korringa, Kohn et Rostoker, qui ont inventé cette méthode.

1 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La DFT est l'une des approches quantiques les plus réussies pour étudier la structure électronique (en principe seulement l'état fondamental) des systèmes de nombreux corps, en particulier des atomes, des molécules et des phases condensées.

1.1 Théorème de Hohenberg-Kohn

Le théorème de Hohenberg-Kohn sur lequel la théorie fonctionnelle de densité est expliqué selon l'article original[143].

Chapitre 2. Méthodes ab initio

Un système N-électron sous un potentiel externe $\vartheta(r)$ est décrit avec l'Hamiltonien H.

$$H = T + V + U \quad (2.1)$$

Où T est l'énergie cinétique, V est l'énergie potentielle et U est l'énergie Coulomb entre les électrons, c'est-à-dire,

$$T = \sum_i -\nabla_i^2 \quad (2.2)$$

$$V = \sum_i \vartheta(r_i) \quad (2.3)$$

$$U = \sum_{i < j} \frac{2}{|r_i - r_j|}, \quad (2.4)$$

Où l'unité atomique ($\hbar^2 = 1$, $e^2 = 2$, $m_e = 1 \text{ frm} - e$) est utilisé. La fonction d'onde Φ de N-électron satisfait l'équation de Schrodinger écrite comme

$$H\Phi = E\Phi. \quad (2.5)$$

Dans le cadre de la théorie quantique, l'état fondamental du système, Ψ , sous le potentiel externe donné ϑ est obtenu par le principe variationnel

$$H\Phi = E_0\Phi \quad (2.6)$$

$$E_0[\Psi] = \text{Min} \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (2.7)$$

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = N. \quad (2.8)$$

Une fois que la fonction d'onde de N-électron Ψ est obtenue, la distribution de la densité ρ et n'importe valeurs d'attente sont obtenues à partir de Ψ . C'est Ψ , ρ et l'énergie d'attente E_0 sont les fonctionnelles de v .

$$\Psi = \Phi[v] \quad (2.9)$$

$$\rho = \rho[v] \quad (2.10)$$

$$E_0 = E_0[v]. \quad (2.11)$$

Dans cette procédure, il faut traiter avec Ψ qui a des degrés de liberté $3N$ et doit prendre la variation de la fonctionnelle d'énergie totale par rapport à Ψ .

2.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Si la distribution de densité ρ peut être considérée comme une fonction basique malgré Ψ , cela facilitera le problème car ρ n'a que 3 degrés de liberté. Il est montré que v est fonctionnel de ρ par la reductio ad absurdum. Si le même ρ donne deux v et v' différents, on obtient les différentes fonctions d'onde Ψ , Ψ' et l'énergie de l'état fondamental E , E' selon les deux Hamiltoniens différents H , H' associés à v , v' respectivement. Cela mène les deux inégalités suivantes :

$$E' = \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle \quad (2.12)$$

$$< \langle \Psi | H' | \Psi \rangle \quad (2.13)$$

$$= \langle \Psi | H - v + v' | \Psi \rangle \quad (2.14)$$

$$= E + \int (v' - v) \rho dv \quad (2.15)$$

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (2.16)$$

$$< \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle \quad (2.17)$$

$$= \langle \Psi' | H' - v' + v | \Psi' \rangle \quad (2.18)$$

$$= E' + \int (v - v') \rho dv \quad (2.19)$$

La somme de ces deux inégalités donne le résultat incohérent $E + E' < E' + E$. Par conséquent, v est une fonctionnalité unique de ρ . À son tour, la fonction d'onde de N-électron à l'état fondamental Ψ et toutes les propriétés de l'état fondamental sont des fonctionnels de ρ .

$$v = v[\rho] \quad (2.20)$$

$$\Psi = \Psi[\rho] \quad (2.21)$$

$$\langle A \rangle = \langle \Psi[\rho] | \hat{A} | \Psi[\rho] \rangle \quad (2.22)$$

$$= A[\rho] \quad (2.23)$$

Ensuite, le principe variationnel pour $E_v[\rho]$ est dérivé. Lorsque Ψ et Ψ' sont les états de base pour v et v' donnés respectivement, l'inégalité suivante est satisfaite en raison du principe variationnel de $E_v[\Psi]$ pour Ψ .

$$E_v[\Psi] \leq E_v[\Psi'] \quad (2.24)$$

Pour une nouvelle fonctionnelle d'énergie E_v définie comme :

$$E_v[\rho] = \int \rho v dv + F[\rho], \quad (2.25)$$

$$F[\rho] = T[\rho] + U[\rho], \quad (2.26)$$

le principe variationnel pour $E_v[\rho]$ pour ρ est dérivé comme

$$E_v[\rho] \leq E_v[\rho']. \quad (2.27)$$

En raison de l'universalité de la fonction $F[\rho]$, une fois que nous la connaissons, les propriétés de l'état fondamental de tout système peuvent être déterminées.

1.2 Équations de Kohn-Sham

Kohn et Sham ont développé un moyen précis de traiter un système d'électrons inhomogène à partir de la théorie de Hohenberg et Kohn. Il a déjà montré que l'énergie totale E_v de l'état fondamental pour un potentiel externe donné v est écrit comme,

$$E_v = E_v[\rho], \quad (2.28)$$

$$= \int v \rho dv + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + G[\rho], \quad (2.29)$$

Où $G[\rho]$ était la fonctionnelle de la densité universelle. G peut être écrit comme

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{XC}[\rho], \quad (2.30)$$

Où T_s est l'énergie cinétique d'un système d'électrons non interagissant. Tous les effets du nombreux corps sont inclus dans E_{XC} . Pour une discussion claire, un potentiel efficace V_{eff} est introduit et E_v est divisé en deux termes tels que

$$E_v[\rho] = E_B[\rho] + E_D[\rho], \quad (2.31)$$

$$E_B[\rho] = T_s + \int V_{eff} \rho dv, \quad (2.32)$$

$$E_D[\rho] = - \int V_{eff} \rho dv + \int v \rho dv + E_H + E_{XC}. \quad (2.33)$$

2.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Par conséquent, l'équation variationnelle donnée par Hohenberg et Kohn, c'est-à-dire

$$\frac{\delta E_v}{\delta \rho} = 0, \quad (2.34)$$

est divisé en deux équations simultanées :

$$\frac{\delta E_B}{\delta \rho} = 0, \quad \text{and} \quad \frac{\delta E_D}{\delta \rho} = 0. \quad (2.35)$$

Ensuite, l'équation variationnelle suivante appelée équations de Kohn-Sham est dérivée.

$$-\nabla_i^2 \psi_i(r) + V_{eff}(r) \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r), \quad (2.36)$$

$$V_{eff}(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dv' + V_{XC}(r), \quad (2.37)$$

$$\rho(r) = \sum_i |\psi_i|^2, \quad (2.38)$$

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta \bar{E}_{XC}[\rho]}{\delta \rho}. \quad (2.39)$$

1.3 Approximations de la fonctionnelle d'échange et de 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 [144].

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.

Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale repose sur l'hypothèse que la densité électronique varie lentement dans l'espace et par conséquent les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$; c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène.

Pour un gaz à électrons homogène, l'énergie d'échange et de corrélation est calculée avec

précision.

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr, \quad (2.40)$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ représente l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz uniforme d'électrons de densité $\rho(r)$.

La fonctionnelle d'échange et de corrélation peut être divisée en un terme relatif à l'échange et un terme relatif à la corrélation

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = E_x^{LDA}[\rho(r)] + E_c^{LDA}[\rho(r)], \quad (2.41)$$

avec $E_x^{LDA}[\rho(r)] = -\frac{3}{4}(\frac{3}{\pi}\rho(r))^{1/3}$ d'après la fonctionnelle d'échange de Dirac [145].

Les calculs Monte-Carlo quantiques de Ceperley et Alder [146] ont par ailleurs permis d'obtenir des valeurs précises du $E_c^{LDA}[\rho(r)]$. Ces valeurs ont été ensuite interpolées par Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [147] et par Perdew et Zunger [148] pour aboutir à une forme analytique de $E_c^{LDA}[\rho(r)]$.

Rappelons que la LDA permet de décrire seulement l'état fondamental des systèmes électroniques mais pas les états excités. Les largeurs de bande d'énergies interdites des semi-conducteurs et des isolants sont sous-estimées dans cette approximation. Pour certains systèmes à forts effets de corrélations (bandes f ou d étroites), l'approximation LDA ne permet pas de décrire correctement les propriétés du système. En particulier, les composés de métaux de transition de type isolants de Mott-Hubbard ou isolants à transfert de charge sont prédits métalliques.

Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximations) [149, 150] apporte une amélioration par rapport à la LDA. Dans l'approximation locale, le potentiel d'échange et de corrélation ne dépend que de la densité $\rho(r)$ alors que dans l'approximation GGA, le potentiel s'exprime en fonction de la densité électronique locale $\rho(r)$ et de son gradient $\nabla\rho(r)$

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d\rho(r), \quad (2.42)$$

$f[\rho(r), \nabla\rho(r)]$ étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et de son gradient. Il existe plusieurs versions de la GGA les plus fréquemment utilisées sont

celles introduites par Perdew et Wang (PW91) [151, 152] et Perdew, Burke et Ernzerhof [153, 154].

Dans de nombreux cas, l'approximation GGA permet d'obtenir de meilleurs résultats que la LDA pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre et les modules d'incompressibilité. Toutefois, les largeurs de bandes interdites des isolants et des semi-conducteurs restent beaucoup trop faibles. Les systèmes à fortes corrélations (bandes d ou f étroites) sont mal décrits.

Pour les systèmes magnétiques, les densités électroniques dépendent de la polarisation de spin : ρ^σ est différente de $\rho^{-\sigma}$ qui représentent respectivement les densités électroniques de spin majoritaire et minoritaire. L'énergie d'échange et de corrélation est donnée par les expressions suivantes selon que les corrections de gradient sont introduites ou non. Pour l'approximation de la densité locale avec polarisation de spin, on a :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho^\sigma, \rho^{-\sigma}] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr. \quad (2.43)$$

pour l'approximation GGA avec polarisation de spin, l'énergie d'échange et de corrélations s'exprime par :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\sigma, \rho^{-\sigma}] = \int \rho(r) f[\rho^\sigma(r), \rho^{-\sigma}(r), \nabla \rho^\sigma(r), \nabla \rho^{-\sigma}(r)] d\rho(r). \quad (2.44)$$

Approximations avec la correction de Hubbard

Pour les systèmes à orbitales d ou f fortement localisées, la répulsion coulombienne effective intra-site entre électrons localisés, représentée par U , terme d'Hubbard, est forte devant la largeur de bande. La méthode LDA est alors insuffisante et les corrélations intraatomiques doivent être prises en compte. Les isolants de Mott Hubbard tels que les composés de métaux de transition de la fin de la série 3d, de terres rares, ou d'actinides sont trouvés métalliques par usage de LDA.

Cette description erronée des systèmes à forte corrélation vient du fait que dans la méthode LDA, la densité de charge est définie par une occupation moyennée sur toutes les orbitales de même nombre quantique orbital l . Le potentiel effectif mono électronique qui est une fonctionnelle de la densité de charge, est donc identique pour toutes les orbitales ayant la même valeur de l . Ceci viole la deuxième règle de Hund associée à la polarisation orbitale et responsable des moments locaux.

Les fortes interactions coulombiennes intra-site écrantées entre électrons d ont été introduites selon l'approche désignée sous le nom de méthode DFT+U qui combine la méthode DFT (LSDA

Chapitre 2. Méthodes ab initio

ou GGA avec polarisation du spin) avec un Hamiltonien de Hubbard, $H_{Hubbard}$ [155–158]. Ainsi, nous avons utilisé une version de DFT+U simple, proposée par Dudarev et al. [157], basée sur un Hamiltonien de la forme :

$$H_{Hubbard} = \frac{U}{2} \sum_{m,m',\sigma} n_{m,\sigma} n_{m',-\sigma} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m \neq m',\sigma} n_{m,\sigma} n_{m',-\sigma} \quad (2.45)$$

Où $n_{m,\sigma}$ est l'opérateur qui donne le nombre d'électrons occupant une orbitale de nombre quantique magnétique m et de spin σ à un site particulier. U est le paramètre de Hubbard moyenné sphériquement, qui décrit le coût énergétique pour placer un électron supplémentaire sur un site particulier, $U = E(f^{n+1}) + E(f^{n-1}) - 2E(f^n)$. J représente l'énergie d'échange écrantée. U dépend de l'extension spatiale des fonctions d'onde et de l'écrantage, J est une approximation du paramètre d'échange de Stoner. Les paramètres U et J caractérisent la répulsion coulombienne intrasite.

L'Hamiltonien de Mott-Hubbard contient les contributions de l'énergie déjà comptabilisées par la fonctionnelle DFT. Après soustraction des termes comptés deux fois à l'énergie donnée par la méthode DFT classique, l'énergie de la fonctionnelle DFT+U en polarisation de spin de Dudarev et al. [157, 158] est obtenue par :

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m\sigma} (n_{m,\sigma} - n_{m\sigma}^2) \quad (2.46)$$

Dans cette approche U et J n'interviennent pas séparément mais par leur différence ($U_{eff} = U - J$).

Approximation de potentiel cohérent (CPA)

Considérons un système d'alliage aléatoire qui se compose de n composants, A_1, A_2, \dots, A_n et leurs concentrations sont x_1, x_2, \dots, x_n . Supposons que l'atome A_i soit à l'origine de l'efficacité moyen. La fonction de Green qui commence à partir de l'origine et revient à l'origine est

$$G_{LL'}^i = \sum_{L''} \bar{G}_{LL''} [1 - (t_i - \bar{t})\bar{G}]_{L''L'}^{-1} \quad (2.47)$$

$\bar{G}_{LL''}$ et \bar{t} sont la fonction de Green et la matrice t (matrice t cohérente) du moyen efficace, respectivement. CPA est une approximation efficace pour déterminer \bar{t} . L'équation auto-cohérente

est donnée par

$$\sum_{i=1}^n x_i G_{LL'}^i = \bar{G}_{LL'}. \quad (2.48)$$

Cette équation détermine la fonction de Green en considérant la moyenne pondérée de la fonction de Green où l'atome de composant est placé à l'origine du moyen efficace (voir la Fig. (2.1)).

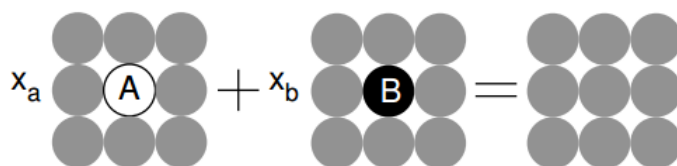


Figure 2.1 – CPA : approximation de potentiel cohérent.

2 Méthode de fonction de Green "KKR"

La méthode KKR indique les initiales de Korringa, Kohn et Rostoker, qui ont introduit cette méthode. elle est l'une des méthodes de calcul de la structure électronique et elle est aussi appelée « la méthode de fonction de Green ». Le code de structure électronique de KKR a été développé par H. Akai depuis 1979. Le paquet KKR est un ensemble de sous-programmes écrits dans FORTRAN77.

2.1 Problème de mono-site

Considérons la diffusion en raison d'un potentiel unique à l'origine. Ce potentiel disparaît dans une région loin de l'origine.

Forme asymptotique de l'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger qui décrit les états stationnaires est

$$H\psi(r) = [-\nabla^2 + V(r)]\psi = E\psi. \quad (2.49)$$

Lorsque le potentiel est sphérique, les solutions sont séparables en utilisant les coordonnées

Chapitre 2. Méthodes ab initio

sphériques :

$$\psi(r) = R_l(r)Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (2.50)$$

$$\left[-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E \right] R_l = 0, \quad (2.51)$$

$$\left[\frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} \right] Y_{lm}(\theta, \phi) = 0. \quad (2.52)$$

La solution de la partie angulaire est harmonique sphérique. utilisant $R_l(r) = u_l(r)/r$, l'équation radiale est écrite comme

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E \right] u_l(r) = 0. \quad (2.53)$$

La fonction d'onde radiale est normalisé comme

$$\int_0^{R_{MT}} [r R_l(r; E)]^2 dr = 1. \quad (2.54)$$

En dehors du potentiel, la fonction d'onde radiale exacte est exprimée par

$$P_l(r; E) = A_l(E) j_l(\sqrt{Er}) + B_l(E) n_l(\sqrt{Er}). \quad (2.55)$$

j_l et n_l sont les fonctions sphériques de Bessel et Neumann, qui sont régulières et irrégulières à l'origine respectivement. En dehors du potentiel, la fonction d'onde entière satisfaisant des conditions de délimitation particulières a une forme $\psi(r) = \sum_L C_L(E) P_l(r; E) Y_L(\theta, \phi)$, Où $L = (l, m)$. En tant que condition de limite, la fonction d'onde qui représente la diffusion devrait avoir la forme asymptotique suivante :

$$\psi(r) \longrightarrow e^{i\sqrt{E}z} + \frac{f(\theta)}{r} e^{i\sqrt{E}r}. \quad (2.56)$$

Par conséquent, $A_l(E)$ et $B_l(E)$ peuvent être exprimés avec un paramètre $\eta_l(E)$ comme

$$\begin{aligned} P_l(r; E) &= e^{im} [\cos\eta_l j_l(\sqrt{Er}) + \sin\eta_l n_l(\sqrt{Er})] \\ &\longrightarrow e^{im} \sin(\sqrt{Er} - \frac{l\pi}{2} + \eta_l). \end{aligned} \quad (2.57)$$

η_l est le déphasage de la fonction d'onde pour la diffusion du potentiel unique. En utilisant la

fonction Hankel du premier type,

$$h^{(l)} = j_l + in_l, \quad (2.58)$$

$$P_l(r; E) = j_l(\sqrt{E}r) + ie^m \sin\eta_l h_l^{(l)}(\sqrt{E}r) \quad (2.59)$$

$$= j_l(\sqrt{E}r) - i\sqrt{E}t_l(E)h_l^{(l)}(\sqrt{E}r). \quad (2.60)$$

En conséquence, le problème de diffusion devient le problème pour obtenir la matrice t définie par

$$t_l(E) = -\frac{1}{\sqrt{E}}e^{im} \sin\eta_l. \quad (2.61)$$

Wronskian

A partir des équations radiales de Schrödinger,

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E \right] rP_l(r; E) = 0, \quad (2.62)$$

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} - E \right] r \begin{pmatrix} j_l(\sqrt{E}r) \\ n_l(\sqrt{E}r) \end{pmatrix} = 0. \quad (2.63)$$

Les intégrales suivantes sont évaluées.

$$\int_0^r r j_l(\sqrt{E}r) V(r) r P_l(r; E) dr = W[r j_l(\sqrt{E}r), r P_l(r; E)]_r, \quad (2.64)$$

$$\int_r^\infty r n_l(\sqrt{E}r) V(r) r P_l(r; E) dr = -\frac{1}{\sqrt{E}} e^{im} \cos\eta_l - W[r n_l(\sqrt{E}r), r P_l(r; E)]_r. \quad (2.65)$$

Le premier terme dans l'équation (2.65) est obtenu à partir de la forme asymptotique de $P_l(r; E)$.

La relation de Wronskian est définie comme

$$W[a(r), b(r)] = a(r) \frac{db(r)}{dr} - \frac{da(r)}{dr} b(r). \quad (2.66)$$

Chapitre 2. Méthodes ab initio

En multipliant l'équation (2.64) par $n_l(\sqrt{E})$ et $j_l(\sqrt{E})$, et l'équation (2.65) par $n_l(\sqrt{E})$, et puis en additionnant ces équations, nous obtenons

$$\begin{aligned}
 P_l(r; E) &= e^{im} \cos \eta_l j_l(\sqrt{E}r) - \sqrt{E} \int_0^\infty j_l(\sqrt{E}r_<) n_l(\sqrt{E}r_>) V(r') P_l(r'; E) r'^2 dr', \\
 &\longrightarrow e^{im} \cos \eta_l j_l(\sqrt{E}r) - \sqrt{E} \eta_l(\sqrt{E}r) \int_0^\infty j_l(\sqrt{E}r') V(r') P_l(r'; E) r'^2 dr', \\
 &= e^{im} [\cos \eta_l j_l(\sqrt{E}r) - \sin \eta_l n_l(\sqrt{E}r)], \\
 &= C_l(E) j_l(\sqrt{E}r) - S_l(E) n_l(\sqrt{E}r), \\
 &= [C_l(E) - i S_l(E)] j_l(\sqrt{E}r) - i S_l(E) h_l^{(l)}(\sqrt{E}r),
 \end{aligned} \tag{2.67}$$

où

$$\begin{aligned}
 C_l(E) &= e^{im} \cos \eta_l, \\
 &= \sqrt{E} W[r P_l(r; E), r n_l(\sqrt{E}r)]_{r > R_{MT}},
 \end{aligned} \tag{2.68}$$

$$\begin{aligned}
 S_l(E) &= e^{im} \sin \eta_l \\
 &= -\sqrt{E} W[r P_l(r; E), r j_l(\sqrt{E}r)]_{r > R_{MT}}.
 \end{aligned} \tag{2.69}$$

Comme résultat, la matrice t est calculée à partir de Wronskian :

$$t_l(E) = -\frac{1}{\sqrt{E}} \frac{S_l(E)}{C_l(E) - i S_l(E)}. \tag{2.70}$$

2.2 Fonction de Green dans l'espace libre

La fonction de Green dans l'espace libre est définie comme

$$[\nabla^2 + E]g(r, r') = \delta(r - r'). \tag{2.71}$$

La solution est obtenue en utilisant la transformation de Fourier

$$g(r, r') = g(r - r') \tag{2.72}$$

$$= -\frac{e^{i\sqrt{E}|r-r'|}}{4\pi|r-r'|}. \tag{2.73}$$

2.2 Méthode de fonction de Green "KKR"

En outre, il est étendu dans les ondes partielles comme

$$g(r, r') = -i\sqrt{E} \sum_L j_l(\sqrt{E}r_<)Y_L(r_<)h_l^{(l)}(\sqrt{E}r_>)Y_L(r_>). \quad (2.74)$$

Considérons une équation différentielle inhomogène

$$[\nabla^2 + E]\phi_L(r) = V(r)\phi_L(r). \quad (2.75)$$

Sa solution générale est exprimée comme une somme de sa solution particulière et la solution générale à l'équation différentielle homogène,

$$[\nabla^2 + E]\phi_L^0(r) = 0. \quad (2.76)$$

Étant donné qu'une solution particulière peut être obtenue à partir de la fonction de Green, la solution générale est

$$\phi_L(r) = Z_L(E)\phi_L^0(r) + \int g(r - r')V(r')\phi_L(r')dr', \quad (2.77)$$

Où $Z_L(E)$ est une constante de normalisation.

2.3 Méthode de "KKR" traditionnel

Potentiel muffin-tin

Habituellement, la méthode KKR est formulée en utilisant l'approximation du potentiel muffin-étain. Dans cette approximation, l'équation de Schrödinger peut être résolue exactement.

Les potentiels sont approximatifs comme

$$v(r) = \begin{cases} v(r) & \text{pour } r < R_{MT} \\ 0 & \text{pour } r > R_{MT}, \end{cases} \quad (2.78)$$

Où l'origine est prise au centre de la sphère atomique. R_{MT} est le rayon de la sphère qui ne se chevauchent pas. Dans l'approximation Muffin-Tin, on suppose un potentiel constant dans la région interstitielle. L'origine de l'énergie est choisie de telle sorte que le potentiel dans la région interstitielle soit nul, comme le montre la Fig. (2.2).

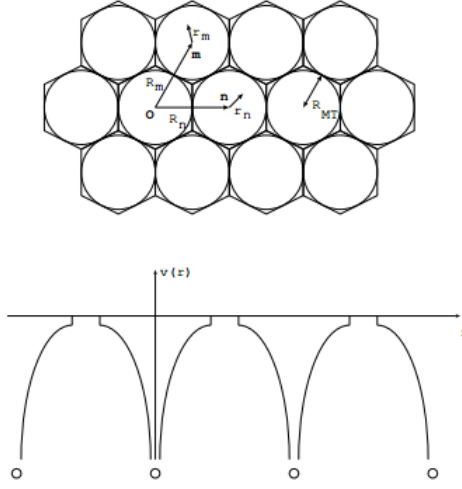


Figure 2.2 – Potentiel muffin-tin.

