

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE



**UNIVERSITE DE MOSTAGANEM**  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département de Génie électrique



Laboratoire d'Elaboration et Caractérisation Physico Mécanique et Métallurgique des  
Matériaux



N°D'ORDRE : M ...../2019

## THESE

Pour l'obtention du Diplôme de Doctorat en sciences

**Spécialité** : Electronique

**Option** : Microélectronique

---

Présenté par

**LAMHAL KHADHRA**

---

**Influence des dopants sur les propriétés électroniques, optiques  
et magnétiques des composés II-VI et III-V**

---

Soutenue le 03/07 /2019 devant le Jury :

Pr ZOUBIR AZIZ	<b>Président</b>	Université de Mostaganem
Pr BAGHDAD Rachid	<b>Examineur</b>	Université de Tiaret
Dr HOCINE Rachida	<b>Examineur</b>	Université d'Oran l'USTO
Pr BOUKORTT Abdelkader	<b>Rapporteur</b>	Université de Mostaganem

*À Sabeur*  
*À Alaa et walla*

*À mes parents*  
*À Sid-Ahmed et Samira*

*À khaltou*

*À Amel ,Fella et Nadir*





## **Remerciements**

*Tout d'abord, je présente mon expression de remerciement au bon Dieu de m'avoir donné la volonté nécessaire pour étudier et pour ma présence sur la voie du savoir et de la recherche scientifique.*

*Je tiens à remercier en particulier mes chers parents qui m'ont beaucoup encouragé tout au long de mes études et qui ont toujours été présent dans les moments difficiles.*

*Je tiens à exprimer sincèrement ma profonde gratitude et mes chaleureux remerciements à mon encadreur **Mr. BOUKORTT Abdelkader** pour son aide et ses précieux conseils, Sa contribution active et ces connaissances sur le sujet ont été indispensables pour ouvrir mes yeux sur l'importance du travail et de recherche scientifique.*

*Je tien a remercie aussi monsieur **S. MESKINNE** pour sa disponibilité, son dynamisme et nos discussions passionnantes qui m'ont tant appris, et qui m'ont motivé dans mon travail, sans oublier monsieur **R. HAYN** qui m'a bien aidé à développer mes travaux de recherche.*

*Je présente mon entière gratitude au Professeur **ZOUBIR AZIZ** d'avoir accepté de présider ce modeste travail. Mes remerciements vont aussi au **Pr. BAGHDAD Rachid** et à **Dr. HOCINE Rachida**, qui ont accepté d'être membre de jury de ce travail .*

*Je ne voudrais en aucun cas oublier Mon mari qui m'a toujours soutenu moralement dans tous ce que j'ai entrepris jusqu'ici et qui illumine le chemin de ma vie.*

<b>Table des matières</b>	
Tables des matières.....	01
Liste des figures.....	03
Liste des tableaux.....	06
Introduction générale.....	07
Chapitre-I présentation des DMS ZnO et GaN.....	12
I. Introduction.....	12
II. Les différents types de semi-conducteurs.....	12
III. Interaction magnétique.....	14
III.1. Interaction de super-échange.....	14
III.2. Interaction de double échange.....	16
III. 3. Couplage RKKY.....	17
III.4. Le modèle des polarons magnétiques de Coey et <i>al.</i> .....	18
IV. Le matériau ZnO.....	19
IV.1. Structure cristalline.....	19
IV.2. Structure de bande d'énergie de ZnO.....	21
IV.3 Dopage de l'oxyde de Zinc ZnO.....	22
IV.3.1. Dopage de type n.....	23
IV. 3.2. Dopage de type p.....	24
V. Le matériau GaN.....	26
V.1. Structure cristalline de GaN.....	26
V. 2. Structure de bande d'énergie de GaN.....	28
V.3. Le dopage de GaN.....	29
Chapitre-II Méthode de calcul.....	33
I. Introduction.....	33
II. Les approximations proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger.....	34
II.1. Approximation de Born-Oppenheimer.....	34
II.2. L'approximation de Hartree.....	34
II.3. Approximation de Hartree-Fock.....	35
III. Fondement de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).....	35
III.1. Principe.....	36
III.2. La densité électronique.....	36
III.3 Premier théorème de Hohenberg et kohn.....	36
III.4 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.....	37
IV. Fonctionnelle d'échange-corrélation.....	38
IV.1. L'approximation de densité Locale (LDA).....	38
IV.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	40
IV.3. La procédure de calcul dans la DFT.....	40
V. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées.....	43
V. 1. Introduction.....	43
V.2. Le principe de la méthode LAPW.....	44
V.3. Construction des fonctions radiales.....	45
VI. Le code Wien2k.....	45
VI.1. L'initialisation.....	46
VI.2. Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistant).....	46

---

Chapitre-III Résultats et discussions.....	48
Partie I : Dopage et co-dopage du composé ZnO.....	48
I.1 Propriétés structurales.....	48
I.2 Propriétés électroniques du ZnO pure.....	51
I.2.1 La structure de bande.....	51
I.2.2 Les densités d'états.....	52
I.2.3 Les densités de charge.....	53
II. Dopage et co-dopage du ZnO.....	54
II.1. La substitution de l'oxygène par l'azote.....	56
II.2. La substitution du Zinc par le Cobalt.....	59
II.3. Substitution de O par N et Zn par Co.....	60
II.3.a. Le co-dopage du ZnO:Co avec N.....	61
II.3.b. le co-dopage du ZnO:Co avec 2N.....	63
III. Les propriétés optiques.....	66
III.1. La fonction diélectrique.....	66
III.2. Le Coefficient d'Absorption.....	68
III.3. L'indice de réfraction.....	70
Partie II : Dopage et co-dopage de GaN.....	72
I. Dopage et co-dopage de GaN.....	72
I.1 .La densité d'état du GaN pure.....	73
I.2 .Dopage de GaN avec 1 Mn.....	74
I.3. Dopage de GaN avec 2 Mn.....	76
I 4.Co-dopage de GaN par Mn et Mg.....	78
I 4. a. Co-dopage de GaN par 1Mn et 1 Mg.....	78
I 4. b. Co-dopage de GaN par 1Mn et 2 Mg.....	80
II. Les propriétés optiques.....	82
III.1 La fonction de la constante diélectrique et Indice de réfraction.....	83
Conclusion générale.....	88
Résumé.....	90
Annexe.....	93

## Listes des Figures

Figure I .1 : Représentation schématique de trois types de semi-conducteurs. (a) éléments magnétiques formant un réseau ordonné. (b) les éléments magnétiques sont repartis aléatoirement sur le réseau hôte. (c) semi-conducteur non magnétique dépourvu d'éléments magnétiques. ....	13
Figure I .2 : Ordre magnétique en fonction du type d'orbitale des cations avoisinants. ....	15
Figure I .3 : Mécanisme du double échange.....	16
Figure I .4 : Couplage d'échange indirect RKKY.....	17
Figure I.5 : Polarons magnétiques. L'électron forme une orbite hydrogénoïde et se couple avec les ions magnétiques du système.....	18
Figure I.6: les trois structures cristallines de ZnO.....	19
Figure I.7: la structure wurtzite du ZnO.....	20
Figure I.8: Structure de bande par la méthode LDA de la structure de bande de la structure wurtzite du ZnO.....	21
Figure I.9: Structure de bande du ZnO tenant compte du champ cristallin et du couplage spin orbite.....	22
Figure I.10: Types de défauts susceptibles dans le ZnO.....	23
Figure I.11 : Illustration des deux phases cristalline du GaN.....	26
Figure I.12: Les différentes polarités du GaN suivant l'axe c.....	27
Figure I.13: Structure de bandes des deux polymorphes du GaN.....	28
Figure I.14: Dopants de type n (donneurs) dans le GaN.....	29
Figure I.15 : Dopants de type p (accepteur) dans le GaN .....	30
Figure II.1 : Le schéma de calcul auto cohérent de la fonctionnelle de densité [13].....	42
Figure II.2 : Organigramme des différents traitements de l'énergie cinétique électronique, du potentiel et des fonctions d'ondes [2].....	47
Figure.III.1: la variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenu par l'utilisation de la LDA (a) pour les structures rocksalt (B1), zinc blende (B3), CsCl (B2), wurtzite (B4).....	51

Figure III.2 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé ZnO à 16 Atomes dans la structure wurtzite (B4) en utilisant l'approche du LDA. ....	52
Figure.III.3 : la structure de bande électronique du ZnO en phase wurzite.....	53
Figure III.4 : Densités d'états du ZnO avec la LDA .....	55
Figure III.5 : Contours de la densité de charge de ZnO dans le plan (110) calculé avec la LDA.....	56
Figure.III.6 : Profils de la densité de charge de valence du ZnO en phase wurtzite le Long des liaisons O-Zn calculés avec la LDA. ....	56
Figure.III.7 Structure Wurtzite de ZnO avec impuretés Azote. ....	58
Figure III.8: Densité de spin de ZnO avec (de gauche à droite) N, 2N loin et 2N près. ....	58
Figure III.9: Densité de spin de ZnO:Co co-dopé avec N (gauche) et 2N (droite). ....	59
Figure III.10. :La densité totale et partielle de ZnO:N calculée avec LSDA et LSDA+U .....	60
Figure III.11 : La densité totale et partielle de ZnO:Co calculée avec LSDA et LSDA+U....	61
Figure III.12: Structure wurtzite de ZnO avec les impuretés Cobalt et Azote. ....	63
Figure.III.13 La densité totale et partielle de ZnO:Co,N calculée avec LSDA et LSDA+U...	64
Figure.III.14 : La densité totale et partielle de ZnO:Co,2N calculée avec LSDA et LSDA+U.....	65
Figure III.15 : la fonction diélectrique de (ZnO :1Co,1N ) , (ZnO :1Co,2N ) , (ZnO :1Co) et (ZnO :2Co).....	69
Figure III.16 : Coefficient d'Absorption de (ZnO :1Co,1N ) , (ZnO :1Co,2N ) , (ZnO :1Co) et (ZnO :2Co).....	71
Figure III.17: L'indice de refraction de (ZnO:1Co,1N ) , (ZnO:1Co,2N ) , (ZnO :1Co) et (ZnO :2Co).....	73
Figures.III.18 :Densités d'états du GaN total avec LSDA et LSDA+U avec U=4eV.....	74
Figures.III.19 : Densités d'états du GaN en phase cubique avec la LDA .....	75
Figure.III.20 Structure de GaN avec impuretés Mn.....	76
Figures.III.21 : Densités d'états du GaN Dopé 1 Mn avec la LDA+U U=4eV .....	77
Figures.III.22 : Densités d'états du GaN Dopé 2 Mn en phase zinc-blende avec la LDA+U U=4eV .....	78

Figures.III.23 : Distribution de magnétisation pour une paire d'ions Mn dans la super-cellule à 64 atomes. ....79

Figures.III.24 : Structure de GaN avec impuretés Mn et Mg et Mn 2 Mg .....80

Figures.III.25 : Densités d'états du GaN co-dopé 1 Mn et 1 Mg en phase zinc-blende avec la LDA+U U=4eV .....81

Figures.III.26 : la Densités d'états du GaN co-dopé 1 Mn et 2 Mg avec la LDA+U U=4eV..82

Figures.III.27 : Densités d'états total du GaN co-opé Mn et Mg avec la LDA+U.....83

Figures.III.28 :Schéma des différentes étapes du calcul de la constante diélectrique complexe avec le logicielWien2k. En encadré les différentes routines du programme, à droite la formule utilisée. ....84

Figure III.29 : la fonction diélectrique de (GaN:Mn) , (GaN:Mn,Mg) et (GaN:Mn,2Mg) ...86

Figure III.30 :l'indice de réfraction du de (GaN:Mn) , (GaN:Mn,Mg) et (GaN:Mn,2Mg) ...87

## Liste des Tableaux

Tableau III.1: Paramètres de maille $a$ et $c$ , rapport $c/a$ , paramètre interne $u$ , module de compression $B$ et sa dérivée $B'$ du ZnO pure pour la phase wurtzite .....	51
Tableau III.2 : Les valeurs des énergies des transitions des points de haute symétrie de ZnO .....	54
Tableau III.3 : Moments magnétiques (Magnétron de Bohr) du ZnO dopé et co-dopé au cobalt et l'azote respectivement.....	66
Tableau.III.4: Différence d'énergie entre l'état ferromagnétique et antiferromagnétique dans $\text{Co}_2\text{Zn}_{14}\text{O}_{16}$ , $\text{Co}_2\text{Zn}_{14}\text{O}_{15}\text{N}_1$ et $\text{Co}_2\text{Zn}_{14}\text{O}_{14}\text{N}_2$ .....	67
Tableau III.5 : Moments magnétiques (Magnétron de Bohr) du GaN co-dopé au Mn et Mg..	83

---

---

# *Introduction générale*

---

---

## **Introduction générale**

Le progrès technologique a beaucoup modernisé la vie quotidienne au cours des dernières décennies, ce dernier est basé sur la recherche scientifique des nouveaux matériaux à l'échelle micro-technologie et nano-technologie. La miniaturisation des composants est un facteur important dans le domaine de l'innovation pour la conception de nouveaux dispositifs qui répondent au besoin technologique et au progrès dans la compréhension et la fabrication des structures semi-conductrices. Depuis des années, seule la charge de l'électron qui a été prise en considération pour le calcul des propriétés physiques mais actuellement le spin de l'électron comme deuxième propriété fondamentale très importante qui est le moment angulaire associé à la charge électrique, cette nouvelle propriété a été limitée au stockage de données où des matériaux ferromagnétiques ont été utilisés depuis les années. En outre, ces applications ont connu un développement impressionnant concernant la densité de stockage depuis les bandes de données sur des disquettes jusqu'aux les disques durs au cours des dernières décennies, la capacité de ce dernier a augmenté de près de deux ordres de grandeur tous les dix ans depuis 1980 [1, 2].

Avec l'augmentation de la densité des bits sur les disques durs, le spin des électrons est devenu de plus en plus important. On peut considérer les têtes de lecture à magnétorésistance géante (GMR) comme le premier succès commercial dans le domaine technologique aujourd'hui connu sous le nom de spintronique. Par conséquent, *A. Fert* et *P. Grünberg* ont reçu le prix Nobel pour la découverte de l'effet GMR [3, 4] en 2007. Un effet connexe - la magnétorésistance tunnel (TMR) a abouti à une amélioration de la performance des systèmes modernes des disques durs [5, 6].

La miniaturisation accrue de la micro-électronique a conduit à des densités d'énergie très élevées sur les circuits intégrés actuels, ce qui fait du refroidissement un problème grave. L'extrapolation de la loi de *Moore* [7], qui décrit phénoménologiquement la miniaturisation, atteint inévitablement des barrières physiques fondamentales [8]. La perspective de surmonter certains d'entre eux par le traitement de données à faible rotation de spin a conduit de nombreux efforts de recherche au cours des dernières années.

Plusieurs suggestions pour mettre en œuvre la rotation de l'électron dans l'électronique ont été rapportées depuis la découverte de la GMR [9, 10]. Outre la consommation d'énergie réduite de l'électronique à base de spin, une flexibilité sans précédent des dispositifs logiques est envisagée [11]. L'un des principaux défis de la mise en œuvre du spin dans les circuits de

traitement est le transfert de la polarisation de spin d'un matériau à un autre. Une injection de spin réussie entre métaux a été démontrée par *Johnson et Silsbee et al.* [12, 13]. La première injection d'électrons polarisés en spin dans un semi-conducteur à température ambiante a été rapportée par *Zhou et al.* [14]. Les effets de la polarisation de spin sur la recombinaison de porteurs radiatifs dans une diode électroluminescente (LED) ont été démontrés par *Hanbicki et al.* [15].

L'un des problèmes qui persiste est la conservation d'une polarisation de spin dans un semi-conducteur dans un dispositif spintronique. Naturellement, un semi-conducteur ferromagnétique avec polarisation de spin intrinsèque serait le matériau de choix. De tels semi-conducteurs ferromagnétiques sont connus depuis les années soixante du siècle dernier, avec le premier rapport de *Matthias et al.* [16] qui ont démontré un comportement ferromagnétique du composé EuO inférieur à une température de Curie (TC) de 70 K, certainement pas adapté à l'application du dispositif. Actuellement, il est connu comme l'un des rares oxydes semi-conducteurs présentant le ferromagnétisme. Il est considéré comme un semi-conducteur à bande interdite étroite (1,2 eV), qui cristallise dans la structure de la masse rocheuse (fcc) avec une constante de réseau de 5.144 Å [17]. Les températures de curie sont plus élevées pour les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) où le dopant induit un ordre magnétique à longue portée méditée par le porteur [18]. Le GaAs dopé au Mn peut être considéré comme l'un des matériaux les mieux étudiés [19] avec une température de curie allant jusqu'à 173 K [20].

Le grand souci des chercheurs dans ce domaine, c'est de trouver du ferromagnétisme à température ambiante dans les semi-conducteurs dopés par des éléments magnétiques, un travail de *Dietl et al.* [21] a suscité des efforts de recherche considérables sur les semi-conducteurs avec des écarts de bande supérieurs à 3 eV, en particulier GaN et ZnO. Les semi-conducteurs à large bande interdite ont déjà suscité beaucoup d'intérêt en dehors de leur utilisation potentielle en tant que DMS. Le dopage du GaN a conduit à des diodes électroluminescentes d'une performance importante. La grande séparation d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction se traduit par de très faibles courants d'obscurité et des fuites thermiques dans les dispositifs. Les mobilités des électrons et des trous sont significativement modifiées par rapport aux semi-conducteurs à bande étroite. Les amplificateurs hauts puissance, les dispositifs CCD, les lasers et les diodes peuvent bénéficier de ces propriétés.

Deux types de semi-conducteurs à large bande interdite sont au centre de ce travail, à savoir le composé semi-conducteur III-V GaN et le composé semi-conducteur II-VI ZnO. Les deux matériaux dopés avec (Mn) Mn:GaN et avec (Co) Co:ZnO ont été fréquemment rapportés pour présenter les propriétés électroniques optiques et magnétiques. Les premières revendications remontent aux années 2002 et 2001 respectivement [22, 23]. Malgré ces rapports de ferromagnétisme à température ambiante dans les deux types de DMS, huit ans plus tard, les revendications restent très controversées [24, 25] et les applications dans les premiers dispositifs font toujours des anomalies.

Afin de mieux comprendre l'origine des propriétés physique, électronique, optique et magnétique de ces matériaux et les matériaux en général, on a besoin d'utiliser un calcul performant et très précis pour un système fortement corrélé et complexe. Cependant, la résolution de l'équation de Schrödinger est impossible. Pour cette raison, on a besoin d'utiliser des approximations théoriques afin d'avoir des propriétés plus exactes et proches à la réalité. La théorie de la fonctionnelle de la densité est la base théorique pour comprendre le comportement des électrons et de l'atome constituant la matière condensée.

La théorie moderne de la structure électronique des molécules, des solides, des matériaux, des biomolécules, etc., dépend en grande partie sur le succès incroyable de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) qui est basée sur mécanique quantique, la plus estimée pour la modélisation de la structure électronique de grosses molécules et matériaux complexes.

Cette thèse se compose de trois chapitres, le premier chapitre présente une introduction sur la théorie des DMS et semi-conducteurs en général ; les semi-conducteurs II-V et III-V en particulier le ZnO et le GaN, le deuxième chapitre sera consacré aux méthodes de calcul comme la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et un troisième chapitre destiné aux résultats et discussion de notre travail qui est divisé en deux parties :

La première partie est un calcul détaillé sur ZnO dopé et co-dopé avec le Co et N.

Une deuxième partie concerne un autre calcul sur GaN dopé et co-dopé avec Mn et Mg .

Ces résultats ont été aussi approuvés par d'autres travaux expérimentaux et publiés, ces matériaux semi-conducteurs étudiés ont montré une grande progression dans la conception des dispositifs optoélectroniques tels que les applications photovoltaïques, la fabrication des cellules solaires et les applications magnéto-optiques.

## **Référence**

- [1] E. Grochowski and R. Hoyt, *Magnetics*, IEEE Transactions on 32(3), 1850 (May 1996)
- [2] J.-G. J. Zhu, *Materials Today* 6(7-8), 22 (2003)
- [3] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* 61(21), 2472 (Nov 1988)
- [4] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach and W. Zinn, *Phys. Rev. B* 39(7), 4828 (Mar 1989) [5] S. Parkin, X. Jiang, K. R. Christian Kaiser, Alex Panchula and M. Samant, *Proceedings of the IEEE* 93(5) (2003)
- [6] T. Miyazaki and N. Tezuka, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 151(3), 403 (1995), Spin Polarized Electron Transport
- [7] G. E. Moore, *Electronics* 38(8) (1965)
- [8] R. Schaller, *Spectrum*, IEEE 34(6), 52 (Jun 1997)
- [9] S. Datta and B. Das, *Applied Physics Letters* 56(7), 665 (1990)
- [10] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnar, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova and D. M. Treger, *Science* 294(5546), 1488 (2001)
- [11] A. Ney, C. Pampuch, R. Koch and K. H. Ploog, *Nature* 405, 485 (2003)
- [12] M. Johnson and R. H. Silsbee, *Phys. Rev. Lett.* 55(17), 1790 (Oct 1985)
- [13] M. Johnson, *Science* 260(5106), 320 (1993)
- [14] H. J. Zhu, M. Ramsteiner, H. Kostial, M. Wassermeier, H.-P. Schönherr and K. H. Ploog, *Phys. Rev. Lett.* 87(1), 016601 (Jun 2001)
- [15] A. T. Hanbicki, B. T. Jonker, G. Itskos, G. Kioseoglou and A. Petrou, *Applied Physics Letters* 80(7), 1240 (2002)
- [16] B. T. Matthias, R. M. Bozorth and J. H. Van Vleck, *Phys. Rev. Lett.* 7(5), 160 (Sep 1961) [17] A. Mauger and C. Godart, *Physics Reports* 141(2-3), 51 (1986)
- [18] A. H. MacDonald, P. Schiffer and N. T. Samarth, *Nature Materials* 4, 195 (2005)

- [19] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto and Y. Iye, *Applied Physics Letters* 69(3), 363 (1996)
- [20] K. Y. Wang, R. P. Campion, K. W. Edmonds, M. Sawicki, T. Dietl, C. T. Foxon and B. L. Gallagher, *AIP Conf. Proc* 772, 333 (2005)
- [21] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert and D. Ferrand, *Science* 287(5455), 1019 (2000) [22] K. Sato and H. Katayama-Yoshida, *Japanese Journal of Applied Physics* 40(Part 2, No. 4A), L334 (2001)
- [23] N. Teraguchi, A. Suzuki, Y. Nanishi, Y.-K. Zhou, M. Hashimoto and H. Asahi, *Solid State Commun.* 122, 651 (2002)
- [24] A. Ney, K. Ollefs, S. Ye, T. Kammermeier, V. Ney, T. C. Kaspar, S. A. Chambers, F. Wilhelm and A. Rogalev, *Physical Review Letters* 100(15), 157201 (2008)
- [25] N. Akdogan, A. Nefedov, K. Westerholt, H. Zabel, H.-W. Becker, C. Somsen, R. Khaibullin and L. Tagirov, *Journal of Physics D: Applied Physics* 41(16), 165001 (8pp) (2008)

# *Chapitre I*

---

## **Présentation des DMS ZnO et GaN**

---

## I. Introduction

La spintronique est une technologie émergente qui exploite non seulement la charge mais aussi le spin de l'électron pour coder l'information [1]. La première manifestation d'un effet caractéristique de spintronique a été la magnétorésistance géante (Giant Magneto-Resistance, ou GMR), découverte en 1988 à Orsay par l'équipe d'Albert Fert (prix Nobel 2007). Il est aujourd'hui utilisé pour la lecture des disques durs ou bandes magnétiques. L'étude des phénomènes d'électronique de spin s'est depuis étendue à divers types de nanostructures magnétiques qui associent des matériaux ferromagnétiques avec des métaux, des isolants ou des semi-conducteurs.

Doper un semi-conducteur avec des éléments magnétiques (fer, cobalt, ...) conduit à créer de nouveaux matériaux appelés semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) [2]. Une particularité 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 des porteurs de charge ou à des excitations nouvelles.

Mais le ferromagnétisme est rarement observé dans les semi-conducteurs à cause de la faible densité des 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.

## II. Différents types de semi-conducteurs

On distingue deux grandes catégories de semi-conducteur: les semi-conducteurs intrinsèques et les semi-conducteurs extrinsèques.

**Un semi-conducteur est intrinsèque** : lorsqu'il ne possède aucun défaut physique, ni défaut chimique. La structure ne présente aucune lacune, il n'y a aucune impureté dans le réseau.

Ce type de semi-conducteur, les porteurs de charges ne peuvent être fournis que par les atomes du réseau.

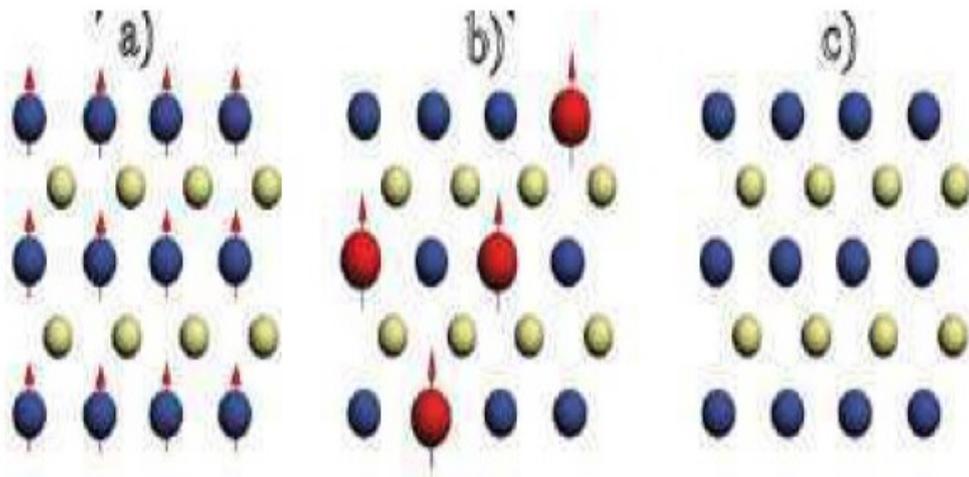
**Un semi-conducteur extrinsèque** : est obtenu grâce à l'introduction d'impuretés, par dopage n ou p, ce qui augmente considérablement la conductivité des semi-conducteurs intrinsèques. Les éléments chimiques choisis comme dopant présentent une valence différente de celle des atomes qui constituent le semi-conducteur.

Ils se positionnent dans le réseau en site substitutionnel, c'est-à-dire en remplacement de certains atomes. Si, après le dopage, la concentration en électrons est supérieure à celle des trous, on qualifiera le semi-conducteur de type n.

Dans le cas contraire, on parlera de semi-conducteur de type p.

On peut classer les semi-conducteurs en trois catégories :

- les semi-conducteurs non magnétiques, constitués de cations et d'anions diamagnétiques (spin nul  $S=0$ ),
- les semi-conducteurs magnétiques, dans lesquels les cations diamagnétiques ont été remplacés par des cations magnétiques (spin non nul  $S \neq 0$ ),
- les DMS, encore appelés semi-conducteurs semi-magnétiques, dans lesquels une fraction seulement des cations diamagnétiques est remplacée par des cations magnétiques de façon aléatoire (Figure I 1). On peut considérer le semi-conducteur comme un ensemble de deux systèmes électroniques, l'un contenant des électrons délocalisés (bande de valence et bande de conduction) et l'autre contenant les électrons des impuretés magnétiques avec un moment magnétique localisé.



**Figure I.1 : Représentation schématique de trois types de semi-conducteurs. (a) éléments magnétiques formant un réseau ordonné. (b) les éléments magnétiques sont repartis aléatoirement sur le réseau hôte. (c) semi-conducteur non magnétique dépourvu d'éléments magnétiques.**

### III. Interactions magnétiques

Il existe plusieurs types de couplages d'échange, ils peuvent être:

- 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 magnétiques des DMS.).

Les principales interactions sont le super-échange, le double échange et l'interaction RKKY (*Ruderman, Kittel, Kasuya et Yoshida*).

#### III. 1. Interaction de super-échange

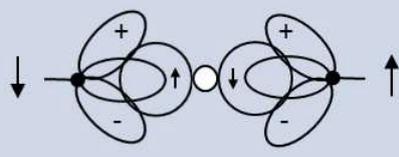
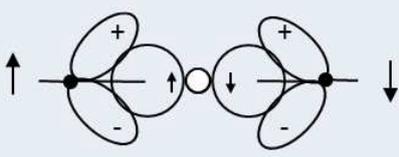
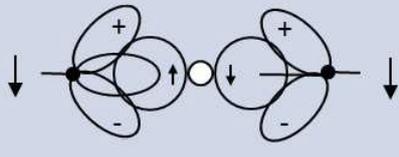
Le super-échange est une interaction où les deux ions magnétiques dans les semi-conducteurs ferromagnétiques de type p sont corrélés via une interaction d'échange cinétique entre ces ions et la bande de valence.

Dans beaucoup d'oxydes de métaux de transition (MT), ou des matériaux proches, les interactions magnétiques entre les ions des (MT) sont régulées par un anion intermédiaire. Dans ce type d'échange, les charges sont localisées et l'interaction dépend fortement des configurations des orbitales, ce qui donne lieu souvent à un couplage antiferromagnétique qui suit les règles de *Goodenough Kanamori-Anderson* [3,4,5]. Pour ce couplage antiferromagnétique, il faut que les orbitales cationiques et anioniques soient alignées, c'est – à-dire que l'angle de la liaison métal-oxygène-métal sera fixé à  $180^\circ$ , afin d'obtenir un ordre magnétique. La Figure I.2 montre un schéma qui donne les différentes configurations cation-anion-cation à  $180^\circ$ . Dans le cas où les deux cations ont une orbitale *eg* à moitié pleine pointant dans la direction de l'anion, le couplage est directe par la règle de *Hund* et donne de l'antiferromagnétisme fort (cas 1 dans la Figure .I 2). Le cas où les deux orbitales *eg* sont vides (cas 2 dans la Figure .I 2) donne l'antiferromagnétisme faible. Si le recouvrement d'orbitales est suffisamment fort, c'est –à-dire, que les orbitales des deux cations sont suffisamment remplies, chaque spin de l'orbitale *px* va interagir avec l'électron de l'orbitale du cation adjacent en le forçant à lui être antiparallèle.

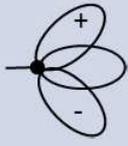
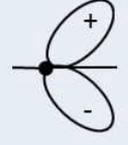
Par conséquent, les spins de deux atomes des métaux de transition auront une configuration antiparallèle. Un tel mécanisme conduit à un couplage antiferromagnétique fort, c'est le

super-échange. Mais au contraire, si le recouvrement d'orbitales est très faible ou nul, les deux cations auront des spins parallèle ce qui conduit à un couplage ferromagnétique.

Dans le cas des semi-conducteurs magnétiques dilués, les mêmes mécanismes peuvent être appliqués pour déterminer l'ordre magnétique dans ces composés. Le super-échange peut-être décrite par l'hamiltonien *d'Heisenberg*. Dans lequel le signe de couplage est déterminé par l'angle de lien métal –intermédiaire –métal et la configuration de l'électron *d* des métaux de transition.

Cas	Configuration Orbitale	Couplage par Super-échange
1		Couplage antiferromagnétique fort
2		Couplage antiferromagnétique faible
3		Couplage ferromagnétique faible

Cation	Description
	Orbitales $t_{2g}$ remplies et une orbitale $e_g$ à demi-remplie pointant dans la direction de l'anion.
	Orbitales $t_{2g}$ remplies et une orbitale $e_g$ vide pointant dans la direction de l'anion.

Anion	Description
	Orbitale $p\sigma$

Figure I.2 : Ordre magnétique en fonction du type d'orbitale des cations avoisinants.

### III. 2. Interaction de double échange

Le modèle de double-échange présenté sur la figure I.3, a été introduit par la première fois sur les manganites  $\text{MnO}(\text{OH})$  à structure pérovskite date depuis 1951 par *C. Zener* [6,7] pour expliquer les propriétés de transport et de magnétisme, dont la résistance et la polarisation en spin. Ce modèle fait intervenir les ions d'oxygène pour assurer le transport des électrons entre les cations manganèse d'états de charges différents (charges (III) et (IV)), qui sont séparés par une distance trop grande et pour lesquels l'échange direct (cation-cation) est nul.

L'interaction de double échange est une interaction ferromagnétique qui correspond à l'interaction entre les cations d'une même espèce et de valences différentes, avec échange d'un électron de couche  $3d$  via un atome non magnétique, par exemple entre  $\text{Mn}^{4+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$  séparés par un ion oxygène. Elle permet au système de gagner de l'énergie en délocalisant l'électron  $e\uparrow$  g de l'ion  $\text{Mn}^{3+}$  sur les deux ions Mn, par rapport à une configuration où l'ion  $\text{Mn}^{3+}$  garde son électron  $e\uparrow$  g. Le saut est facilité si les moments magnétiques des manganèses voisins sont alignés car le saut peut se faire sans émission d'excitations magnétiques.

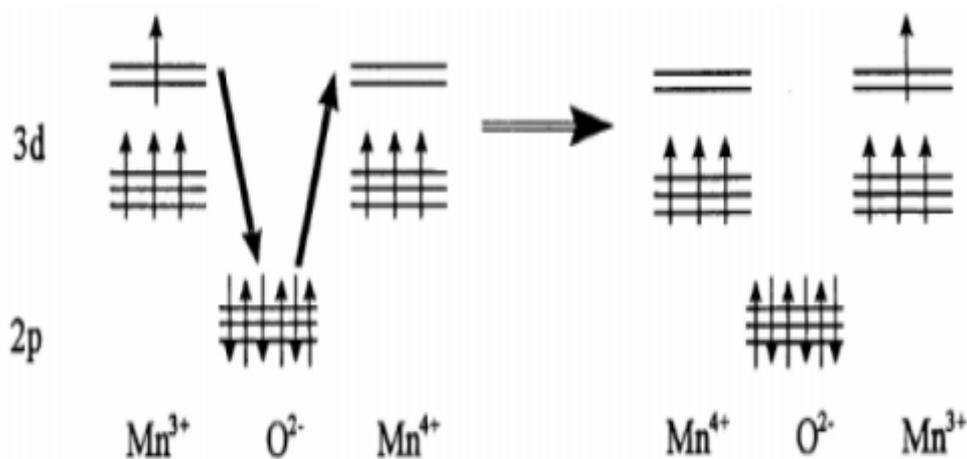


Figure I.3 : Mécanisme du double échange.

### III. 3. Couplage RKKY (*Ruderman, Kittel, Kasuya et Yoshida*)

Le mécanisme RKKY (*Ruderman, Kittel, Kasuya et Yoshida*) présenté sur la figure I.4, a été introduit pour expliquer le ferromagnétisme dans les terres rares [8,9,10]. En effet, dans ces matériaux, l'orbitale atomique non complètement pleine qui porte le moment magnétique est une orbitale profonde, et ainsi le modèle de ferromagnétisme pour les métaux de transition ne peut s'appliquer. Dans le mécanisme RKKY, le ferromagnétisme est expliqué par un couplage d'échange entre les électrons de conduction et le moment localisé porté par les orbitales  $4f$  des terres rares. Dans ce modèle le signe du couplage dépend de la distance entre deux ions magnétiques, alternativement ferromagnétique et antiferromagnétique.

Ce modèle a ensuite été appliqué pour expliquer le couplage ferromagnétique/antiferromagnétique entre deux couches minces d'un métal ferromagnétique séparées par une couche mince d'un métal non-magnétique donnant lieu à un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique entre les deux couches selon l'épaisseur de la couche non-magnétique. Dans le cas de semi-conducteurs magnétiques dilués, la distance entre deux ions magnétiques est plus courte que la distance moyenne entre deux spins délocalisés, dans ce cas, l'interaction RKKY est identique au double-échange dans le modèle de *Zener*. Cette interaction est à l'origine de la phase ferromagnétique des semi-conducteurs (III,Mn)V à forte concentration de trous.

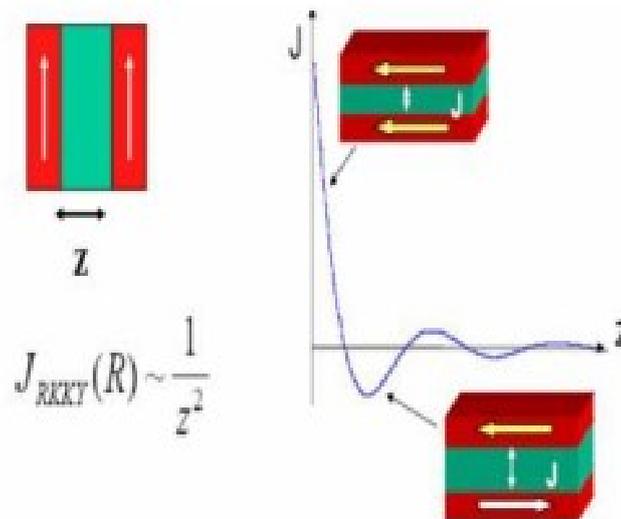


Figure I.4 : Couplage d'échange indirect RKKY.

### III. 4. Le modèle des polarons magnétiques de *Coey et al*

Récemment, *Coey et al* [11] ont proposé un modèle basé sur les propriétés des polarons magnétiques afin d'expliquer le ferromagnétisme dans le système de ZnO dopé au Cobalt (due par exemple aux lacunes d'oxygène ou aux sites interstitiels de Zn). Dans le cas des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS), si la concentration de trous est très faible par rapport à la densité des ions magnétiques, un polaron magnétique est formé d'un trou localisé et d'un grand nombre d'impuretés magnétiques autour de ce trou (Figure I. 5). D'ailleurs, le ferromagnétisme observé dans ces systèmes ne peut pas être expliqué par les différentes interactions d'échange présenté ci-dessus. Quand la concentration en électrons des niveaux donneurs augmente, ces orbitales vont se chevaucher pour créer une bande appelée bande d'impuretés. La présence de cette bande proche de la bande de conduction et des niveaux  $3d$  de Co (ou autres ions TM) est responsable de la formation de polarons dont le rayon est assez grand pour permettre leur percolation. Par conséquent, les moments magnétiques des ions Co s'alignent dans la direction du champ magnétique dû à ces polarons magnétiques, ce qui donne naissance à un couplage ferromagnétique.

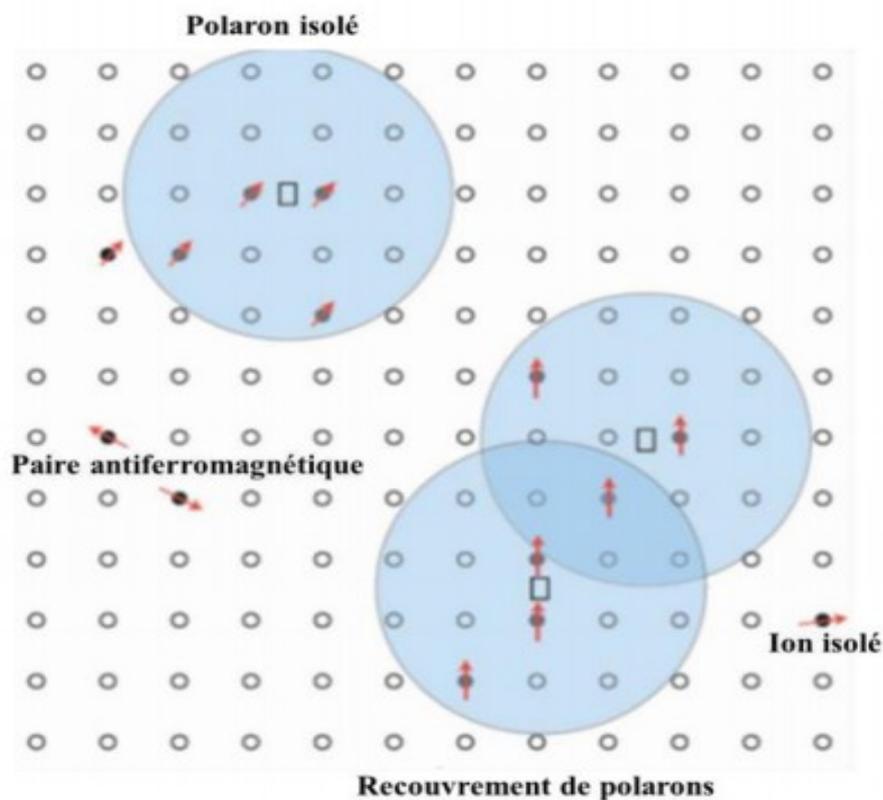


Figure I.5 : Polarons magnétiques. L'électron forme une orbite hydrogènoïde et se couple avec les ions magnétiques du système.

#### IV. Le matériau ZnO

Le ZnO est un composé inorganique utilisé dans de nombreuses applications de par ses propriétés remarquables. Entre autres, on le trouve dans l'industrie du plastique en tant qu'agent de durabilité et de protection aux rayonnements ultraviolets (UV) (largeur de bande interdite : 3,37 eV [12]) ainsi qu'à la chaleur. Sa couleur blanche fait qu'il est aussi employé comme pigment dans les peintures. Sa propriété d'absorption dans le domaine de l'ultraviolet, permet de conserver de manière plus pérenne la coloration de peintures. De plus, tout comme l'oxyde de titane, il est employé dans les crèmes solaires comme agent d'absorbance aux UV.

##### IV .1. Structure cristalline

Le ZnO c'est un matériau qui cristallise dans les trois formes de structures : la structure Wurtzite hexagonale (type B4), cubique de zinc blende (type B3) et la structure cubique de sel Gemme B1 qui se forme à haute pression (10-15 GPa). La figure I-6, représente la structure sel gemme et zinc blende du ZnO.

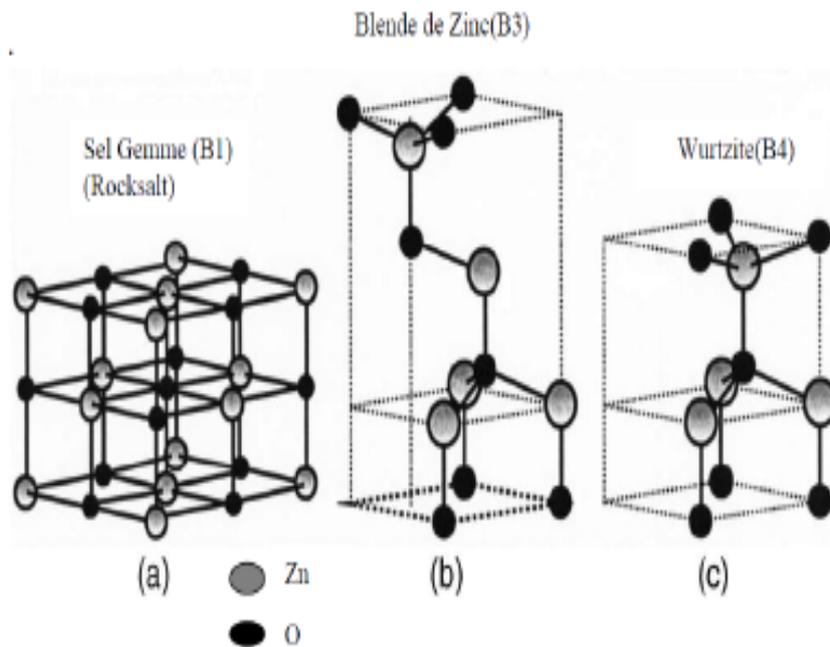


Figure I.6: les trois structures cristallines de ZnO

La structure wurtzite est le plus stable thermodynamiquement est sous forme d'un réseau hexagonale, appartenant au groupe d'espace P63mc. Cette structure est un empilement de doubles couches (Zn et O) compactes, selon la direction [0002] appelé également l'axe  $c$ .

Expérimentalement, pour la structure wurtzite du ZnO, les valeurs réels de  $c/a$  et  $u$  sont déterminés dans la gamme de **1.593-1.6035** et **0.3817-0.3856**, respectivement (Figure I.7) [13]. Chaque atome de Zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène et inversement. La coordinence 4 est typique des liaisons covalentes de types  $sp^3$ .

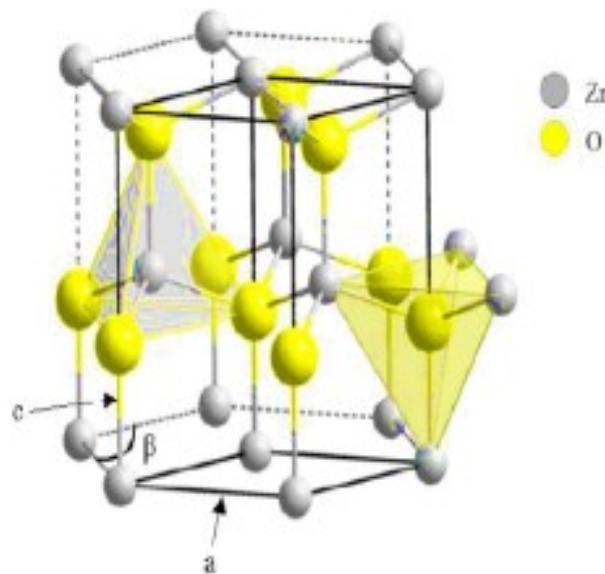


Figure I.7: la structure wurtzite du ZnO

Un bon nombre de propriétés du ZnO, résultent de cette coordination tétraédrique, comme la polarisation spontanée, la piézoélectricité, puisqu'une symétrie polaire apparaît grâce à cette coordination le long de l'axe hexagonale. Aussi, cette coordination est un facteur clé de la croissance cristalline du ZnO. D'autant plus que la structure Wurtzite est non centre-symétrie. La structure wurtzite du ZnO, présente comme terminaisons quatre faces: Le Zn polaire se termine par la face (0001) et l'O se termine par la face (0002) (orientation suivant l'axe  $c$ ); pour le Zn non polaire les faces (1120) (axe  $a$ ) et (1010).

Les faces polaires sont connues par leurs différentes propriétés chimiques et physiques. Le plan (0001) est basale, et la face avec des terminaisons d'oxygène possède une structure électronique différente des trois autres faces ou plans [14].

Les faces/plans polaires et les surfaces (1010) sont plus stables que ceux (1120); ces derniers sont plus rugueux.

Même à l'absence de déformation on observe l'apparition d'une polarisation macroscopique avec la structure polaire de ZnO liée à sa structure Wurtzite. Le ZnO possède une polarisation non-nulle suivant l'axe  $c$ , appelée polarisation spontanée, de valeur  $-0.05 \text{ m}^{-2}$  [4].

#### IV .2. Structure de bande d'énergie de ZnO:

Plusieurs groupes de recherches ont calculé la structure de bande du composé ZnO [15,16].

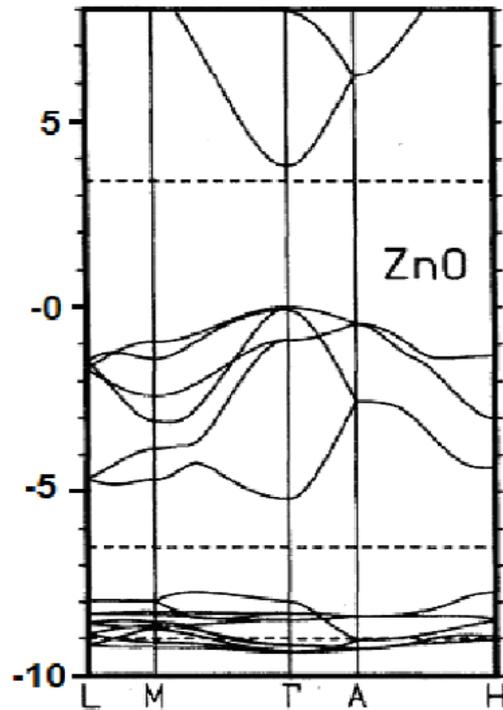


Figure I.8: Structure de bande par la méthode LDA de la structure de bande de la structure wurtzite du ZnO

La structure de bande sur la figure 1.8 [16] est représentée le long des lignes de hautes symétries de la zone de Brillouin dans le système hexagonal. Nous remarquons que le maxima de la bande de valence et le plus bas du minima de la bande de conduction au point  $\Gamma$  ( $k=0$ ), indiquant que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct. L'énergie de la bande interdite (gap) déduite de ces calculs est de  $3.77 \text{ eV}$  [17], qui est en corrélation raisonnable avec les résultats expérimentaux avec la valeur du gap de l'ordre de  $3.4 \text{ eV}$ . Les avantages associés à ce large bande interdite est l'utilisation du ZnO comme matériau dans des champs électriques intenses, coupe circuit...etc. [18].