Extension centrée cellule

Considérons l'équation de Schrödinger,

$$[-\nabla^2 + V(r)]\psi(r) = E\psi(r). \quad (2.79)$$

En utilisant l'espace libre de fonction de Green, $\psi(r)$ peut être écrit comme

$$\begin{aligned} \psi(r) &= \int g(r, r')V(r')\psi(r')dv', \\ &= \int g(R_m + r_m, R_n + r'_n) \sum_n v(R_n + r'_n)\psi(R_n + r'_n)dv'_n, \\ &= \sum_n \int g(r_m, R_n - R_m + r'_n)v(r'_n)\psi(r'_n)dv'_n. \end{aligned} \quad (2.80)$$

Ici, $\psi(r)$ est étendu dans les fonctions d'ondes atomiques dans la m-ème sphère ψ_L^m comme

$$\psi(r) = \sum_L C_L^m \phi_L^m(r_m). \quad (2.81)$$

ϕ_L^m satisfait l'équation de Schrodinger dans la m-ième sphère et s'exprime en utilisant g,

$$[-\nabla^2 + v(r)]\phi_L^m(r) = E\phi_L^m(r), \quad (2.82)$$

$$\phi_L^m(r) = Z_L^m(E)\phi_L^0(r) + \int g(r, r')v(r')\phi_L^m(r')dv'. \quad (2.83)$$

En remplaçant ces expressions, il s'ensuit :

$$\begin{aligned}
& \sum_L C_L^m [Z_L^m(E)\phi_L^0(r_m) + \int g(r_m, r'_m)v(r'_m)\phi_L^m(r'_m)dv'_m] \\
& = \sum_n \int g(r_m, R_n - R_m + r'_n)v(r'_n) \sum_L C_L^m \phi_L^n(r'_n)dv'_n.
\end{aligned} \tag{2.84}$$

Dans ce cas, $g(r_m, R_n - R_m + r'_n)$ est étendu dans les ondes partielles comme

$$\begin{aligned}
g(r_m, R_n - R_m + r'_n) & = -i\sqrt{E} \sum_L j_l(\sqrt{E}r_m)Y_L(r_m) \\
& \quad \times h_l^l(\sqrt{E}|r'_n + R_n - R_m|)Y_L(r'_n + R_n - R_m), \\
& = -i\sqrt{E} \sum_L j_l(\sqrt{E}r_m)Y_L(r_m) \\
& \quad \times 4\pi \sum_{L', L''} i^{l-l'+l''} C_{LL'L''} h_l^{l''(l)}(\sqrt{E}|R_n - R_m|) \\
& \quad \times Y_{L''}(R_n - R_m)j_{l'}(\sqrt{E}r'_n)Y_{L'}(r'_n), \\
& = \sum_{LL'} \phi_L^0(r_m)g_{LL'}^{mn}\phi_{L'}^0(r'_n),
\end{aligned} \tag{2.85}$$

avec

$$g_{LL'}^{mn} = -i4\pi\sqrt{E} \sum_{L''} i^{l-l'+l''} C_{LL'L''} h_l^{l''(l)}(\sqrt{E}|R_n - R_m|)Y_{L''}(R_n - R_m). \tag{2.86}$$

$g_{LL'}^{mn}$ est appelé constante de la structure. Il ne dépend que de la structure du réseau, et non pas sur le potentiel au point du réseau.

Matrice de la méthode de fonction de Green

À partir de l'expansion de l'onde partielle de la fonction de Green, on peut obtenir l'équation que les coefficients de dilatation de la fonction d'onde doivent satisfaire :

$$\begin{aligned}
& \sum_L C_L^m [Z_L^m(E)\phi_L^0(r_m) + \int g(r_m, r'_m)v(r'_m)\phi_L^m(r'_m)dv'_m] \\
& = \sum_{n \neq m} \int \sum_{LL'} \phi_L^0(r_m)g_{LL'}^{mn}\phi_{L'}^0(r'_n)v(r'_n) \sum_L C_L^n \phi_L^n(r'_n)dv'_n \\
& \quad + \int g(r_m, r'_m)v(r'_m)\phi_L^m(r'_m)dv'_m,
\end{aligned} \tag{2.87}$$

$$\sum_L C_L^m Z_L^m(E) \phi_L^0(r_m) = \sum_L \phi_L^0(r_m) \sum_{n \neq m} \sum_{L'} g_{LL'}^{mn} \int \phi_{L'}^0(r'_n) v(r'_n) \phi_{L'}^n(r'_n) dv'_n C_{L'}^n \quad (2.88)$$

$$= \sum_L \phi_L^0(r_m) \sum_{n \neq m} \sum_{L'} g_{LL'}^{mn} Y_{L'}^n(E) C_{L'}^n. \quad (2.89)$$

Cela conduit à l'équation séculaire

$$\sum_{L'n} [\delta_{LL'} \delta_{mn} Z_L^m(E) - g_{LL'}^{mn} Y_{L'}^n(E)] C_{L'}^n = 0. \quad (2.90)$$

Ici, $Z_L^m(E)$ et $Y_{L'}^n(E)$ sont

$$Z_L^m(E) = C_L^m(E) - i S_L^m(E), \quad (2.91)$$

$$Y_{L'}^n(E) = S_{L'}^n(E). \quad (2.92)$$

Donc

$$\det[\delta_{LL'} \delta_{mn} - g_{LL'}^{mn} t_{L'}^n(E)] = 0 \quad (2.93)$$

Doit être satisfait.

3 Cristal de Fonction de Green

Dans la section précédente, nous avons construit les fonctions d'onde des électrons dispersés à l'aide de l'espace libre de la fonction de Green. Dans cette section, la fonction Green du système $G(r, r')$ est construite.

$$[\nabla^2 + E - V(r)]G(r, r') = \delta(r - r') \quad (2.94)$$

Transposer le terme potentiel à r.h.s. comme

$$[\nabla^2 + E]G(r, r') = V(r)G(r, r') + \delta(r - r') \quad (2.95)$$

$$= f(r, r'), \quad (2.96)$$

G s'exprimé par

$$\begin{aligned} G(r, r') &= \int g(r, r'') f(r'', r') dv'' \\ &= g(r, r') + \int g(r, r'') V(r'') G(r'', r') dv''. \end{aligned} \quad (2.97)$$

3.1 L'équation de Dyson

L'espace libre de la fonction de Green est étendu comme

$$g(r + R_m, r' + R_n) = \delta_{mn} g(r, r') + \sum_{LL'} J_L(r) g_{LL'}^{mn} J_{L'}(r'), \quad (2.98)$$

$$g(r, r') = -i\sqrt{E} \sum_L J_L(r_{<}) H_L(r_{>}). \quad (2.99)$$

où

$$J_L(r) = j_l(\sqrt{E}r) Y_L(r), \quad (2.100)$$

$$H_L(r) = h_l^{(l)}(\sqrt{E}r) Y_L(r). \quad (2.101)$$

De même G (r, r') est exprimé comme

$$G(r + R_m, r' + R_n) = \delta_{mn} G_s^m(r, r') + \sum_{LL'} J_L(r) G_{LL'}^{mn} J_{L'}(r'), \quad (2.102)$$

$$G_s^m(r, r') = -i\sqrt{E} \sum_L J_L(r_{<}) H_L(r_{>}), \quad (2.103)$$

$$J_L(r) = P_l(\sqrt{E}r) Y_L(r), \quad (2.104)$$

$$H_L(r) = Q_l(\sqrt{E}r) Y_L(r). \quad (2.105)$$

L'insertion directe de cette formule dans l'équation intégrale donne les coefficients de dilatation

$G_{LL'}^{mn}$

$$G_{LL'}^{mn} = g_{LL'}^{mn} + \sum_{L''l} g_{LL''}^{ml} t_{L''}^l G_{L''L'}^{ln}. \quad (2.106)$$

3.2 Condition de limite périodique

Lorsque les centres de diffusion sont alignés périodiquement comme dans un cristal, $G_{LL'}^{mn}$ et $g_{LL'}^{mn}$ sont transformés en Fourier

$$G_{LL'}^{mn} = \frac{1}{\tau} \int_{1stBZ} G_{LL'}(k) e^{-ik(R_m - R_n)} dk, \quad (2.107)$$

$$g_{LL'}^{mn} = \frac{1}{\tau} \int_{1stBZ} g_{LL'}(k) e^{-ik(R_m - R_n)} dk. \quad (2.108)$$

Le fait de les remplacer par l'équation (2.106) produit

$$G_{LL'}(k) = g_{LL'}(k) + \sum_{L''} g_{LL''}(k) t_{L''} G_{L''L'}(k). \quad (2.109)$$

d'où l'équation

$$G_{LL'}(k) = \sum_{L''} [\delta_{L''L} - g_{L''L}(k) t_{L''}] g_{L''L'}(k). \quad (2.110)$$

3.3 Densité des États

La répartition de la densité électronique est directement obtenue à partir de la fonction de Green du système. Il est montré de l'expansion de la fonction propre de la fonction de Green.

La fonction propre ϕ_n de l'équation de Schrödinger $H\phi = E\phi$ qui est associée à la valeur propre E_n et la fonction de Green du système satisfont

$$H\phi_n = E_n\phi_n, \quad (2.111)$$

$$[E - H]G(r, r') = \delta(r - r'). \quad (2.112)$$

L'expansion $G(r, r')$ en ϕ_n avec les coefficients de dilatation $G_n(r')$,

$$G(r, r') = \sum_n G_n(r') \phi_n(r), \quad (2.113)$$

et en le multipliant par $(E - H)$ de gauche, donne

$$\begin{aligned} (E - H)G(r, r') &= \sum_n G_n(r')(E - H)\phi_n(r), \\ &= \delta(r - r'). \end{aligned} \quad (2.114)$$

La multiplication de l'équation (2.114) par $\phi_m^*(r)$ et l'intégration du volume conduit à

$$G_n(r') = \phi_n^*(r')/(E - E_n). \quad (2.115)$$

D'où,

$$G(r, r') = \sum_n \frac{\phi_n^*(r')\phi_n(r)}{E - E_n}, \quad (2.116)$$

est obtenu. Avec l'identité

$$\frac{1}{x + i\epsilon} = P.\frac{1}{x} - i\pi\delta(x), \quad (2.117)$$

il découle

$$\begin{aligned} G(r, r') &= \sum_n \frac{\phi_n^*(r')\phi_n(r)}{E + i\epsilon - E_n} \\ &= P.\sum_n \frac{\phi_n^*(r')\phi_n(r)}{E - E_n} - i\pi \sum_n \delta(E - E_n)\phi_n^*(r')\phi_n(r) \end{aligned} \quad (2.118)$$

. Cela donne l'expression de la distribution de la densité électronique ρ

$$\begin{aligned} \rho(r, E) &= \sum_n \delta(E - E_n)\phi_n^*(r)\phi_n(r) \\ &= -\frac{1}{\pi} \text{Im}G(r, r). \end{aligned} \quad (2.119)$$

Par conséquent, une fois que la fonction de Green du cristal est connue, la densité d'électrons est directement déduite à partir de celle-ci.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les méthodes de simulation numérique qui sont essentielles dans la détermination théorique des propriétés électroniques et magnétiques de maté-

Chapitre 2. Méthodes ab initio

riaux. Tout d'abord, nous avons présenté la théorie de densité fonctionnelle, qui est une méthode numérique pour calculer les propriétés d'un solide à l'état fondamentale. Ensuite, Nous avons décrit les différentes approximations de la fonctionnelle d'échange et de corrélation sans spin, avec spin et avec la correction de Hubbard. Après, nous avons traité les concepts de base de la méthode de KKR qui indique les initiales de Korringa, Kohn et Rostoker. cette méthode est l'une des méthodes les plus utilisées pour le calcul de la structure électronique. Nous allons voir dans le chapitre suivant que le calcul des énergies totales par la méthode KKR est une étape clé dans le calcul ab-initio des propriétés électroniques des matériaux.

Chapitre 3

Etudes des propriétés électroniques et magnétiques de ZnO et GaN dopés et co-dopés

Le ZnO pur est sans couleur et se cristallise dans le système hexagonal (wurtzite). La poudre de ZnO, connue sous le nom de « blanc de zinc » a été employée en tant que colorant blanc pendant plus de deux cents années suite à sa 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.

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 [44]. La structure réelle de GaN 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 pseudos potentiels, on utilise des données expérimentales sur la largeur de bande interdite mais on néglige le couplage spin orbite.

1 Oxyde de Zinc (ZnO)

1.1 Généralités

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur à bande interdite directe offrant un grand potentiel pour diverses applications, telles que les guides d'ondes optiques [159], phosphores [160], oxydes transparents conducteurs [161], capteurs de gaz chimiques [162], émetteurs de lumière UV [163], et transducteurs piézoélectriques [164]. Sa bande interdite (bande gap 3,37 eV à température ambiante [165]), rend lui un matériau favorable pour les applications optoélectroniques et photoniques dans la gamme spectrale UV ou bleue, tandis que l'énergie de liaison exciton élevée (60 meV) est beaucoup plus grande que celle de GaN (25 meV) et qui peut assurer une émission efficace d'excitons même à la température ambiante. Il présente aussi de nombreux avantages : des tensions de claquage plus élevées, une capacité de supporter un bruit électrique important, un fonctionnement à haute température et à haute puissance. Il est également stable sous exposition aux UV.

Les propriétés semi-conductrices et piézoélectriques du ZnO le rendent attrayant pour les systèmes de récupération d'énergie tels que les générateurs piézoélectriques [166], et sensible au dopage. Le ZnO dopé à l'aluminium est un matériau de type n hautement conducteur [167]. Le dopage (Al, In, etc.) de ZnO influe également sur ses propriétés optiques [168, 169], qui peuvent être utilisées pour régler les couleurs d'émission.

Il existe différentes formes de nanostructures ZnO telles que les nanoparticules, les nano fils, les nan otages, les nano billes et les nanotubes [170–172]. Il est facile de régler les propriétés des nanostructures ZnO en contrôlant leur taille et leur morphologie. Grâce à d'excellentes propriétés optiques et électriques et au contrôle aisé de la synthèse de la forme des nanostructures ZnO, ils sont des candidats potentiels pour les applications photovoltaïques (PV). Certains ont une faible réflectivité, ce qui augmente l'absorption de la lumière, donc les nanostructures ZnO sont généralement introduites comme la couche anti-réflexion dans les dispositifs PV. Les nanostructures Al/ZnO sont également intéressantes en tant qu'oxydes conducteurs transparents (TCO) pour les applications dans les cellules solaires [167]. Les catalyseurs à base de ZnO, tels que Cu-ZnO ou $Cu - ZnO/Al_2O_3$, ont trouvé de nombreuses applications industrielles dans la synthèse du méthanol à partir du CO₂ [173].

1.2 Propriétés structurels de ZnO

L'oxyde de zinc est l'un des plus importants des matériaux semi-conducteurs de type II-VI. Il peut cristalliser sous trois formes différentes : la structure de wurtzite hexagonale ou la structure cubique zinc blende ou la structure de Rock Salt, comme le montre la figure 3.1 [164]. La structure de Rock Salt peut être obtenue à une température et à une pression relativement élevées, et la structure cubique zinc blende ne peut être stabilisée que sur des substrats cubiques. Ce ne sont pas des structures communes pour ZnO dans des conditions ambiantes. Dans la structure wurtzite hexagonale et la structure cubique zinc blende, chaque atome de Zn est entouré de quatre atomes d'oxygène aux coins d'un tétraèdre, et vice versa. Cette coordination tétraédrique est une caractéristique de la liaison covalente sp^3 , qui est éclipsée pour la structure wurtzite hexagonale et décalée pour la structure cubique zinc blende [174].

La structure wurtzite a une cellule unitaire hexagonale avec deux constantes de réseau a et c comme indiqué sur la figure 3.1 (a). Le rapport de C/a dans la structure wurtzite hexagonale est de 1.633. Il appartient au groupe spatial c_{6v}^4 dans la notation de Schoenflies et $P63mc$ dans la notation d'Hermann-Mauguin. La structure est composée de deux sous-réseaux hexagonaux rapprochés (hcp). L'un de ces deux sous-réseaux est constitué d'atomes de Zinc et l'autre est constitué d'atomes d'Oxygène. Ils s'interpénètrent l'un par rapport à l'autre le long de l'axe c par la quantité de u qui vaut 0,375 dans la structure wurtzite. u est défini comme la longueur de la liaison ZnO qui est parallèle à l'axe c .

$$u = \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{a}{c}\right)^2 + \frac{1}{4} \quad (3.1)$$

Les constantes de réseau sont couramment mesurées à la température ambiante par la diffraction des rayons X (XRD) ou observées à travers une microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRTEM). Les constantes du réseau vont généralement de 3.2475 à 3.2501 Å pour \mathbf{a} et de 5.2042 à 5.2075 Å pour \mathbf{c} , ce qui est cohérent entre elles et proche aux données idéales [173]. Certaines constantes de réseau mesurées a , c , c/a et u sont présentées dans le tableau 3.1. Cette structure est caractérisée par l'absence de plans de miroir perpendiculaires à l'axe c . Cela crée un moment dipolaire électronique orienté sur l'axe c dans chaque tétraèdre. Ainsi, l'asymétrie de la structure wurtzite conduit à un coefficient piézoélectrique important dans ZnO [175].

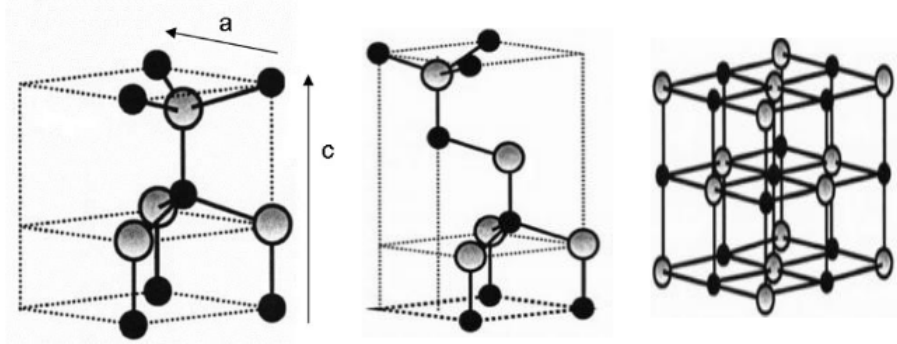


Figure 3.1 – Structures cristallines d’oxyde de zinc : (a) structure wurtzite hexagonale, (b) structure zinc blende et (c) structure de Rock Salt. [2].

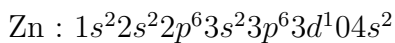
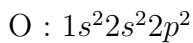
a (Å)	c (Å)	c/a	u	Référence
3.2496	5.2042	1.6018	0.3819	[176]
3.2501	5.2071	1.6021	0.3817	[177]
3.2475	5.2075	1.6035		[178]

Tableau 3.1 – Constantes du réseau a, c, c/a et paramètre u de la structure wurtzite de ZnO.

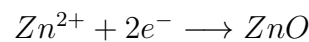
1.3 Propriétés électroniques de ZnO

La structure électronique de bande est très importante pour étudier un matériau. Plusieurs recherches sur la structure électronique de bande de type wurtzite de ZnO ont été publiées telles que la simulation de structure de bande théoriquement en utilisant la méthode Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) [179], ou les études expérimentales par la spectroscopie de photoémission résolue en angle (ARPES) [165], ou par la spectroscopie d’émission de rayons X résonnante (RXES) [180].

On rappelle que Les structures électroniques de bande de l’oxygène et du zinc sont :



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 :



3.1 Oxyde de Zinc (ZnO)

La figure (3.2) illustre l'allure de la structure de bande du ZnO [181]. Dans cette structure il existe en réalité six bandes Γ résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc.

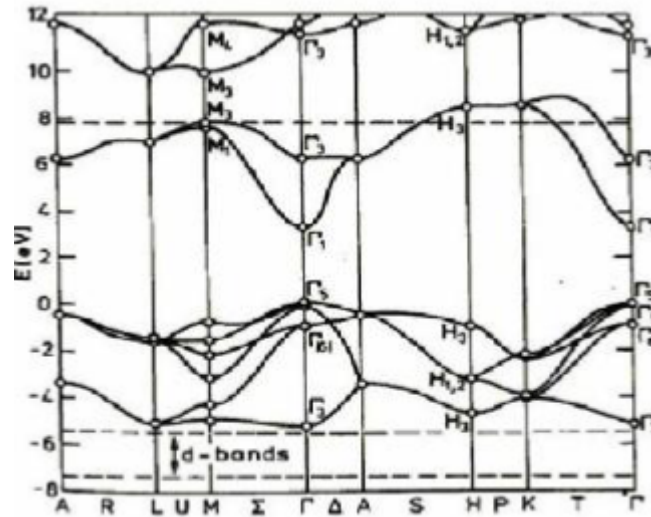


Figure 3.2 – Structure de bande du ZnO.

La valeur de la bande interdite de ZnO se situe entre les conducteurs et les isolateurs, ce qui indique que le ZnO pur ne peut pas conduire le courant, mais pour plusieurs raisons, ZnO est intrinsèquement un matériau de type n. D'abord, il est à peine stoechiométrique [182]. Les places vacantes de l'oxygène (VO) ou l'interstitielles de Zn (ZnO) se sont révélés à l'origine de la conductivité de type n [183]. Deuxièmement, l'incorporation involontaire d'hydrogène induit également un excès de donneurs [184]. Finalement, la présence de sous-produits de fabrication de ZnO, comme l'aluminium, induit également un dopage de type n [185]. En raison de la faible solubilité des dopants de type p et de l'auto-compensation par les défauts et les impuretés abondants de type n, la réalisation du dopage de type p a été un problème majeur. La réalisation d'une jonction p-n stable dans ZnO, la pierre angulaire de l'optoélectronique UV à base de ZnO, reste encore un problème en suspens.

1.4 Propriétés optiques de ZnO

Lors de l'application de la théorie de dispersion sur un matériau, il convient de séparer l'absorption fondamentale de l'absorption des porteurs libres. Si seule la première contribution est présente, le matériau a la qualité d'un diélectrique. Le cas échéant le matériau est un métal.

Chapitre 3. Etudes des propriétés électroniques et magnétiques de ZnO et GaN dopés et co-dopés

Pour les semi-conducteurs les deux contributions sont importantes.

La première correspond au seuil d'absorption inter bandes et sépare la zone d'absorption dans l'ultraviolet de la zone à forte transparence dans le visible. La seconde repère le front de la montée de la réflectivité dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction.

Une onde électromagnétique interagissant avec le semi-conducteur sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée à l'onde électromagnétique est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, c'est-à-dire, si cette énergie est au moins égale à celle de la largeur de la bande interdite. L'oxyde de zinc est un matériau transparent ayant un indice de réfraction égale à 2. Il fait partie de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents et présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultraviolets.

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 (figure 3.3).

Elles vont du proche UV (≈ 350 nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de $\lambda = 550$ nm). En couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration des couches. L'indice de réfraction a une valeur variant entre 1,7 et 2,2 suivant les auteurs.

L'amélioration de la stoechiométrie du ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande.

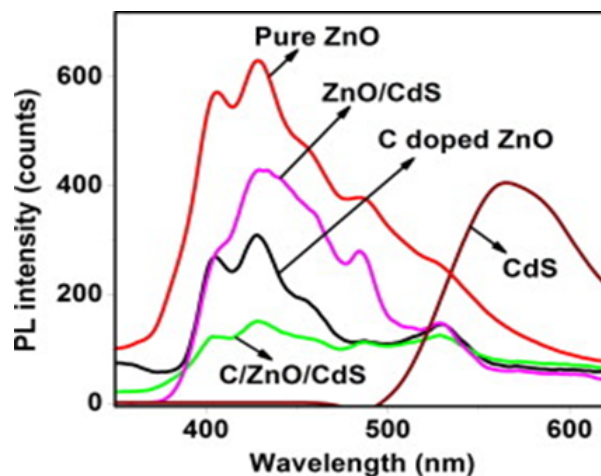
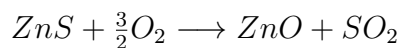


Figure 3.3 – Spectre de photoluminescence de ZnO [186].

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

1.5 Propriétés chimiques de ZnO

L'oxyde de zinc pur se trouve sous forme de poudre blanche. Le ZnO cristallin est thermo chromique, changeant du blanc au jaune lorsqu'il est chauffé à l'air et redevenant blanc par le refroidissement. Ce changement de couleur est causé par une faible perte d'oxygène à des températures élevées [187]. Pour garder la transparence, et donc des bonnes propriétés optiques, il faut donc éviter l'utilisation à très forte température. L'oxyde de zinc s'obtient par transformation du sulfure de zinc. Cette transformation se fait par une réaction exothermique, si bien qu'une fois amorcée l'opération se poursuit sans apport extérieur de chaleur :



$$\Delta H = -445 \text{ kJ/mol de ZnS}$$

L'oxyde de zinc pur est donc facile à obtenir et à faible coût ce qui est avantageux si l'on envisage une utilisation en industrie.

ZnO se décompose en vapeurs de zinc et d'oxygène à environ 1975°C ce qui reflète sa grande stabilité. Par contre le chauffage (à environ 950°C) en présence de carbone implique la réduction de l'oxyde contenu dans le métal, ce dernier étant plus volatile que l'oxyde.



Néanmoins la température à laquelle se produit cette transformation reste largement supérieure à la température d'utilisation, le ZnO est donc stable dans le cas d'applications dans les cellules solaires ou autres.

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*.

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.

1.6 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 de l'éq (3.2)

$$M = N_g J \mu_B B_J(x) \quad \text{avec} \quad x = g J \mu_B H / k_B T \quad (3.2)$$

Avec g le facteur de Lande, μ_B le magnéton de Bohr ($J.T^{-1}$), 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 de l'éq (3.3)

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{(2J+1)x}{2J}\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right) \quad (3.3)$$

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 $M=Ms$ 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 ($L = 0$).