Expérimentalement, la bande de valence du ZnO s'éclate en trois états de bandes, A, B et C par l'éclatement spin-orbite et le champ cristallin.

La figure I.9 illustre schématiquement l'éclatement. Les sous-bandes A et C possèdent la symétrie  $\Gamma_7$ , et la sous bande B est de symétrie  $\Gamma_9$  [19]. La bande interdite a une dépendance vis-à-vis de la température au-dessus de 300°K,

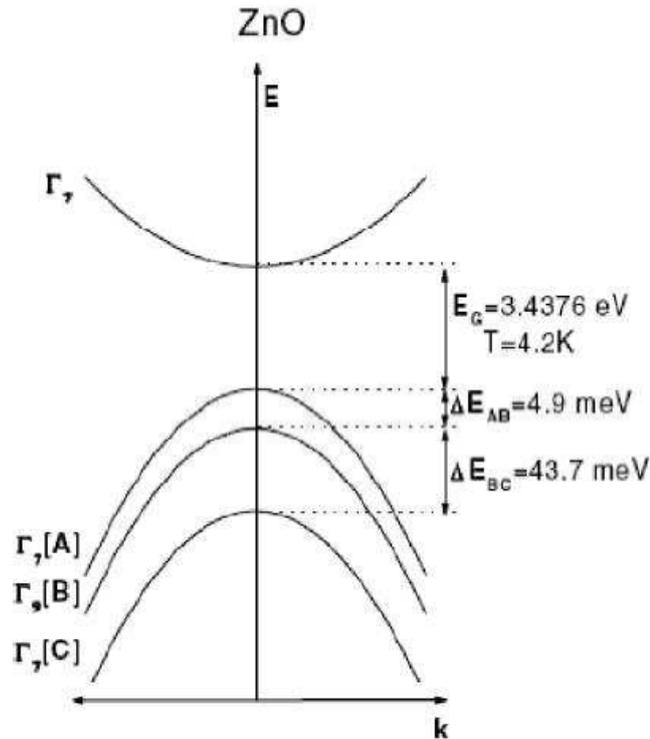


Figure I.9: Structure de bande du ZnO tenant compte du champ cristallin et du couplage spin orbite.

### IV. 3. Dopage de l'oxyde de zinc ZnO

Le dopage peut être modifiés les propriétés électriques, optiques et magnétiques comme tous les matériaux semi-conducteurs, du ZnO par exemple, les éléments de transitions magnétiques telles que le *Mn*, *Co* inférant un comportement DMS pour son application en spintronique.

Il est très important de parler et de connaître les défauts du cristal du ZnO avant de faire le dopage. La figure I.10 récapitule les principaux types de défauts qui peuvent se produire dans un simple cristal ZnO, bien que ne soient pas tous des défauts superficiels.

Le  $Zn_i$  et  $V_{Zn}$  sont respectivement le zinc interstitiel et le zinc libre, tandis que l' $O_i$  et  $V_o$  désignent respectivement l'oxygène interstitiel et libre. L'atome d'impureté X peut se présenter soit comme un interstitiel  $X_i$  ou des substitutionnels  $X_{Zn}$  et  $X_o$  occupant respectivement des emplacements de zinc et d'oxygène.

D et A désignent respectivement l'impureté appropriée d'un donneur ou d'un accepteur. X ne doit pas être un atome étranger [20].

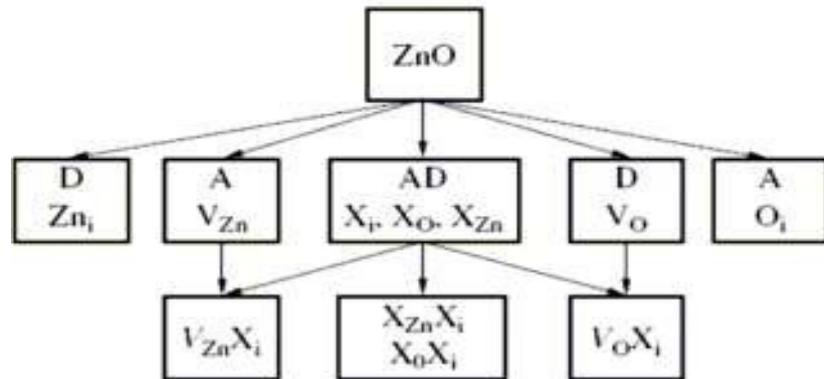


Figure I.10: Types de défauts susceptibles dans le ZnO

Afin d'améliorer la conductivité des matériaux et le potentiel d'émission, il est nécessaire d'augmenter le nombre des porteurs de charges au moyen d'un dopage. Selon la nature des dopants, accepteurs ou donneurs, le dopage induira une conductivité de type n ou p.

#### IV .3. 1. Dopage de type n

Le ZnO est considéré comme étant un semi-conducteur de type n et un composite non-stœchiométriques. Pour un ZnO non dopé de haute qualité, la concentration en donneurs est généralement autour de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Le zinc interstitiels ( $Zn_i$ ) et l'oxygène libre ( $V_o$ ) se définies; dans la plus part des cas; comme les donneurs initiaux dominants dans une formation involontaire d'un film ZnO. Les études effectuées au moyen de la photoluminescence et l'effet Hall ont montrées que le  $Zn_i$  est le donneur superficiel dominant dans une maille pure, possédant une énergie d'activation 30-50 meV. Il a été discuté que la conductivité du type n du film ZnO dopé involontairement est seulement due à l'hydrogène (H), considéré ainsi comme un donneur superficiel possédant une énergie d'activation de 31meV. Cette supposition est valable puisque l'hydrogène (H) est toujours présent dans toutes les méthodes d'élaboration et peut facilement se diffuser en grande quantité dans le ZnO à cause de sa

grande mobilité [21]. L'Hydrogène est considéré alors comme un donneur superficiel, pour cela beaucoup de recherches ont été réalisées sur la diffusion de l'hydrogène (H) dans le ZnO.

Pendant l'élaboration du ZnO par transport de vapeur chimique (*seeded chemical vapor transport*), il a été montré qu'une énergie d'activation d'hydrogène de 39meV était très suffisante pour le rendre le donneur principal. Ce donneur disparaît par le processus de recuit [22,23].

Le dopage du type n de l'oxyde de zinc s'effectue en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers. Les éléments du groupe III (Al, Ga, et In) sont les éléments substitutionnels pour le Zn et les éléments du groupe VII (Cl et I) sont les éléments substitutionnels pour le O [24].

Beaucoup de recherche ont pu élaborer des films ZnO de type n de haute qualité et de conductivité, en effectuant un dopage avec l'Al [25], le Ga [26], et l'In [27].

D'autres chercheurs ont élaboré des films ZnO dopé Al par la méthode MOCVD (*metal organic chemical vapor deposition*) possédant une conductivité supérieure à ceux dopé Ga, obtenus par la déposition par vapeur chimique (CVD) [28,22]. D'autres recherches ont été menées sur d'autres types de dopage : au Fluor et au Bore [29] ou encore au Lithium [30].

#### IV .3. 2. Dopage de type p

Il est bien connu que l'oxygène interstitiel  $O_i$  et le zinc libre  $V_{zn}$  sont définis comme étant les accepteurs dans le ZnO, et que ces accepteurs peuvent prendre la place des défauts de maille et des impuretés atomiques.

Le dopage de type p dans le ZnO peut être possible en substituant n'importe quel éléments du groupe I (Li, Na, et K) agissant en tant qu'accepteurs superficiels dans des emplacements de Zn, et les éléments du groupe V (N, P, et As) agissant en tant qu'accepteurs profonds sur des emplacements de O.

Les éléments de groupe I pourraient être des meilleurs dopants de type p que les éléments de groupe V, et cela pour les niveaux d'accepteur superficiels. Cependant, l'expérience a montré que les éléments de groupe I ont tendance à occuper les emplacements interstitiels ; à cause de leurs petits rayons atomiques ; plutôt que les emplacements substitutionnels, donc ils agissent en tant que donneurs au lieu d'être accepteurs.

Aussi, Il a été constaté que la longueur de liaison du Na et K est sensiblement plus grande que celle du idéal Zn-O (1.93 Å) induisant ainsi une contrainte de maille, formant petit à petit des défauts naturels tels que les vides qui compensent les dopants superficiels. Ceux-ci sont parmi les nombreuses causes rendant le dopage du type p dans le ZnO très difficile [31,32]. Les éléments du groupe V (N, P, As) excepté l'azote (N) ont la plus grande longueur de liaison, c'est pourquoi ils sont susceptibles de former des antisites afin d'éviter les contraintes de maille.

Malheureusement pour la conduction p ces éléments ont une tendance vers la formation d'anti sites, c.-à-d. qu'ils peuvent substituer non seulement l'oxygène mais également des atomes du zinc, dans ce cas ils agissent en tant que donneurs.

Avec une petite énergie d'ionisation, l'azote (N) semble être un bon dopant superficiel de type p, bien qu'il n'est pas soluble dans le ZnO. Ce type de dopage est réalisé que par l'implantation ionique [33,34,35].

Des mesures à l'effet Hall par température (T-Hall) et la photoluminescence (PL) à basse température sur des échantillons élaborés de ZnO subissant un recuit et une irradiation électronique, ont permis d'identifier les énergies et les concentrations de plusieurs donneurs et accepteurs.

Les donneurs qui ont été identifiés par ces techniques incluent l'hydrogène interstitiel (H), l'Al et le Ga substitutionnels, le Zn interstitiel complexe, et l'Oxygène (O) libre. Les accepteurs substitutionnels (N, P, As, Sb) et le Zn libre semblent être les éléments les plus importants.

Bien que la technologie et la recherche sur le ZnO ait augmenté considérablement ces dernières années, un problème majeur se pose toujours concernant le développement d'un moyen fiable pour produire le matériau type p de conductivité supérieure. L'aspect critique de cette recherche est de comprendre comment les accepteurs (P, As, et Sb) se forment dans le ZnO, et en particulier qu'elle est l'emplacement de chacun dans la maille [36]. Aussi, parmi les sources d'échec du dopage p sont les impuretés profondes qui causent une importante résistance à la formation des niveaux superficiels d'accepteurs.

## V. Le matériau GaN

Le GaN présente les avantages d'une bande interdite large et directe, d'une grande stabilité thermique, ses propriétés physiques intéressantes le rendent non seulement attractif pour les émetteurs bleus, mais également pour l'électronique haute température, haute puissance et haute fréquence. Les propriétés physico-chimiques du nitrure de gallium en font un matériau intéressant en vue d'applications en optoélectronique et microélectronique. C'est un semi-conducteur à large gap (3.4eV) [37]. qui émet à des longueurs d'onde correspondant au bleu, à la limite de l'ultraviolet. De plus, son gap est direct, ce qui augmente la probabilité de transition optique.

### V. 1. Structure cristalline de GaN :

Les nitrures peuvent cristalliser en phase hexagonale (wurtzite) qui est thermodynamiquement la plus stable, ou en phase cubique (blende de zinc). Le type de structure dépend de l'orientation du substrat et des conditions de croissance.

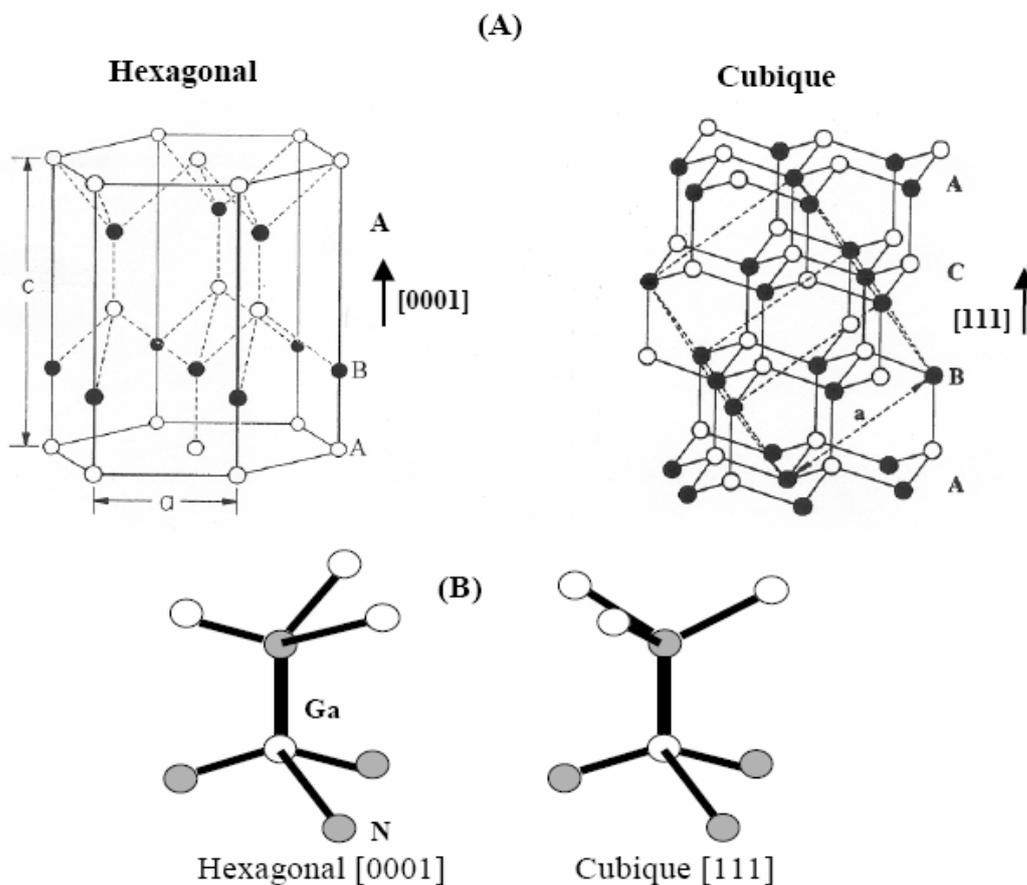


Figure I.11 : Illustration des deux phases cristalline du GaN.

- La structure de type wurtzite est constituée de deux sous-réseaux hexagonaux compacts, l'un contenant les atomes de gallium et l'autre les atomes d'azote. Ces deux sous réseaux sont interpénétrés et décalés suivant l'axe  $*0001+$  (axe c) d'une distance correspondant à la longueur de la liaison Ga-N. Les paramètres de maille à température ambiante sont  $a = 0,31878$  nm et  $c = 0,5185$  nm et le rapport  $c/a$  ( $1,627$ ) est très proche de la valeur théorique attendue dans une structure wurtzite ( $\sqrt{3} \approx 1,732$ ). (Figure I.11)
- La structure de type cubique thermodynamiquement métastable est constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées d'atomes de gallium et d'azote décalés d'un quart de la diagonale de la maille. (Figure 1.11)

Le GaN hexagonal peut être épitaxie suivant l'axe c dont la direction est (0001) ou perpendiculairement à cet axe. S'il est épitaxie suivant l'axe c, il présente une polarisation spontanée, tandis que, s'il est épitaxie suivant l'axe m perpendiculaire à l'axe c, il est non polaire.

Cette polarisation provient du fait que la structure ne présente pas de centre d'inversion, c'est-à-dire que les directions (0001) et  $(\bar{0}\bar{0}\bar{0}1)$  ne sont pas équivalentes. En effet, le plan (0001) contient uniquement des atomes de gallium tandis que, le plan  $(\bar{0}\bar{0}\bar{0}1)$  contient des atomes d'azote (N). Les différentes polarités du GaN sont représentées sur la Figure I.12 [38], elles conditionnent la morphologie de la surface et la stabilité du matériau. En effet, pour un GaN présentant une polarité N, la surface  $(\bar{0}\bar{0}\bar{0}1)$  est rugueuse et le matériau se grave plus facilement lors d'une attaque chimique.

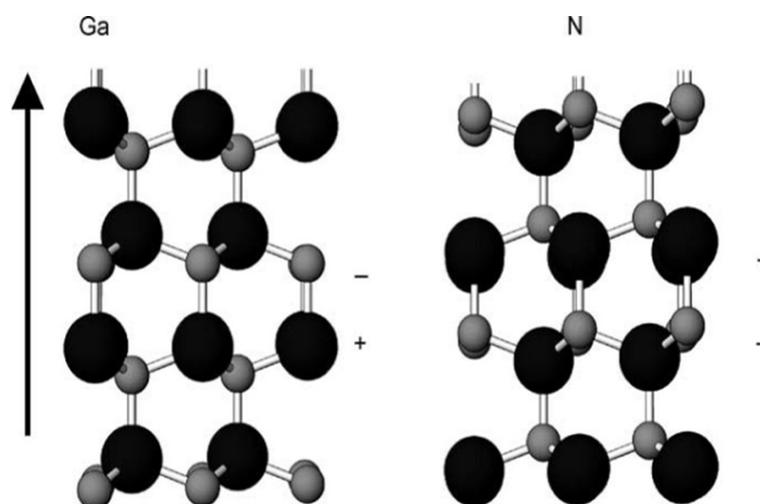


Fig I.12: Les différentes polarités du GaN suivant l'axe c

## V .2. Structure de bande d'énergie de GaN

Les deux structures de GaN présentent, comme la plupart des matériaux III-V, une bande interdite directe au point G, centre de la première zone de Brillouin ( $k=0$ ).

De nombreuses études théoriques de la structure de bande de sont reportées dans la littérature. Plusieurs groupes de recherches ont calculé la structure de bande du GaN La majorité des méthodes de calcul a 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).

La structure de bande sur la figure 1.13 [39] est représentée le long des lignes de hautes symétries de la zone de Brillouin dans le deux systèmes cubique et hexagonal

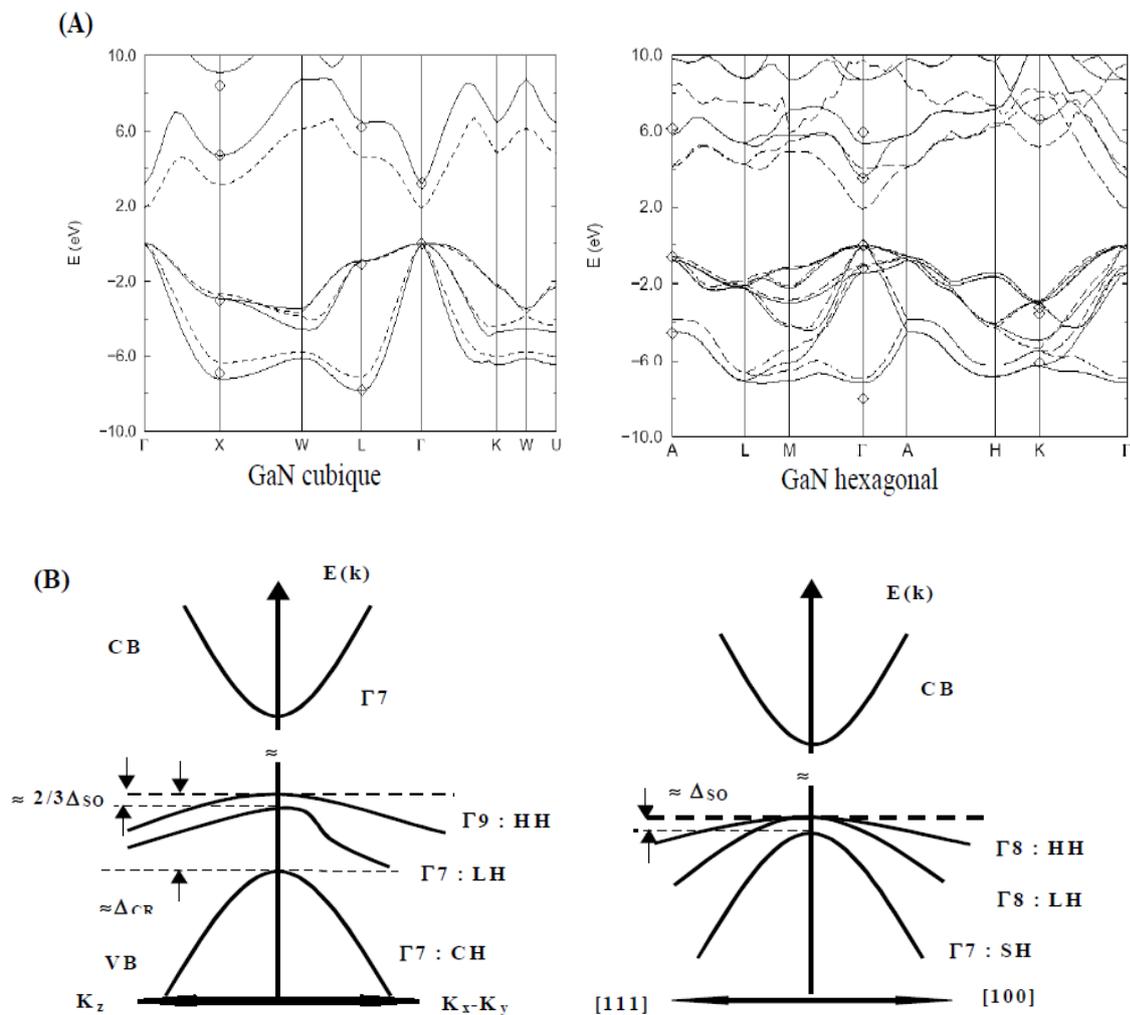


Figure I.13: Structure de bandes des deux polymorphes du GaN

Comme on peut le voir sur la Figure I.13, les deux poly types présentent des structures de bandes assez similaires. Les deux structures cristallines du GaN ont un gap direct, c'est-à-dire que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont directement en vis-à-vis. Cette propriété traduit le caractère radiatif des recombinaisons électrons-trous dans le matériau. Ainsi, grâce à son gap direct, le GaN semble être un bon candidat pour des applications optoélectroniques contrairement au Si qui lui a un gap indirect. Cette propriété a d'ailleurs été l'une des premières exploitée par l'industrie avec les, maintenant très répandues, diodes électroluminescentes bleues.

Le gap du GaN varie en fonction du polymorphe étudié. Pour la structure hexagonale, la valeur du gap est de 3,43 eV à 300 K, tandis que, pour la structure cubique, elle est de 3,20 eV, à la même température.

### V.3. Le dopage de GaN

Le nitrure de gallium étant un alliage binaire, composé d'un atome de gallium appartenant à la colonne III et d'un atome d'azote appartenant à la colonne V, pour doper de manière intentionnelle cet alliage, il est nécessaire de substituer, au sein de la structure cristalline du GaN, des atomes appartenant à d'autres colonnes du tableau de Mendeleïev. Ces derniers vont engendrer un surplus ou un déficit d'électrons en fonction du type de dopage souhaité.

Comme on peut le voir sur la Figure I.14 [40], pour obtenir un dopage de type n dans le GaN, l'azote doit être substitué par un élément donneur de la colonne VI ou pour le gallium par un élément donneur appartenant à la colonne IV.

III	←	IV	←	V	←	VI
B		C		N		O
Al		Si		P		S
Ga		Ge		As		Se
In		Sn		Sb		Te

Fig I.14: Dopants de type n (donneurs) dans le GaN

De même, comme illustré sur la Figure 1.15, si l'on souhaite réaliser un dopage de type p dans le matériau, on peut substituer l'azote par un élément accepteur de la colonne IV ou substituer le gallium par un élément de la colonne II.

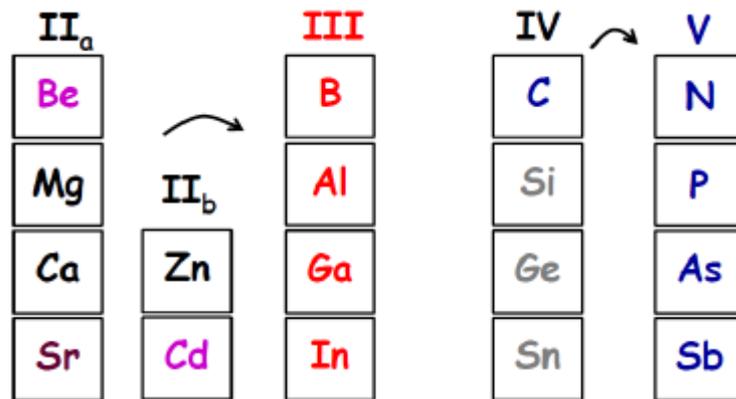


Fig I.15 : Dopants de type p (accepteur) dans le GaN

Parmi les potentiels dopants, donneurs ou accepteurs, certains sont préférentiellement utilisés dans l'industrie. Le choix des dopants usuels est déterminé par leur énergie d'ionisation dans le GaN et leur solubilité. L'énergie d'ionisation traduit la difficulté à ioniser le dopant placé en site substitutionnel, afin qu'il contribue à l'activité électrique du matériau. Ainsi, les dopants principalement utilisés dans le GaN sont ceux ayant l'énergie d'ionisation la plus faible.