2 Propriétés électroniques et magnétiques du ZnO dopé et co-dopé avec (Co, Cr), *publiée dans le Journal : Superconductivity and Novel Magnetism, 29, 12, 3167-3173, (2016).*

2.1 Résumé du travail

Dans ce premier article, en utilisant la méthode KKR-CPA, combinée à l'approximation du potentiel cohérent (CPA), nous avons étudié l'oxyde de zinc (ZnO) qui est un semi-conducteur de type n et l'énergie de gap (E_g) est égale à 2,8 eV, mais ZnO de type p a aussi été obtenu dans des conditions spécifiques de synthèse. 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 des coordonnées d'ions O^{2-} et Zn^{2+} sous forme tétraédrique. Sous pression, cette structure peut être transformée en structure cubique. 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. La maille prismatique est constituée de 4 atomes dont les coordonnées sont : O^{2-} (0 ; 0 ; 0) ; (2/3 ; 1/3 ; 1/2) et 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 coordinence de 4,4. Le calcul ab initio des moments magnétiques et l'énergie totale des deux systèmes sont présentés. A l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), on calcule le moment des ions magnétiques pour les deux types des premiers voisins dans les composés (Zn,Co)O et wurtzite, en utilisant deux approximations pour le potentiel d'échange de corrélation, l'approximation de la densité locale (LDA) et la LDA+U, qui diffère de la première par une correction de type Hubbard pour prendre en compte la corrélation forte des électrons des couches 3d des métaux de transition. Avec cette dernière, on obtient des valeurs des moments magnétiques en bon accord avec l'expérience. La tendance chimique est ensuite examinée pour les composés II-VI de type zinc. Le diagramme de la densité d'état totale et partielle de $Zn_{1-x}Co_xO$ et $Zn_{1-x-y}Co_xCr_yO$ est tracé pour les différentes concentrations. La substitution de (Co, Cr) par Zn provoque une symétrie entre les états de spin majoritaire et minoritaire dans le plus bas de la bande de valence et le plus haut de la bande de conduction. La concentration des électrons au niveau de Fermi est plus importante dans ce système et le niveau de Fermi traverse la bande de spin bas. Alors, la semi-métallique sera probablement manifestée. Dans tous les cas, le comportement magnétique dilué est confirmé par le comportement asymétrique, de la densité totale près de l'énergie de Fermi. Les moments magnétiques ainsi

que l'énergie totale sont rapportés de $Zn_{1-x}Co_xO$ pour différentes valeurs de concentration.

2.2 Motivation de travail :

L'oxyde de zinc (ZnO) dopé à faible concentration en métaux de transition s'est avéré être un candidat prometteur pour les dispositifs spintroniques tels que les transistors à valve de spin, les LED de spin, les isolateurs optiques et les mémoires non volatiles [188]. La présence de l'ordre ferromagnétique intrinsèque dans les DMS à base de ZnO a été prédite théoriquement dans [8, 189] et montrée expérimentalement dans [190, 191]. Les DMS basés sur ZnO ont une large bande passante (3,4 eV) [108] et une grande énergie de liaison à l'exciton à température ambiante (60 meV) [125]. Les composés, tels que $Zn_{1-x}V_xO$ [192] et $Zn_{1-x}Co_xO$ [193].

ont été étudiés en profondeur comme des candidats les plus prometteurs pour les semi-conducteurs ferromagnétiques à température ambiante. De plus, les échantillons de ZnO dopés au Mn ont montré une forte corrélation entre la température de Curie et les défauts intrinsèques [194] ou les impuretés [195]. L'effet des impuretés magnétiques et des porteurs de trous sur l'existence et la nature du ferromagnétisme dans $Zn_{1-x}Mn_xO$ a été étudié dans [196] pour expliquer la controverse sur l'existence et la nature de l'ordre magnétique du magnétisme [197, 198]. De plus, les phases ferromagnétiques ont été observées dans le $Zn_{1-x}Co_xO$ de type p [199] et dans le ZnO de type n dopé avec Fe, Co ou Ni [200]. Le ZnO dopé par Cr a été rapporté dans [97]. Le spectre des quasi-particules (QP) de ZnO dopé au Co, en mettant l'accent sur les niveaux d'énergie minoritaire-spin e (bas) et t_2 (haut), a été étudié [201]. Dans [202], les éléments du groupe V ont été considérés comme des sources possibles de dopage de type p dans ZnO sous la forme de défauts simples et complexes liés aux impuretés N, P, As et Sb [203]. Il a été montré que la position énergétique du ZnO dopé au métal de transition par rapport aux bandes de conduction et de valence de l'hôte est cruciale pour déterminer la possibilité d'un ferromagnétisme à longue distance [8]. Lorsque ZnO est co-dopé avec Co et Ag, les mesures à effet Hall ont montré une diminution progressive des porteurs de type n et une réduction de la conductivité et du ferromagnétisme en fonction de la concentration en Ag [204]. La conductivité de type P a été observée dans le co-dopage non ferromagnétique (Li, Ni) à ZnO [205]. De plus, l'effet du co-dopage Al sur les propriétés magnétiques de ZnO dopé Mn et Co a été rapporté, nous montrons que le moment sur Mn à 2% de dopage est augmenté de manière spectaculaire dans un échantillon de type n jusqu'à un maximum de $\sim 4,5 \mu B$ à température ambiante par co-dopage avec Al pour fournir des électrons comme porteurs [206]. Dans ce travail, nous avons employé la théorie de densité fonctionnelle (DFT) pour étudier la structure électronique et les propriétés magnétiques de $Zn_{1-x}Co_xO$ dopé avec $0.02 \leq x \leq 0.21$ et $Zn_{1-x-y}Co_xCr_yO$ co-dopé

3.2 Propriétés électroniques et magnétiques du ZnO dopé et co-dopé avec (Co, Cr), publiée dans le Journal : *Superconductivity and Novel Magnetism*, 29, 12, 3167-3173, (2016).

avec $0 \leq x \leq 0.10$ et $0 \leq y \leq 0.10$. La densité totale et locale de l'état (DOS) des matériaux $Zn_{1-x}Co_xO$ et $Zn_{1-x}Cr_xO$ ont été donnée. L'écart d'énergie et le moment magnétique de chaque atome et le moment magnétique total sont également rapportés.

2.3 Résultats obtenus :

Pour tester l'exactitude de nos calculs, nous reproduisons le DOS de ZnO par la méthode vwn illustrée à la figure 3.4. L'énergie de gap est égale à 2.80 eV, cette valeur est en bon accord avec la valeur d'écart expérimentale [108].

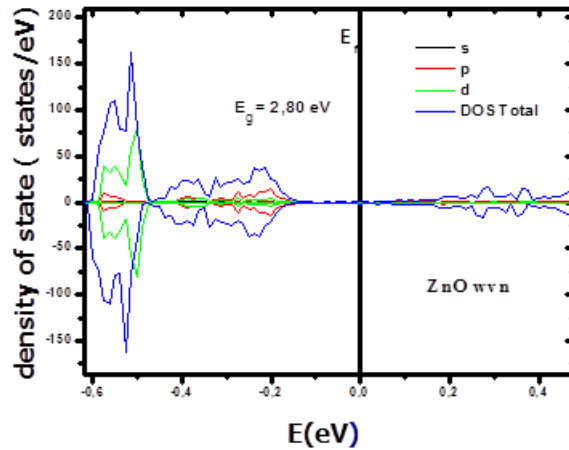


Figure 3.4 – Densité totale et locale pour le ZnO.

En utilisant la même méthode, nous calculons à la fois la densité totale des états et la densité partielle de $Zn_{1-x}Co_xO$ avec x prenant des valeurs différentes dans l'intervalle [0.02, 0.21]. Dans la figure 3.5, nous illustrons le DOS et le PDOS pour certaines concentrations. Près du niveau d'énergie de Fermi, la densité totale des états de spin-haut et de spin-bas, pour $x < 0.21$, est clairement asymétrique ce qui révèle la présence de magnétisme dans les systèmes dilués. Pour x variant dans l'intervalle [0.02, 0.15], toutes les courbes ont les mêmes formes et les co-états 3d sont situés dans l'espace comme indiqué pour $x = 0.02, 0.04, 0.10$ et 0.15 , voir les Fig. 3.5. Quand $x = 0.17$, nous observons un pic dans la bande de valence de spin-haut du DOS total. Notez que les orbitales 3d sont localisées près des atomes de Co. Cependant, pour $x = 0.21$, l'ordre magnétique disparaît au profit d'une énergie d'écart faible.

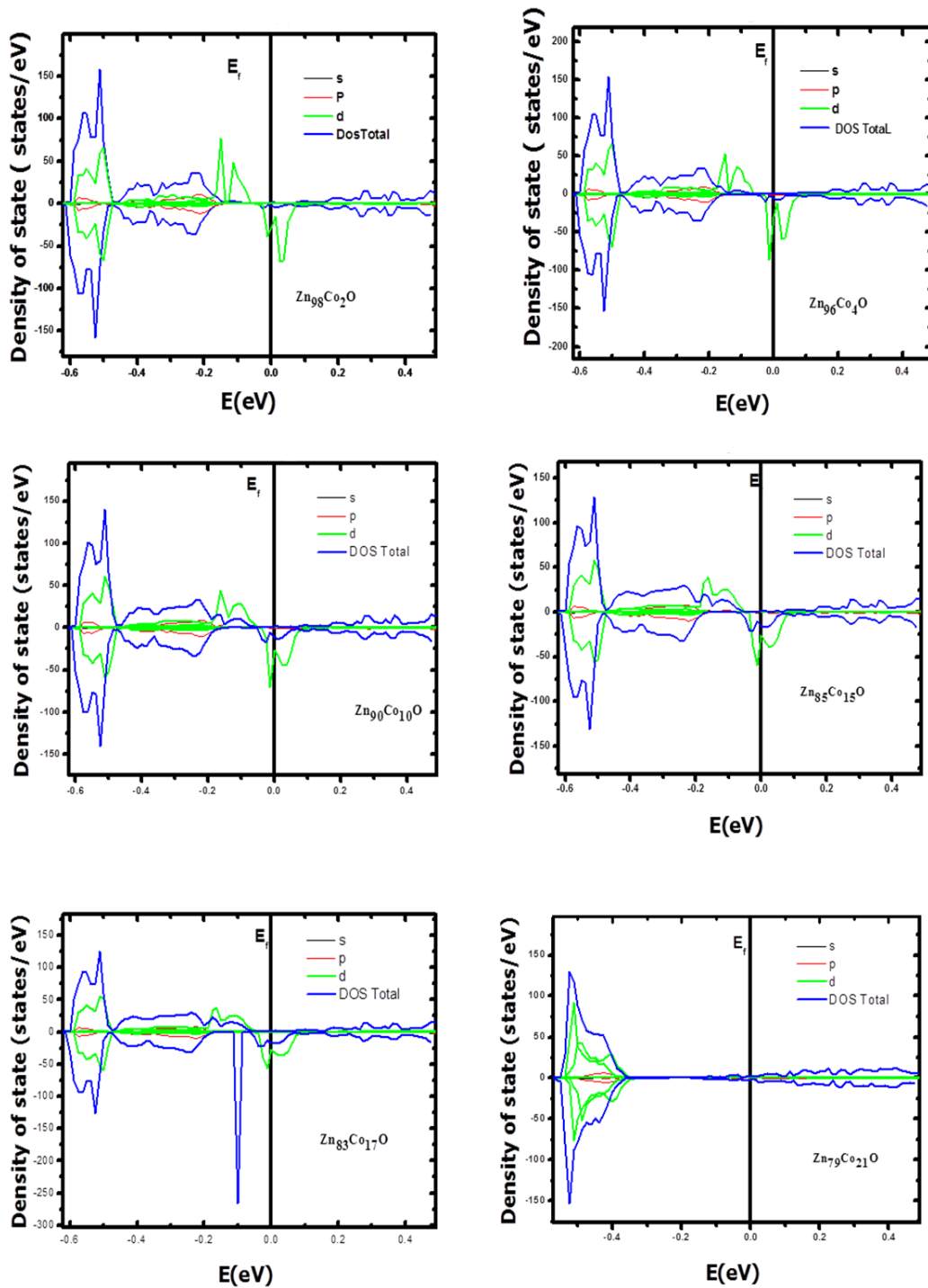


Figure 3.5 – DOS total et local de $Zn_{1-x}Co_xO$ pour différentes valeurs de x : 0,02, 0,04, 0,1, 0,15, 0,17 et 0,21.

3.2 Propriétés électroniques et magnétiques du ZnO dopé et co-dopé avec (Co, Cr), publiée dans le Journal : *Superconductivity and Novel Magnetism*, 29, 12, 3167-3173, (2016).

Pour ZnO co-dopé (Co, Cr), les DOS totale et local sont présentés dans les figures 3.6 et 3.7. Nous traitons trois cas différents pour $Zn_{1-x-y}Co_xCr_yO$ co-dopé avec $0.02 \leq x \leq 0.10$ et $0.02 \leq y \leq 0,10$: (i) pour des concentrations égales $x = y$ de Co et Cr, les états M 3d sont situés dans l'intervalle; voir les figures 3.6, (ii) lorsque $x < y$, l'accélération des états M 3d est située dans l'intervalle; voir les Figures 3.7 et (iii) lorsque la dilution de Cr est supérieure à celle de Co ($x > y$), les spin-haut des états M 3d sont situés dans l'intervalle; voir les Figures 3.8. Dans tous les cas, les systèmes dilués sont magnétiques comme le confirme le comportement asymétrique du DOS total à proximité de l'énergie de Fermi.

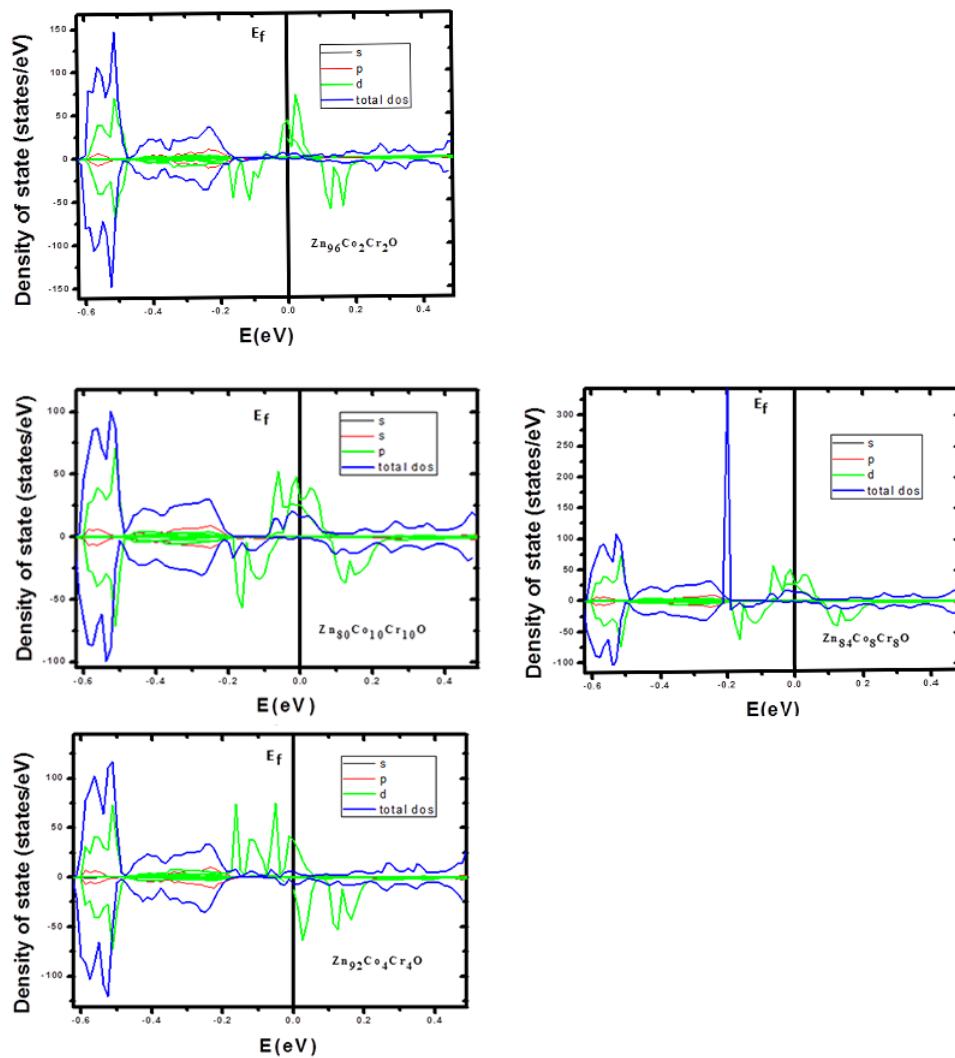


Figure 3.6 – Le DOS de $Zn_{1-x-y}Co_xCr_yO$ co-dopé avec différentes valeurs de x et y ($x = y$).

Chapitre 3. Etudes des propriétés électroniques et magnétiques de ZnO et GaN dopés et co-dopés

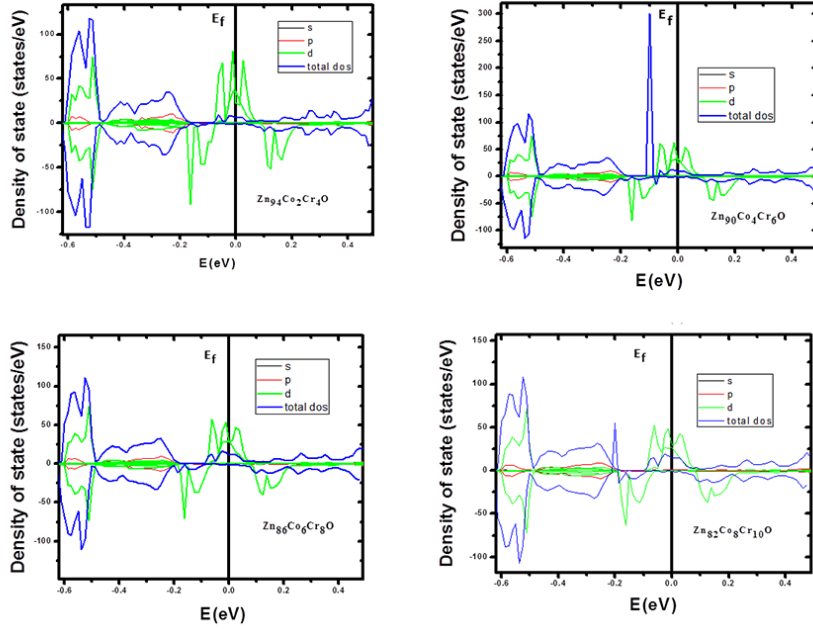


Figure 3.7 – Le DOS de $Zn_{1-x-y}Co_xCr_yO$ co-dopé avec différentes valeurs de concentration de x et y ($x < y$).

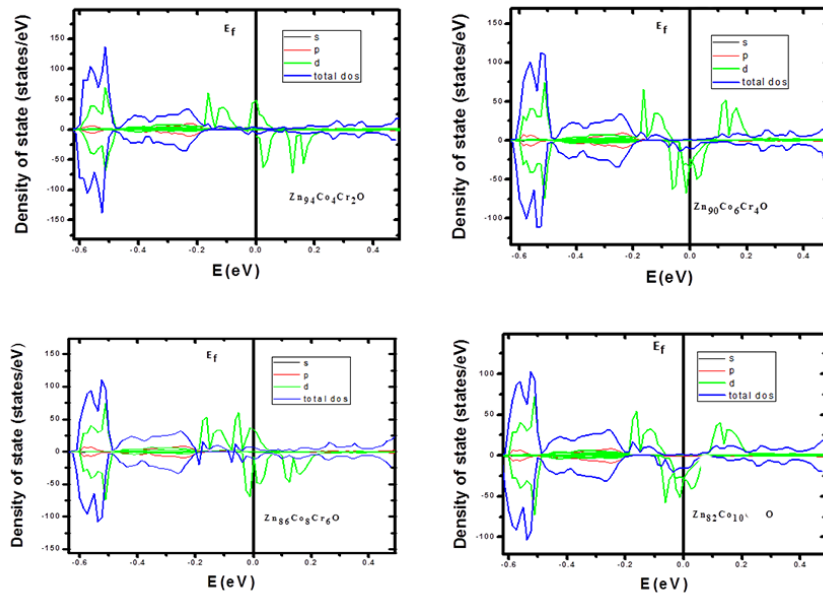


Figure 3.8 – Le DOS de $Zn_{1-x-y}Co_xCr_yO$ co-dopé avec différentes valeurs de concentration de x et y ($x > y$).

3.2 Propriétés électroniques et magnétiques du ZnO dopé et co-dopé avec (Co, Cr), publiée dans le Journal : *Superconductivity and Novel Magnetism*, 29, 12, 3167-3173, (2016).

Dans le tableau 3.2, les moments magnétiques ainsi que l'énergie totale sont rapportés de $Zn_{1-x}Co_xO$ pour différentes valeurs de concentration de x. D'autre part, le moment magnétique des atomes de Co et Cr et l'énergie totale calculée pour $Zn_{1-x-y}Co_xCr_yO$ sont obtenus dans le tableau 3.3.

x	M(Zn) (μ_B)	M(Co) (μ_B)	M(O) (μ_B)	Energie total(eV)
0.02	-0.00052	-2.42311	-0.00602	-7439.694914
0.04	-0.00122	-2.42515	-0.01142	-7407.503770
0.06	-0.00195	-2.41752	-0.01763	-7375.312441
0.08	-0.00271	-2.41369	-0.02412	-7343.121398
0.10	-0.00328	-2.41267	-0.02873	-7310.930390
0.13	-0.00433	-2.40690	-0.03732	-7262.644085
0.15	0.00500	2.40643	0.04254	-7235.187299
0.17	0.00831	2.40140	0.04886	-7198.262751
0.19	0.00093	-2.40588	-0.05460	-7166.072130
0.21	0.00067	-2.40115	-0.05921	-7133.881665

Tableau 3.2 – Moment magnétique et énergie totale des atomes de Co et O dans $Zn_{1-x}Co_xO$ pour différentes concentrations.

x	y	M(Zn) (μ_B)	M(Co) (μ_B)	M(Cr) (μ_B)	M(O) (μ_B)	Energie total (eV)
x=y						
0.02	0.02	-0.00017	-2.40564	2.68719	-0.00569	-7380.121
0.04	0.04	0.00169	2.36840	2.70024	0.00948	-7288.357
0.06	0.06	0.00272	2.34726	2.71849	0.01443	-7196.593
0.08	0.08	-0.00100	-2.33665	2.73198	-0.02175	-7104.832
0.10	0.10	-0.00071	-2.31253	2.73826	-0.02497	-7013.070
x<y						
0.02	0.04	-0.00025	2.38246	-2.70791	0.00518	-7320.548445
0.04	0.06	-0.00027	-2.36180	2.72041	-0.01168	-7228.785172
0.06	0.08	-0.00024	-2.33251	2.73633	-0.01576	-7137.022397
0.08	0.10	-0.00014	-2.31209	2.75418	-0.019937	-7045.260272
x>y						
0.04	0.02	0.00560	-2.38979	-2.69367	-0.0140	-7347.930301
0.06	0.04	-0.00097	-2.37331	2.71002	-0.01635	-7256.166822
0.08	0.06	0.00350	2.34458	2.72175	0.02037	-7164.402847
0.10	0.08	-0.00146	-2.33684	2.72266	-0.02668	-7072.642012

Tableau 3.3 – Moment magnétique et énergie totale des atomes de Zn, Co, Cr et O dans $Zn_{1-x-y}Co_xCr_yO$ pour les trois cas de concentrations x et y.

2.4 Synthèse :

Dans ce travail, nous avons étudié ZnO dilué avec Co et co-dopé avec (Co, Cr) en utilisant la méthode KKR-CPA. Les propriétés magnétiques et électroniques de $Zn_{1-x}Co_xO$ avec $0.02 \leq x \leq 0.21$ et $Zn_{1-x-y}Co_xCr_yO$ avec $0.02 \leq x \leq 0.10$ et $0.02 \leq y \leq 0.10$ sont étudiés. Le DOS total et local de $Zn_{1-x}Co_xO$ et $Zn_{1-x-y}Co_xCr_yO$ sont donnés. Le moment magnétique de chaque atome, à savoir Zn, Co, Cr, O et l'énergie totale des deux systèmes sont estimés pour différentes valeurs de concentration de x et y.

3 Nitrure de Gallium "GaN"

3.1 Généralités

Le nitrure de gallium est un matériau encore récent, dont les propriétés et paramètres physiques sont souvent absents des bases de données disponibles sur les matériaux semi-conducteurs. Il fait partie de la catégorie des nitrures-III, ces nitrures-III sont activement étudiés parce qu'ils représentent une nouvelle catégorie de matériaux possédant des propriétés uniques : un large gap d'énergie interdite, de fortes liaisons interatomiques ou encore une forte conductivité thermique qui les rendent très intéressants pour l'optoélectronique à haute température et grande puissance [207].

Le GaN est synthétisé pour la première fois par *Johnson et al* [208], en 1932 et *Juza et Hahn*[209], déterminèrent la structure cristalline comme étant la wurtzite dans les conditions normales de température et de pression. Le GaN est beaucoup étudié depuis les années 60 grâce à ses applications pour les diodes électroluminescentes (LED), les détecteurs dans l'UV et pour l'électronique haute température, haute puissance et haute fréquence [210, 211].

Malgré l'essor qu'ont connu les nitrures ces dernières années, de nombreuses voies restent à explorer dans la connaissance des propriétés physiques du GaN et dans la compréhension du fonctionnement des composants.

3.2 Propriétés structurels de GaN

Le nitrure de gallium cristallise sous deux formes différentes. La structure wurtzite et la structure blende de zinc.

La structure wurtzite est définie par trois paramètres, la largeur d'un côté hexagonale a, la hauteur de la maille élémentaire c, et le paramètre interne u décrivant la séparation des sous-réseaux hexagonaux, l'un avec les atomes de gallium, l'autre avec les atomes d'azote, décalés

3.3 Nitrure de Gallium "GaN"

suivant l'axe c [212]. Le Tableau 3.4 présente les paramètres structuraux et les groupes de symétrie des différentes structures de GaN.

La structure blende de zinc est, elle, constituée de deux sous réseaux cubiques faces centrées, chacun comprenant un type d'atome, interpénétrés et décalés d'un quart par rapport à la diagonale de la maille. L'arrangement des atomes dans la maille de chacune des deux structures est représenté dans la figure 3.9.