**Référence**

- [1] S.A. Wolf, et al., *Science* 294 (2001) 1488.
- [2] H. Ohno, *Science* 281, 951 (1998).
- [3] J. B. Goodenough, *Phys. Rev.*, 100 (1955) 564.
- [4] J. Kanamori, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 10 (1959) 87.
- [4] P. W. Anderson, *Phys. Rev.*, 100 (1955) 675.
- [6] C. Zener, *Phys. Rev.*, 81 (1951) 440.
- [7] C. Zener, *Phys. Rev.*, 82 (1951) 403.
- [8] M. A. Ruderman and C. Kittel, *Phys. Rev.*, 96 (1954) 99.
- [9] T. Kasuya, *Prog. Theo. Phys.*, 16 (1956) 45.
- [10] K. Yosida, *Phys. Rev.*, 106 (1957) 893.
- [11] J. M. D. Coey, M. Venkatesan, and C. Fitzgerald, *Nature Materials*, 4 (2005) 173.
- [12] V. Srikant, D.R. Clarke, *J. App. Phys*, **83** (1998) 5447.
- [13] S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, Y.W. Heo, T. Steiner, "Recent progress in processing and properties of ZnO", *Prog. Mater. Sci.* **50** (2005), 293-340.
- [16] Akira Onodera and Masaki Takesada, *Materials Science: Advances in Ferroelectrics*, chapitre 11, Edition: Aimé Peláiz Barranco (2012).
- [17] W. Göpel, J. Pollmann, I. Ivanov and B. Reihl, *Phys. Rev. B* **26** (1982) 3144.
- [18] S. Shionoya, W.M. Yen, *Phosphor Handbook*, CRC Press, Boca Raton (FL) (1999) 255.
- [19] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, *App. Phys. Lett.* **80** (2002) 3518.
- [20] Y. V. Shaldin, J. Varchulska, *Inorganic Materials* **39** (2003) 1052.
- [21] D. C. Look, J. W. Hemsky, J. R. Sizelove, *Phys. Rev. Letters* **82** (12) (1999) 2552.
- [22] Günter Horst, thèse de doctorat intitulée: « *The characterization of bulk as-grown and annealed ZnO by Hall effect* », Université de Pretoria, Afrique de sud (2007).
- [23] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31** (1998) L71.
- [24] Xiao Wei Sun and Yi Yang, *ZnO Nanostructures and Their Applications*, Pan Stanford Publishing, Taylor & Francis Group, Boca Raton (2012).
- [25] K. H. Kim, K. C. Park, D. Y. Ma, *Journal of Applied Physics* **81**(12) (1997) 7764.

- [26] V. Assunção, E. Fortunato, A. Marques, H. A. Guas, I. Ferreira, M.E.V. Costa, and R. Martins, *Thin Solid Films* **427**(1-2) (2003) 401-405.
- [27] P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F. B. Fernandes, P. Vilarinho, R. Martins, *Vacuum* **64** (2002) 281.
- [28] Günter Horst, thèse de doctorat intitulée: « *The characterization of bulk as-grown and annealed ZnO by Hall effect* », Université de Pretoria, Afrique de sud (2007).
- [29] B. N. Pawar, S. R. Jadkar, M. G. Takwale, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **66** (10) (2005) 1779.
- [30] A. Ortiz, C. Falcony, J. A. Hernandez, M. Garcia, J.C. Alonso, *Thin Solid Films* **293** (1-2) (1997) 103.
- [31] Chennupati Jagadish and Stephen J.Pearson, *Zinc Oxide Bulk, Thin films and Nanostructures*, Elsevier Science Edition (2006).
- [32] C. H. Park, S. B. Zhang, S.-H. Wei, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 073202.
- [33] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoç, *journal of applied physics* **98** (2005) 041301.
- [34] Günter Horst, thèse de doctorat intitulée: « *The characterization of bulk as-grown and annealed ZnO by Hall effect* », Université de Pretoria, Afrique de sud (2007).
- [35] S. Tüzemen, E. Gür, *Optical Materials* **30** (2007) 292–310.
- [36] D. C. Look, *Mater. Sci. Eng. B* **80** (2001) 383.
- [37] Y. P. Varshni, «Temperature dependence of the energy gap in semiconductors,» *Physica*, vol. 34, pp. 149-154, 1967.
- [38] R. Quay, *Gallium Nitride Electronics*, R. Hull, J. R. M. Osgood, J. Parisi et H. Warlimont, Éd., Springer series in Materials science, 2008.
- [39] M. E. Levinshtein, S. L. Rumyantsev et M. S. Shur, *Properties of advanced semiconductor materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*, Wiley, 2001.
- [40] C. Brylinski, «Semiconducteurs à Large Bande Interdite - Les Semiconducteurs III-N, Le Nitrure de Gallium et ses Cousins,» 2010.

# *Chapitre II*

---

## *Méthode de calcul*

---

## I. Introduction

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

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

L'opérateur hamiltonien du système s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{T}_{noy} + \hat{T}_{él} + \hat{V}_{noy-él} + \hat{V}_{él-él} + \hat{V}_{noy-noy} \quad (\text{II.2})$$

Où:

$\hat{T}_{noy}$  : est l'énergie cinétique des noyaux.

$\hat{T}_{él}$  : est l'énergie cinétique des électrons.

$\hat{V}_{noy-él}$  : est l'énergie d'interaction entre noyaux et électrons.

$\hat{V}_{él-él}$  : est l'énergie d'interaction des électrons.

$\hat{V}_{noy-noy}$  : est l'énergie d'interaction des noyaux.

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2} \sum \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum \frac{\nabla_{\vec{r}_j}^2}{m_j} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 z_i z_j}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum \frac{e^2 z_i z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II.3})$$

Où :

$\vec{R}_i, M_i$  : La position et la masse du noyau ;

$\vec{r}_j, m_j$  : La position et la masse de l'électron.

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

## II. Les approximations proposées pour résoudre l'équation de *Schrödinger*

### II. 1. L'approximation de *Born-Oppenheimer*

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

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

$$\hat{H}^{el} = \hat{T}_{el} + \hat{V}_{\text{noy-el}} + \hat{V}_{el} \quad (\text{II.4})$$

Soit

$$\hat{H}^{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II.5})$$

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

### II. 2. Approximation de *Hartree*

En considérant que les électrons comme indépendants, chacun d'eux évoluant dans le champ créé par tous les autres [4]. A chaque électron correspond une orbitale, et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonction d'onde à une particule, orthogonales entre elles :

$$\psi(r_i) = \psi_1(r_i) \dots \psi_{N_e}(r_{N_e}) \quad (\text{II.6})$$

Dans cette approximation chaque électron indépendant est soumis à un potentiel effectif qui représente le terme d'interaction coulombienne du noyau et l'effet moyenne des interactions de *Coulomb* répulsive des autres électrons qui sont données par l'intégration de leurs densités. Pour cette raison, cette approximation est nommée l'approche du champ moyen pour laquelle le problème compliqué de tout-électrons, due au terme de *Coulomb* dans tout le matériau devient un problème assez simple ressentant le potentiel à champ moyen.

La solution de chaque fonction d'onde dans le potentiel effectif dépend de la solution de toutes les autres fonctions d'ondes, donc le problème de l'équation (II.6) en principe, est auto-cohérent avec des équations intégral-différentielles qui seront résolues d'une manière itérative.

### II. 3. Approximation de *Hartree-Fock*

*Fock* a montré qu'en exprimant la relation de *Hartree* (II.6) à l'aide d'un déterminant de *Slater* (II.7) on tient compte plus finement des interactions [5].

$$\psi(r_i) \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_2(r_1) & \cdot & \cdot & \cdot & \psi_{N_e}(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \psi_2(r_2) & \cdot & \cdot & \cdot & \psi_{N_e}(r_2) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \psi_1(r_{N_e}) & \psi_2(r_{N_e}) & \cdot & \cdot & \cdot & \psi_{N_e}(r_{N_e}) \end{pmatrix} \quad (\text{II.7})$$

L'approximation de *Hartree-Fock* conduit à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde ( $\Psi$ ), pour la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique du système ( $\rho$ ) définie dans l'espace physique  $R^3$ . Par la méthode DFT [6] on peut résoudre l'équation de *Schrödinger* en ne faisant intervenir que de l'observable  $\rho$ , au lieu de l'espace de configuration à  $3N$  variable, dans lequel est définie la fonction d'onde (*Hartree-Fock*).

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

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

Le concept basique de cette méthode est de faire une formulation du problème de tout-électron qui utilise la densité totale au lieu de l'utilisation de la fonction d'onde dans cette formulation sans aucune perte d'information.

En effet, des simplifications majeures ont été réalisées dans cette approche, La réduction des degrés de liberté de  $N$  électrons aux seulement des degrés de liberté. La méthode est plus précise que celle de *Hartree-Fock*, avec un effort computationnel assez réduit. Par conséquent, les propriétés physiques et chimiques des solides et des molécules peuvent être calculées quantitativement ce qui permet de surmonter le défi des expérimentateurs.

### III. 1. Principe

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

$$E = E_{min}(\rho) \quad (\text{II.8})$$

### III. 2. La densité électronique

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

### III. 3. Premier théorème de *Hohenberg et Kohn*

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

Dans ce cas on peut déterminer l'hamiltonien si les énergies cinétiques et d'interactions entre particules sont spécifiées :

$$\rho \Rightarrow \{N, Z_\alpha, R_\alpha\} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi_{fond} \Rightarrow E_{fond} \quad (\text{II.9})$$

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

$$\begin{aligned} E[\rho(r)] &= T_{el}[\rho(r)] + V_{el-el}[\rho(r)] + V_{noy-el}[\rho(r)] \\ &= F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r) V^{ext}(r) dr \end{aligned} \quad (\text{II.10})$$

Et

$$F_{HK}[\rho(r)] = T_{el}[\rho(r)] + V_{el-el}[\rho(r)] \quad (\text{II.11})$$

Les termes indépendants du système sont alors regroupés au sein d'une fonctionnelle dite de *Hohenberg-Kohn* ( $F_{HK}$ ). Cette nouvelle fonctionnelle contient  $T_{el-el}[\rho]$ , l'énergie cinétique électronique et  $V_{el-el}[\rho]$ , l'énergie potentielle due à l'interaction entre électrons. Les expressions explicites de ces deux fonctionnelles ne sont pas connues, par contre nous pouvons extraire de  $V_{el-el}$  la partie classique, énergie de *Hartree* ( $V_{el-el}^{cal}[\rho]$ ).

$$V_{el-el}^{cal}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{II.12})$$

### III. 4. Deuxième théorème de *Hohenberg et Kohn*

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

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

$$\langle \psi_{test} | \hat{H} | \psi_{test} \rangle = E[\rho_{test}] \geq E[\rho_{fond}] = \langle \psi_{fond} | \hat{H} | \psi_{fond} \rangle \quad (\text{II.13})$$

**Remarques :** L'énergie du système  $E[\rho]$  atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. L'utilisation de cette recette variationnel se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental. Pour être plus précis, ce raisonnement est limité à l'état fondamental pour une symétrie donnée.

#### IV. Fonctionnelle d'échange-corrélation

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

##### IV. 1. L'approximation de densité Locale (LDA)

L'approximation de densité locale « LDA » [8], [9] repose sur l'hypothèse que les termes d'échange et corrélation ne dépendent que de la valeur locale de la densité  $\rho(r)$ . L'énergie d'échange – corrélation s'exprime de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (\text{II.14})$$

Où :

$\varepsilon[\rho(r)]$  : est la densité d'énergie d'échange corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme. Elle est déterminée par des procédures de paramétrisation. Elle est divisée en deux contributions ; énergie d'échange et énergie de corrélation telle que :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{II.15})$$

Cette approximation permet de décrire des systèmes dans lesquels la densité est quasi-constante, comme les métaux, ce qui n'est pas le cas des isolants ou des semi-conducteurs. Les métaux de transition, qui ont leurs couches *3d* ou *4f* partiellement remplies, ont une corrélation forte entre les électrons de ces couches due au fait que ces orbitales sont fortement localisées. Cette corrélation n'étant pas prise en compte dans LDA, elle n'est pas suffisante pour décrire les DMS.

La LDA+*U* corrige la LDA en ajoutant un terme d'interaction coulombienne locale de type Hubbard au potentiel d'échange-corrélation des sites *3d* ou *4f*. L'énergie totale du niveau partiellement rempli est donnée par :

$$E = E_{LDA} - U \frac{N(N-1)}{2} + \frac{U}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (\text{II.16})$$

Le premier terme est l'énergie totale obtenue en LDA auquel on doit soustraire le second terme qui correspond à l'énergie d'échange-corrélation donnée par la LDA, ceci pour ne pas compter deux fois la corrélation, puisqu'elle est maintenant prise en compte par le troisième terme de l'équation ci-dessus. L'énergie de l'orbitale  $d$  s'écrit alors :

$$e_d = e_{LDA} - U \left( n_i - \frac{1}{2} \right) \quad (\text{II.17})$$

De la formule précédente, découle l'apparition d'un gap entre les niveaux occupés ( $n_i=1$ ) et les niveaux vides ( $n_i=0$ ) qui vaut  $U$ .

L'approximation LDA peut être formulée de manière plus générale prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle, on parle alors de l'approximation LSDA (pour *local spin density approximation*). Cette approche fut initialement proposée par *John C. Slater* (1900-1976) [10] et permet de résoudre certains problèmes liés à une approche LDA, notamment le traitement des systèmes soumis à des champs magnétiques et les systèmes où les effets relativistes deviennent importants. Les paramètres de la LSDA+ $U$  sont les suivants :  $U$  (échange intra site) et  $J$  (échange de Hund), Où  $F^x$  sont les paramètres de *Slater*.

$$\begin{aligned} U &= F^0 \\ J &= \frac{F^2 + F^4}{14} \\ \frac{F^2}{F^4} &= 0.625 \end{aligned} \quad (\text{II.18})$$

**Remarque :** La LDA suppose qu'en un point  $r$ , l'énergie d'échange et de corrélation par atome, d'un gaz électronique homogène, notée  $\epsilon_{xc}(r)$  est égale à l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons non homogène, mais ayant la même densité  $\rho(r)$ .

## IV. 2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé GGA [11-12] où l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité d'électron et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA} = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho, \nabla \rho) dr \quad (\text{II.19})$$

Où :

$\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$  : est la densité d'énergie d'échange–corrélation. La difficulté réside dès lors dans la recherche d'expressions analytique de  $\varepsilon_{xc}^{GGA}$ . A cet effet, de nombreuses fonctionnelles ont été développées.

## IV. 3. La procédure de calcul dans la DFT

Les équations (II.15), (II.19) et sont résolues d'une manière itérative en utilisant un cycle auto cohérent représenté par la **Figure II.1.b**, mais on doit d'abord calculé la valeur de densité de départ  $\rho^{int}$ , procédure décrite en **Figure II.1.a**, l'équation séculaire (II.19) est diagonalisée tout en assurant l'ortho normalisation des orbitales. Une nouvelle densité  $\rho^{out}$  est alors trouvée.

Dans le cas où la convergence n'est pas encore atteinte, la nouvelle densité est combinée à la densité initiale suivant l'équation :

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

Où :

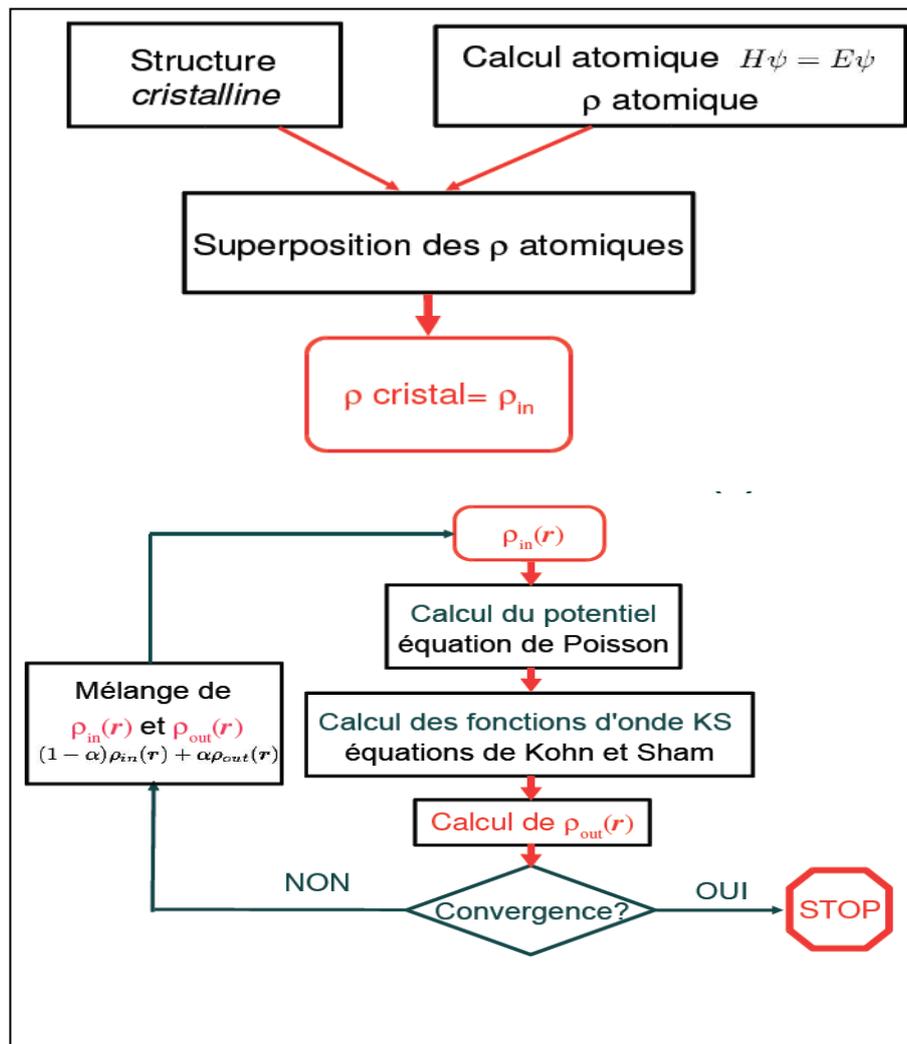
$i$  : représente le nombre d'itérations ;

$\alpha$  : est le paramètre de mélange.

La procédure des itérations est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

### Le cycle auto-cohérent

1. Commencer par une densité d'essai pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques.
2. Faire un maillage 3D pour le calcul point par point de la densité et du potentiel d'échange-corrélation.
3. Calculer la matrice KS.
4. Résoudre les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales KS.
5. Calculer la nouvelle densité.
6. Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critères de convergence), retourné à l'étape 1
7. Si les critères de convergence sont respectés, aller à l'étape suivante.
8. Calculer les propriétés ; fin du calcul.



**Figure II.1** : Le schéma de calcul auto cohérent de la fonctionnelle de densité [13]

## V. Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées

### V. 1. Introduction

D'abord, pour comprendre mieux les propriétés électroniques, chimiques, physiques du matériau on a utilisé plusieurs méthodes de calcul théorique comme suit :

**1- Les méthodes empiriques :** dans cette méthode on utilise l'expérience afin de déterminer les paramètres de la structure qui sont connus à partir de la formation du matériau (pulvérisation, cristallisation, ...).

**2- Les méthodes semi-empiriques :** ce sont des méthodes qui utilisent les paramètres atomiques et l'expérimental afin de trouver d'autres propriétés qui n'ont pas été trouvées dans l'expérimental, de plus, ces méthodes permettent la détermination des systèmes moléculaires.

**3- Les méthodes *ab-initio* :** ces méthodes sont appelées aussi les méthodes du premier principe, cependant, on a besoin seulement d'utiliser les constantes atomiques à l'entrée pour résoudre l'équation de Schrödinger. Ces méthodes sont limitées par la taille mais ils sont précis à déterminer les propriétés structurales et énergétiques du matériau.

Récemment, les chercheurs ont réussi à développer ces méthodes du premier principe qui sont utilisés pour résoudre l'équation de Schrödinger qui est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et on peut citer trois méthodes principales :

- Les méthodes basées sur la combinaison linéaire de l'orbital atomique (LCAO) [14] qui sont utilisées comme un exemple pour les métaux de transition qui ont l'orbital « *d* ».
- Les méthodes des ondes planes orthogonalités [15 ,16] qui sont considérées comme des méthodes plus performantes pour les matériaux avec la bande de conduction portant le caractère (*s-p*).
- Les méthodes de l'onde plane augmentée (*APW*) [17] et la méthode de la fonction de *Green* (*Korringa, Kohn, Rostoker*) [18 ,19] qui sont utilisées pour beaucoup de matériaux.

- Les méthodes linéarisées qui étaient définies par *Anderson* [20] qui ont le nom des ondes planes augmentées linéarisées (*LAPW*) ainsi que les orbitales Muffin-Tin (*MT*) linéarisées (*LMTO*) sont des méthodes qui permettent de gagner un facteur important de temps de calcul.

## V. 2. Principe de la méthode *FP-LAPW*

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.21})$$

$V(r)$  représente le potentiel Muffin-Tin et  $E_l$  l'énergie de linéarisation

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

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & , r > R_\alpha ; \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & , r < R_\alpha . \end{cases} \quad (\text{II.22})$$

Où les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $U_l(r)$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ . Les fonctions *LAPWs* sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode *APW*. A l'intérieur des sphères, les fonctions *LAPWs* sont mieux adaptées que les fonctions *APWs*. En effet, si  $E_l$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions *APWs*.

Par conséquent, la fonction  $U_l$  peut être développée en fonction de sa dérivée  $\dot{U}_l$  et de l'énergie  $E_l$

$$U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.23})$$

Où

$O((E - E_l)^2)$  représente l'erreur quadratique énergétique.

### V. 3. Construction des fonctions radiales

Les fonctions de base de la méthode *FP-LAPW* sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères *MT* à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère *MT*. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode *FP-LAPW* revient à déterminer:

- ✓ Les fonctions radiales  $U_l(r)$  et leurs dérivées par rapport à l'énergie  $U_l(r)$ .
- ✓ Les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cutoff du moment angulaire  $l_{\max}$  et pour la représentation du  $G_{\max}$  des ondes planes dans la sphère de *MT* pour un rayon  $R_\alpha$ . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cutoff, tels que  $R_\alpha G_{\max} = l_{\max}$ , ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de *FP-LAPW* est assurée pour  $R_\alpha K_{\max}$  compris entre 7 et 9.

## VI. Le code *Wien2k*:

La méthode *FP-LAPW* a été implémentée dans le code *WIEN* [21], un ensemble de programmes élaborés par *Blaha*, *Schwarz*, et leurs collaborateurs. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition, les oxydes non ferromagnétiques, les molécules ainsi que le gradient du champ électrique.

Il existe plusieurs versions du code *WIEN97*, qui ont été amélioré pour donner le code *WIEN2K*, l'organigramme de celui-ci est représenté par la **Figure II.2**.

Les différents programmes indépendants que comprend le code *WIEN2K* peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes:

### **VI. 1. L'initialisation**

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de *Brillouin*...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires.

**NN:** Un sous programme permettant de calculer les distances entre les plus proches voisins et les positions équivalentes (non chevauchement des sphères) ainsi que la détermination du rayon atomique de la sphère.

**LSTART:** Il permet de générer les densités atomiques; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

**SYMMETRY:** Il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

**KGEN:** Il génère le nombre de points spéciaux (*points K*) dans la zone de *brillouin*.

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

### **VI.2 Calcul auto-cohérent (ou self-consistent)**

Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont:

**LAPW0:** Il génère le potentiel de poisson pour le calcul de la densité.

**LAPW1:** Il permet de calculer les bandes de valences, les valeurs propres et les vecteurs propres.

**LAPW2:** Il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

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

**MIXER:** Il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et du cœur).

**Détermination des propriétés:** Une fois le calcul auto-coherent achevé, les propriétés de l'état fondamental (structure de bandes, densité d'état, densité de charges,...etc) sont alors déterminer.