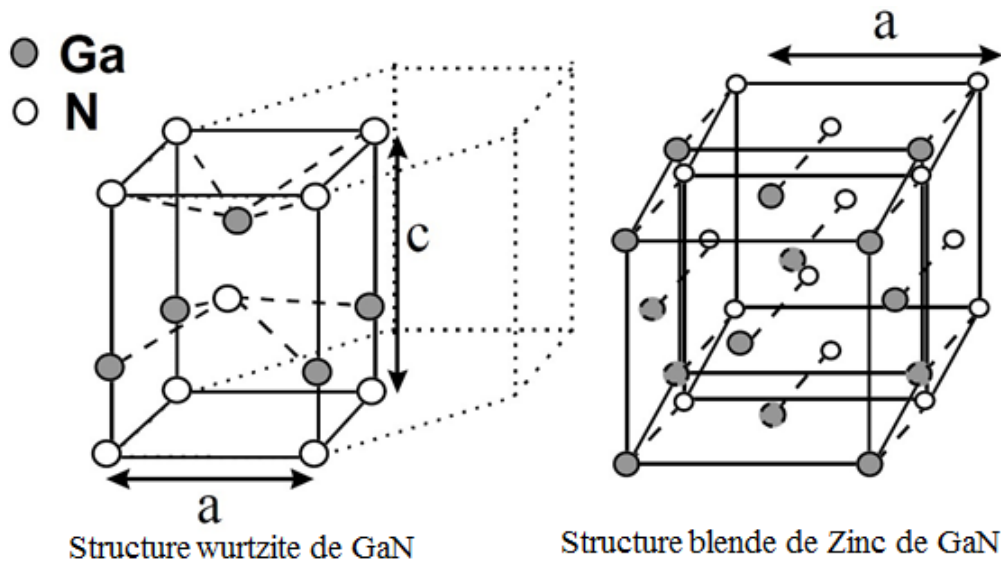


Figure 3.9 – Arrangement des atomes dans la maille élémentaire de GaN.

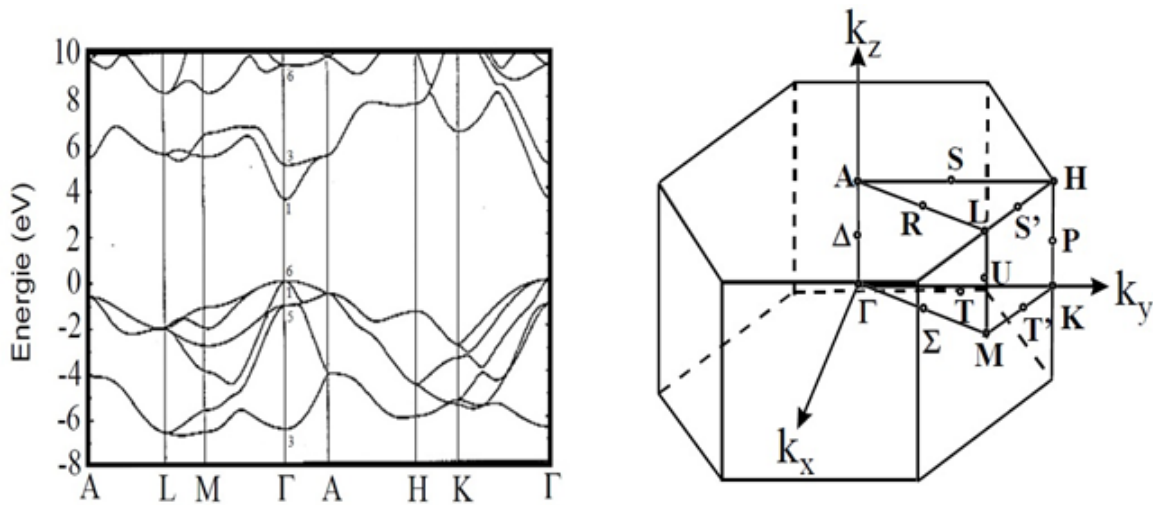
Structure cristalline	Wurtzite	Blende de zinc
Groupe de symétrie	P 3mc	CF43m
Paramètres de maille	a (Å) = 3.189 [213] c (Å) = 5.185 [213] $u = 0.377$ [214]	a (Å) = 4.511

Tableau 3.4 – Paramètres structuraux et groupe de symétrie de GaN.

Dans ce qui suit, on travaille sur le GaN de type wurtzite, d'où seuls les paramètres correspondants à ce type de structure seront mentionnés.

3.3 Propriétés électriques de GaN

Les propriétés électroniques d'un matériau proviennent de son gap d'énergie interdite E_g , et de sa densité de porteurs. Le GaN de type wurtzite est un semi-conducteur à gap (ou bande interdite) direct ; en d'autres termes, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au centre Γ ($k = 0$) de la zone de Brillouin Figure (3.10). Sa valeur à 300K est égale à $E_g = 3,39$ eV [215].



En effet, plusieurs études théoriques de la structure de bande de GaN sont reportées dans la littérature. La majorité des méthodes de calcul ont donné une structure de bande de valence correcte, mais des valeurs de bande interdite sous estimées du fait de l'utilisation de l'approximation de la densité d'états locale(LDA).

3.4 Propriétés optiques de GaN

Les propriétés optiques sont nécessaires pour étudier les DMS car elles permettent d'étudier les propriétés structurales des couches et de corrélérer ces propriétés avec les résultats des caractérisations électriques. Cette caractérisation optique nous a permis d'étudier les phonons dans les matériaux et d'analyser la transmission et l'absorption dans les couches. Donc, les mesures optiques donnent des informations sur la structure et la composition.

Le GaN est biréfringent. La connaissance de son indice de réfraction est importante pour l'élaboration des structures des dispositifs d'optoélectroniques. Il a été mesuré par ellipsométrie

spectroscopique, réflectivité, transmission ou encore luminescence dans le visible et l'infrarouge. Dans cette région, la partie imaginaire de l'indice de réfraction est négligeable. La valeur de sa partie réelle s'exprime de la manière suivante, en fonction de l'énergie E de la source lumineuse :

$$n = \left[1 + \frac{A}{(E_0^2 - E^2)} \right] \quad (3.4)$$

Avec $A = 385$ et $E_0 = 9\text{eV}$ [217].

L'indice de réfraction du GaN et la dispersion de l'indice de réfraction proche du gap électronique ont été mesurés par ellipsométrie [218]. Pour le GaN cet indice n est de 2,4 en amont des transitions excitoniques pour 300 K.

3.5 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 [219]. 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 3.5 représente l'émission de quelques matériaux III-V [8].

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 3.5 – 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 [208].

4 Etude ab-initio des propriétés électroniques et magnétiques de $Ga_{1-x}Co_xN$ (dopé) et $Ga_{1-x-y}Co_xCr_yN$ (co-dopé), *publié dans le Journal : Superconductivity and Novel Magnetism, 30, 1, 165-170, (2017).*

4.1 Résumé du travail :

Dans ce deuxième article, nous avons étudié les propriétés électroniques et magnétiques des matériaux $Ga_{1-x}Co_xN$ et $Ga_{1-x-y}Co_xCr_yN$ dopés et co-dopés, avec des impuretés simples et doubles, respectivement, à l'aide de la méthode Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) combinée à l'approximation cohérente du potentielle (CPA), utilisant l'approximation de la Densité Locale (LDA), cette méthode est appelée (KKR-CPA). Nous avons obtenu la densité totale et partielle des systèmes étudiés, pour différentes valeurs de concentration de dopage et de Co-dopage. La phase magnétique et la nature des interactions magnétiques dans les oxydes magnétiques dilués restent controversées. A l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), une étude prédictive des propriétés électroniques et magnétiques du GaN dopé avec des impuretés simple et double. Aussi, par l'intermédiaire des grandeurs aisément accessibles par la simulation telles que l'état d'oxydation et la densité d'états électroniques (DOS), on arrive à comprendre l'avantage du dopage avec double impuretés ainsi le mécanisme qui contrôle le ferromagnétisme. La densité d'états permet de bien visualiser que les spins majoritaires et les spins minoritaire sont localisés dans le gap de la bande interdite, ce qui indique que la double impureté du manganèse et tungstène ne conduit pas à la distorsion de la nature de semi-conducteurs hôte. D'autre part les deux états de spin minoritaire non-occupés sont situés au-dessus du niveau de Fermi. Ces deux pics provenant de l'éclatement des niveaux 3d par le champ cristallin. Nous avons étudié l'effet des différentes concentrations de dopage et Co-dopage sur les énergies de gap et les énergies totales. Nous avons fondé que l'énergie de gap diminue lors de l'augmentation de la concentration diluée. D'autre part, nous avons calculé le moment magnétique.

4.2 Motivation de travail :

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMs) ont beaucoup d'attention en raison de leurs applications potentielles en tant que dispositifs spintroniques [7, 220]. 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 in-

3.4 Etude ab-initio des propriétés électroniques et magnétiques de $Ga_{1-x}Co_xN$ (dopé) et $Ga_{1-x-y}Co_xCr_yN$ (co-dopé), *publié dans le Journal : Superconductivity and Novel Magnetism, 30, 1, 165-170, (2017).*

terdite directe relativement grande, présente une piézoélectricité, une conductivité thermique élevée, une résistance mécanique et une faible affinité électronique [221]. 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 [8]. Le codon co-dopé GaN et Co / Cr est un candidat idéal pour les applications spintroniques. Depuis lors plusieurs études expérimentales ont été rapportées concernant les propriétés magnétiques de GaN [19, 222–225]. D'autre part, de nombreuses prédictions théoriques pour les propriétés magnétiques de GaN incorporant diverses concentrations de Cr, Fe, Co et Ni en supposant que des atomes magnétiques ont été substitués de manière aléatoire avec des atomes de Ga ont également été rapportées dans Réf. [98]. De plus, pour les semi-conducteurs magnétiques dilués, tels que (Ga, Mn)As, l'utilisation de couplage ab initio permet de prédire l'existence d'une phase inclinée et fournit une explication des contradictions apparentes observées dans l'expérimentation [227]. Une interaction d'échange sp-d localisée dans $Ga_{1-x}Mn_xAs$ ferromagnétique a été observée par spectroscopie de dichroïsme circulaire magnétique de points critiques [228]. La structure électronique en vrac du semi-conducteur magnétique dilué $Ga_{1-x}Mn_xAs$ à travers la photoémission de l'angle de diffraction des rayons X est étudiée en détail [229]. La densité d'états, l'énergie de Fermi, le taux de participation inverse et la conductivité optique avec des concentrations d'impuretés variables sont étudiés dans la Réf. [230]. L'ordre ferromagnétique des spins de Co, apparaissant 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 [8].

Le but de ce travail est d'étudier la structure électronique et les propriétés magnétiques de $Ga_{1-x}Co_xN$ et $Ga_{1-x-y}Co_xCr_yN$, en utilisant la méthode de Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Les densités totales et locales d'état (DOS) des matériaux $Ga_{1-x}Co_xN$ et $Ga_{1-x-y}Co_xCr_yN$ sont déterminées. Le moment magnétique et l'écart d'énergie sont calculés pour différentes valeurs de dilution x dans les systèmes tiers. Ce travail est organisé de la manière suivante. Dans la section 2, nous présentons la méthode de calcul. Dans la section 3, nous présentons les résultats et la discussion. La section 4 est réservée à la conclusion.

4.3 Résultats obtenus :

Nous allons étudier la structure électronique et les propriétés magnétiques de $Ga_{1-x}Co_xN$ (dopé) et $Ga_{1-x-y}Co_xCr_yN$ (co-dopé), en utilisant des simulations ab initio. Nous reproduisons le DOS de GaN par la méthode vwn comme le montre la figure 3.11 (a). L'énergie d'écart est en bon accord avec et proche de l'écart expérimental. Dans les Figures 3.11 (c, j), nous illustrons le DOS et le PDOS de $Ga_{1-x}Co_xN$ pour différentes concentrations. Près du niveau d'énergie de Fermi, la densité totale des états de spin-haut et spin-bas, pour $x < 0.21$, est clairement asymétrique ce qui révèle la présence de magnétisme dans les systèmes dilués. On trouve que pour $0.02 \leq x \leq 0.21$, toutes les courbes ont les mêmes formes et les co-états 3d sont situés dans l'intervalle comme indiqué pour $x = 0.04, 0.08, 0.13$ et 0.17 ; voir les Figures 3.11. Lorsque $x = 0.19$, nous observons un pic dans la bande de valence de spin-bas du DOS total. Notez que les orbitales 3d sont localisées près des atomes de Co. Cependant, pour $x > 0.21$, l'ordre magnétique disparaît au profit d'une petite énergie d'écart. D'autre part, les énergies d'écart et les moments magnétiques sont donnés dans le tableau 3.6 et le tableau 3.7, respectivement. Il est clair que l'écart d'énergie diminue en augmentant la concentration diluée de Co. En outre, nous avons tracé dans la Figure 3.12 le DOS et le PDOS de $Ga_{1-x-y}Co_xCr_yN$ pour différentes valeurs de concentration. Nous traitons trois cas différents pour $Ga_{1-x-y}Co_xCr_yN$ co-dopé avec $0.02 \leq x \leq 0.10$ et $0.02 \leq y \leq 0.10$, à savoir : (i) Lorsque $x < y$, les spin-haut des M-états 3d sont situés dans l'intervalle, (ii) pour $x = y$ de Co et Cr, les M-états 3d sont situés dans l'intervalle et (iii) lorsque la dilution de Cr est supérieure à celle de Co, les spin-bas des M-états 3d sont situés dans l'écart. On trouve que les systèmes dilués sont magnétiques, comme le confirme le comportement asymétrique du DOS total à proximité de l'énergie de Fermi. D'autre part, les énergies d'espace et les moments magnétiques sont donnés dans le tableau 3.8 et le tableau 3.9, respectivement. Il est clair que l'écart d'énergie diminue lorsque les concentrations diluées augmentent.

3.4 Etude ab-initio des propriétés électroniques et magnétiques de $Ga_{1-x}Co_xN$ (dopé) et $Ga_{1-x-y}Co_xCr_yN$ (co-dopé), *publié dans le Journal : Superconductivity and Novel Magnetism, 30, 1, 165-170, (2017).*

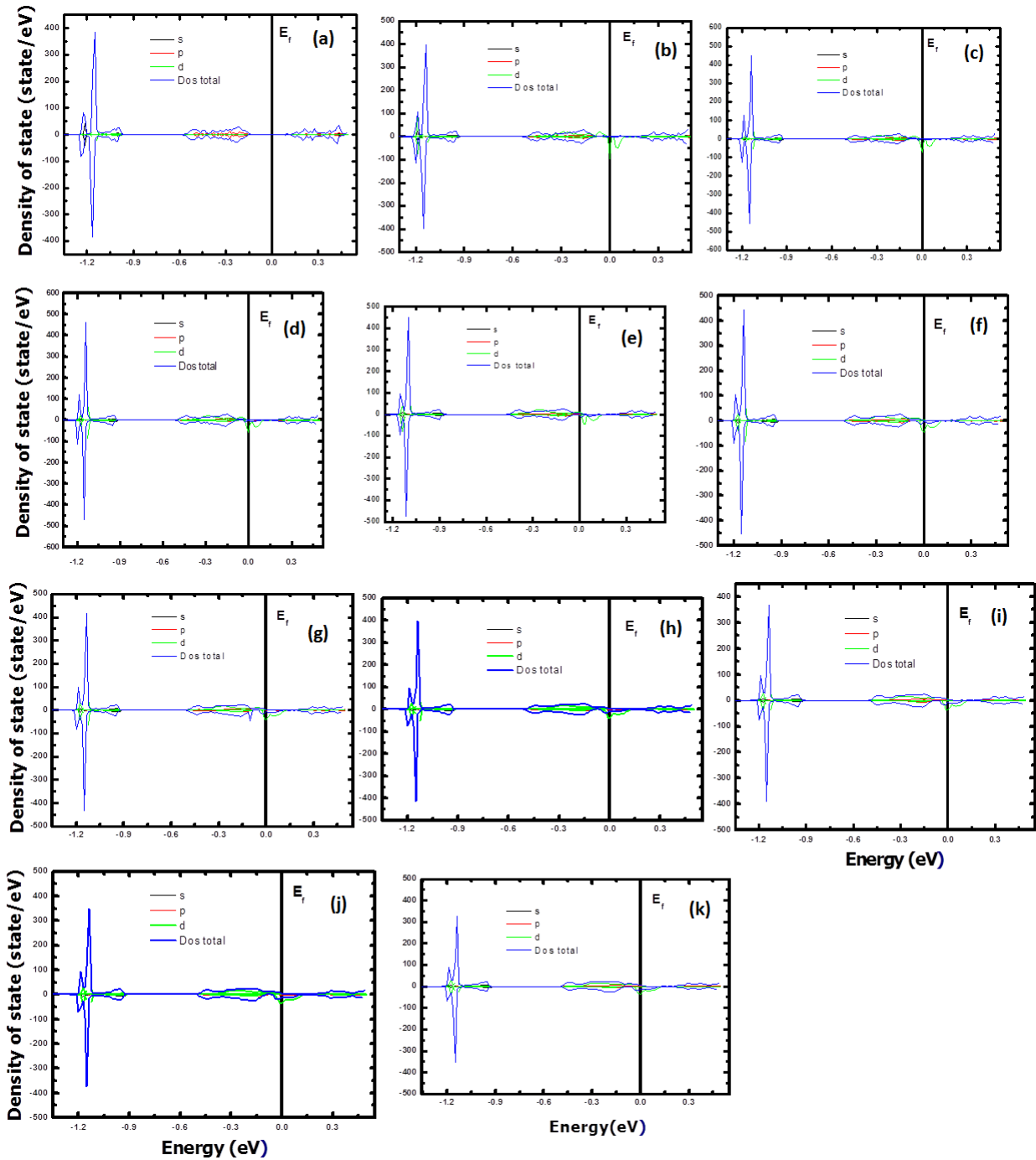


Figure 3.11 – DOS total et local de $Ga_{1-x}Co_xN$ pour différentes valeurs de la concentration de dopage (x). a) 0.0, b) 0.02 c) 0.04, d) 0.06, e) 0.08, f) 0.10, g) 0.13, h) 0.15, i) 0.17, j) 0.19 et k) 0.21.

Chapitre 3. Etudes des propriétés électroniques et magnétiques de ZnO et GaN dopés et co-dopés

$Ga_{1-x}Co_xN$	Gap energy (eV)
GaN	3.51
$Ga_{98}Co_2N$	3.56
$Ga_{96}Co_4N$	3.64
$Ga_{94}Co_6N$	2.96
$Ga_{92}Co_8N$	2.13
$Ga_{90}Co_{10}N$	1.84
$Ga_{87}Co_{13}N$	1.64
$Ga_{85}Co_{15}N$	1.53
$Ga_{83}Co_{17}N$	1.49
$Ga_{81}Co_{19}N$	1.41
$Ga_{79}Co_{21}N$	1.36

Tableau 3.6 – Energie de gap de $Ga_{1-x}Co_xN$ pour différentes valeurs de concentration de dopage.

$Ga_{1-x}Co_xN$	M(Ga) (μ_B)	M(Co) (μ_B)	M(N) (μ_B)	Total magnetic moment(μ_B)
$Ga_{98}Co_2N$	0.00070	2.60893	0.01236	2.62199
$Ga_{96}Co_4N$	0.00148	2.65704	0.02687	2.68539
$Ga_{94}Co_6N$	0.00229	2.67433	0.04165	2.71827
$Ga_{92}Co_8N$	0.00751	3.44342	0.09359	3.54452
$Ga_{90}Co_{10}N$	0.11883	0.07497	- 0.07621	0.27001
$Ga_{87}Co_{13}N$	0.00467	2.59497	0.08194	2.68158
$Ga_{85}Co_{15}N$	0.00555	2.57277	0.09240	2.67072
$Ga_{83}Co_{17}N$	0.00634	2.52869	0.09970	2.62839
$Ga_{81}Co_{19}N$	0.00700	2.48794	0.10638	2.60132
$Ga_{79}Co_{21}N$	0.00763	2.44673	0.11194	2.56630

Tableau 3.7 – Moment magnétique total et partiel de $Ga_{1-x}Co_xN$ pour différentes valeurs de concentration.

$Ga_{1-x-y}Co_xCr_yN$	Gap energy (eV)
$Ga_{90}Co_4Cr_6N$	0.70
$Ga_{82}Co_8Cr_{10}N$	0.19
$Ga_{90}Co_6Cr_4N$	0.68
$Ga_{82}Co_{10}Cr_8N$	0.30
$Ga_{92}Co_4Cr_4N$	0.81
$Ga_{84}Co_8Cr_8N$	0.26

Tableau 3.8 – Énergie de gap de $Ga_{1-x-y}Co_xCr_yN$ pour différentes valeurs de concentration.

3.4 Etude ab-initio des propriétés électroniques et magnétiques de $Ga_{1-x}Co_xN$ (dopé) et $Ga_{1-x-y}Co_xCr_yN$ (co-dopé), *publié dans le Journal : Superconductivity and Novel Magnetism, 30, 1, 165-170, (2017).*



Figure 3.12 – DOS total et local de $Ga_{1-x-y}Co_xCr_yN$ pour différentes valeurs des concentrations de co-dopage (x et y). a) $x = 0.04$ et $y = 0.06$, b) $x = 0.08$ et $y = 0.1$, c) $x = 0.06$ et $y = 0.04$, d) $x = 0.1$ et $y = 0.08$, e) $x = 0.04$ et $y = 0.04$, f) $x = 0.08$ et $y = 0.08$.

Chapitre 3. Etudes des propriétés électroniques et magnétiques de ZnO et GaN dopés et co-dopés

$Ga_{1-x-y}Co_xCr_yN$	M(Ga)	M(Co)	M(Cr)	M(N)	Total magnetic moment
x < y					
$Ga_{90}Co_4Cr_6N$	-0.00078	2.40463	-2.11451	0.02444	4.54526
$Ga_{82}Co_8Cr_{10}N$	0.00551	2.29557	2.08547	0.01996	4.40651
x > y					
$Ga_{90}Co_6Cr_4N$	0.00292	2.42004	1.95394	0.02231	4.39921
$Ga_{82}Co_{10}Cr_8N$	0.00535	2.37105	2.01400	0.03218	4.42258
x = y					
$Ga_{90}Co_6Cr_4N$	0.00240	2.37466	2.04394	0.01283	4.43383
$Ga_{82}Co_{10}Cr_8N$	0.00488	2.34332	2.04624	0.02355	4.41799

Tableau 3.9 – Moment magnétique total et partiel de $Ga_{1-x-y}Co_xCr_yN$ pour différentes valeurs de concentration.

4.4 Synthèse :

Dans ce travail, nous avons étudié la structure électronique et les propriétés magnétiques des matériaux $Ga_{1-x}Co_xN$ et $Ga_{1-x-y}Co_xCr_yN$ dopés et co-dopés avec des impuretés simples et doubles, respectivement, en utilisant la méthode de Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) combinée avec l'approximation de potentiel cohérent (CPA). Nous avons obtenu le DOS partiel et total de toutes les études du système. Nous avons étudié l'effet des différentes concentrations de dopage et de co-dopage sur les énergies de gap et les énergies totales. Nous avons établi que l'énergie de gap diminue lorsque la concentration diluée augmente. D'autre part, nous avons calculé le moment magnétique de chaque atome pour différentes valeurs de concentration de dopage et de co-dopage.

5 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 de curie supérieure à la température ambiante. 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. Dans ce sens, GaN et ZnO pourraient 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 1020 cm^{-3} sont nécessaires pour observer les températures de 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 dans 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 3. Etudes des propriétés électroniques et magnétiques de ZnO et GaN dopés et co-dopés

Chapitre 4

Contributions dans le domaine

1 Introduction

Au plan scientifique, cette recherche s'inscrit dans une logique d'exploration et d'approfondissement. L'objectif premier de ce travail doctoral était d'ordre à la fois 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 professionnels sont confrontés, ainsi, les apports de notre travail doctoral sont-ils de deux ordres : Dans un premier lieu, nous avons essayé de proposer un cadre d'analyse aussi complet que possible, en étudiant les propriétés magnétiques et électroniques de GaN dopé avec simple impuretés (Fe, Ni). Puis par la suite en étudiant la structure électronique et les propriétés magnétiques de matériaux TiO_2 dopé avec simple et double impuretés (V, Mn) à l'aide de l'approximation LDA. Les résultats calculés indiquent que les systèmes TiO_2 dopé et Co-dopé sont semi-métalliques et plus stable dans l'état ferromagnétiques, avec une bonne température critique T_c . Ce qui nous révèle, que notre matériau est adapté pour les applications de la spintronique.

2 Propriétés magnétiques et structure électronique du GaN dopé avec des impuretés simples (Fe et Ni) : Calcul ab-initio, *soumis dans le Journal of Magnetism and Magnetic Materials, (2017).*

2.1 Résumé du travail :

Dans cet article, en utilisant la méthode KKR combinée à l'approximation du potentiel cohérent (CPA), nous avons étudié les propriétés magnétiques et la structure électronique des matériaux GaN dopés avec des impuretés simples Fe et Ni. Nous avons déterminé la densité partielle et totale de tous les états du système. Les nitrures cristallisant selon la structure cubique (blende de zinc) n'ont pas connu le même développement que la structure würtzite. 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. Nous avons déduit dans toutes les combinaisons utilisées dans le dopage d'énergie totale pour les deux configurations parallèle et antiparallèle entre les spins des impuretés, que l'état ferromagnétique (FM) est plus stable. Les dopages de la densité d'états permettent de bien visualiser que les spins majoritaires et les spins minoritaires localisés dans le gap de la bande interdite, ce qui indique qu'une simple impureté ne conduit pas à la distorsion de la nature de semi-conducteur hôte. Le caractère semi-métal est favorisé avec une polarisation 100% des spin-majoritaire au niveau de Fermi. Dans la première partie, nous illustrons la densité totale et partielle des matériaux GaN par la méthode de Vosko, Wilk, et Nusair (VWN). Il est constaté que l'énergie de gap est en accord avec les résultats de l'expérience. Dans la deuxième partie, nous examinons l'effet des concentrations de dilution (Fe et Ni) sur les matériaux GaN, nous illustrons la densité des états (DOS) de GaN pour différentes concentrations de dopage de Fe. On montre que le niveau d'énergie de Fermi, la densité totale des états de spin-haut et spin-bas, pour $x < 0,21$, sont clairement asymétriques, ce qui révèle la présence de magnétisme dans les systèmes dilués. On constate que les énergies des gap des matériaux GaN dopés avec le (Fe, Ni) diminuent lors de l'augmentation des valeurs de dopage de concentration. Enfin, le moment magnétique totale et partiel du dopage GaN de Fe et Ni sont obtenus respectivement.

4.2 Propriétés magnétiques et structure électronique du GaN dopé avec des impuretés simples (Fe et Ni) : Calcul ab-initio, *soumis dans le Journal of Magnetism and Magnetic Materials, (2017).*

2.2 Motivation de travail :

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) ont beaucoup d'intérêt pour l'électronique industrielle. Cela est dû à leurs applications potentielles dans les dispositifs spintroniques [220]. Les nitrures du groupe III, GaN, sont des composés semi-conducteurs à large bande interdite important pour l'électronique moderne. La structure de GaN présente une bande interdite directe relativement importante, une faible affinité électronique, une piézoélectricité, une résistance mécanique et une conductivité thermique élevée [221]. Les propriétés de GaN représentent une excellente plate-forme matérielle pour des performances améliorées dans les applications de dispositifs optoélectroniques. En outre, les chercheurs scientifiques sont concentrés pour comprendre la structure électronique fondamentale et les propriétés magnétiques des nitrures sur l'amélioration de la qualité cristalline en utilisant différentes méthodes [231]. En outre, le GaN dopé avec des impuretés magnétiques offre une flexibilité supplémentaire pour les applications électroniques à base de spin : la mémoire magnétique à accès aléatoire et l'informatique quantique [8]. De nombreuses études expérimentales ont été rapportées sur les propriétés magnétiques de GaN [223–226]. Récemment, des travaux théoriques de Sato et Katayama-Yoshida ont prédit diverses propriétés magnétiques pour GaN incorporant diverses concentrations de Cr, Co et V basées sur une approximation locale de densité de spin supposant que les atomes de Ga étaient aléatoirement substitués aux atomes magnétiques [97].

En utilisant une étude ab-initio, telle que GaMnAs, pour les semi-conducteurs magnétiques dilués, les couplages nous permettent de prédire des explications fournies pour les contradictions apparentes observées dans l'expérience détaillée dans la Réf. [227]. De plus, la structure électronique globale du semi-conducteur magnétique dilué $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ est étudiée dans la réf. [229]. La conductivité optique, la densité d'états, l'énergie de Fermi et le rapport de participation inverse avec différentes valeurs de concentrations d'impuretés sont obtenus dans Réf. [230, 232, 233]. D'autre part, en utilisant le modèle de Zener, les phases ferromagnétiques des spins de Co apparaissant à basse température sont étudiées en détail dans la Réf. [8]. Le but de cet article est d'étudier les propriétés magnétiques et la structure électronique de GaN dopé avec (Ni et Fe), en utilisant la méthode KKR combinée avec l'approximation de potentiel cohérent (CPA). Les densités partielles et totales d'état (DOS) du matériau GaN sont obtenues. L'écart d'énergie et le moment magnétique sont calculés pour différentes valeurs de concentrations de dilution.

2.3 Résultats obtenus :

Maintenant, il serait utile d'étudier les propriétés magnétiques et la structure électronique des matériaux GaN dopés avec des simples impuretés (Fe et Ni) en utilisant la méthode KKR combinée avec l'approximation de potentiel cohérent (CPA). Dans la première partie, nous illustrons les matériaux DOS de GaN par la méthode vwn comme tracé dans la Figure 4.1. On constate que l'énergie de gap est en bon accord avec les résultats de l'expérience. Dans la deuxième partie, nous examinons l'effet des concentrations de dilution (Fe et Ni) sur les matériaux GaN. Dans la Figure 4.2, nous illustrons la densité d'états (DOS) de GaN pour différentes concentrations de Fe en dopage. De ce figure, il est montré que le niveau d'énergie de Fermi, la densité totale des états de spin-haut et spin-bas, pour $x < 0,21$, sont clairement symétriques ce qui révèle la présence de magnétisme dans les systèmes dilués. D'autre part, nous montrons sur la figure 4.3 la densité d'états correspondante (DOS) du GaN dopé avec Ni. Il est à noter que les spin-bas des M-états 3d sont situés dans la bande de conduction des matériaux GaN dopés au Fe. Par contre, dans les matériaux GaN dopés au Ni, les spin-3d des M-états sont situés dans la bande de valence. Cependant, pour $x > 0,21$, l'ordre magnétique disparaît au profit d'une petite énergie d'écart. De plus, nous illustrons sur la figure 4.4 les énergies de gap des matériaux GaN en fonction des concentrations (x) dopées avec Fe et Ni. On constate que les énergies de gap des matériaux GaN dopés avec le Fe et le Ni diminuent lors de l'augmentation des valeurs de dopage de la concentration. Enfin, les moments magnétiques totale et partiels de dopage GaN de Fe et Ni sont obtenus respectivement dans les tableaux 4.1 et 4.2. Finalement, nous montrons sur la figure 4.5 le comportement de l'énergie totale en fonction des paramètres c/A . Cette figure montre que le minimum d'énergie totale correspondant à $c/a = 1,75$.

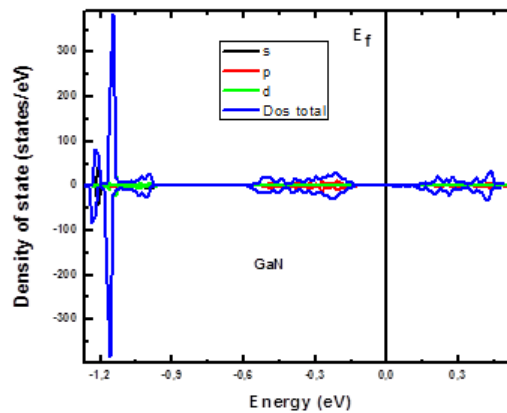


Figure 4.1 – Densité d'état de GaN

4.2 Propriétés magnétiques et structure électronique du GaN dopé avec des impuretés simples (Fe et Ni) : Calcul ab-initio, *soumis dans le Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, (2017).

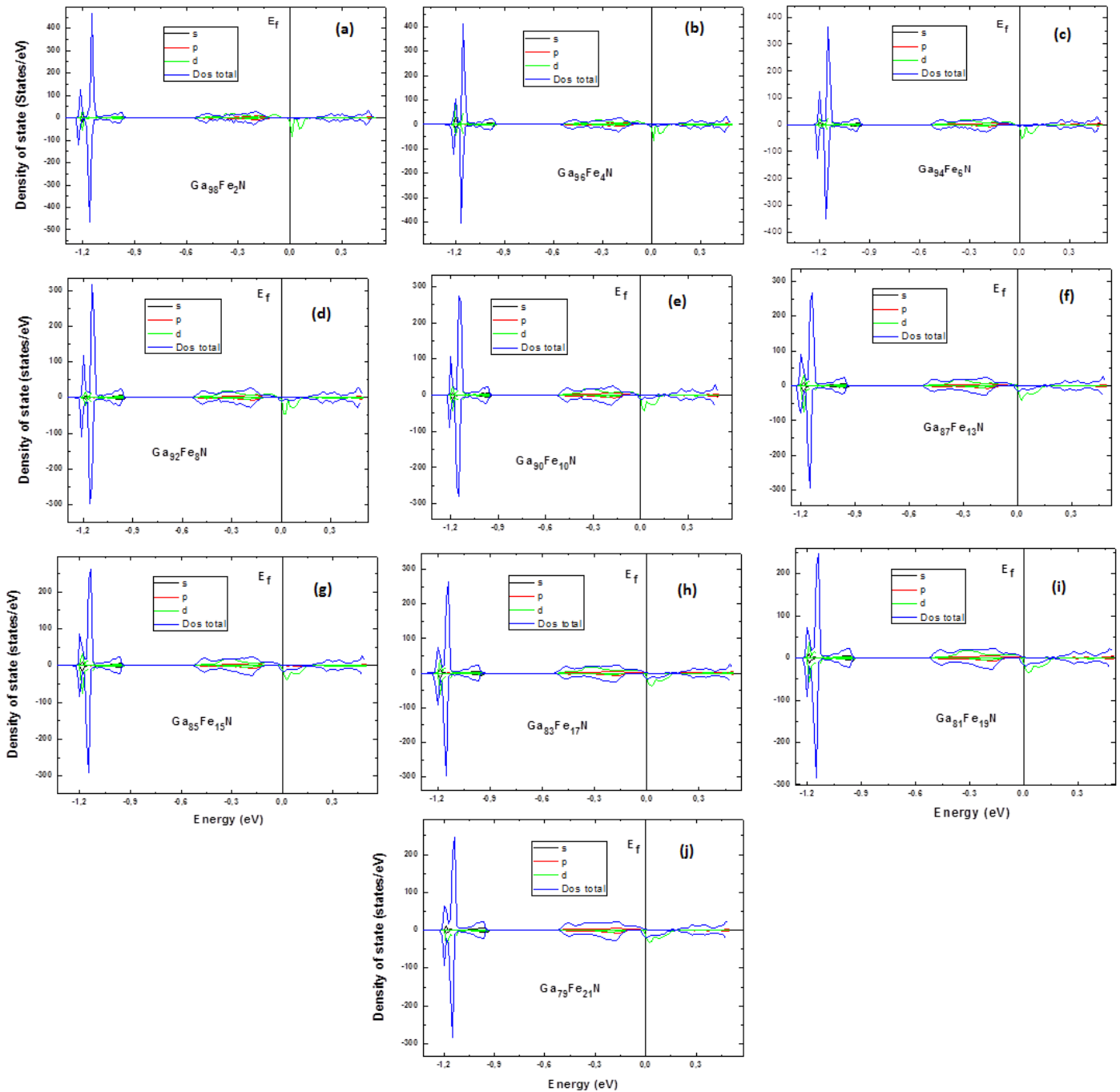


Figure 4.2 – DOS total et local de $Ga_{1-x}Fe_xN$ pour différentes valeurs de concentrations diluées x : 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.13, 0.15, 0.17, 0.19 et 0.21

Chapitre 4. Contributions dans le domaine

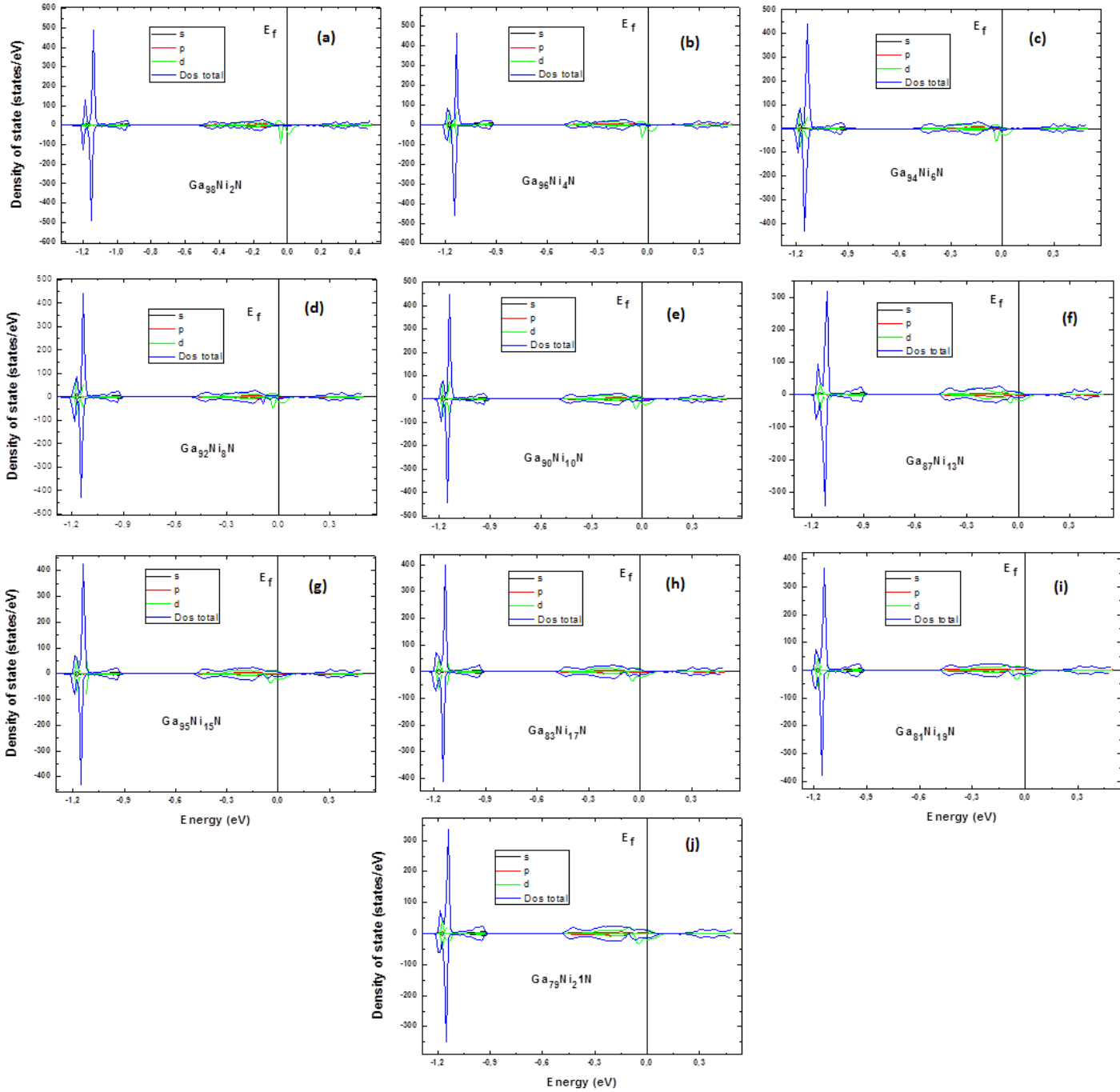


Figure 4.3 – DOS total et local de $Ga_{1-x}Ni_xN$ pour différentes valeurs de concentrations diluées x : 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.13, 0.15, 0.17, 0.19 et 0.21.

4.2 Propriétés magnétiques et structure électronique du GaN dopé avec des impuretés simples (Fe et Ni) : Calcul ab-initio, *soumis dans le Journal of Magnetism and Magnetic Materials, (2017).*

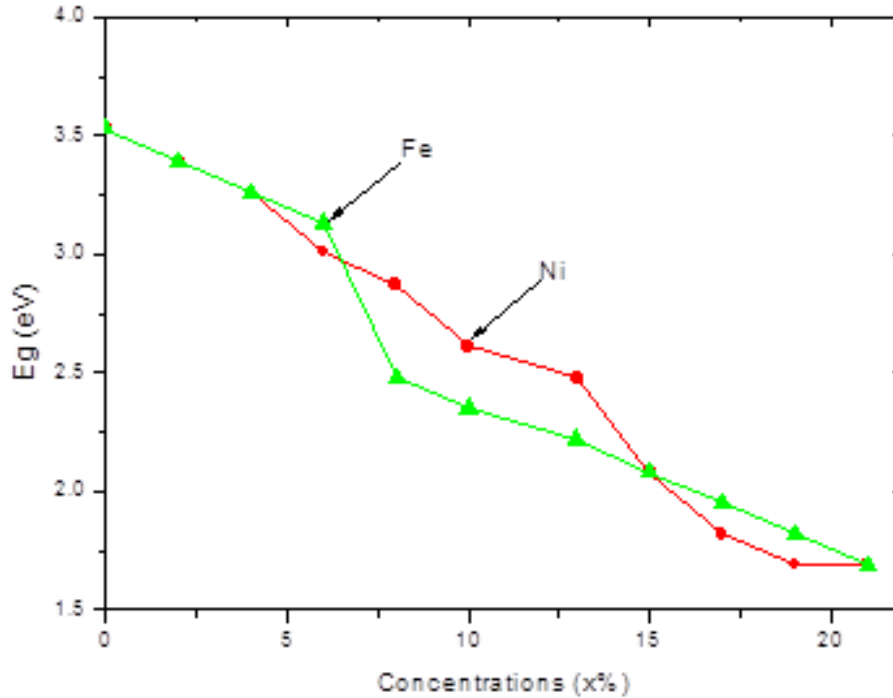


Figure 4.4 – Energies de gap en fonction des différentes concentrations de GaN dopées avec Ni et Fe.

$Ga_{1-x}Fe_xN$	M(Ga) (μ_B)	M(Fe) (μ_B)	M(N) (μ_B)	Moment magnétique total(μ_B)
$Ga_{98}Fe_2N$	0.00099	3.55189	0.01185	3.56473
$Ga_{96}Fe_4N$	0.00197	3.58022	0.02413	3.60632
$Ga_{94}Fe_6N$	0.00300	3.59141	0.03633	3.63074
$Ga_{92}Fe_8N$	0.00396	3.60112	0.04844	3.65352
$Ga_{90}Fe_{10}N$	0.00502	3.61797	0.06129	3.68428
$Ga_{87}Fe_{13}N$	0.00653	3.62095	0.07866	3.70614
$Ga_{85}Fe_{15}N$	0.00745	3.61102	0.08881	3.70728
$Ga_{83}Fe_{17}N$	0.00847	3.61583	0.10039	3.72469
$Ga_{81}Fe_{19}N$	0.00944	3.58423	0.10734	3.70101
$Ga_{79}Fe_{21}N$	0.01046	3.58334	0.11783	3.71163

Tableau 4.1 – Moment magnétique total et partiel des matériaux GaN pour différentes valeurs de concentrations.

Chapitre 4. Contributions dans le domaine

$Ga_{1-x}Ni_xN$	M(Ga) (μ_B)	M(Ni) (μ_B)	M(N) (μ_B)	Moment magnétique total(μ_B)
$Ga_{98}Ni_2N$	0.00053	1.65397	0.01363	1.66813
$Ga_{96}Ni_4N$	0.00107	1.67027	0.02878	1.70012
$Ga_{94}Ni_6N$	-0.00153	-1.61597	-0.04138	1.65888
$Ga_{92}Ni_8N$	0.00189	1.55634	0.05137	1.60960
$Ga_{90}Ni_{10}N$	-0.00229	-1.49543	-0.05963	1.55735
$Ga_{87}Ni_{13}N$	0.00333	1.23373	0.04707	1.28413
$Ga_{85}Ni_{15}N$	0.00276	1.23732	0.06560	1.30568
$Ga_{83}Ni_{17}N$	0.00321	1.19285	0.07004	1.26610
$Ga_{81}Ni_{19}N$	0.00353	1.07629	0.06786	1.14768
$Ga_{79}Ni_{21}N$	0.00350	0.94613	0.06316	1.01279

Tableau 4.2 – Moment magnétique total et partiel des matériaux GaN pour différentes valeurs de concentrations.

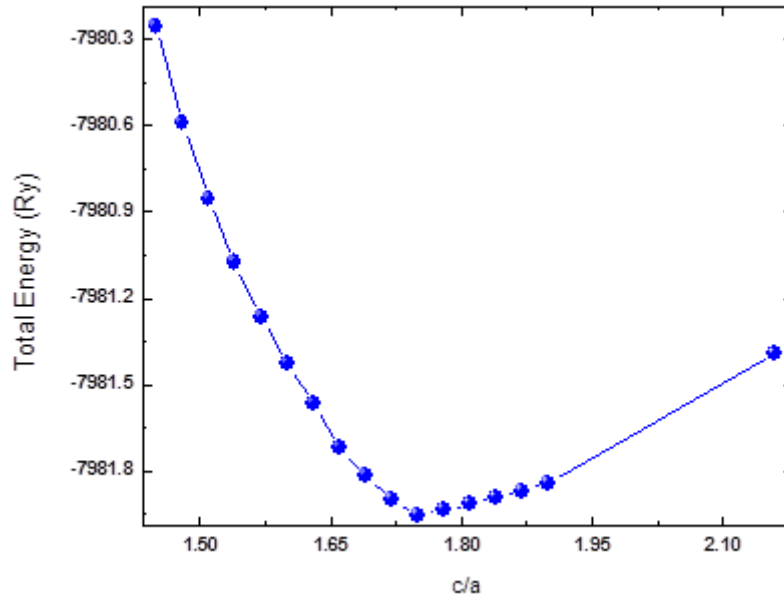


Figure 4.5 – Energie totale en fonction des paramètres c / a

2.4 Synthèse :

Dans cet article, en utilisant la méthode KKR combinée avec l'approximation du potentiel cohérent (CPA), nous avons étudié les propriétés magnétiques et la structure électronique des matériaux GaN dopés avec des impuretés simples Fe et Ni. Nous avons déterminé la densité

4.3 Propriétés électroniques et magnétiques du TiO₂ dopé et co-dopé avec (V, Mn), *publiée dans le Journal of materials research express* , 4, 12, 6513, (2017).

partielle et totale d'états dans tous les systèmes. D'autre part, nous avons observé l'effet des concentrations de dopage sur les énergies de gap. Enfin, nous avons calculé le moment magnétique de chaque atome pour différentes concentrations de dopage.

3 Propriétés électroniques et magnétiques du TiO₂ dopé et co-dopé avec (V, Mn), *publiée dans le Journal of materials research express* , 4, 12, 6513, (2017).

3.1 Résumé du travail

Dans ce papier, nous appliquons la méthode des calculs ab-initio pour étudier la structure électronique et les propriétés magnétiques de TiO₂ dopé et Co-dopé par Vanadium et Manganèse. Cette étude est basée sur la méthode de Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) combiné avec l'approximation potentielle cohérente (CPA), utilisant l'approximation de la Densité Locale (LDA), cette méthode est appelée (KKR-CPA-LDA). Nous avons présenté la densité d'états (DOS) en fonction d'énergie pour différentes concentrations de dopants. Nous avons étudié les propriétés magnétiques et semi-métalliques de ce composé et aussi nous avons montré le mécanisme d'interaction d'échange. De plus, nous avons estimé la température de Curie T_c pour des différentes concentrations. La symétrie entre les états des spins "Up" et des spin "Down" soit au niveau de la bande de conduction où la bande de valence nous aboutit à dire que notre matériau est non magnétique, et la sommation des moments magnétique de spin est nulle. En raison de l'existence d'une bande interdite entre la bande de valence et la bande de conduction et puisque le niveau de Fermi est placé dans la bande de valence, il apparait que le TiO₂ est un semi-conducteur de type p avec une $E_g = 1\text{eV}$. Pour calculer la stabilité des champs magnétiques nous calculons l'énergie de l'état ferromagnétique et l'énergie DLM par le code Akai-KKR). On remarque qu'ils augmentent en fonction de la concentration. Alors la phase la plus stable de TiO₂ dopée par le vanadium (V) est la phase ferromagnétique. De plus, la température critique augmente avec l'augmentation de la concentration du V. Nous avons étudié le magnétisme et propriétés magnétiques électronique de TiO₂ dopé avec simple et double impuretés (V, Mn) à l'aide de l'approximation LDA. Les résultats calculés indiquent que les systèmes TiO₂ dopé et Co-dopé sont semi-métalliques et plus stable dans l'état ferromagnétiques, avec une bonne température critique T_c . Ce qui nous révèle, que notre matériau est adapté pour les applications de la spintronique.

3.2 Motivation de travail :

Le dioxyde de titane TiO_2 existe dans un grand nombre de polymorphes cristallins. Les phases naturelles de dioxyde de titane (TiO_2) les plus communes sont le rutile et l'anatase [234], sont utilisées comme des couches d'anti-réflexion pour des cellules solaires, en général, dans le développement de photo-électrodes pour Les processus de conversion de l'énergie photochimique [235]. Le matériaux idéal pour des photo-électrodes à haute efficacité doit satisfaire plusieurs exigences spécifiques en termes de semi-conducteur et des propriétés électrochimiques [236, 237]. Un inconvénient important pour son application comme une photo-électrode est relié à la capacité limitée pour l'absorption légère en raison d'une grande valeur de bande interdite (E_g)[235–237]. Par conséquent, en raison de sa grande bande interdite de 3.2eV, TiO_2 anatase seulement absorbe la lumière ultraviolette imposant une faible efficacité de conversion. La découverte récente d'un polymorphe titane avec une petites bande interdite et haute réactivité chimique a ouvert une grande espérance envers la possibilité de synthétiser de nouvelles formes de TiO_2 à haute pression avec une petites bande interdite approchant de l'énergie du gap optimal pour l'électrode à haute performance qui est 2eV [238].