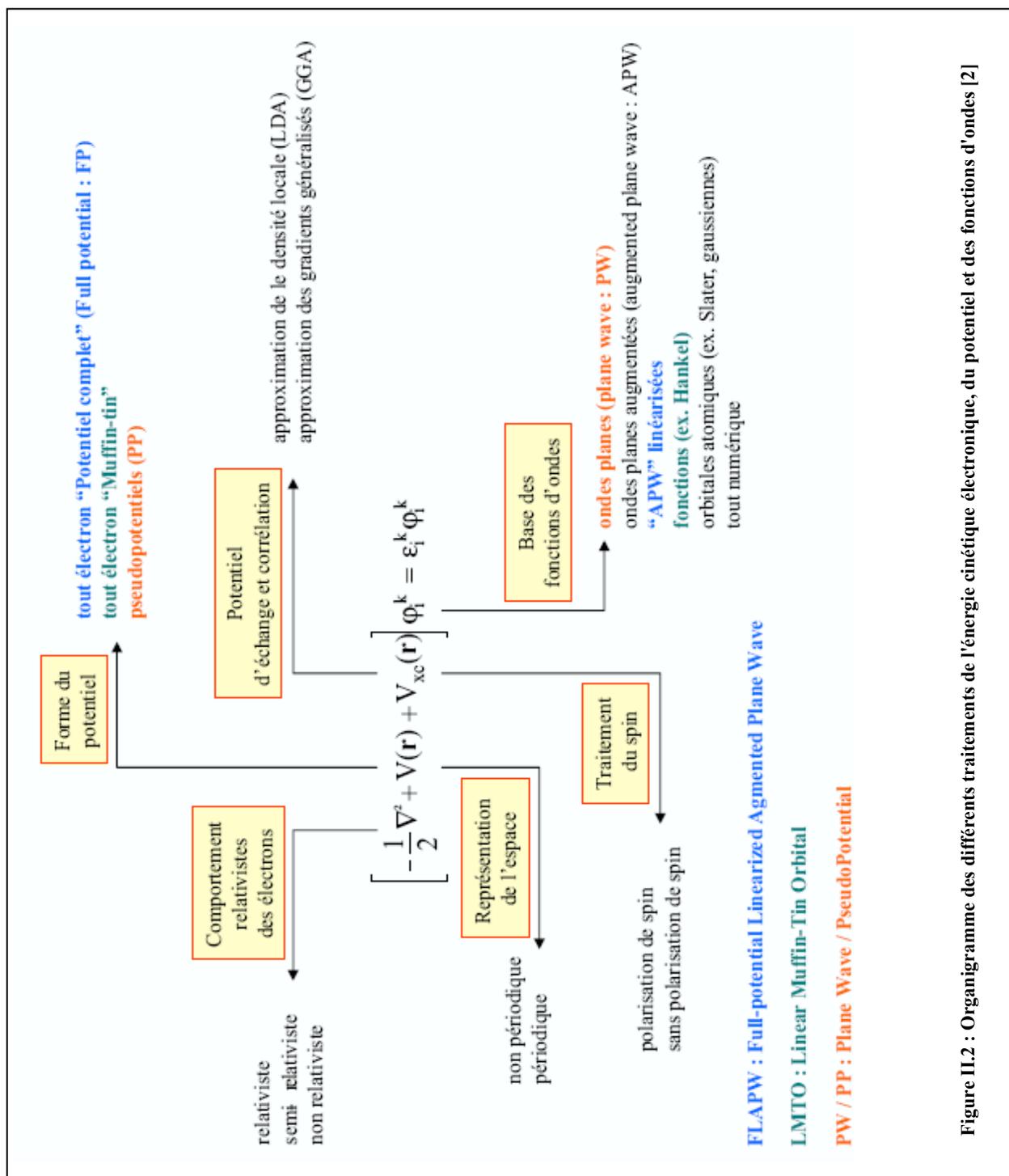


Figure II.2 : Organigramme des différents traitements de l'énergie cinétique électronique, du potentiel et des fonctions d'ondes [2]

**Référence**

- [1] L. De Broglie, Ann, Phys. 3, 22 (1925)
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, "Zur Quantentheorie der Molekeln", Ann. Phys. 87 (1927), 457-484.
- [3] L.H Thomas : The calculation of atomic fields. Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc., 23:542, 1927.
- [4] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. , vol. 24, no. 89,111,426, 1928.
- [5] V. Fock : Näherungsmethode zur losung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 61(1):126 148, 1930.
- [6] S. Zh. Karazhanov, P. Ravindran, A. Kjekshus, H. Fjellvg, and B. G. Svensson, Phys. Rev. B 75, 155104 (2007).
- [7] P. Hohenberg and W.Khon, Phys. Rev. B 136, 867, (1964)
- [8] W.Khon and L.J.Sham, phys. Rev.140, 1133, (1965).
- [7] D.W.DuMond and J.P.Youtz, J.Appl. Phys, 11 357 (1940).
- [8] W.Khon, phys.Rev.A, 34, 737, (1986).
- [9] W.E.Pickett, "pseudo-potential methods in condensed matter applications", North Holland-Amsterdam 1989.
- [10] J. C. Slater, « Simplification of the Hartree-Fock Method », Phys. Rev., vol. 81, no 3 1951, p. 385-390
- [11] J. P.Perdew, J. A.Chevary, S. H Vosko, K. A .Jackson., M. R Pederson., D. J Singh. and C. Fiolhais. Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).
- [12] J. P. Perdew, S. Burk and M.Ernzerhof, Phys. Rev. Let. 77, 3865 (1996).
- [13] D. Cabaret. Approche monoélectronique. Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés Université Pierre et Marie Curie, Paris 6 (2006).
- [14] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555(1928)
- [15] J. C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965)
- [16] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940)
- [17] J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937)
- [18] J. Korryng, Physica 13, 392 (1947)
- [19] F. S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961)
- [20] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975)
- [21] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J.Luitz. WIEN2k, An Augmented PlaneWave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties User's Guide, 2001.

# *Chapitre III*

---

## *Résultats et Discussions*

---

## Partie I : Dopage et co-dopage du composé ZnO.

### I.1. Propriétés structurales :

La première étape dans un calcul ab-initio est de déterminer l'état fondamental du composé ZnO, il est possible de déterminer l'énergie la plus basse par le calcul de l'énergie totale pour différentes structures possibles ou en fonction des volumes. Cependant cette approche nous permet la détermination des paramètres statiques d'équilibre, par exemple le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa première dérivée. Dans notre cas, on a effectué un calcul self-consistent de l'énergie totale pour plusieurs valeurs des paramètres du réseau.

Les courbes obtenues ont été ajustées par l'équation d'état de *Murnaghan*, qui est donnée par

$$\text{la formule suivante : } E(V) = \frac{BV}{B'} \left[ \frac{\frac{V_0}{V}}{B'_0 - 1} - 1 \right] + C^{ste} \quad \text{III-1}$$

Où  $B$  et  $B'$  dénotent le module de compression et sa dérivé respectivement.  $V_0$  est le volume de l'état fondamental. La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe  $E_{Tot}(a)$  (Eq :III-1), le module de compression  $B$  est déterminé par la courbure de cette courbe (Eq :III-3), et la dérivé du coefficient de compression  $B'$  est déterminé par l'équation (Eq.III-4) :

$$V = V_0 \left( 1 + \frac{B'P}{B_0} \right)^{-1/B'} \quad \text{III-2}$$

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad \text{III-3}$$

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B'_0 - 1)} \left[ V \left( \frac{V}{V_0} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (V - V_0) \quad \text{III-4}$$

$$\frac{a}{a_0} = \left[ \frac{B'_0}{B_0} p + 1 \right]^{-\frac{1}{3B'_0}} \quad \text{III-5}$$

$$P = \frac{B_0}{B'_0} \left[ \left( \frac{a_0}{a} \right)^{3B'_0} - 1 \right] \quad \text{III-6}$$

L'optimisation structurale dans les phases zinc-blende (B3), NaCl (B1), et CsCl (B2) est simple car on a que le paramètre du réseau  $a$ , elle s'effectue, en calculant l'énergie totale en fonction du volume  $V$ .

Pour la phase wurtzite (B4), la cellule unité contient 4 atomes positionnés à  $(0,0,0)$  et  $(2/3,1/3,1/2)$  pour les atomes du 1er type ( $Zn$ ), et  $(0,0, u)$  et  $(2/3,1/3,1/2+u)$  pour les atomes du 2<sup>ème</sup> type ( $O$ ), avec  $u$  le paramètre interne qui est l'emplacement de l'anion par rapport au cation le long de l'axe  $c$ . L'optimisation structurale s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction des trois variables  $u$ ,  $c/a$  et  $V$ .

La figure (III.1) montre, les courbes de variation de l'énergie totale en fonction du volume de la cellule unité pour les quatre phases (wurtzite (B4), zinc-blende (B3), NaCl (B1), CsCl (B2)). Le calcul a été réalisé par l'approximation LDA [1].

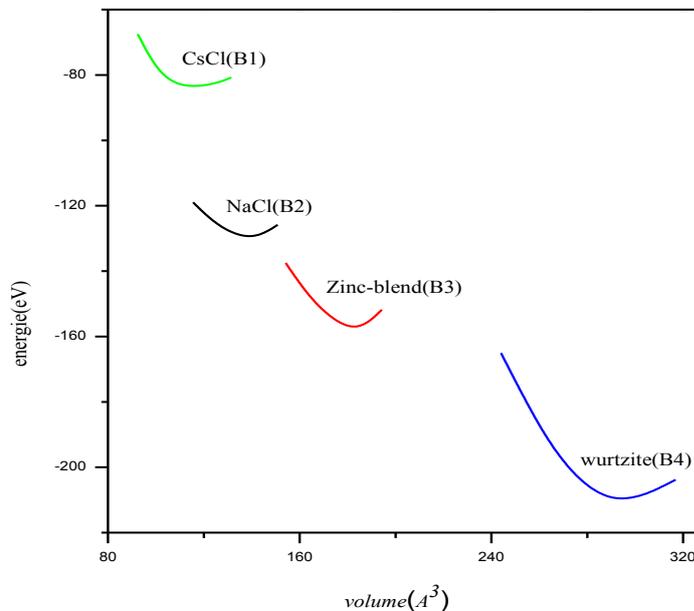


Figure.III.1: la variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenu par l'utilisation de la LDA (a) pour les structures (B1), (B2), (B3)et (B4).

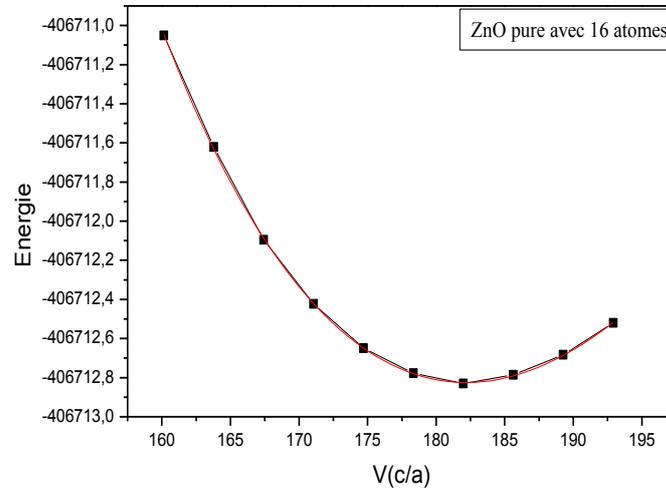


Figure III.2 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé ZnO à 16 Atomes dans la structure wurtzite (B4) en utilisant l'approche du LDA.

Le tableau suivant montre les différents paramètres structuraux de l'optimisation du ZnO pure de 16 atomes dans la phase wurtzite (B4) :

ZnO pure	LDA(notre calcul)	Autres calculs	Expt.
$a_{eq}(A^\circ)$	3.1891	3.292 <sup>a</sup> , 3.198 <sup>b</sup> 3.198 <sup>c</sup> ,	3.2498 <sup>d</sup> , 3.2495 <sup>e</sup>
$c_{eq}(A^\circ)$	5.1579	5.2922 <sup>a</sup> , 5.167 <sup>b</sup> 5.149 <sup>c</sup>	5.2066 <sup>d</sup> , 5.2069 <sup>e</sup>
$(c/a)_{eq}$	1.61734	1.6076 <sup>a</sup> , 1.615 <sup>b</sup> 1.61 <sup>c</sup>	1.6021 <sup>d</sup> , 1.6023 <sup>e</sup>
$u_{eq}$	0.3816	0.3802 <sup>a</sup> , 0.379 <sup>b</sup> ,	0.3832 <sup>d</sup>
$B_{eq}(GPa)$	162.54	133.7 <sup>a</sup> , 159.5 <sup>b</sup> 162 <sup>c</sup>	142.6 <sup>d</sup>
$B'$	4.461	3.83 <sup>a</sup> , 4.5 <sup>b</sup>	3.6 <sup>d</sup>

<sup>a</sup>Référence [5]. <sup>d</sup>Référence [8]. <sup>b</sup>Référence [6]. <sup>e</sup>Référence [9]. <sup>c</sup>Référence [7].

Tableau III.1: Paramètres de maille a et c, rapport c/a, paramètre interne u, module de compression B et sa dérivée B' du ZnO pure pour la phase wurtzite

Par comparaison, nous notons que la LDA sous-estime légèrement les constantes de réseau d'environ 1.019 % pour  $a_{eq}$ , et 1.009 % pour  $c_{eq}$  par rapport à celles trouvées expérimentalement. Par contre, le rapport  $(c/a)_{eq}$  est surestimé d'environ 0.990%.

Par ailleurs nous remarquons un bon accord de nos résultats avec les autres travaux théoriques.

## I. 2. Propriétés électroniques du ZnO pure :

### I. 2. 1. La structure de bande

La figure (III.3) montre les structures de bandes électroniques calculées le long de différentes lignes de symétrie par l'utilisation de la LDA. Les valeurs des énergies des bandes interdites (gap) sont listées dans le tableau (III.2).

D'après la figure (III.3), nous remarquons que l'oxyde de zinc dans la phase wurtzite est un semi-conducteur à gap direct au point  $\Gamma$ .

Les valeurs du gap trouvées par notre calcul par l'approximation (LDA) sont en accord avec d'autres calculs semblables d'Usuda et al. [10], Oshikiri and Aryasetiawan [11].

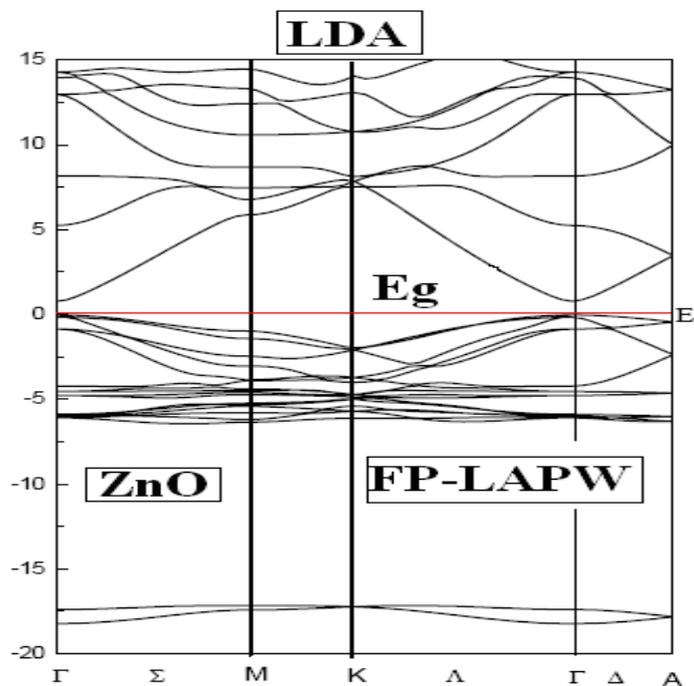


Figure.III.3 : la structure de bande électronique du ZnO en phase wurtzite

	<i>Transitions</i>	<i>LDA FP-LAPW</i>	<i>Autres Calculs.</i>	<i>Expt.</i>
<b>Wurtzite</b>	<b><i>E<sub>g</sub> (<math>\Gamma v \rightarrow \Gamma c</math>)</i></b>	0.795	0.97 <sup>a</sup> , 0.77 <sup>b</sup> , 0.78 <sup>b</sup> , 0.93 <sup>c</sup> , 0.98 <sup>d</sup>	3.44 <sup>e</sup>
	<b><i>M v <math>\rightarrow</math> M c</i></b>	6.95431		
	<b><i>K v <math>\rightarrow</math> K c</i></b>	9.6573		
	<b><i>A v <math>\rightarrow</math> A c</i></b>	3.452319		

<sup>a</sup> Référence [11]. <sup>b</sup> Référence [10]. <sup>c</sup> Référence [13]. <sup>d</sup> Référence [14]. <sup>e</sup> Référence [12].

**Tableau III.2 : Les valeurs des énergies des transitions des points de haute symétrie de ZnO**

### I. 2. 2. Les densités d'états :

Les densités d'états totales et partielles (DOS et PDOS) présentées entre -20 et 35 (eV) calculées par l'approximation LDA sont illustrées sur la figure (III.4), où le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies.

De manière générale, on remarque que la densité d'état totale présente trois régions dans la bande de valence :

- Une région profonde, comprise entre -18.11 et -17 eV est dominée principalement par la contribution des états **2s** de l'anion O.
- La seconde région comprise entre -6.6 eV et -4 eV est dominée par les états **3d** des cations Zn
- Le haut de la bande de valence, qui est au dessus de -4 eV, est constitué par les états **2p** des anions O.

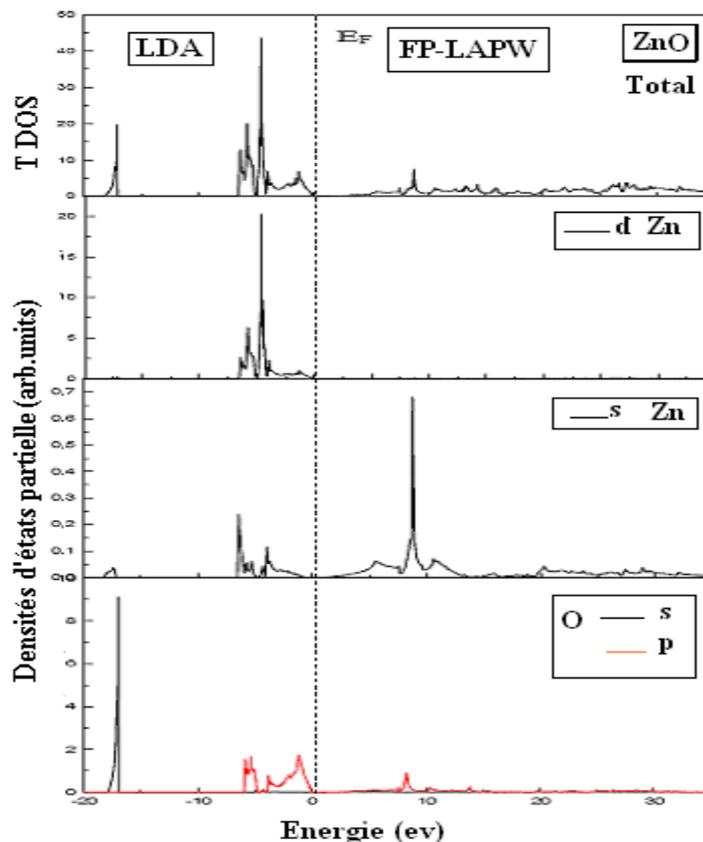


Figure III.4 : Densités d'états du ZnO avec la LDA

### I. 2. 3. Les densités de charge :

Le calcul de la densité de charge électronique qui est présenté généralement dans un plan ou selon une direction, nous informe sur le transfert de charge et sur la nature ionique ou covalente de la liaison.

Pour visualiser la nature du caractère des liaisons du ZnO, nous avons calculé la densité de charge de valence sous forme d'un contour énergétique situé dans le plan (110) (fig III.5) et sous forme d'un profil le long de la liaison Zn-O (fig III.6).

Les atomes de Zn ont plus d'électrons de cœur d'où une densité de charge totale plus élevée près de la position du noyau, tandis que les atomes d'oxygène sont plus étendus avec le grand nombre d'électron de valence.

La figure (III.5) indique clairement le caractère ionique fort de la liaison. La distribution plus ou moins homogène de la charge entre les atomes du Zn suggère un degré appréciable d'une

liaison métallique entre eux. Elle prouve également le type de liaison mixte qui existe dans le composé ZnO. Ces résultats sont en bon accord avec les travaux de Zhi Gen Yu et al [15].

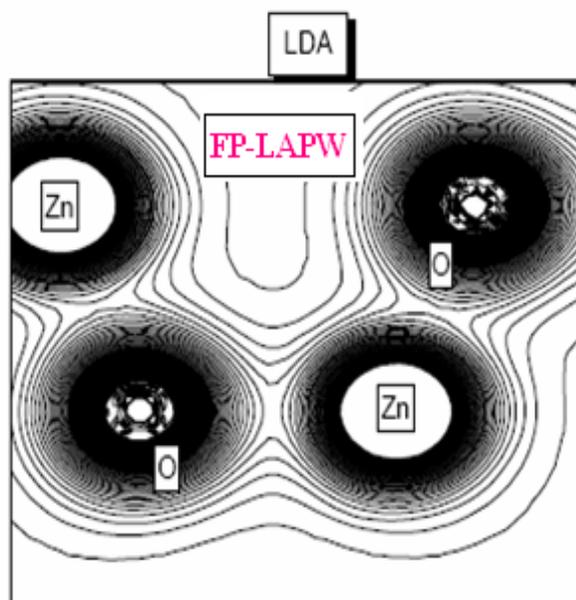


Figure III.5 : Contours de la densité de charge de ZnO dans le plan (110) calculé avec la LDA.

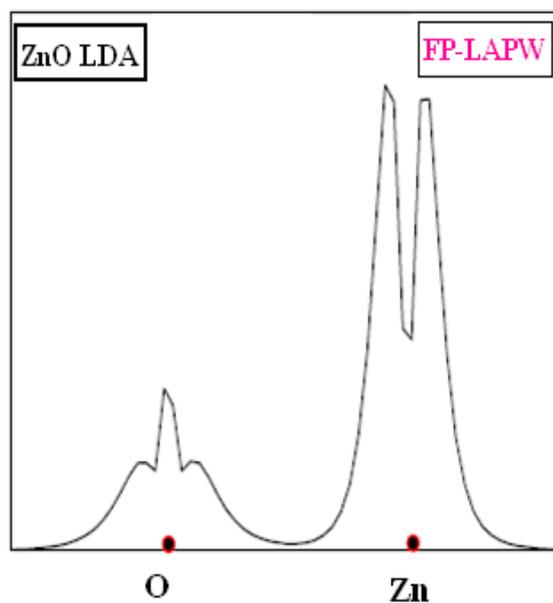


Figure.III.6 : Profils de la densité de charge de valence du ZnO en phase wurtzite le Long des liaisons O-Zn calculés avec la LDA.

## II. Dopage et co-dopage du ZnO :

Pour étudier la structure électronique du ZnO :(Co,N), nous utilisons une supercellule contenant 32 atomes dans la structure wurtzite. Le matériau non dopé correspond au  $Zn_{16}O_{16}$  et pour étudier le dopage au cobalt et le co-dopage avec l'azote, nous substituons un des ions Zinc par un ion Cobalt et des ions Oxygène par un ion Azote.

Dans tous nos calculs, on utilise la méthode FPLAPW [22]. en utilisant l'approximation de la densité de spin local (LSDA) implantée sur le code WIEN2K, et l'approximation LSDA+  $U$  ( $U$  interaction Hubbard) pour corriger les valeurs des énergies et la localisation au niveau du Fermi [21].

La structure wurtzite du ZnO contient 32 atomes, 16 atomes de Zn et 16 atomes de O. Le système est réalisé avec une super-cellule (3x3x2) associée à des constantes de réseau fondamentales  $a = 3.1891 \text{ \AA}$  et  $c = 5.1579 \text{ \AA}$ , et les dimensions  $9,567 \text{ \AA}$  et  $10.315 \text{ \AA}$  sont parallèles aux axes  $a$  et  $c$  respectivement. Qui sont en accord avec les travaux expérimentaux et autres travaux théoriques [17].