Les formes rutile et anatase peut transformer à haute pression vers les polymorphes isostructural avec columbite ($a-PbO_2$)[239, 240], baddeleyite (ZrO_2) et cotunnite ($PbCl_2$)[241, 242]. De plus, ils sont basées sur le fait que l'oxydes métalliques structurés rutile (SnO_2 , PbO_2 , HfO_2 , et RuO_2) pourrait transformer à la phase de type fluorite (CaF_2) à haute pression [243–245]. Dans cette structure, qui appartient au groupe d'espace $Fm\bar{3}m(225)$, chaque atome Ti est entouré avec huit ions de O ($d_{Ti-O} = 2,06 \text{ \AA}$), tandis que chaque atome d'oxygène est entouré de façon tétraédrique par des atomes de Ti. La structure cristalline appartient au groupe d'espace $Fm\bar{3}m(225)$, où le titane occupe la position (0,0,0), tandis que les deux atomes d'oxygène sont situés dans les sites Tétraédriques. Malheureusement, de façon claire et détaillée la détermination expérimentale de cette structure a été généralement empêchée par des différentes difficultés techniques qui caractérisent les expériences à haute pression.

Le dioxyde de titane possède une variété de propriétés physiques et chimiques intéressantes, le TiO_2 a fait l'objet d'études expérimentales approfondies et de nombreuses approches théoriques [108, 246, 247]. Récemment, il a été observé que lors du dopage de TiO_2 avec une faible concentration d'impureté de métal de transition (TM) $Ti_{1-x}TM_xO_2$, avec x de 0,01 jusqu'à 0,14, le dioxyde de titane présente un ferromagnétisme à température ambiante (RT)[15].

Dans ce travail, nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour étudier la structure électronique et les propriétés magnétiques des TiO_2 dopé $Ti_{1-x}A_xO_2$ avec

4.3 Propriétés électroniques et magnétiques du TiO_2 dopé et co-dopé avec (V, Mn), *publiée dans le Journal of materials research express*, 4, 12, 6513, (2017).

(A=V, Mn et $0.02 \leq x \leq 0.20$) et TiO_2 co-dopé $Ti_{1-x-y}V_xMn_yO_2$ avec $0,02 \leq x \leq 0.08$ et $0.02 \leq y \leq 0.08$. La densité totale et partielle (DOS) du TiO_2 dopée et co-dopée sont donnés. Température de curie et le moment magnétique de chaque atome et moment magnétique total sont également présentés dans les tableaux.

3.3 Résultats obtenus :

Dans ce travail, nous considérons le dioxyde de titane pur dans une phase de type fluorite Dans [248]. Il a également été proposé que TiO_2 puisse se convertir en un système de fluorite cubique (CaF_2). Dans la structure de TiO_2 ; chaque ion Ti est huit coordonné avec des ions O d'inter-distance $d(Ti-O) = 2.06\text{\AA}$. Selon un certain nombre d'expériences à haute pression, la formation du structure cubique de TiO_2 est à l'environ de 60 GPa [250]. Le groupe spatial de cette structure est $Fm\bar{3}m$, la structure cristalline du TiO_2 cubique dopé et co-dopé respectivement par le vanadium et le manganèse est constitué de cube à faces centrées. Le résultat obtenue par KKR-LDA révèlent que le dioxyde de titane pur dans le type de fluorite cubique a un paramètre de réseau de 4.622\AA . Cette valeur est en bon accord avec les valeurs théorique obtenues, exemple 4.748\AA par WIEN2K-LDA [251], et 4.741\AA données par CASTEP-LDA [249]. Notre valeur structurale est également en accord avec 4.516\AA mesuré à une pression de 48 GPa. La Figure 4.6 présente la densité totale et partielle calculée par l'approximation LDA pour le dioxyde de Titane TiO_2 . La symétrie entre les états des spins up et spins down soit au niveau de la bande de conduction où la bande de valence nous conduit à dire que notre matériau est non magnétique, et la sommation des moments magnétique de spin est nulle. L'existence d'une bande interdite entre la bande de valence et la bande conduction et puisque le niveau de Fermi est placé dans la bande de valence, on apparut que le TiO_2 est un semi-conducteur de type p avec une $E_g = 1eV$.

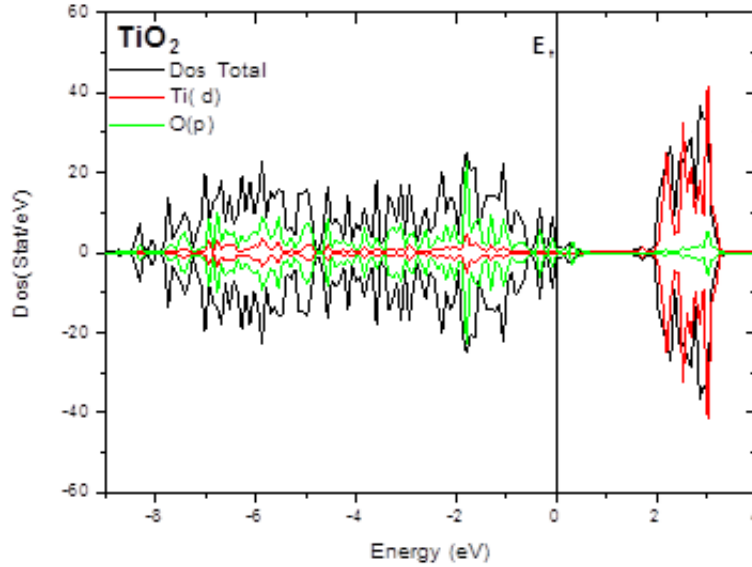


Figure 4.6 – Le DOS total du composé TiO_2 pure et Partiel de Ti(d) et O(p).

Nous calculons la densité totale et partielle des états de $Ti_{1-x}V_xO_2$ avec x prenant des différentes valeurs dans l'intervalle $[0.02, 0.20]$. Dans la Figure 4.7, nous illustrons le dos totale (TDOS) et le dos partiel (PDOS) pour certaines concentrations. Dopage du TiO_2 avec le vanadium, conduit à une polarisation du spin dans la densité totale des états (T-DOS) et la densité des états partielle du vanadium V(d)-DOS. Le dopage du TiO_2 devient magnétique (figure 4.6 et Tableau 4.3), parce qu'un nouveau pic apparaît au niveau de Fermi E_F , mais seulement pour les spins des électrons "up". Le Pic du T-DOS près de E_F est causé par les électrons des spins "up" du vanadium. Cela révèle que ce composé est un semi-métal (voir la figure 4.7). La densité totale des états au niveau de Fermi E_F augmente quand la concentration du dopant augmente.

Dans la Figure.4.8 la variation de la densité des états du Vanadium avec des différentes concentrations, montre que le couplage d'échange responsable du magnétisme dans $Ti_{1-x}V_xO_2$ est un double échange qui peut être expliqué par le fait que la densité d'état diminue et que le pic s'élargit lorsqu'on augmente la concentration du Vanadium.

4.3 Propriétés électroniques et magnétiques du TiO₂ dopé et co-dopé avec (V, Mn), publiée dans le *Journal of materials research express*, 4, 12, 6513, (2017).

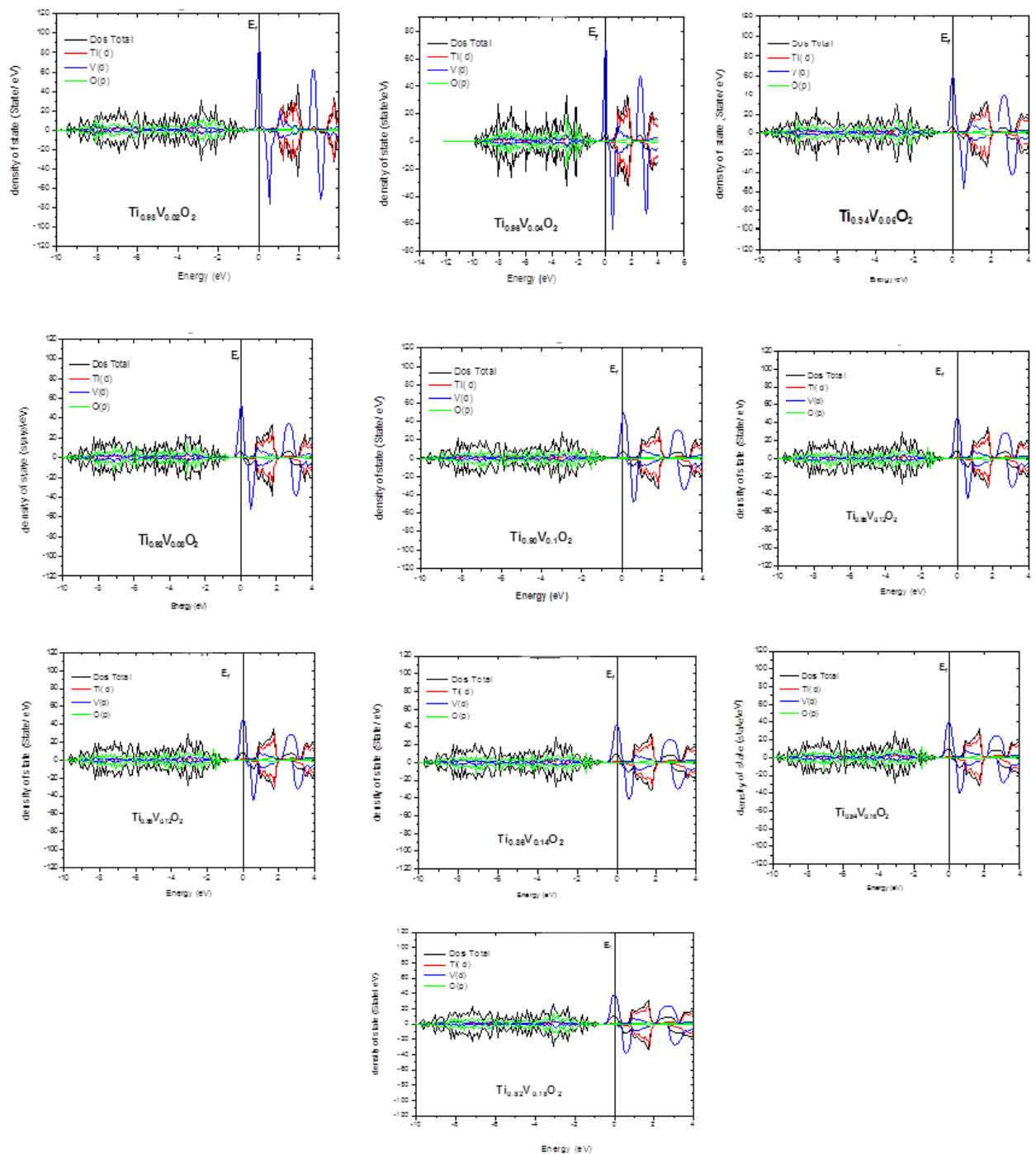


Figure 4.7 – Les densités des états totales et partielles (TDOS and PDOS) du TiO₂ dopées par différentes concentrations du Vanadium.

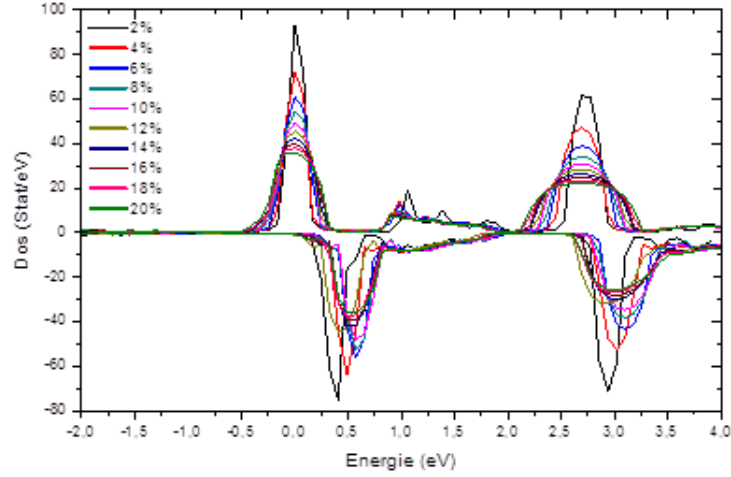


Figure 4.8 – La densité partielle du V(d) en fonction de l'énergie pour des différentes valeurs de la concentration.

$Ti_{1-x}V_xO_2$	M(Ti) (μ_B)	M(V) (μ_B)	M(O) (μ_B)	M(V_c) (μ_B)	M(total)(μ_B)
$Ti_{0.98}V_{0.02}O_2$	0,00163	0,63984	-0,00047	0,00013	0,64207
$Ti_{0.96}V_{0.04}O_2$	0,00386	0,7113	-0,00095	0,0003	0,71641
$Ti_{0.94}V_{0.06}O_2$	0,00586	0,72478	-0,00147	0,00047	0,73258
$Ti_{0.90}V_{0.10}O_2$	0,00756	0,71743	-0,00205	0,00061	0,72765
$Ti_{0.92}V_{0.08}O_2$	0,0095	0,72783	-0,00262	0,00077	0,74072
$Ti_{0.88}V_{0.12}O_2$	0,01141	0,73611	-0,0032	0,00094	0,75166
$Ti_{0.86}V_{0.14}O_2$	0,01334	0,7702	-0,00397	0,00111	0,78862
$Ti_{0.84}V_{0.16}O_2$	0,01521	0,77354	-0,0046	0,00128	0,79463
$Ti_{0.82}V_{0.18}O_2$	0,0171	0,7542	-0,00507	0,00144	0,77781
$Ti_{0.8}V_{0.2}O_2$	0,01885	0,78177	-0,00596	0,00161	0,80819

Tableau 4.3 – Moment magnétique total et partiel du $Ti_{1-x}V_xO_2$ pour des différentes valeurs de la concentration.

Pour calculer la stabilité des champs magnétiques nous calculons l'énergie de l'état ferromagnétique EFM et l'énergie DLM par le code Akai-KKR. L'état DLM du $Ti_{1-x}V_xO_2$ peuvent être expliqué par la configuration suivant, $Ti_{\uparrow}((1-x)/2)^{up}Ti_{\downarrow}((1-x)/2)^{down}V_{\uparrow}(x/2)^{up}V_{\downarrow}(x/2)^{down}O_2$, où les deux moitiés des spins d'ions d'impureté du métal de transition sont opposées dans leurs directions. Alors que les spins de l'état ferromagnétique sont dans la même direction,

4.3 Propriétés électroniques et magnétiques du TiO₂ dopé et co-dopé avec (V, Mn), publiée dans le *Journal of materials research express*, 4, 12, 6513, (2017).

$Ti_{1-x}V_xO_2$. Dans notre cas, la valeur absolue de l'EFM et de l'EDLM augmente avec la concentration du dopant V. Par conséquent, la valeur positive de la variation d'énergie ΔE , définie par $\Delta E = EDLM - EFM$, indique que le composé est plus stable dans l'état ferromagnétique. La température de curie correspondante, définie comme la température à laquelle la substance ferromagnétique perd son ferromagnétisme et devient paramagnétique, est donnée par l'expression suivante :

$$T_c = \frac{2}{3} \frac{\Delta E}{K_B C} \quad (4.1)$$

Où C est la concentration du dopage et K_B la constante de Boltzmann. Pour les composés $Ti_{1-x}V_xO_2$, la température de Curie varie dans l'intervalle [84.2, 220] K avec des valeurs maximales pour les grandes concentrations.

	ΔE (mev)	T_c (K)
$Ti_{0.98}V_{0.02}O_2$	0.217654	84.2
$Ti_{0.96}V_{0.04}O_2$	0.504832	97.64
$Ti_{0.94}V_{0.06}O_2$	0.992134	127.92
$Ti_{0.92}V_{0.08}O_2$	1.475464	142.7
$Ti_{0.90}V_{0.10}O_2$	2.027651	156.9
$Ti_{0.88}V_{0.12}O_2$	2.637584	170.0
$Ti_{0.86}V_{0.14}O_2$	3.333782	184.2
$Ti_{0.84}V_{0.16}O_2$	4.061463	196.4
$Ti_{0.82}V_{0.18}O_2$	4.818888	207.11
$Ti_{0.8}V_{0.2}O_2$	5.68873	220.0

Tableau 4.4 – la variation d'énergie ΔE en meV et T_c en K pour $Ti_{1-x}V_xO_2$ avec x [0.02,0.2].

Dans le cas où les atomes-Ti sont substitués par les atomes-Mn dans TiO_2 avec des différentes concentrations $0.02 \leq x \leq 0.2$, les Figure 4.9 présentent les densités totales et partielles des spins majoritaires et minoritaires. La bande de valence est essentiellement formée par les couches 2p de l'oxygène et 3d du Manganèse, le pic situé au milieu de gap est dominé par la couche 3d du Manganèse, la bande de valence divisé en deux parties ; la première qui est plus proche de niveau de Fermi est formée essentiellement par les couches 3d de Titane et 3d de manganèse, pour la dernière est constitué par la couche 3d de Titane. L'existence d'un pic de la couche 3d du manganèse seulement au niveau des spins "down" suivant le niveau de Fermi, nous révélé que le système s'agit d'un semi-métal, cela nous permet à dire que notre système est magnétique. Les résultats du moment magnétique total et partiel sont présentés dans le tableau 4.4.

Chapitre 4. Contributions dans le domaine

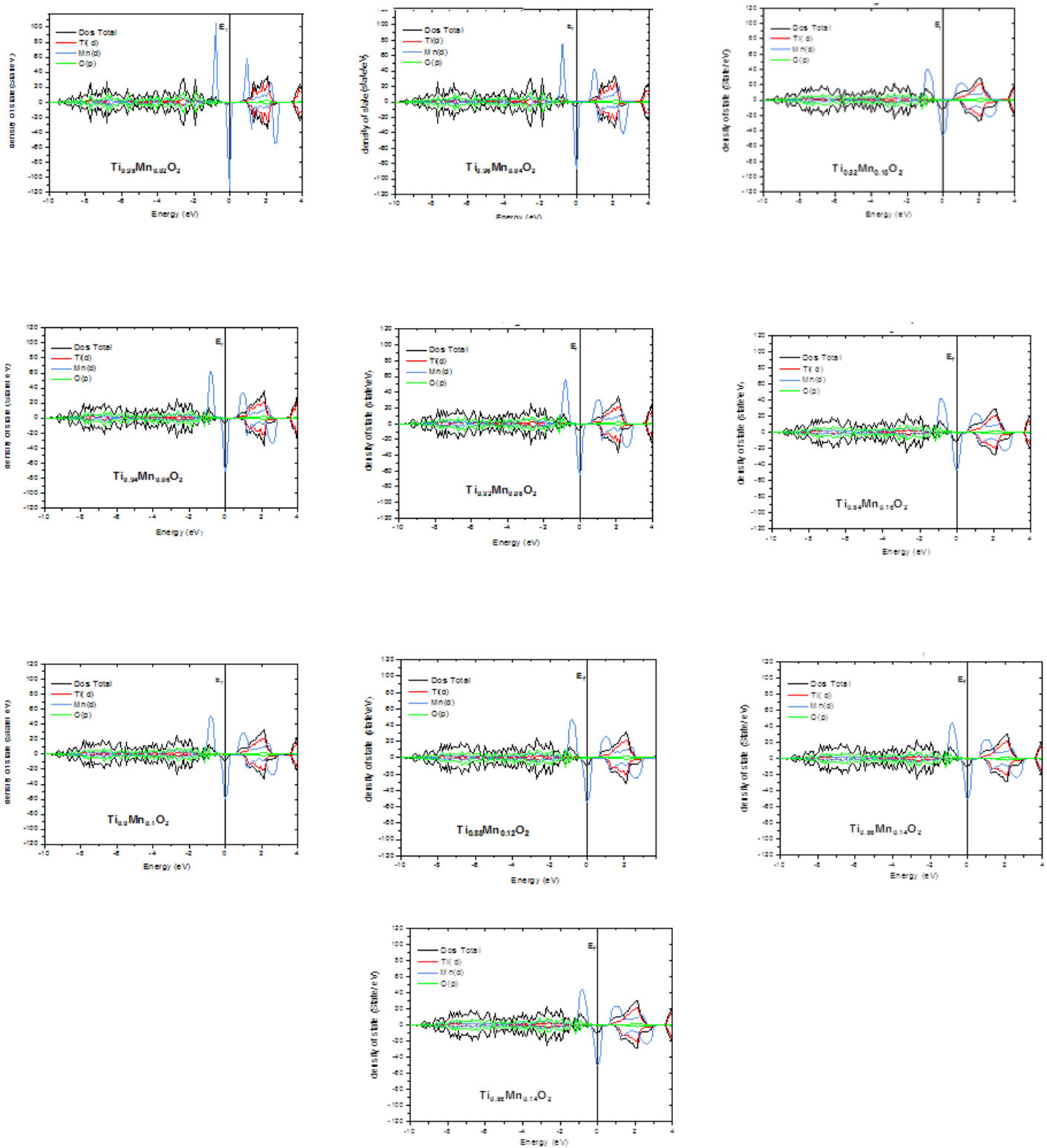


Figure 4.9 – Les densités des états totales et partielles (TDOS and PDOS) du TiO_2 dopées par différentes concentrations du manganèse.

4.3 Propriétés électroniques et magnétiques du TiO_2 dopé et co-dopé avec (V, Mn), *publiée dans le Journal of materials research express*, 4, 12, 6513, (2017).

Dans la figure 4.10 la variation de la densité des états du Manganèse avec des différentes concentrations montre le couplage d'échange responsable du magnétisme dans le $Ti_{1-x}Mn_xO_2$ est un double échange qui peut être expliqué par le fait que la densité d'états diminue et que le pic s'élargit lorsqu'on augmente la concentration du manganèse.

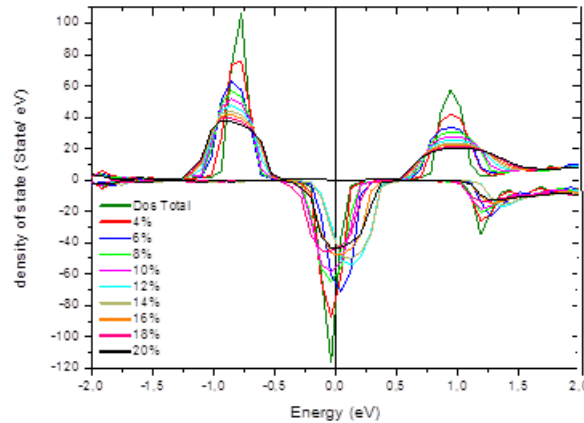


Figure 4.10 – La variation de la densité des états du Manganèse en fonction de l'énergie

$Ti_{1-x}V_xO_2$	M(Ti)	M(Mn)	M(O)	M(Vc)	$M(total)$
$Ti_{0.98}V_{0.02}O_2$	0,00052	0,95378	-0,00082	0,00003	0,95515
$Ti_{0.96}V_{0.04}O_2$	0,00096	0,90599	-0,00147	0,00005	0,90847
$Ti_{0.94}V_{0.06}O_2$	0,00165	0,94209	-0,00242	0,00008	0,94624
$Ti_{0.92}V_{0.08}O_2$	0,00208	0,93969	-0,00298	0,0001	0,94485
$Ti_{0.90}V_{0.10}O_2$	0,00263	0,93717	-0,00364	0,00012	0,94356
$Ti_{0.88}V_{0.12}O_2$	0,00318	0,93528	-0,00429	0,00014	0,94289
$Ti_{0.86}V_{0.14}O_2$	0,00374	0,93318	-0,00492	0,00016	0,942
$Ti_{0.84}V_{0.16}O_2$	0,0043	0,93199	-0,00554	0,00018	0,94201
$Ti_{0.82}V_{0.18}O_2$	0,00486	0,93051	-0,00614	0,00021	0,94172
$Ti_{0.8}V_{0.2}O_2$	0,00543	0,92865	-0,0067	0,00023	0,94101

Tableau 4.5 – Moment magnétique total et partiel du $Ti_{1-x}V_xO_2$ pour des différentes valeurs de la concentration.

Pour TiO_2 dopé par Mn, on remarque que la variation de l'énergie ΔE augmente en fonction de la concentration de TiO_2 dopé par Mn, les résultats sont donnés dans le tableau 4.6. Nous avons constaté que ΔE est positif pour toutes les concentrations x, l'état la plus stable est l'état FM. Les résultats de T_c obtenu sont plus faibles par rapport au T_c du TiO_2 dopé par V. De

Chapitre 4. Contributions dans le domaine

plus, quand T_c commence à 91.6K pour 2% de Mn, elle est à 84.2K pour $Ti_{0.98}V_{0.02}O_2$. Ainsi que, la température maximale observée à 20% de la substitution du Mn est 159.4 K, et 220 K pour 20% de dopage par V.

	E_{FM} (Ry)	E_{DLM} (Ry)	ΔE (meV)	T_c (K)
$Ti_{0.98}V_{0.02}O_2$	-2015.659901195	-2015.659883773	0.236939	91.6522
$Ti_{0.96}V_{0.04}O_2$	-2027.825074775	-2027.825035796	0.530101	102.5262
$Ti_{0.94}V_{0.06}O_2$	-2042.324740053	-2042.324676129	0.869366	112.0953
$Ti_{0.92}V_{0.08}O_2$	-2052.162284995	-2052.162191290	1.274388	123.2389
$Ti_{0.90}V_{0.10}O_2$	-2064.329791645	-2064.329665513	1.715395	132.709
$Ti_{0.88}V_{0.12}O_2$	-2076.497314529	-2076.497159860	2.103485	135.6108
$Ti_{0.86}V_{0.14}O_2$	-2088.664654141	-2088.664849159	2.652245	146.5621
$Ti_{0.84}V_{0.16}O_2$	-2100.832395	-2100.83216	3.207084	155.0695
$Ti_{0.82}V_{0.18}O_2$	-2112.999948827	-2112.999682092	3.627596	155.9131
$Ti_{0.8}V_{0.2}O_2$	-2125.167507049	-2125.167204016	4.121249	159.4171

Tableau 4.6 – Énergie FM, Énergie DLM et T_c du composé $Ti_{1-x}Mn_xO_2$ pour des différentes concentrations du Mn.

Dans ce qui suit, nous avons tracé dans la figure 4.11 les densités totales et partielles de $Ti_{1-x-y}V_xMn_yO_2$ pour différentes valeurs de concentration. Nous traitons trois cas différents pour $Ti_{1-x-y}V_xMn_yO_2$ co-dopé (i) $x=y$, (ii) $x>y$ et (iii) $x<y$ avec $0.2 = x = 0.08$ et $0.02 = y = 0.08$ (voir Figure 4.11) avec $0.02 = x = 0.08$ et $0.02 = y = 0.08$. Dans les trois cas, on remarque que le système est magnétique 4.11, la phase la plus stable est la phase ferromagnétique. Selon les résultats obtenus dans la figure 4.8 et dans le tableau 4.7, toutes les configurations montrent des courbes antisymétriques indiquant la présence du magnétisme. Le moment magnétique total est environ de $1,2 \mu B$.

$Ti_{1-x-y}V_xMn_yO_2$	M(Ti)	M(V)	M(Mn)	M(O)	$M(V_c)$	M(Total)
x=y						
$Ti_{0.96}V_{0.02}O_2$	-0,00087	-0,52231	0,72113	-0,00001	-0,00008	1,2444
$Ti_{0.92}V_{0.04}O_2$	-0,00183	-0,54239	0,68928	0,00015	-0,00017	1,23352
x<y						
$Ti_{0.94}V_{0.04}O_2$	-0,00032	-0,48873	0,78698	-0,00062	-0,00005	1,2767
$Ti_{0.89}V_{0.08}O_2$	0,00009	-0,48143	0,80054	-0,00145	-0,00005	1,28338
x>y						
$Ti_{0.94}V_{0.02}O_2$	0,00251	0,58477	-0,61084	-0,00064	0,00021	1,19897
$Ti_{0.89}V_{0.03}O_2$	0,00593	0,64616	-0,50019	-0,00178	0,0005	1,15356

Tableau 4.7 – Moment magnétique total et partiel du $Ti_{1-x-y}V_xMn_yO_2$ pour des différentes valeurs de la concentration.

4.3 Propriétés électroniques et magnétiques du TiO_2 dopé et co-dopé avec (V, Mn), *publiée dans le Journal of materials research express*, 4, 12, 6513, (2017).

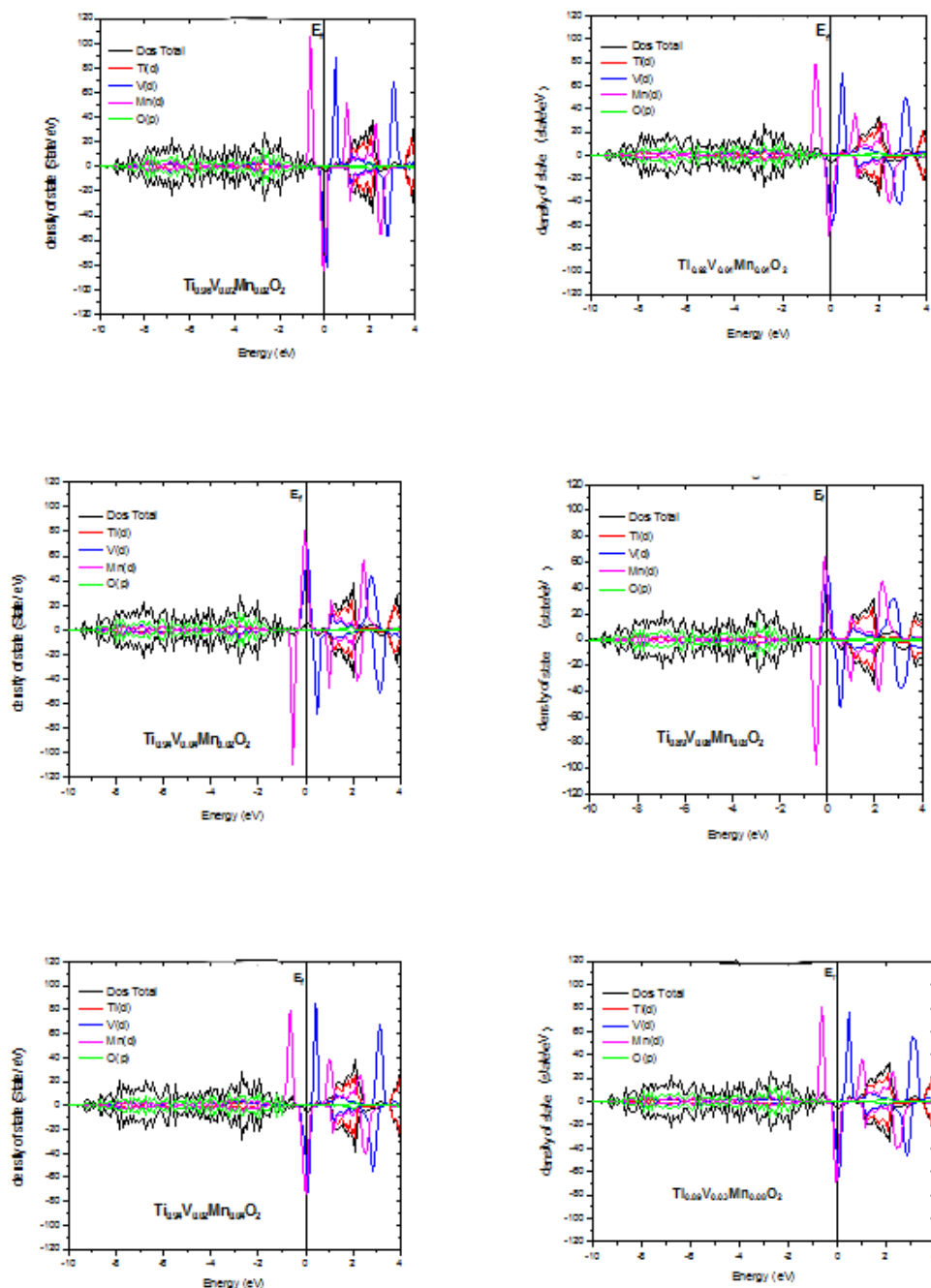


Figure 4.11 – L'effet du co-dopage V et Mn sur les densités totales et partielles du TiO_2

Chapitre 4. Contributions dans le domaine

De plus, la variation d'énergie FM et DLM présenté dans le tableau 4.8 est positive. La phase ferromagnétique est la plus stable pour le cas du co-dopage.

$Ti_{1-x-y}V_xMn_yO_2$	$E_{FM}(R_y)$	$E_{DLM}(R_y)$	δE (Mev)	$T_c(K)$
x=y				
$Ti_{0.96}V_{0.02}O_2$	-2019.469856540	-2019.469821451	0.47721	92.2966
$Ti_{0.92}V_{0.04}O_2$	-2035.447367634	-2035.447279635	1.196786	115.7344
x<y				
$Ti_{0.94}V_{0.04}O_2$	-2031.637343764	-2031.637284115	0.811226	104.5988
$Ti_{0.89}V_{0.08}O_2$	-2059.559383271	-2059.559246226	1.863812	131.0827
x>y				
$Ti_{0.94}V_{0.02}O_2$	-2023.279856449	-2023.279793959	0.849864	109.5807
$Ti_{0.89}V_{0.03}O_2$	-2036.978947731	-2036.978805262	1.937578	136.2707

Tableau 4.8 – Énergie FM, Énergie DLM et T_c du composé $Ti_{1-x-y}V_xMn_yO_2$ pour différente concentrations du V et Mn.

3.4 Synthèse :

Nous avons utilisé la méthode KKR-CPA, pour étudié le magnétisme, la structure électronique et la stabilité du semi-conducteur magnétique dilué TiO_2 , dopé $Ti_{1-x}A_xO_2$ ($A=V, Mn$) avec une concentration $0.02 = x = 0.20$ et co-dopé $Ti_{1-x-y}V_xMn_yO_2$ avec $0.02 \leq x \leq 0.08$ et $0.02 \leq y \leq 0.08$ à l'aide de l'approximation LDA. Les résultats calculés indiquent que le système TiO_2 dopé et co-dopé est un semi-métalliques et plus stable dans l'état ferromagnétiques et le mécanisme responsable du magnétisme est du double échange, avec une bonne température critique T_c . Ce qui nous révèle, que notre matériau est adapté pour les applications de la spintronique.

4 Conclusion

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. 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 dopages de la densité d'états permettent de bien visualiser que les spins majoritaires et les spins minoritaires localisés dans le gap de la bande interdite, ce qui indique que la simple impureté ne conduit pas à la distorsion de la nature de

semi-conducteur hôte. Le caractère semi-métallique est favorisé avec une polarisation 100% des spin-majoritaire au niveau de Fermi. En premier lieu lors de l'étude des énergies de gap des matériaux GaN dopés avec le (Fe, Ni) on constate une diminution lors de l'augmentation des valeurs de dopage de concentration. Le moment magnétique total et partiel du dopage GaN de Fe et Ni sont obtenus respectivement. Ensuite nous avons étudié le magnétisme et les propriétés magnétiques électronique de TiO_2 dopé avec simple et double impuretés (V,Mn) à l'aide de l'approximation LDA. Les résultats calculés indiquent que les systèmes TiO_2 dopé et Co-dopé sont semi-métalliques et plus stable dans l'état ferromagnétiques, avec une bonne température critique T_c . Ce qui nous révèle, que notre matériau est adapté pour les applications de la spintronique.

Conclusion Générale

La conclusion générale montre l'achèvement d'une thèse mais pas d'une recherche. Il s'agit d'un moment où se pose la poursuite des réflexions. Notre conclusion rappelle les buts poursuivis et enchaîne avec une rétrospective sur les grandes lignes et les étapes marquantes de la recherche. Cela est suivi par la réponse à la question générale de la recherche et par un retour sur les résultats principaux et conclusions qui émergent du travail théorique. Puis, nous exposons les principaux apports de cette recherche doctorale, tant sur le plan théorique des propriétés magnétiques et électroniques ; que sur la modélisation et la simulation. Nous avons discuté ensuite d'un certain nombre de limites qu'il est possible de poser à l'issue de notre recherche. L'ensemble s'achève sur quelques pistes de réflexion quant aux perspectives de recherches futures.

Dans un premier temps, l'étude des propriétés magnétiques et électroniques a donc été effectuée sur le dioxyde de zinc (ZnO) et nitrure de gallium (GaN) dopés avec des impuretés simple et double ou on utilise la cellule supérieure. Pour mener à bien cette démonstration, nous avons appliqué la méthode de Korringa-Kohn-Rostoker (KKR), basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette méthode permet d'une part de traiter un grand nombre d'atomes et d'autre part, elle permet de décrire avec précision la structure électronique et déterminer les propriétés magnétiques et énergétiques. Cause ou effet, l'avantage du dopage double de ces oxydes semi-conducteurs apparaît clairement dans l'optimisation de la phase magnétique et la nature des interactions magnétiques.

Sur le plan théorique, pour répondre à la question de recherche, nous avons ensuite calculé pour toutes les combinaisons utilisées dans le Co-dopage l'énergie totale pour les deux configurations des spin parallèle et antiparallèle des impuretés, au terme de cette partie nous avons

déduit que l'état ferromagnétique (FM). Le moment magnétique de tous les systèmes étudiés est suffisamment large. Pour tous les Co-dopages la densité d'états permet de bien visualiser que les spin majoritaires et les spin minoritaires sont localisés dans le gap de la bande interdite, ce qui indique que la double impureté ne conduit pas à la distorsion de la nature de semi-conducteur hôte.

Les résultats de notre recherche et leurs interprétations mettent en évidence :

- * La structure de la densité électronique de ZnO et GaN 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 .

- * La dépendance en température de ZnO et GaN dopé par cobalt 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.

- * Le caractère semi-métallique est favorisé avec une polarisation 100% des spin-majoritaire au niveau de Fermi.

- * De nos jours, il est possible de calculer l'énergie totale des solides de façon assez précise moyennant certaines approximations telles que celles de la densité locale (LDA) et du gradient généralisée (GGA).

- * D'une façon générale, dans les composés $Ga_{1-x}Co_xN$ et $Zn_{1-x}Co_xO$ les atomes de Co ont un moment individuel de l'ordre de $3\mu_B$ et ils sont la source de trous. L'alignement ferromagnétique est plus favorable que l'antiferromagnétisme et cette tendance se renforce avec la concentration de Co croissante.

Cette dernière partie de notre thèse a tenté d'apporter des éclairages pratiques et théoriques à travers l'étude de la simulation et modélisation des semi-conducteurs magnétiques dilués. On a utilisé le code AKI-KKR pour calculer le DOS de $Ga_{1-x}Co_xN$ et $Zn_{1-x}Co_xO$ pour différent concentration de Co. L'état ferromagnétique de $Ga_{1-x}Co_xN$ et $Zn_{1-x}Co_xO$ est gouverné par le mécanisme double-échange qui résulte par le saut d'élection 3d dans les orbitales 3d partiellement occupé du Co^{2+} aux orbitales 3d de Co^{2+} voisin si les ions de Co^{2+} voisins ont des moments magnétiques parallèle.

Bibliographie

- [1] C. Xu, J. Tamaki , N. Miura et al, Sensors and Actuators B : Chemical. 3(1991)147-155. [1](#)
- [2] A. Carbot, J. Arbiol, J. R. Morante et al, Sensors and Actuators B : Chemical. 70(2000)87-100. [vii](#), [1](#), [70](#)
- [3] G. A. Prinz, Science. 282(1998)1660-1663. [1](#)
- [4] S. J. Pearton, C. R. Abernathy, B. P. Gila, F. Ren, J. M. Zavada, Y. D. Park, Solid-State Electron. 48(2004)1965. [1](#)
- [5] S. Parkin, X. Jiang, C. Kaiser, A. Panchula, Proceedings of the IEEE, 91(5)(2003)661-680. [1](#)
- [6] J. K. Furdyna, J. Appl. Phys. 64(1988)R29. [2](#)
- [7] H. Ohno, Science 281(1998)951. [v](#), [2](#), [21](#), [86](#)
- [8] T. Dietl, H. Ohno, F . Matsukura, J . Cibert, D. Ferrand, ibid. 287(2000)1019. [v](#), [2](#), [18](#), [23](#), [24](#), [38](#), [76](#), [85](#), [87](#), [97](#)
- [9] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys. 40.4A(2001)L334. [2](#), [31](#)
- [10] G. P. Das, B. K. Rao and P. Jena, Phys. Rev. B. 69(2004)214422. [2](#), [43](#)
- [11] N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, M. E. Overberg, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, S. N. G. Chu and R. G. Wilson, Appl. Phys. Lett. 78(2001)3475. [2](#)

Bibliographie

- [12] G. T. Thaler, M. E. Overberg, B. Gila, R. Frazier, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, J. S. Lee, S. Y. Lee, Y. D. Park, Z. G. Khim, J. Kim and F. Ren, *ibid.* 80(2002)3964. [2](#)
- [13] M. E. Overberg, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, N. A. Theodoropoulou, K. T. McCarthy and A. F. Hebard, *ibid.* 79(2001)1312. [2](#)
- [14] K. H. Kim, K. J. Lee, D. J. Kim, H. J. Kim, Y. E. Ihm, D. Djayaprawira, M. Takahashi, C. S. Kim, C. G. Kim and S. H. Yoo, *ibid.* 82(2003)1775. [2](#)
- [15] M. C. Park, K. S. Kuh, J. M. Myoung, J. M. Lee, J. Y. Chang, K. I. Lee, S. H. Han and W. Y. Lee, *Solid State Commun.* 124(2002)11. [2](#), [104](#)
- [16] J. Y. Chang, G. H. Kim, J. M. Lee, S. H. Han, W. Y. Lee, M. H. Han, K. S. Huh and J. M. Myoung, *J. Appl. Phys.* 93(2003)7858. [2](#)
- [17] S. Sonoda, S. Shimizu, T. Sasaki, Y. Yamamoto and H. Hori, *J. Cryst. Growth* 237(2002)1358. [2](#)
- [18] D. S. Han, J. Park, K. W. Rhie, S. Kim and J. Chang, *Appl. Phys. Lett.* 86(2005)032506. [2](#)
- [19] M. L. Reed, N. A. El-masry, H. H. Stadelmaier, M. E. Ritums, M. J. Reed, C. A. Parker, J. C. Roberts and S. M. Bedair, *ibid.* 79 (2001) 3473. [2](#), [87](#)
- [20] M. Zajac, J. Gosk, E. Grzanka, M. Kaminska, A. Twardowski, B. Strojek, T. Szyszko and S. Podsiadlo, Possible origin of ferromagnetism in (Ga,Mn)N, *J. Appl. Phys.* 93(2003)4715. [2](#)
- [21] M. B. Haider, C. L. Constantin, H. Albrithen, H. Yang, E. Trifan, D. Ingram, A. R. Smith, C. V. Kelly and Y. Ijiri, *ibid.* 93(2003)5274. [2](#)
- [22] R. Frazier, G. Thaler, M. Overberg, B. Gila, C. R. Albernathy and S. J. Pearton, *Appl. Phys. Lett.* 83(2003)1758. [2](#)
- [23] H. X. Liu, S. Y. Wu, R. K. Singh, L. Gu, D. J. Smith, N. Newman, M. R. Dilley, L. Montes and M. B. Simmonds, *ibid.* 85(2004)4076. [2](#)
- [24] S. E. Park, H. - J. Lee, Y. C. Cho, S. -Y. Jeong, C. R. Cho and S. Cho, *ibid.* 80(2002)4187. [2](#)

- [25] M. Hashimoto, Y. -K. Zhou, M. Kanakura and H. Asahi, Solid State Commun. 12(2002)237. [2](#)
- [26] S. Y. Wu, H. X. Liu, L. Gu, R. K. Singh, L. Budd, M. Van Schilfgaarde, M. R. McCartney, D. J. Smith and N. Newman, Appl. Phys. Lett. 82(2003)3047. [2](#)
- [27] S. Y. Wu, H. X. Liu, L. Gu, R. K. Singh, M. Van Schilfgaarde, D. J. Smith, M. Dilley, L. Montes, M. B. Simmonds and N. Newman, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 798(2004)Y10.57. [2](#)
- [28] J. S. Lee, J. D. Lim, Z. G. Khim, Y. D. Park, S. J. Pearton and S. N. G. Chu, J. Appl. Phys. 93(2003)4512. [2](#), [43](#), [44](#)
- [29] Y. Shon, Y. H. Kwon Y. S. Park, SH. U. Yuldashev, S. J. Lee, C. S. Park, K. J. CHUNG, S. J. YOON, H. J. Kim, W. C. Lee, D. J. Fu, T. W. Kang, X. J. Fan, Y. J. Park and H. T. Oh, ibid. 95(2004)761. [2](#)
- [30] S. Dhar, O. Brandt, M. Ramsteiner, V. E. Sapega and K. H. Ploog, Phys. Rev. Lett. 94(2005)037205. [2](#), [44](#)
- [31] S. W. Jung, S. J. An, G. C. Yi, C. U. Jung, S. I. Lee and S. Cho, Appl. Phys. Lett. 80(2002)4561. [3](#)
- [32] Y. W. Heo, M. P. Ivill, K. Ip, D. P. Norton and S. J. Pearton, ibid. 84(2004)2292. [3](#)
- [33] D. P. Norton, S. J. Pearton, A. F. Hebard, N. Theodoropoulou, L. A. Boatner and R. G. Wilson, ibid. 82(2003)239. [3](#)
- [34] H. J. Lee, S. Y. Jeong, C. R. Cho and C. H. Park, ibid. 81(2002)4020. [3](#)
- [35] K. Ando, H. Saito, Z. Jin, T. Fukumura, M. Kawasaki, Y. Matsumoto and H. Koinuma, J. Appl. Phys. 89(2001)7284. [3](#)
- [36] K. Ando, H. Saito, Z. Jin, T. Fukumura, M. Kawasaki, Y. Matsumoto and H. Koinuma, Appl. Phys. Lett. 78(2001)2700. [3](#)
- [37] K. Ando, ibid. 82(2003)100. [3](#)
- [38] Y. M. Cho, W. K. Choo, H. Kim, D. Kim and Y. E. Ihm, ibid. 80(2002)358. [3](#)
- [39] S. W. Yoon, S. -B. Cho, S. C. We, S. Yoon, B. J. Suh, H. K. Song and Y. J. Shin, J. Appl. Phys. 93(2003)7879. [3](#)

Bibliographie

- [40] J. H. Kim, H. Kim, Y. E. Ihm and W. K. Choo, *ibid.* 92(2002)6066. [3](#)
- [41] C. Zener, *Phys. Rev.* 81(1951)440. [3](#)
- [42] Idem, *ibid.* 82(1951)403. [3](#)
- [43] Idem, *ibid.* 83(1951)299. [3](#)
- [44] N. Barsan, D. Koziej, U. Weimar, *Sensors and Actuators B : Chemical.* 121(2006)18-35. [7](#), [67](#)
- [45] D. Grundler, *Physics World.* 15(2002)39. [7](#)
- [46] H. W. Schumacher, C. Chappert, P. Crozat, R. C. Sousa, P. P. Freitas, J. Miltat, J. Fassbender, B. Hillebrands, *Phys. Rev. Lett.* 90(2003)017201. [7](#)
- [47] G. Binach, P. Grunberg, F. Saurenbach, W. Zinn, *Phys. Rev. B.* 39(1989)4828. [8](#)
- [48] P. Bruno et C. Chappert, *Phys. Rev. B.* 46(1992)261. [8](#)
- [49] M. A. M. Gijs. G.E.W. Bauer, *Advances in Physics.* 46(1997)3-4 . [8](#)
- [50] S. M. Thompson, *Physics D : Applied Physics.* 9(2008)41 . [8](#)
- [51] I. Yuasa, K. Umetsu, S. Harihara, , A. Kido, A. Miyoshi, N. Saitou, L. Henke, 70(6)(2006)802-811. [8](#)
- [52] M. Julliere, *Phys. Lett.A* 54(1975)225. [8](#), [9](#), [12](#)
- [53] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, and R. Meservey, *Phys. Rev. Lett.* 74(1995)3273. [8](#), [9](#), [12](#)
- [54] W.R. Grove, *Philosophical Transactions of the Royal Society*, 142(1852)87-101. [8](#), [9](#)
- [55] W.J. Gallagher and S. P. P. Parkin, *IBM J. Res. Dev.* 50(2006) 1-5. [v](#), [9](#), [10](#), [11](#)
- [56] G. Schmidt, D. Ferrand, L. W. Molenkamp, A. T. Filip, B. J. van Wees, *Phys. Rev. B.* 62(2000)R4790. [v](#), [9](#), [13](#)
- [57] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki, K. Ando. *Nat Mater.* 3 :868(2004)71. [10](#)

-
- [58] S. S. P. Parkin, in Annual Review of Materials Science, Annual Reviews Inc. 25(1995)357-388. [12](#)
- [59] T. Miyazaki and N. Tezuka, J. Magn. Magn. Mater. 139(1995)L231. [12](#)
- [60] S. S. P. Parkin, R. E. Fontana, and A. C. Marley, J. Appl. Phys. 81(1997)5521. [12](#)
- [61] W. J. Gallagher, S. S. P. Parkin, Y. Lu, X. P. Bian, A. Marley, K. P. Roche, R. A. Altman, S. A. Rishton, C. Jahnes, T. M. Shaw, and G. Xiao, J. Appl. Phys. 81(1997) 3741. [12](#)
- [62] R. E. Matick, Computer Storage Systems and Technology (Wiley, New York, 1977). [12](#)
- [63] A. H. Eschenfelder, Magnetic Bubble Technology Springer,(Berlin, 1980). [12](#)
- [64] D. D. Tang, P. K. Wang, V. S. Speriosu, S. Le, and K. K. Kung, IEEE Trans. Magn. 31(1995)3206. [13](#)
- [65] S. Mittal, IJHPSA. 4(2)(2012)110-119. [14](#)
- [66] P. Sati , R. Hayn, R. Kuzian, S.Régnier, S. Schaefer ,A. Stepanov ,C. Morhain, C. Deparis , M. Laugt , M. Goiran , Z. Golacki, Phys. Rev. Lett. 96(2006)017203. [v](#), [16](#), [29](#)
- [67] H. Ohno, Science 281(1998)951. [v](#), [17](#), [18](#)
- [68] P. Sati, C. Deparis , C. Morhain , S . Schäfer, and A. Stepanov, Physical Review Letters. 98(2007)137204. [v](#), [vi](#), [18](#), [30](#)
- [69] S. D. Sarma, Nature Mater. 2(2003)292. [18](#)
- [70] I. Malajovich, J. J. Berry, N. Samarth and D. D. Awschalom, Nature 411(2001)770. [18](#)
- [71] S. A. Wolf and al., Science 294(2001)1488. [18](#)
- [72] J. S. Lee, J. D. Lim, Z. G. Kim, Y. D. Park, S. J. Pearton and N. G. J. Chu, J. Appl. Phys. 93(2003)4512. [18](#), [19](#)
- [73] J. R. Neal, A. J. Behan,R. M. Ibrahim, H. J. Blythe, M. Ziese, A. M. Fox and G. A. Gehring, Phys. Rev. Lett. 96(2006)197208. [18](#)
- [74] Y. Matsumoto et al., Science. 291(2001)854. [18](#), [104](#)
- [75] M. Zaja et al., J. Appl. Phys. 93(2003)4715. [18](#)