Les configurations des électrons de valence pour les éléments discutés dans cette partie sont : Zn:  $3d^{10}4s^2$ , O:  $2s^22p^4$ , N:  $2s^22p^3$ , Co:  $3d^74s^2$ , respectivement.

La valeur du paramètre  $U$  de Hubbard pour ZnO:Co est déjà connu à peu près par des études théoriques publiées au cours des années précédentes [23]. Nous avons varié  $U$  entre 4 et 8 eV mais nous présentons la plupart des résultats pour une valeur de  $U = 6$  eV. Les rayons muffin-étain (MT) de Zn, Co, N et O ont été choisis pour les valeurs suivantes : 1,90, 1,80, 1,60 et 1,68a.u respectivement.

## II. 1. La substitution de l'oxygène par l'azote

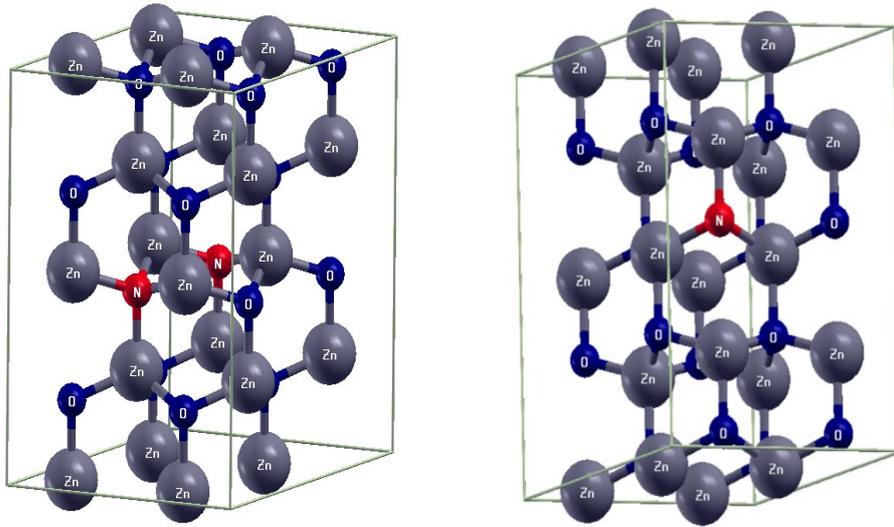


Figure.III.7 Structure Wurtzite de ZnO avec impuretés Azote.

Un atome d'O a été substitué par un atome de N, le moment magnétique total augmente d'environ  $0,079 \mu\text{B}$ , tandis que avec deux atomes d'oxygènes qui ont été substitués par deux atomes de N voisine le moment magnétique total diminue d'environ  $0,012 \mu\text{B}$  mais quand les deux N sont éloignés, le moment magnétique total augmente d'environ  $0,176 \mu\text{B}$ .

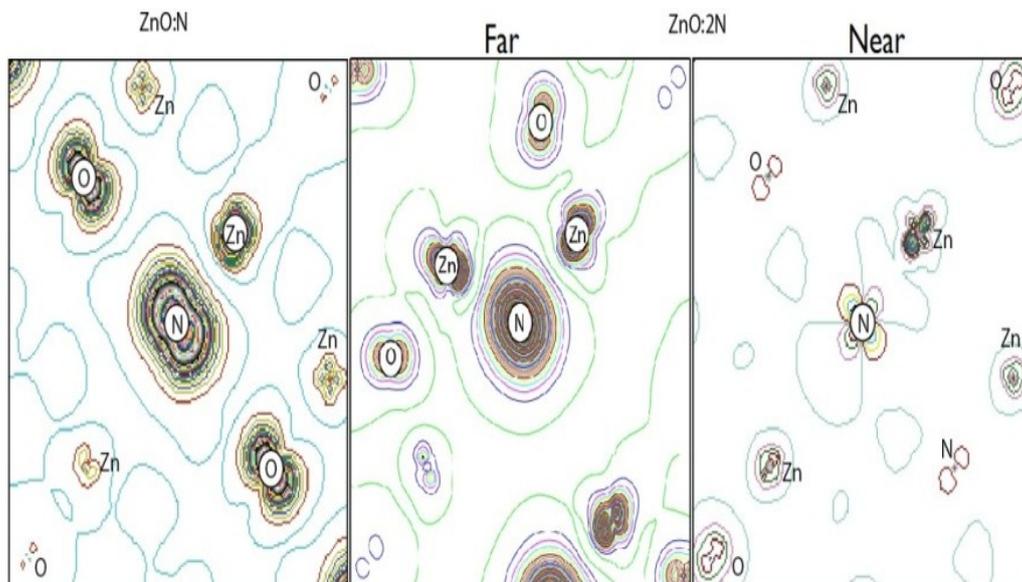
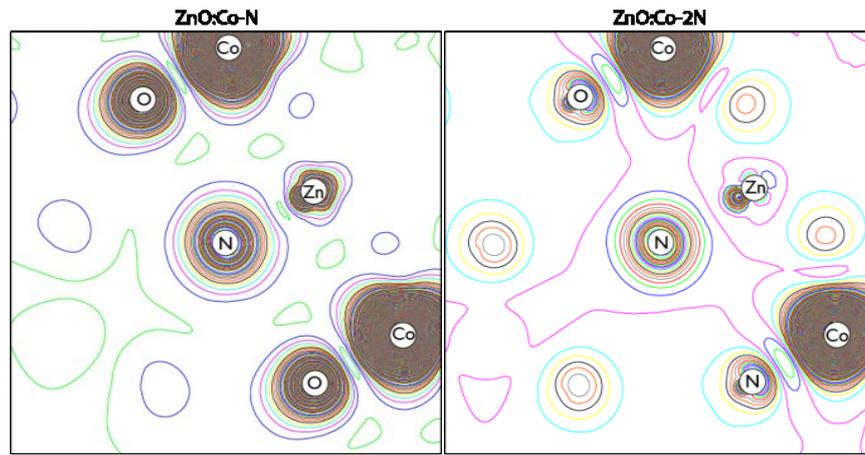


Figure III.8: Densité de spin de ZnO avec (de gauche à droite) N, 2N loin et 2N près.



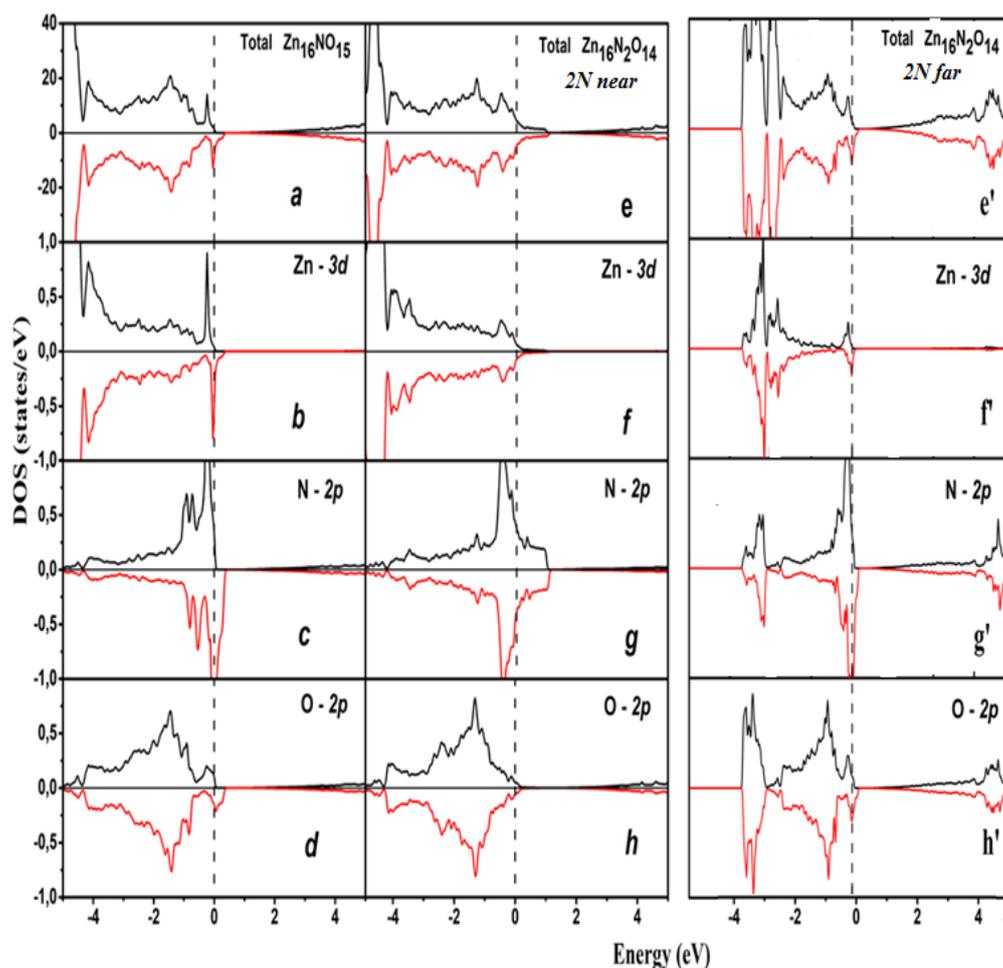
**Figure III.9:** Densité de spin de ZnO:Co co-dopé avec N (gauche) et 2N (droite).

La densité d'états représentée sur la fig.III.10 (a-d), N remplace O et reste dans la configuration électronique  $2p^5$ , la bande de valence supérieure, provenant d'une forte interaction hybride entre O- $2p$  et N- $2p$  états qui confirme le caractère semi-métallique de concentration de 6,25% de ZnO dopé N. L'orbitale  $2p$  de N et O sont polarisés en spin (voir Fig. III.10 (c, d)), ils résultent de la différence entre spin-up et spin-down.

L'orbitale O- $2p$  est également légèrement polarisée (figure III.10 (d)) mais comme nous pouvons le voir sur la figure III.10 (b) l'orbitale de Zn- $3d$  il n'y a pas de contribution au moment magnétique.

Cependant, avec deux N, le niveau d'impureté N- $2p$  devient moins profond (probablement en raison de la répulsion entre les trous aux deux sites N). DOS de 12,5% de N comme indiqué sur la fig. III.10 (e), Comparé au DOS total de la figure III.10 (a), le niveau d'énergie des impuretés se déplace vers les hautes énergies alors que son niveau est profond et se situe au niveau de Fermi.

Au niveau de la densité d'états total la figure III.10 (a), le niveau d'énergie des impuretés se déplace vers les hautes énergies. Le niveau d'énergie de l'impureté est profond et se situe au niveau de Fermi. Le moment magnétique total dans la cellule a diminué et est d'environ 0,006  $\mu_B$ . Le moment magnétique sur chaque atome de N est de 0,006  $\mu_B$ , 0,004  $\mu_B$  et pour les atomes de Zn et O de 0,001 et 0,001  $\mu_B$ , respectivement. Sur la figure III.10 (e), lorsque la concentration de N augmente, le système devient semi-métallique par la faible hybridation entre les états p des deux atomes de N et sur la figure III.10 le moment magnétique diminue pour 12.5%.



**Figure III.10.** :La densité totale et partielle de ZnO:N calculée avec LSDA et LSDA+U

Pour mieux comprendre le magnétisme du le system ZnO:2N, deux situation possible ont été étudié :la première ou les deux ions d'azotes sont tres proche et la seconde les deux ions d'azotes sont éloignés, dans ce cas le composé converse son caractère magnétique avec une légère augmentation du moment magnétique total (Tableau III.3).

Dans le cas contraire, les deux ions d'azote se comportent comme un dimère les moments magnétique des deux ions d'azote sont compensé et le moment magnétique total devient pratiquement nul (Tableau III.3).

La substitution de l'anion de N de N (~ 6% et ~ 12%) au lieu d'oxygène montre un faible magnétisme de 0,96  $\mu\text{B}$  et 0,006  $\mu\text{B}$  respectivement. Le magnétisme résulte du déséquilibre de charge (rotation) créé par l'azote au site de l'oxygène.

## II.2. La substitution du Zinc par le Cobalt

Sur la figure III.11, nous présentons la densité d'état totale et partielle de  $\text{Zn}_{15}\text{CoO}_{16}$  dans l'état métastable FM (a et e) en utilisant toujours la méthode LSDA et LSDA +  $U$  respectivement. La figure III.11 (a) montre l'importance de l'interaction d'Hubbard  $U$ . Sans cela, pour  $U = 0$  le système est semi-métallique en raison de la faible hybridation des niveaux de Co-3d avec la bande de conduction, mais c'est un artefact du LSDA et contredit le fait expérimental, la densité d'état totale de spin-up est une caractéristique isolante, tandis que les électrons spin-down sont des comportements semi-conducteurs avec un écart d'énergie d'environ 1 eV.

Les moments magnétiques totaux de  $\text{Zn}_{15}\text{CoO}_{16}$  est de  $3,081\mu\text{B}$ , donc la phase FM à une structure d'électrons semi-conducteurs.

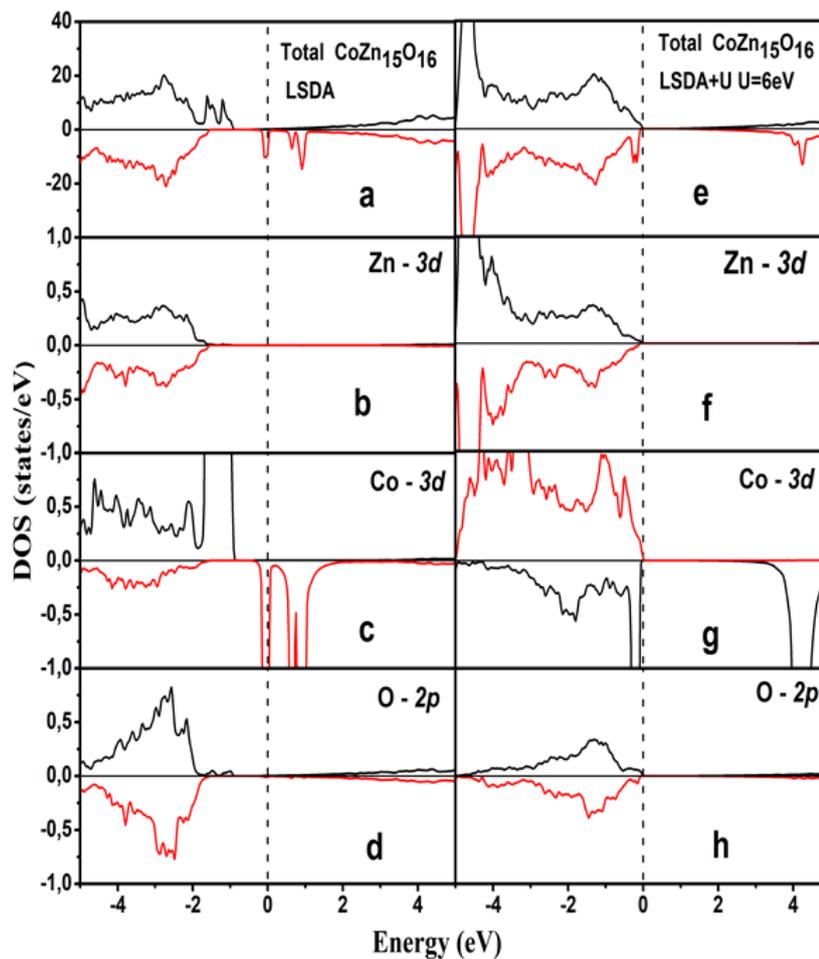


Figure III.11 : La densité totale et partielle de  $\text{ZnO}:\text{Co}$  calculée avec LSDA et LSDA+ $U$ .

Pour corriger la position des états Co-3d nous appliquons la méthode LSDA +  $U$  avec  $U = 6\text{eV}$ . Ensuite, les états Co-3d se situent profondément dans la bande de valence et nous trouvons un comportement isolant. En raison des impuretés magnétiques (Co a un spin 3/2), le bord supérieur de la bande de valence pour le spin- up est décalé par rapport à celui-ci pour le spin-down. Les niveaux de Co- $d$  avec spin down sont situés à 0,6 ... 0,9eV dans LSDA et à environ 4,28eV dans LSDA +  $U$ , le LSDA +  $U$  donne une correction appropriée dans la bande interdite, la bande interdite calculée de ZnO:Co est 2.90 eV, qui est clair que LDA ou GGA sous-estiment la bande interdite.

D'autre part, en incluant le paramètre Hubbard  $U$ , le système devient un isolant et un grand écart s'ouvre. La différence d'énergie entre les bandes de spin down de caractère Co-3d les plus hautes occupées et les plus basses bandes inoccupées est d'environ 4 eV (voir la fig. III.11 (g)).

### II. 3. Substitution de O par N et Zn par Co :

Lorsque nous substituons un seul atome de Zn par un Co (Figure. III.12), il y a une augmentation du moment magnétique total d'environ 3,08  $\mu\text{B}$  a été observé dans la Figure.III.9 (les études restantes ne généreront que 2N loin).

Le moment magnétique augmente de 12,5% en raison de déplacement des états 3d du cobalt en raison de son hybridation  $p-d$  avec des états 2p d'oxygène. Ceci provoque une polarisation de spin du Co et la division des orbitales 3d qui sont divisées en deux états: un double  $e_g$  ( $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$ ) avec une énergie plus faible et triplé  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{xz}$ ) avec une énergie de champ cristallin supérieure en symétrie tétraédrique. Une augmentation supplémentaire d'environ 4 $\mu\text{B}$  du moment magnétique total a été observée lorsque l'azote est introduit dans ce système de ZnO (voir le Tableau III.3)

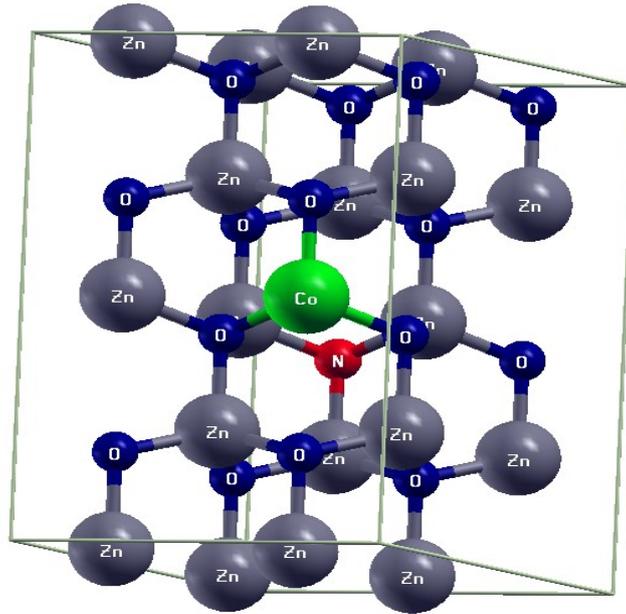
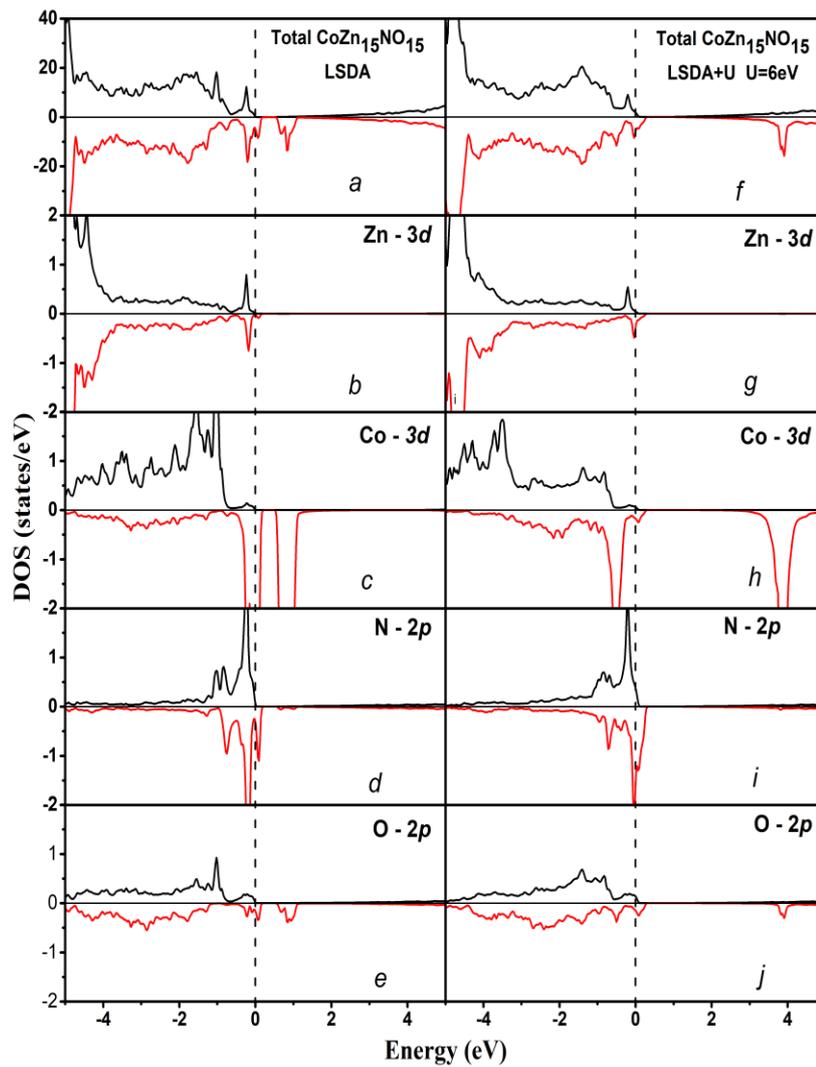


Figure III.12: Structure wurtzite de ZnO avec les impuretés Cobalt et Azote.

### II. 3. a. Le co-dopage du ZnO:Co avec N :

Dans la figure.III.13, nous montrons nous présentons la densité d'état totale et partiel de ZnO co-dopé au cobalt l'azote ( $\text{CoZn}_{15}\text{NO}_{15}$ ) avec LSDA (figure.III.13 de a-e) et avec LSDA +  $U$  (figure.III.13 de f-j) dans l'état métastable FM. La méthode LSDA montre un comportement métallique pour  $\text{CoZn}_{15}\text{NO}_{15}$ , il est important de noter que les caractères orbitaux des bandes proches du niveau de Fermi changent complètement avec  $U$ .

Le niveau de Fermi entre dans la bande de valence (dopage de type p) et le caractère de bande au niveau de Fermi est de type Co  $3d$  sans  $U$  (Fig.III.13 (c) et Fig.III.13 (h)). Mais par l'inclusion de  $U$ , les bandes de Co  $3d$  partent du niveau de Fermi qui est maintenant situé dans les niveaux N  $2p$ .



**Figure.III.13** La densité totale et partielle de  $\text{ZnO:Co,N}$  calculée avec LSDA et LSDA+U.

Le moment magnétique total de  $\text{CoZn}_{15}\text{NO}_{15}$  est de  $4.002\mu\text{B}$ , donc la phase FM à des structures d'électrons semi-conducteurs. Les états  $\text{Co-3d}$  minoritaires et majoritaires se situent principalement dans l'écart entre la bande de valence et la bande de conduction de caractère à prédominance d'azote  $2p$ .

Les états  $\text{Co-3d}$  sont situés à environ  $-3\text{ eV}$  au bas de la bande de valence, bien en dessous du niveau de Fermi. L'occupation du niveau de  $\text{Co-3d}$  est proche de  $3d^7$  avec un moment magnétique complet de  $2.625\mu\text{B}$ .

### II. 3. b le co-dopage du ZnO:Co avec 2N :

Dans ce cas ZnO a été co-dopé avec Co et deux concentrations différentes de 1N et 2N (figure.III.14 ), l'approximation LSDA +  $U$  montre que le moment magnétique total augmente avec la concentration de N ;la première valeur est de 3,91  $\mu$ B (1N) et la deuxième est de 4,51  $\mu$ B (2N). Cette augmentation se justifie par la présence d'effet d'hybridation entre les états Co-3d et N-2p.