Bibliographie

- [76] J. Y. Kim et al., Phys. Rev. Lett. 90(2003)017401. [18](#)
- [77] M. Balkanski, M. Averous, Eds Plenum Press, New York(1991). [19](#)
- [78] T. Story, P.J.T. Eggenkamp, C.H.W. Swuste, H.J.M. Swagten, W.J.M. de Jonge, L.F. Lemmens, Phys. Rev. B. 45(1992)1660. [19](#)
- [79] J. K. Furdyna, J. Appl. Phys. R29(1988)64. [19](#), [21](#)
- [80] W. J. M. de Jonge, T. Story, H.J.M. Swagten, P.J.T. Eggenkamp, Europhys. Lett. 17(1992)631. [19](#), [20](#)
- [81] T. Story, G. Karczewski, L. Swierkowski, R. R. Galazka, Phys. Rev. B. 42(1990)10477. [19](#)
- [82] T.M. Giebultowicz, P. Klosowski, N. Samarth, H. Lno, J. K. Furdyna, Phys. Rev. B. 48(1993) 12817 .
- [83] T. Story, R.R. Galazka, R.B. Frenkel, Phys. Rev. Lett. 56(1986)777. [19](#)
[19](#)
- [84] X. C. Zhang, S. K. Chang, A. V. Nurmikko, L. A. Kolodziejski, R. L. Gunshor, S. Datta, Phys. Rev. B. 31(1985)4056. [20](#)
- [85] H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, A. Segmuller, L. L. Chang, L. Esaki, Phys. Rev. Lett. 63(1989)1849. [20](#)
- [86] H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, A. Harwit, A. Segmuller, L. L. Chang, J. Vac. Sci. Technol. B. 8(1990)176. [20](#)
- [87] S. von Molnar, H. Munekata, H. Ohno, L.L. Chang, J. Magn. Magn. Mater. 93(1991)356. [20](#)
- [88] T. Hayashi, M. Tanaka, K. Seto, T. Nishinaga, K. Ando, Appl. Phys. Lett. 71(1997)1825. [20](#)
- [89] S. Koshikara, A. Oiwa, M. Hirasawa, S. Katsumoto, Y. Iye, C. Urano, H. Takagi, H. Munekata, Phys. Rev. Lett. 78(1997)4617. [20](#)
- [90] A. Walsh, J. L. F. Da Silva and S. H. Wei, Phys. Rev. Lett. 100(2008)256401. [23](#)
- [91] T. Dietl, H. Ohno, and F. Matsukura, Phys. Rev. B. 63(2001)195205. [v](#), [24](#), [31](#)

-
- [92] K.Sato and H.Katayama-Yoshida, *Semicond.Sci.Technol.* 17(2002)367. [vi](#), [24](#), [25](#)
- [93] T. Fukumura, Zhengwu Jin, A. Ohtomo, H. Koinuma, and M. Kawasaki, *Appl. Phys. Lett.* 78(2001)58. [25](#)
- [94] T. Dielt, *J. Appl. Phys.* 89(2001)7437. [31](#)
- [95] Idem, *Semicond. Sci. Technol.* 17(2002)377. [31](#), [40](#)
- [96] T. Jungwirth, W. A. Atkinson, B. Lee and A. H. Macdonald, *Phys. Rev. B.* 59(1999)9818. [31](#)
- [97] K. Sato and H. Katayama-Yoshida, *Jpn J. Appl. Phys.* 39(2000)L555. [31](#), [34](#), [76](#), [97](#)
- [98] K. Sato and H. Katayama-Yoshida, *Physica B.* 308(2001)904; K. Sato and H. Katayama-Yoshida, *Jpn J. Appl. Phys.* 40 (2001)L651; K. Sato and H. Katayama-Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40(2001)L485. [vi](#), [31](#), [32](#), [33](#), [37](#), [43](#), [87](#)
- [99] Idem, *Physica E.* 10(2001)251. [31](#)
- [100] T. Yamamoto and H. Katayama-Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 (1999)L166. [31](#)
- [101] H. Katayama-Yoshida and K. Sato, *Physica B.* 327(2003)337. [31](#)
- [102] K. Sato and H. Katayama-Yoshida, *Semicond. Sci. Technol.* 17(2002)367 . [31](#), [33](#), [34](#), [37](#)
- [103] P. Sharma, A. Gupta, K. V. Rao, F. J. Owens, R. Sharma, R. Ahuja, J. M. Osorio Guillen, B. Johansson and G. A. Gehring, *Nat. Mater* 2(2003)673 . [34](#)
- [104] T. Mizokawa, T. Nambu, A. Fujimori, T. Fukumura and M. Kawasaki, *Phys. Rev. B.* 65(2002)085209. [34](#)
- [105] C. H. Chien, S. H. Chiou, G. Y. Guo and Y. D. Yao, *J. Magnetism Magnetic Mater.* 282(2004)275. [34](#)
- [106] S. Y. Yun, G. B. Cha, Y. Kwon, S. Cho, S. C. Soon and C. Hong, *ibid.* 272-276(2004)E1563. [34](#)
- [107] E. C. Lee and K. J. Chang, *Phys. Rev. B.* 69(2004)085205. [34](#)
- [108] Q. Wang and P. Jena, *Appl. Phys. Lett.* 84(2004)4170. [35](#), [76](#), [77](#), [104](#)
- [109] Q. Wang, Q. Sun, B. K. Rao and P. Jena, *Phys Rev B.* 69(2004)233310. [35](#)

Bibliographie

- [110] Q. Wang, Q. Sun, P. Jena and Y. Kawazoe, *ibid.* 70(2004)052408. [vi](#), [35](#)
- [111] X. Feng, *J. Phys. : Condens. Matter.* 16(2004)4251. [36](#)
- [112] S. J. Han, J. W. Song, C. H. Yang, S. H. Park, J. H. Park, Y. H. Jeong and K. W. Rhie, *Appl. Phys. Lett.* 81(2002)4212 [36](#)
- [113] H. T. Lin, T. S. Chin, J. C. Shih, S. H. Lin, T. M. Hong, R. T. Huang, F. R. Chen and J. J. Kai, *ibid.* 85(2004)621. [36](#)
- [114] N. A. Spaldin, *Phys. Rev. B.* 69(2004)125201. [36](#)
- [115] M. S. Park and B. I. Min, *ibid.* 68(2003)224436. [37](#)
- [116] M. Venkatesan, C. B. Fitzgerald, J. G. Lunney and J. M. D. Coey, *Phys. Rev. Lett.* 93(2004)177206. [vi](#), [36](#), [37](#)
- [117] V. I. Litvinov and V. K. DUGAEV, *ibid.* 86(2001)5593. [37](#)
- [118] H. Katayama-Yoshida, R. Kato and T. Yamamoto, *J. Cryst. Growth.* 231(2001)428. [37](#)
- [119] M. Van Schilfgaarde and O. N. Myrasov, *Phys.Rev.B.* 63(2001)233205. [37](#)
- [120] T. Jungwirth, W. A. Atkinson, B. H. Lee and A. H. Macdonald, *ibid.* 59(1999)981. [38](#)
- [121] G. P. Das, B. K. Rao and P. Jena, *ibid.* 68(2003)035207. [38](#)
- [122] Q. Wang, Q. Sun and P. Jena, *Phys. Rev. Lett.* 93(2004)155501. [38](#)
- [123] K. Sato, W. Schweika, P. H. Dederichs and H. Katayama-Yoshida, *Phys. Rev. B.* 70(2004)201202. [38](#)
- [124] L. Kronik, M. Jain and J. R. Chelikowsky, *ibid.* 66(2002)041203. [vi](#), [38](#), [39](#), [42](#)
- [125] E. Kulatov, H. Nakayama, H. Mariette, H. Ohta and Y. A. Uspenskii, *ibid.* 66(2002)045203. [39](#), [42](#), [76](#)
- [126] B. Sanyal, O. Bengone and S. Mirbt, *ibid.* 68(2003)205210. [39](#), [42](#)
- [127] P. Mahadevan and A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.* 85(2004)2860. [vi](#), [40](#), [42](#)
- [128] *Idem*, *Phys. Rev. B* 69(2004)115211. [vi](#), [41](#)

-
- [129] G. M. Dalpian, S. H. Wei, X. G. Gong, A. J. da Silva, A. Fazzio, 138(2006)353-358. [vi](#), [42](#), [43](#)
- [130] G. M. Dalpian, S. H. Wei, Journal of applied physics. 98(2005)083905. [42](#), [43](#)
- [131] J. J. Kim, H. Makino, K. Kobayashi, Y. Takata, T. Yamamoto, T. Hanada, M. W. Cho, E. Ikenaga, M. Yabashi, D. Miwa, Y. Nishino, K. Tamasaku, T. ISHIKAWA, S. Shin and T. Yao, Phys. Rev. B 70(2004)161315. [43](#)
- [132] J. Hong and R. Q. Wu, *ibid.* 68(2003)233306. [43](#)
- [133] G. M. Dalpian and S. H. Wei, Phys. Rev. B.72(2005)115201 [44](#)
- [134] G. Thaler, R. Frazier, B. Gilar, J. Stapleton, M. Davidson, C. R. Abernathy, S. J. Pearton and C. Segre, Appl. Phys. Lett. 84(2004)2578. [44](#)
- [135] S. S. A. Seo, M. W. Kim, Y. S. Lee, T. W. Noh, Y. D. Park, G. T. Thaler, M. E. Overberg, C. R. Abernathy and S. J. Pearton, *ibid.* 82(2003)4749. [44](#)
- [136] S. Dhar, O. Brandt, A. Trampert, K. J. Friedland, Y. J. Sun and K. H. Ploog, Phys. Rev. B 67(2003)165205. [44](#)
- [137] F. Matsukura, E. Abe, Y. Ohno and H. Ohno, Appl. Surf. Sci. 265(2000) 159-160 [44](#)
- [138] S. Dhar, O. Brandt, A. Trampert, L. D. A. Weritz, K. J. Friedland, K. H. Ploog, J. Keller, B. Beschoten and G. G. U. Ntherodt, Appl. Phys. Lett. 82(2003)2077. [44](#)
- [139] B. Grandidier, J. P. Nys, C. Delerue, D. Stievenard, Y. Higo and M. Tanaka, *ibid.* 77(2000)4001. [44](#)
- [140] K. M. Yu, W. Walukiewicz, T. Wojtowicz, I. Kuryliszyn, X. Liu Y. Sasaki and J. K. Furdyna, Phys. Rev. B 65(2002)201303. [44](#)
- [141] T. Dietl, Nat. Mater. 2(2003)646. [44](#)
- [142] B. A. Bunker, W. F. Pong, V. Debska, D. R. Yoder-Short and J. F. Furdyna, Materials Research Society, Pittsburgh, PA. 89(1987)231. [45](#)
- [143] P. Hohenberg, W. Kohn, PR 136(1964)B864. [47](#)
- [144] S. Lardjane, Doctoral dissertation, Université de Technologie de Belfort-Montbeliard ; Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen) (2013). [51](#)

Bibliographie

- [145] P.M.A. Dirac, Proc. Roy. Soc (Londres). 123(1929)714-733. [52](#)
- [146] D.M. Ceperly, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45(1980)566-569. [52](#)
- [147] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phy. 58(1980)1200-1211. [52](#)
- [148] J.P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B. 23(1981)5048-5079. [52](#)
- [149] J.P. Perdew, P. John, Phys. Rev. Lett. 55(1985)1665-1668. [52](#)
- [150] J.P. Perdew, Physica B 172(1991)1-6. [52](#)
- [151] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46(1992)6671-6687. [53](#)
- [152] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B 48(1993)4978-4978. [53](#)
- [153] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77(1996)3865-3868. [53](#)
- [154] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 78(1997)1396-1397. [53](#)
- [155] V. I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, Phys. Rev. B. 44(1991)943-954. [54](#)
- [156] A.I. Liechtenstein, V.I. Anisimov, J. Zaanen, Phys. Rev. B 52(1995)5467-5470. [54](#)
- [157] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton, Phys. Rev. B. 57(1998)1505-1509. [54](#)
- [158] S.L. Dudarev, A.I. Liechtenstein, M.R. Castell, G.A.D. Briggs, A.P. Sutton, Phys. Rev. B. 56(1997)4900-4908. [54](#)
- [159] B. G. Chen, C. Meng, Z. Y. Yang, W. Li, S. S. Lin, T. Y. Gu, X. Guo, D. L.nWang, S. L. Yu, C. W. Wong, L. M. Tong, Optics Express, 22(2014)24276-24285. [68](#)
- [160] Z. L. Wang, C. K. Lin, X. M. Liu, G. Z. Li, Y.Luo, Z. W.Quan, H. P. Xiang, J. Lin , The Journal of Physical Chemistry B. 110(2006)9469-9476. [68](#)
- [161] A. Stadler, Materials. 5(2012)661-683. [68](#)
- [162] J. Y. Park, S. W. Choi, S. S. Kim, Nanoscale Research Letters. 5(2010)353-359. [68](#)

- [163] M. -J. Chen, J. -R. Yang, M. Shiojiri, *Semiconductor Science and Technology*. 27(2012)074005/1-15. [68](#)
- [164] Y.-H. Hsu, J. Lin, W. C. Tang, *J. of Mat Sc : Materials in Electronics*. 19(2008)653-661. [68](#), [69](#)
- [165] U. Ozgur, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doqan, V. Avrutin, S. -J.Cho, H. Morkoç, *Journal of Applied Physics*. 98(2005)041301/1-103. [68](#), [70](#)
- [166] B. Kumar, S. W. Kim, *Nano Energy*. 1(2012)342-355. [68](#)
- [167] N. H. Nickel, E. Terukov, *Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Zinc Oxide as a Material for Micro and Optoelectronic Applications*. 194(2004)197-209. [68](#)
- [168] R. C. Wang, C. P. Liu J. L. Huang, *Applied Physics Letters*. 88(2006)023111/1-3. [68](#)
- [169] S. Y. Bae, C. W. Na, J. H. Kang, J. Park, *The Journal of Physical Chemistry B*. 109(2005)2526-2531. [68](#)
- [170] S. Xu, Z. L. Wang, 4(2011)1013-1098. [68](#)
- [171] Z. L. Wang, *Journal of Materials Chemistry* 15(2005)1021-1024. [68](#)
- [172] B. P. Zhang, N. T. Binh, K. Wakatsuki, Y. Segawa, Y. Yamada, N. Usami, M. Kawasaki, H. Koinuma, *Applied Physics Letters*. 84(2004)4098-4100. [68](#)
- [173] C. J. Wang, O. Ransingha, S. Natesakhawat, J. P. R. Ohodnicki, M. Andio, J.P. Lewis, C. Matranga, *Nanoscale*. 5(2013)6968-6974. [68](#), [69](#)
- [174] H. Morkoc, U. Ozgur, 1st edition, Wiley-VCH, Berlin. (2009)1-76. [69](#)
- [175] J. H. Lee, W. J. Lee, S. H. Lee, S. M. Kim, S. J. Kim, H. M. Jang, *Physical Chemistry Physical Physics*. 17(2015)7857-7863. [69](#)
- [176] H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G. M. Kalvius, D. W. Mitchell, T. P. Das, P. Blaha, K. Schwarz, M. P. Pasternak, *Physical Review B : Condensed Matter*. 53(1996)11425-11438. [70](#)
- [177] E. H. Kisi, M. M. Elcombe, 45(1989)1867-1870. [70](#)
- [178] L. Gerward, J. S. Olsen, 2(1995) 233-235. [70](#)

Bibliographie

- [179] U. Rossler, Physical Review. 184(1969)733-738. [70](#)
- [180] A. R. H. Preston, B. J. Ruck, L. F. J. Piper, A. DeMasi, K. E. Smith, A. Schleife, F. Fuchs, F. Bechstedt, J. Chai, S. M. Durbin, Physical Review B. 78(2008)155114/1-4. [70](#)
- [181] Z. Sofiani, thèse de doctorat, Université d'Angers - Université d'Ibn Tofail (2007). [71](#)
- [182] D. C. Look, J. W. Hemsley, J. R. Sizelove, Physical Review Letters. 82(1999)2552-2555. [71](#)
- [183] D. C. Look, B. B. Claflin, G. Cantwell, S.-J. Park, G. M. Renlund. Springer Science and Business Media 194(2004)37. [71](#)
- [184] A. Janotti, C. G. Van De Walle, Nature Materials. 6(2007)44-47. [71](#)
- [185] W. R. L. Lambrecht, A. V. Rodina, S. Limpijumnong, B. Segall, B. K. Meyer, Physical Review B : Condensed Matter. 65(2002) 075207/1-12. [71](#)
- [186] A. B. Lavand, Y. S. Malghe, Journal of Saudi Chemical Society. 19(5)(2015)471-478. [vii](#), [72](#)
- [187] J. Kumar Behera, National institute of technology India(2010). [73](#)
- [188] O.D. Jayakumar, et al, Physica B. 381(2006) 194. [76](#)
- [189] B. S. Kang, W.C.Kim, Y.Y.Shong, H.J.Kang, J. Cryst. Growth. 287(2006)74-77. [76](#)
- [190] T. S. Herng, S. P. Lau, S. F. Yu,, H. Y. Yang, et al, Appl. Phys. Lett. 90(2007)212502. [76](#)
- [191] N. Tahir, S. T. Hussain, M. Usman, S. K. Hasanain, A. Mumtaz, Appl. Surf. Sci. 255(2009)8506-8510. [76](#)
- [192] A. K. Das, I. Dasgupta, G. P. Das, Phys. Rev. B 75(2007)144404. [76](#)
- [193] P. Sharma et al, J. Magn. Magn. Mater. 282(2004) 115. [76](#)
- [194] D. C. Kundaliya et al, Nat. Mater 3(2005)709. [76](#)
- [195] K. R. Kittilstved, N.S. Norberg,, D. R. Gamelin, Phys. Rev. Lett. 94(2006)147209. [76](#)
- [196] L. B. Drissi et al, J. Mag. Mag. Mat. 323 (2011)3001. [76](#)

- [197] Q. Xu et al, Appl. Phys. Lett. 92(2008)082508. [76](#)
- [198] Pan et al, Mater. Sci. Eng. R 62(2008) 1-35. [76](#)
- [199] X. H. Xu, et al New J. Phys. 8,(2006)135. [76](#)
- [200] J. H. Park, et al Appl.Phys. Lett. 84 (2004) 1338. [76](#)
- [201] I. Abdolhosseini Sarsari, C. D. Pemmaraju, H. Salamati, S. Sanvito, Phys. Rev. B. 87(2013)245118. [76](#)
- [202] G. Petretto, F. Bruneval, Phys. Rev. Applied 1(2014) 024005. [76](#)
- [203] D. Weller, A. Moser, IEEE Trans. Magn. 35(1999)4423. [76](#)
- [204] R. Masrour, A. Rkhioui, E.K.Hlil, M. Hamedoun,, A. Benyoussef, L.Bahmad, J. Supercond. Nov. Magn. 28(2015) 9. [76](#)
- [205] A. Rkhioui, R. Masrour, E. K. Hlil, L. Bahmad, M.Hamedoun, A. Benyoussef, J. Supercond. Nov. Magn. 26 (2013)4. [76](#)
- [206] M. Opel et al, Phys. Status Solidi B 251(2014) 1700. [76](#)
- [207] I. Gorczyca, A. Svane, and N.E. Christensen, Physical Review B. 60(1999)8147. [82](#)
- [208] W. C. Johnson, J. B. Parson, and M. C. Crew, Journal of Physical Chemistry. 36(1932)2651. [82](#), [85](#)
- [209] R. Juza, and H. Hahn, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 239(1938)282. [82](#)
- [210] I. Akasaki et al, Physica B : Condensed Matter. 185(1993)428. [82](#)
- [211] S. Zembutsu, and M. Kobayashi, Thin Solid Films. 129(1985)289. [82](#)
- [212] F. Bernardini, V. Fiorentini, and D. Vanderbilt, Physical Review B. 56(1997)R10024. [83](#)
- [213] J. H. Edger, Properties of Group III Nitrides. Electronic MaterialsInformation Service (EMIS) Datareviews Series. London : Institution of Electrical Engineers 1994. [83](#)
- [214] A. F. Wright, and J. S. Nelson, Physical Review B. 50(1994)2159. [83](#)
- [215] D. J. As, Radiation Effects and Defects in Solids. 146(1998)145-160. [84](#)

Bibliographie

- [216] M. Suzuki, T. Uenoyama, and A. Yanase, *Physical Review B*. 52(1995)8132. [vii](#), [84](#)
- [217] D. K. Wickende et al, *Journal of applied physics*. 75.11(1994)7585-7587. [85](#)
- [218] N. Antoine-Vincent et al, *Journal of Applied Physics*. 93(2003)5222. [85](#)
- [219] S. Strite and H. Morkoc, *J. Vac. Sci. Technol. B*, University of Illinois. 10(1992)1237-1266. [85](#)
- [220] S. Qi et al, *Phys. Rev. B*. 84(2011)205204. [86](#), [97](#)
- [221] X. Zuo, S.-D Yoon, A. Yang, *J. Appl. Phys.* 105(2009)07C508. [87](#), [97](#)
- [222] S. Sonoda, S. Shimizu, T. Sasaki, Y. Yamamoto,, H. Hori, *J. Cryst. Growth*. 1358(2002)237-239. [87](#)
- [223] G. T. Thaler, M. E. Overberg, B. Gila, R. Frazier, C.R. Abernathy, S.J. Pearto, J.S. Lee, S.Y. Lee, Y.D. Park, Z.G. Khim, J. Kim, F. Ren, *Appl. Phys. Lett.* 80(2002)3964. [87](#), [97](#)
- [224] P.P. Chen, H. Makino, J.J. Kim, T. Yao, *J. Cryst. Growth*. 251(2003)331. [87](#), [97](#)
- [225] M.E. Overberg, C.R. Abernathy, S.J.P earton, N.A. Theodoropoulou, K.T. McCarthy, A.F. Hebard, : *Appl. Phys. Lett.* 79(2001)1312. [87](#), [97](#)
- [226] S. Kuwabara, T. Kondo, T. Chikyow, P. Ahmet, H. Munekata, *Jpn. Appl. Phys. Lett.* 2(2001)L724. [97](#)
- [227] G. Bouzerar, R. Bouzerar, O. Cepas *Phys. Rev. B*. 76(2007)144419. [87](#), [97](#)
- [228] H. Tanaka et al, *Phys. D : Appl. Phys.* 47(2014)355001 [87](#)
- [229] A.X.Gray et al, *Nat. Mater.* 11(2012)957-962 [87](#), [97](#)
- [230] M. Turek, J. Siewert, J. Fabian, *Phys. Rev. B*. 78(2008)085211. [87](#), [97](#)
- [231] M.B. Lourencao, M.D. Carvalhoc, P. Fonseca, T. Gaschea, G. Evans, M. Godinho, M.M. Cruza, *J. Alloys Compounds*. 612(2014)176. [97](#)
- [232] L. Zhu, H. Luo, *J. Alloys Compounds*. 685(2016)619. [97](#)
- [233] S. Valedbagi, S. Mohammad Elahi, M. R. Abolhassani, A. Fathalian, A. Esfandiari, *Optical Materials*. 47(2015)44 ; A. Rkhioui, R. Masrour, E. K. Hlil, L. Bahmad, M. Hamedoun, A. Benyoussef, *J. Supercond. Nov. Magn.* 26(2013)4. [97](#)

- [234] M. Mattesini, Phys. Rev. B. 70(2004)12101. [104](#)
- [235] A. Fujishima and K. Honda, Nature (London). 2(1972)37. [104](#)
- [236] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, and C. C. Sorrell, Int. J. Hydrogen Energy. 27(2002)991. [104](#)
- [237] K. Vinodgopal, Prashant V. Kamat. Environ. Sci. Technol. 29(1995)841-845. [104](#)
- [238] C. Dette et al., Nano Lett. 14 (2014)6533-6538. [104](#)
- [239] J. Haines and J. M. Léger, Physica B. 192(1993)233. [104](#)
- [240] L. S. Dubrovinsky, N. A. Dubrovinskaia, V. Swamy, J. Muscat, N. M. Harrison, R. Ahuja, B. Holm, and B. Johansson, Nature. 410(2001)653. [104](#)
- [241] P. Bouvier, V. Dmitriev, and G. Lucazeau, Eur. Phys. J. B. 35(2001)301
- [242] H. Sato, S. Endo, M. Sugiyama, T. Kikegawa, O. Shimomura, and K. Kusuba, Science. 251(1991)786. [104](#)
- [243] A. Nagy, Density functional. Theory and application to atoms and molecules, Physics Reports. 298(1998)1-79. [104](#)
- [244] H. Akai, J. Phys. Condens. Matter. 1(1989)8045. [104](#)
- [245] J. Muscat, V. Swamy, and N. M. Harrison, Phys. Rev. B. 65(2002)224112. [104](#)
- [246] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, H. Koinuma, Science. 291(2001)854L1204. [104](#)
[18](#), [104](#)
- [247] R. Suryanarayanan, V. M. Naik, P. Kharel, P. Talagala, R. Naik, J. Phys. : Condens. Matter. 17(2005)755. [104](#)
- [248] L. Liu and W. A. Bassett, Elements, Oxides and Silicates (Oxford Univ. Press, New York, 1986). [105](#)
- [249] Q. Liu, N. Zhang, F. Liu and Z. Liu, Phys. Scr. 89(2014)075703. [105](#)
- [250] K. Lagarec and S. Desgreniers, Solid State Commun. 94(1995)519. [105](#)
- [251] J. K. Dewhurst and J. E. Lowther, Phys. Rev. B. 54(1996)R3673. [105](#)

Bibliographie