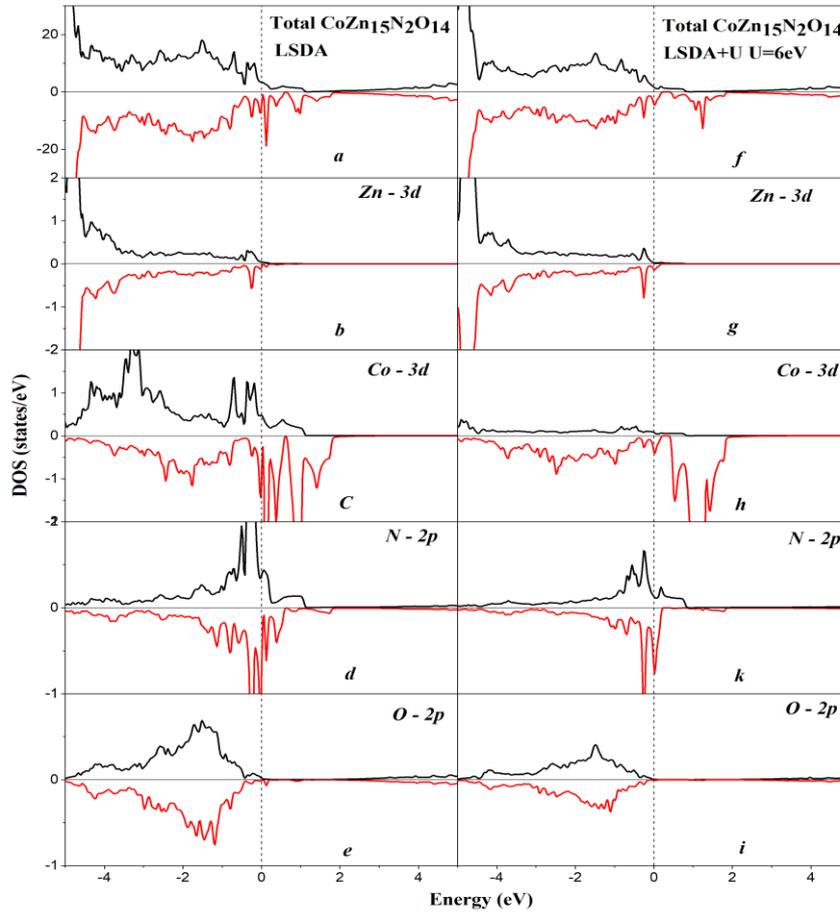


Figure.III.14 : La densité totale et partielle de ZnO:Co,2N calculée avec LSDA et LSDA+U.

Le pourcentage du moment magnétique de dopage et le co-dopage pour les différents composés étudié sont résumés dans le tableau.III.3

Site in ( $\mu_B$ )	$\mu_{\text{-Zn}}$	$\mu_{\text{-O}}$	$\mu_{\text{-N}}$	$\mu_{\text{-Co}}$	$\mu_{\text{-total}}$	$\mu_{\text{-interstitiel}}$
<b>Zn<sub>16</sub>O<sub>15</sub>N</b>	0.006	0.059	0.354	-	0.960	0.079
<b>Zn<sub>16</sub>O<sub>14</sub>N<sub>2</sub></b>						
<b>2N éloignés</b>	0.029	0.054	0.284	-	1.549	0.176
<b>2N voisines</b>	-0.001	-0.001	0.006	-	0.006	0.012
<b>Co Zn<sub>15</sub>O<sub>16</sub></b>						
<b>LSDA</b>	0.000	-0.001	-	2.415	3.081	0.221
<b>LSDA+U</b>	0.000	0.001	-	2.610	2.987	0.139
<b>CoZn<sub>15</sub>O<sub>15</sub>N</b>						
<b>LSDA</b>	0.012	0.183	0.186	2.625	4.003	0.259
<b>LSDA+U</b>	0.024	0.102	0.335	2.657	3.917	0.260
<b>CoZn<sub>15</sub>O<sub>14</sub>N<sub>2</sub></b>						
<b>LSDA</b>	0.006	0.004	0.109	2.157	3.581	0.335
<b>LSDA+U</b>	0.005	0.007	0.022	2.973	4.511	0.323

Tableau III.3 : Moments magnétiques (Magnétron de Bohr) du ZnO dopé et co-dopé au cobalt et l'azote respectivement.

D'autre part, l'énergie totale de configuration ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM) a été calculée pour le système défectueux de  $\text{CoZn}_{15}\text{O}_{15}\text{N}$  et  $\text{CoZn}_{15}\text{O}_{14}\text{N}_2$  (voir tableau.III.4), la différence d'énergie entre FM et AFM ordonnant  $\Delta E = E_{\text{AFM}} - E_{\text{FM}}$  a été utilisé comme indicateur de la solution de stabilité de ZnO (Co, N).

Nous avons utilisé les deux approches LSDA et LSDA +  $U$  pour analyser et corriger la densité d'état ainsi que pour comprendre l'influence de Co et N sur le ZnO de type p à différentes concentrations.

Compounds	LSDA		LSD+U	
	$E_{\text{Total}}$	$\Delta E$	$E_{\text{Total}}$	$\Delta E$
<b><math>\text{Co}_2\text{Zn}_{14}\text{O}_{15}\text{N}_1</math> FM</b>	-58134.855	-0.053	-58134.796	0.006
<b><math>\text{Co}_2\text{Zn}_{14}\text{O}_{15}\text{N}_1</math> AFM</b>	-58134.802		-58134.802	
<b><math>\text{Co}_2\text{Zn}_{14}\text{O}_{14}\text{N}_2</math> FM</b>	-58093.906	0.007	-58093.906	0.007
<b><math>\text{Co}_2\text{Zn}_{14}\text{O}_{14}\text{N}_2</math> AFM</b>	-58093.913		-58093.913	

Tableau.III.4: Différence d'énergie entre l'état ferromagnétique et antiferromagnétique dans  $\text{Co}_2\text{Zn}_{14}\text{O}_{16}$ ,  $\text{Co}_2\text{Zn}_{14}\text{O}_{15}\text{N}_1$  et  $\text{Co}_2\text{Zn}_{14}\text{O}_{14}\text{N}_2$

Dans notre calcul du système  $\text{Co}_2\text{Zn}_{14}\text{O}_{15}\text{N}$  la solution AFM est plus stable et se compare l'égerment avec la solution FM.

Cependant, dans l'approximation LSDA+ $U$ , les deux concentrations de N localisés et provoque un très faible couplage ferromagnétique avec le moment magnétique du Co.

Le système (ZnO:Co, N) présente une solution antiferromagnétisme stable pour un N et montre un ferromagnétisme stable pour 2N.

### III. Les propriétés optiques

Les matériaux II-VI trouvent une large application dans le domaine des énergies tel que la détection comme les capteurs et l'émission comme diode électroluminescence, laser ...

Le ZnO est un matériau utilisé comme une couche active transparente. L'étude des propriétés optiques pour différents structure électronique avec la présence du cobalt et l'azote nous permet de prédire de nouveau propriétés physique qui aident à trouver de nouveau application. Le calcul des paramètres optiques est basé sur la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$  qui est fonction complexe  $\epsilon = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ . Ce matériau est très important dans la performance des nouveaux systèmes optoélectroniques, l'énergie renouvelable et les cellules solaires.

Les métaux de transitions sont parmi les dopants effectifs qui améliorent les propriétés optiques et magnétiques tel que le Co, Fe, Ni,....etc qui rendent notre matériau semi-conducteur magnétique appartient au DMS (Semi-conducteurs Magnétique Dilués).

Dans les semi-conducteurs DMS, les propriétés optiques résultant des transitions électroniques entre les niveaux de la bande de valence et de la bande de conduction peuvent être soit directes ou indirectes, soit peuvent impliquer des interactions entre les paires électron-trou et les niveaux énergétiques dus à des impuretés ou des défauts. Les propriétés optiques se basent sur l'échantillonnage de la zone Brillouin ZB pour un maximum de point afin de voir tout les transitions possibles, et leurs mesures donnent des informations optiques importantes qui confirment la structure de bande énergétique.

#### III.1. La fonction diélectrique

La variation de la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  et la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie des photons sont présentés par la Figure III.15.

La constante diélectrique statique  $\epsilon_1(0)$  est obtenue comme la limite de la partie réelle de la fonction diélectrique près des fréquences nulles. Pour les quatre solutions étudié  $\text{Co}_1\text{Zn}_{15}\text{O}_{15}\text{N}_1$ ,  $\text{Co}_1\text{Zn}_{15}\text{O}_{14}\text{N}_2$ ,  $\text{Co}_1\text{Zn}_{15}\text{O}_{15}$  et  $\text{Co}_2\text{Zn}_{14}\text{O}_{16}$  sont 19 eV, 27 eV, 4.5 eV et 68 eV respectivement sur le plan  $\epsilon_1(\omega)$ .

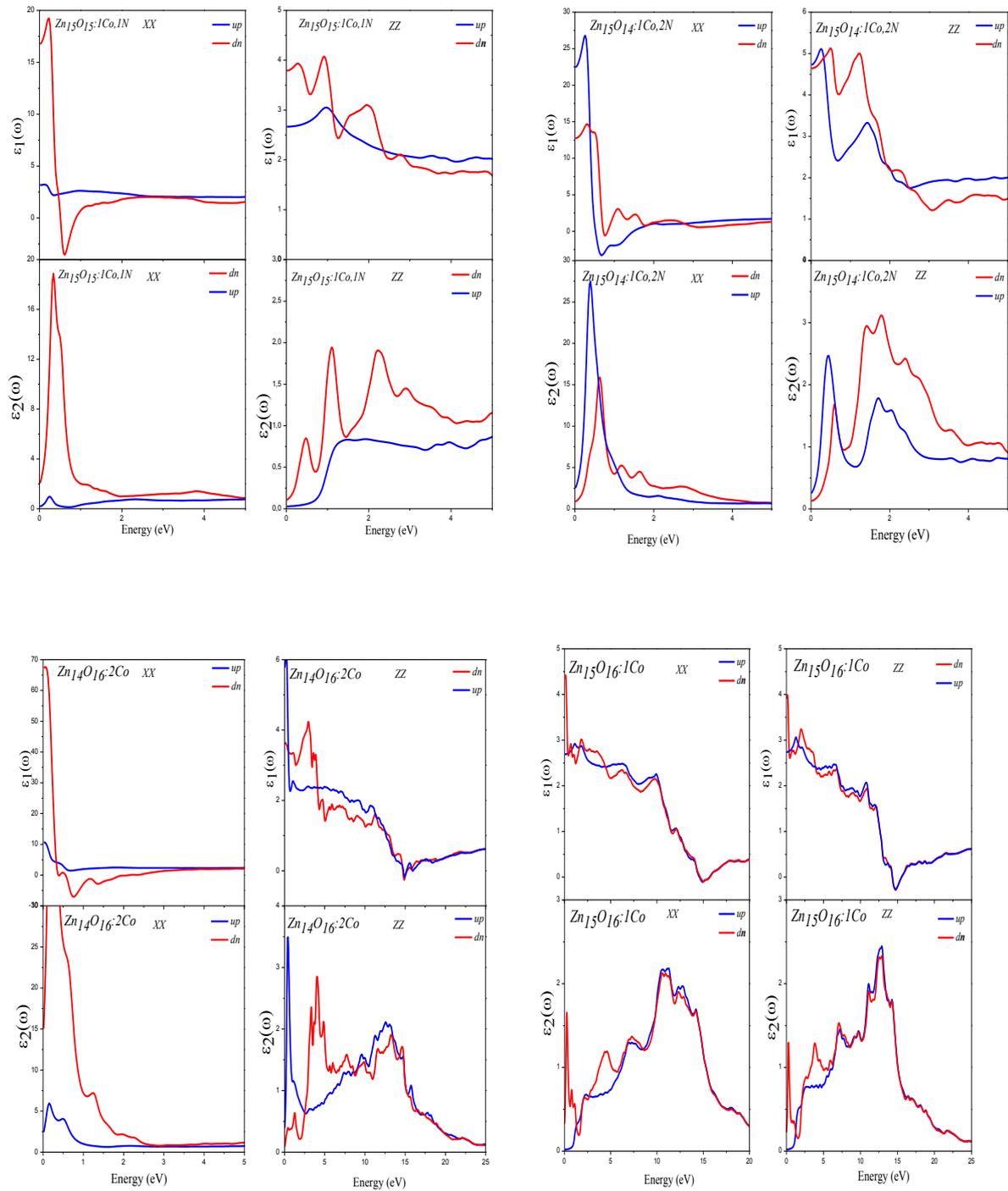


Figure III.15 : la fonction diélectrique de (ZnO :1Co,1N ) , (ZnO :1Co,2N ) , (ZnO :1Co) et (ZnO :2Co)

### III. 2. Le Coefficient d'Absorption

Le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  dépend de la partie imaginaire, de l'indice de réfraction complexe  $k(\omega)$ ,  $\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega)$ . Où  $\lambda$  est la longueur d'onde de la lumière dans le vide.

La variation du coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  en fonction de l'énergie est représentée par la figure III.16. On peut remarquer qu'il n'y a la même allure pour les deux systèmes avec un 1N et 2N, est différent pour les autres systèmes sans N.

Ces structures observées sont liées aux pics de la partie imaginaire de la fonction diélectrique qui sont liés aussi aux transitions électroniques correspondantes.

Le coefficient d'absorption de ZnO:Co pour les deux directions de spin est montré dans la Figure III. 16. Le coefficient d'absorption est décalé vers l'énergie plus basse pour le spin up mais vers l'énergie plus haute pour le spin down et le cas non-magnétique. La dernière tendance est en accord avec le travail expérimental, ou il est clairement montré que le gap optique augmente avec la concentration de Co

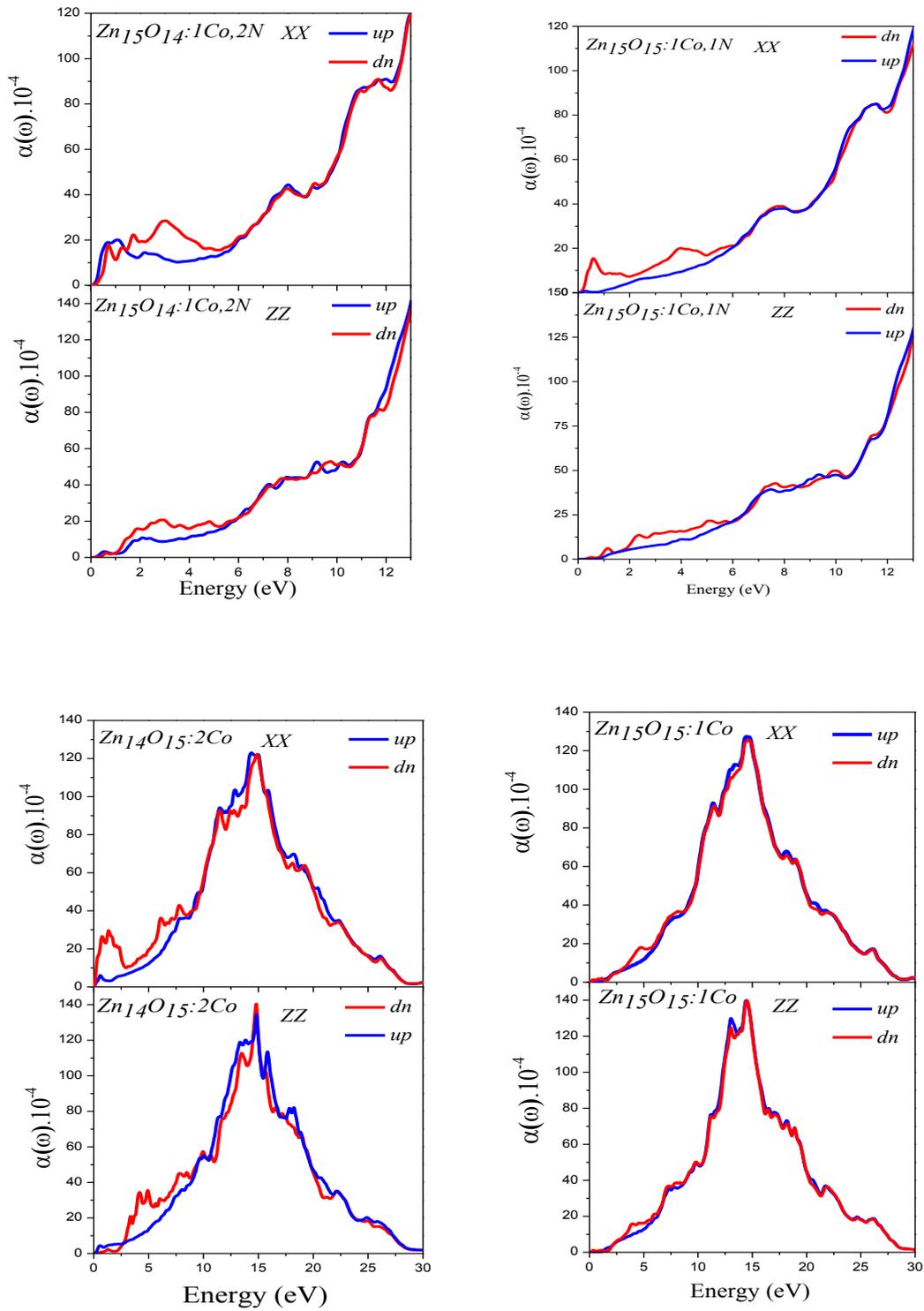


Figure III.16 : Coefficient d'Absorption de  $(ZnO :1Co,1N)$  ,  $(ZnO :1Co,2N)$  ,  $(ZnO :1Co)$  et  $(ZnO :2Co)$ .

### III .3. L'indice de réfraction :

Connaissant  $\varepsilon_1(\omega)$  et  $\varepsilon_2(\omega)$ , l'indice de réfraction complexe d'un milieu peut être exprimé

$$\mu = n + ik = \varepsilon^{1/2} = (\varepsilon_1 + i\varepsilon_2)^{1/2}$$

$n$  : représente la partie réelle de l'indice de réfraction.

$K$ , représente le coefficient d'extinction que l'on appelle également l'indice d'atténuation.

À partir de ces équations, on obtient :

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - K^2$$

En général, la partie réelle  $n$  est liée à la dispersion, alors que la partie imaginaire  $k$  est directement liée au coefficient d'absorption. Les propriétés optiques des matériaux sont habituellement présentées en montrant la dépendance de fréquence de  $n(\omega)$  et  $k(\omega)$  ou  $\varepsilon_1(\omega)$  et  $\varepsilon_2(\omega)$ . Nos calculs des indices de réfraction par rapport à l'énergie sont montrés dans la figure III.17. La partie réelle (indice de réfraction  $n$ ) a un pic important à 4.5 eV 5.5eV 8.5 eV et 2.2eV pour les solutions  $\text{Co}_1 \text{Zn}_{15}\text{O}_{15}\text{N}_1$ ,  $\text{Co}_1 \text{Zn}_{15}\text{O}_{14}\text{N}_2$ ,  $\text{Co}_1 \text{Zn}_{15}\text{O}_{16}$  et  $\text{Co}_2 \text{Zn}_{14}\text{O}_{16}$  respectivement.

Ces pics ont accompagné par des autres pics important à la partie imaginaire (coefficient d'extinction  $k$ ), Ces pics est dû aux transitions directes entre les différentes bandes.

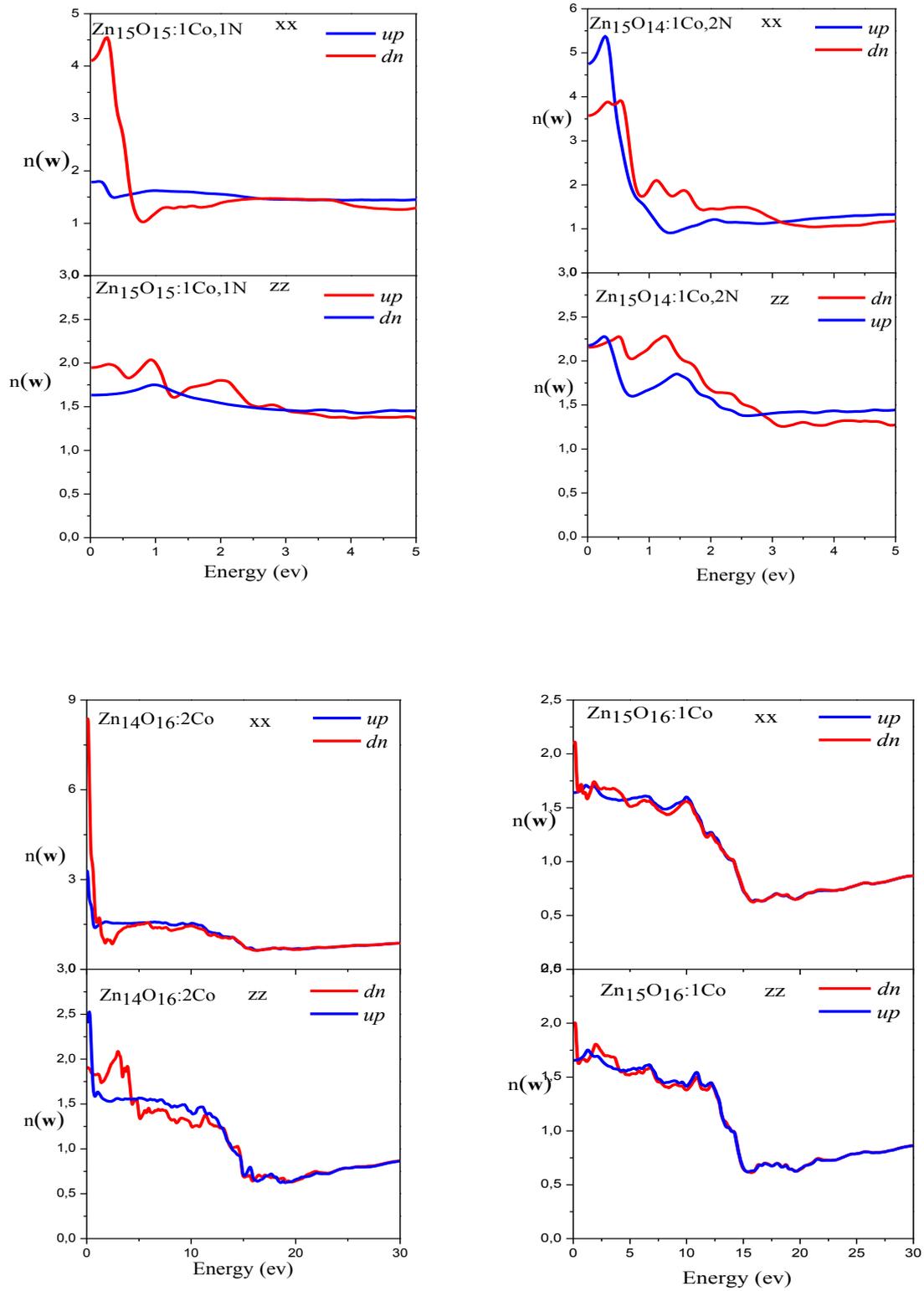


Figure III.17: L'indice de refraction de (ZnO:1Co,1N ), (ZnO:1Co,2N ), (ZnO :1Co) et (ZnO :2Co)

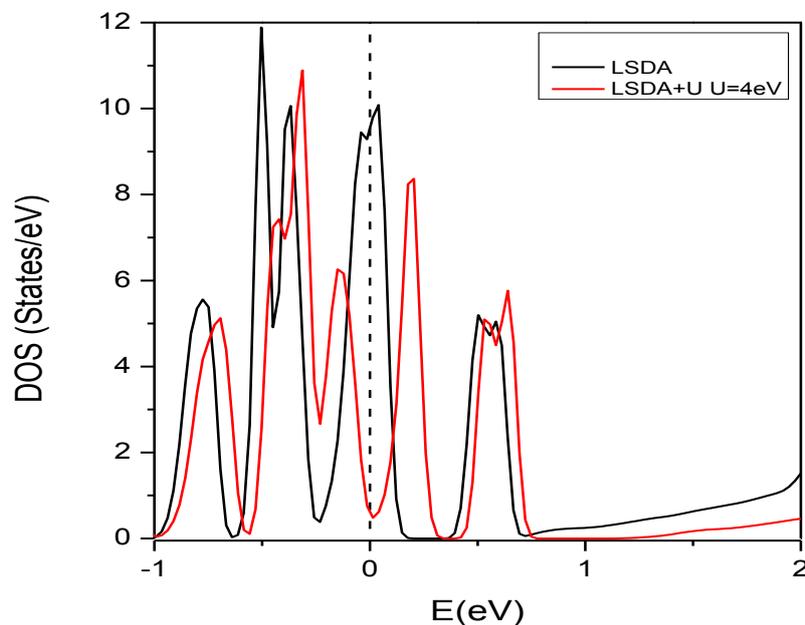
## Partie II : Dopage et co-dopage de GaN

### I. Dopage et co-dopage de GaN:

Les résultats présentés dans cette partie concernent le matériau nitrure de gallium dopé au manganèse et co-dopé Mg dans la phase zinc-blende. Ce matériau a une configuration  $3d^4$  de l'ion magnétique ainsi que des états, essentiellement composés d'orbitales 3d, localisés dans le gap du semi-conducteur. L'ensemble des calculs ont été réalisés avec le code FP-LAPW dans lequel nous avons utilisé l'approximation LSDA+ $U$ .

La structure de Zincblende de GaN contenant 64 atomes, la super-cellule est construite à partir de  $(2 \times 2 \times 2)$  mailles primitives. L'ion de métaux de transition est placé en substitution d'un cation (Ga) au centre de la super-cellule. La maille zinc-blende est faite à partir d'un réseau CFC d'anion imbriqué dans un réseau identique de cation.

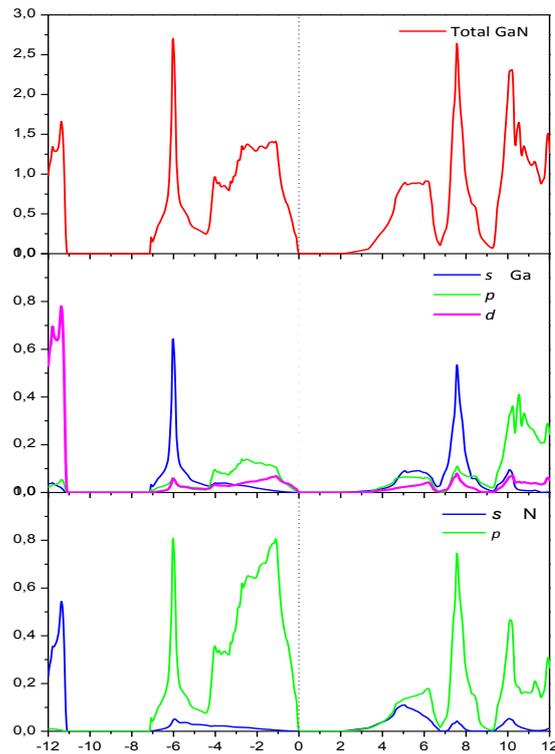
Toujours dans les généralités de calculs, le paramètre ajustable  $U$  correspondant à l'interaction coulombienne sur les orbitales 3d des métaux de transition, a été fixé à 4 eV. Cette valeur, choisie car elle donne dans le cas du GaN dopé Mn la levée de dégénérescence maximum (voir Fig. III.18), est comprise dans l'intervalle standard en ce qui concerne les métaux de transition (entre 3 et 8 eV).



Figures.III.18 : Densités d'états du GaN total avec LSDA et LSDA+ $U$  avec  $U=4\text{eV}$ .

### I. 1. La densité d'état du GaN pure :

Le GaN pur est un semi-conducteur à gap direct valant 3.3 eV. Les densités d'états totales et partielles projetées, entre -12 et 12 (eV) calculés par la LSDA, sont illustrées sur la figure (III.19), le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies. De manière générale on remarque que la densité d'état totale présente est dominée principalement par la contribution des états  $2p$  de l'anion N. sauf un pic à 11eV qui est la somme des états  $3d$  des cations Ga et états  $2s$  de l'anion N.



Figures.III.19 : Densités d'états du GaN en phase cubique avec la LDA

## I. 2 .Dopage de GaN avec 1 Mn

Le traitement du nitrure de gallium dopé manganèse utilise une super cellule de soixante quatre atomes dans laquelle il y a un atome de manganèse(Figure.III.20). Comme cela a été dit dans l'introduction de cette partie, la corrélation forte des électrons présents sur les orbitales 3d du manganèse doit être prise en compte, elle est introduite via les paramètres de Slater, qui valent pour cet ion :  $F2=7.41$  eV,  $F4=4.63$  eV et  $F0=U=4$  eV.

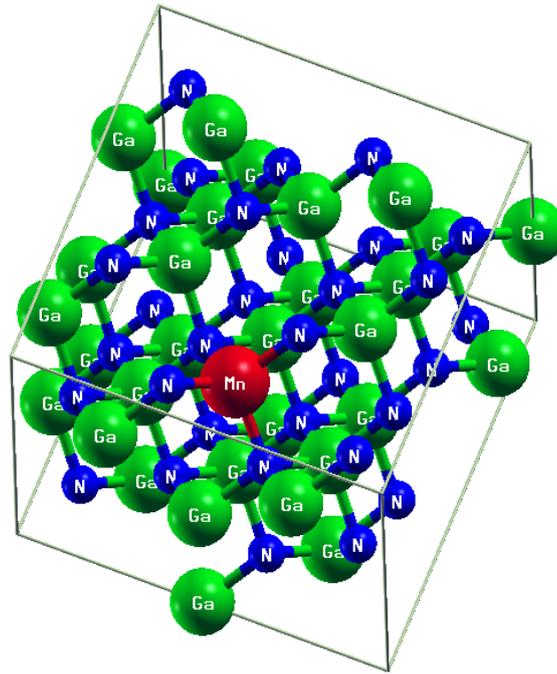
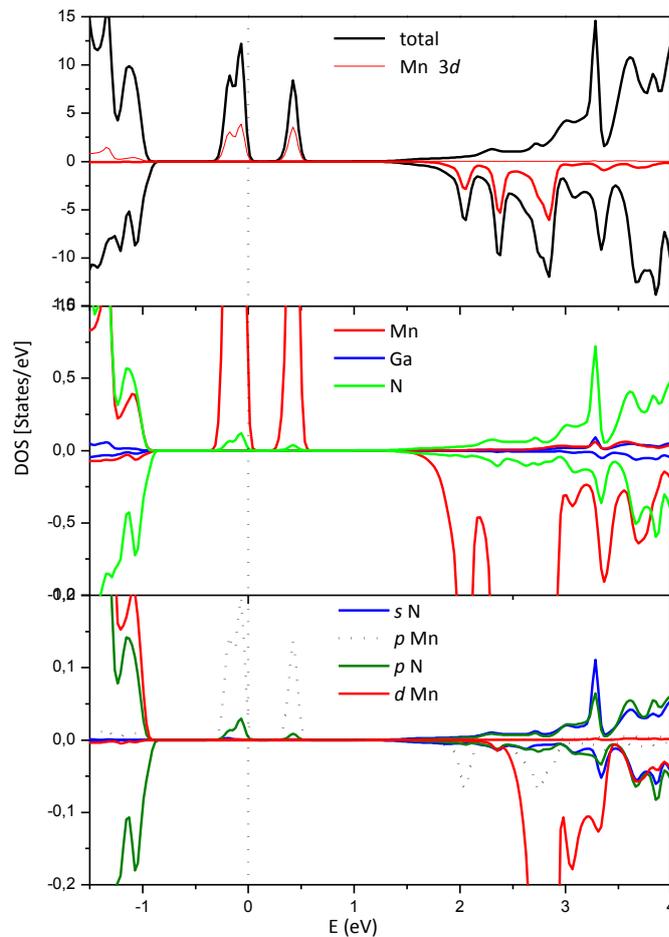


Figure.III.20 Structure de GaN avec impuretés Mn.

La densité d'états de la figure III.21 permet de bien visualiser les états localisés dans le gap. Le premier état non-occupé est principalement de caractère 3d alors que le doublet situé juste en dessous du niveau de Fermi est plutôt composé des orbitales 2p des ligands. Cette première constatation a son importance car dans ce cas le premier état excité aurait alors un fort caractère p-d et serait vu comme une transition optique inter-bandes. Cette interprétation se distingue de celle faite jusqu'à maintenant qui considérait la transition optique à 1.4 eV comme purement de caractère d-d [24].

De plus cette interprétation s'accorde avec l'idée proposé par *Dietl* où elle serait plutôt une transition de l'état  $d4$  vers  $d5$  plus un trou localisé sur les ligands [23, 25, 26].

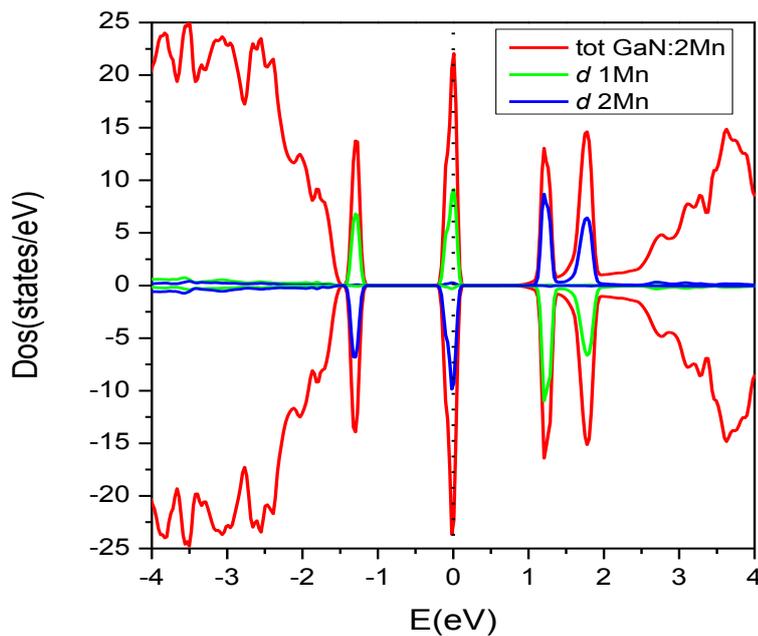


**Figures.III.21 : Densités d'états du GaN Dopé 1 Mn avec la LDA+U avec  $U=4\text{eV}$**

Toujours sur la même densité d'état, il y a trois états non-occupés de spin minoritaire situés aux énergies 2.1, 2.4 et 2.8 eV au dessus du niveau de Fermi. Ces trois pics, provenant de l'éclatement des niveaux 3d par le champ cristallin peuvent .En effet les mesures réalisées par Titov [27] montrent un premier pic, qu'il note A2, à 6539 eV qui correspond à la transition entre un état de cœur (1s) et le premier état non-occupé ; singulet de spin up. Le second pic se trouvant à l'énergie 6541 eV, noté A3, serait la transition entre un état de cœur et les premiers niveaux 3d de spin down. La différence d'énergie entre A3 et A2, qui est d'environ 2 eV correspond donc à l'écart entre le singulet de spin up localisé dans le gap et les premiers états de spin down du manganèse non-occupé. À noter que le moment magnétique total obtenu pour le GaN dopé Mn est de  $4\mu\text{B}$  ce qui correspond à un spin total égal à 2. Cette donnée est intéressante car elle correspond parfaitement à une ionicité  $3+$  de l'ion magnétique.

### I. 3. Dopage de GaN avec 2 Mn

Le mécanisme de super-échange entre deux ions magnétiques dans un hôte isolant conduit dans la plupart des cas à un couplage d'échange antiferromagnétique. Il est donc très intéressant de vérifier l'influence de la relaxation du réseau sur une paire d'impuretés Mn. Pour ce faire, nous avons étudié deux atomes de Mn substituant deux atomes de Ga voisins dans la super-cellule à 64 atomes.

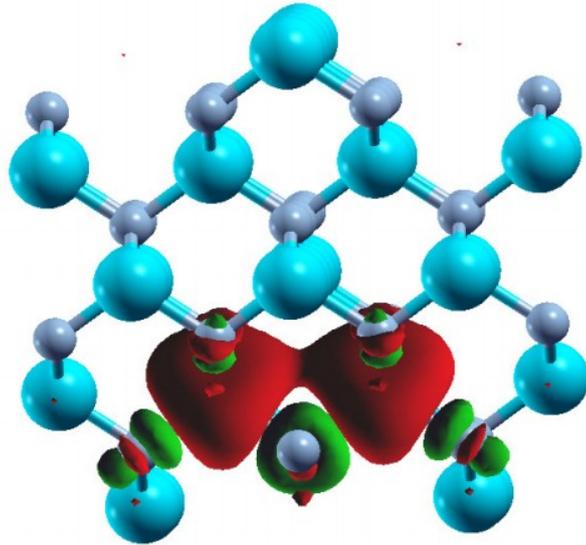


**Figures.III.22 : Densités d'états du GaN Dopé 2 Mn en phase zinc-blende avec la LDA+U avec  $U=4eV$**

Le résultat de ce calcul est sur la figure III.22 au précédent. Cette densité d'état montre clairement le double pic de  $t_{2g}$  plutôt mince pour une impureté de 1 Mn s'élargisse considérablement en plusieurs sous-pics pour une paire d'impuretés de Mn.

Pour fournir des informations plus détaillées et pour avoir des idées sur le mécanisme d'échange possible, nous avons soigneusement analysé la distribution de la densité de magnétisation (figure III.23) et les moments magnétiques locaux sur les sites Mn et ligand.

On peut observer que la densité d'aimantation est bien concentrée aux sites Mn et l'espace entre les deux.



**Figures.III.23 : Distribution de magnétisation pour une paire d'ions Mn dans la super-cellule à 64 atomes.**

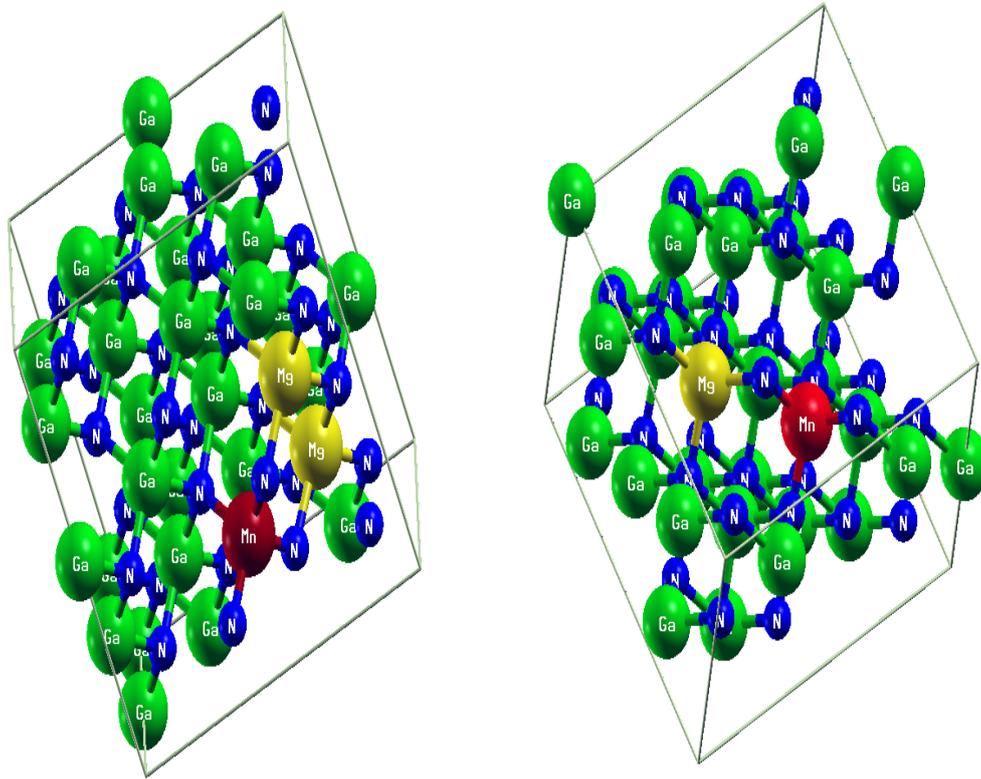
On peut observer une contribution considérable de l'aimantation antiparallèle aux Mn sur le pont N ( $-0,15 \mu\text{B}$ ) et de plus petites sur les autres ligands N.

Le moment magnétique total de  $4 \mu\text{B}$  par ion Mn confirme le  $S = 2$  d'un état Mn  $3+$ . La bonne localisation de la densité d'aimantation sur l'espace entre les deux ions Mn en relation avec la pseudo-lacune indique un mécanisme de super-échange ferromagnétique.

La bonne localisation de la densité d'aimantation sur l'espace entre les deux ions Mn en relation avec la pseudo-lacune indique un mécanisme de super-échange ferromagnétique. La densité partielle pour une paire d'impuretés Mn dans GaN est montré sur la figure III.22 il confirme l'image générale d'une impureté Mn isolée avec la différence principale d'un élargissement significatif du complexe  $t_{2g}$  au niveau de Fermi.

### I. 4. Co-dopage de GaN par Mn et Mg

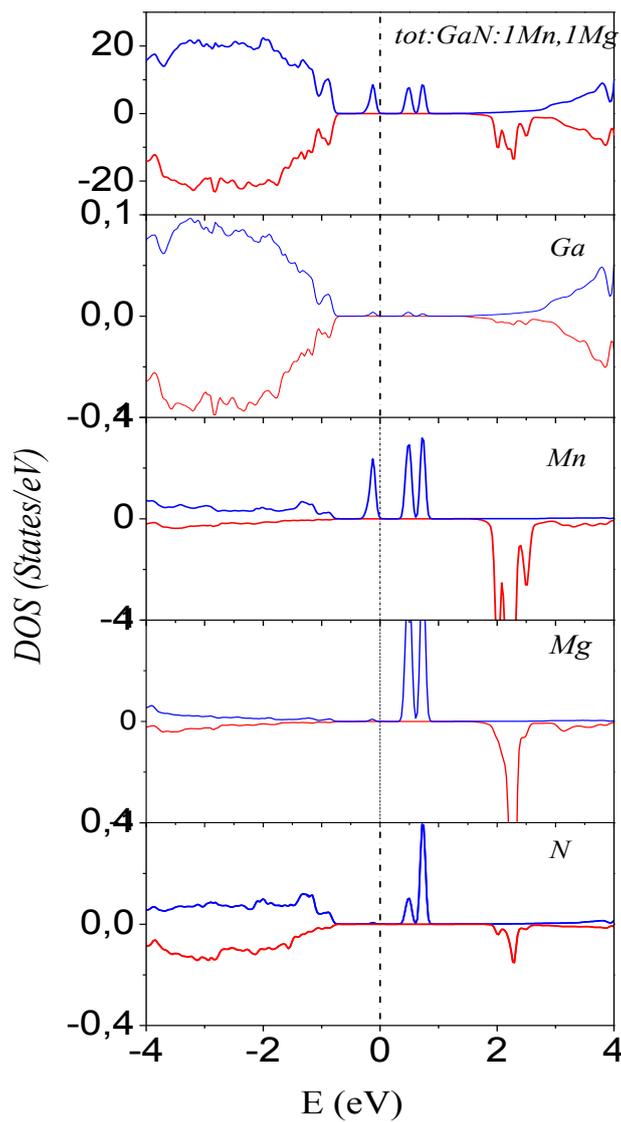
Pour étudier le co-dopage de GaN par le Mn et Mg, nous construisons une super-cellule de 64 atomes de GaN et nous substituons deux ions Ga par un ion de Mn et l'autre avec le Mg. Figures.III.24.



Figures.III.24 : Structure de GaN avec impuretés Mn et Mg et Mn 2 Mg

#### I. 4. a. Co-dopage de GaN par 1Mn et 1Mg

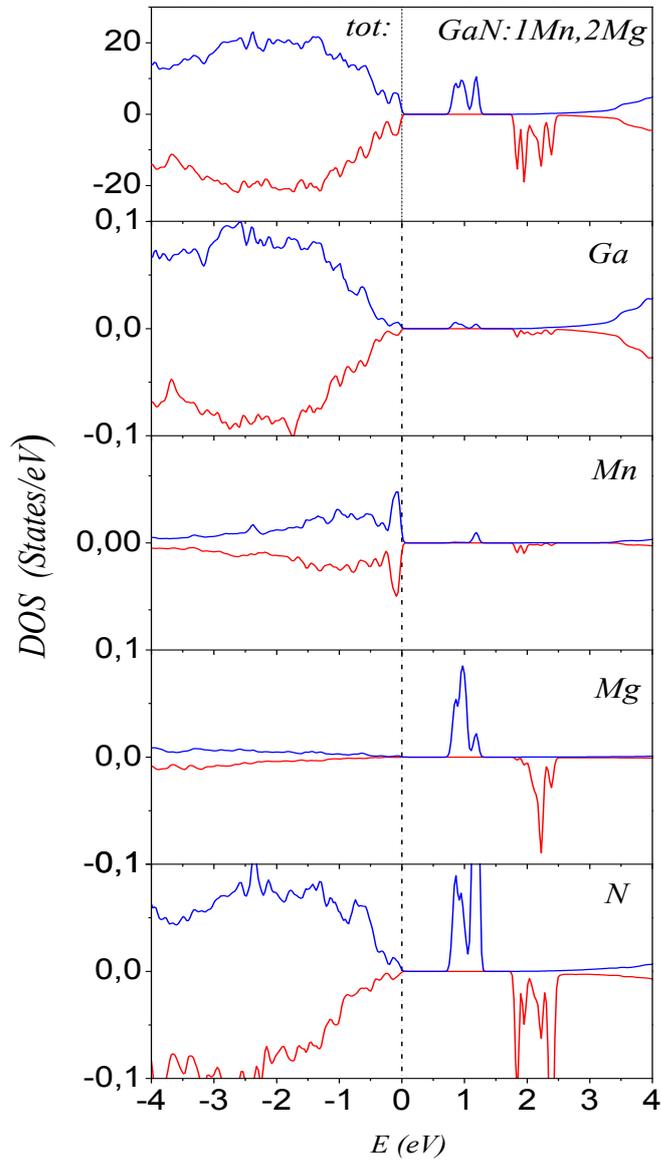
Dans la figure.III.25, nous montrons la densité d'état totale GaN co-dopé au 1Mn et 1Mg avec LSDA+ $U$ , avec  $U=4\text{eV}$ , la figure30 montre bien comment un écart s'ouvre en raison de la relaxation dans la super-cellule.



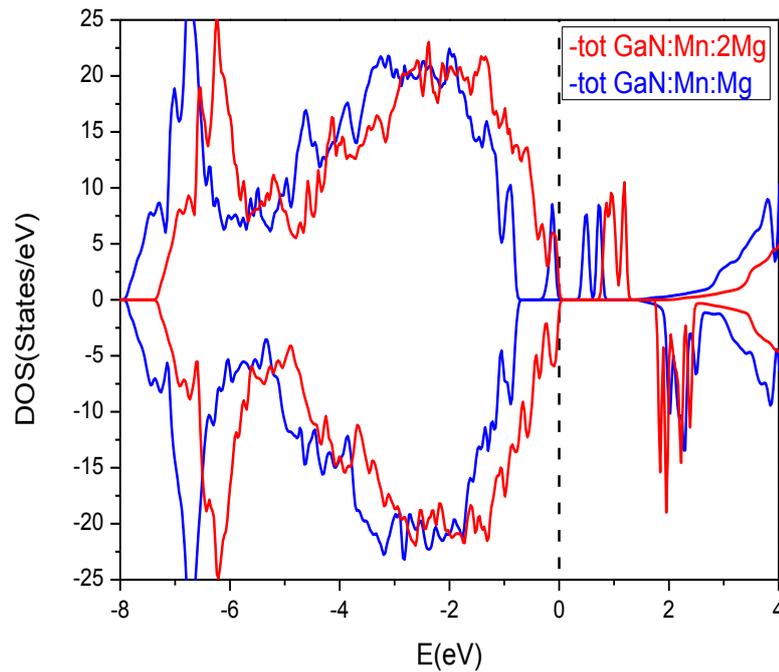
Figures.III.25 : Densités d'états du GaN co-dopé 1 Mn et 1 Mg en phase zinc-blende avec la LDA+ $U$  avec  $U=4\text{eV}$

### I. 4. b. Co-dopage de GaN par 1Mn et 2Mg

Lorsque on augmente la concentration de Mg, qui est présenté par la figure.III.26, la densité d'état totale présentée du GaN co-dopé avec l'approximation LSDA+ $U$  avec  $U=4\text{eV}$ .



Figures.III.26 : la Densités d'états du GaN co-dopé 1 Mn et 2 Mg avec la LDA+ $U$  avec  $U=4\text{eV}$



Figures.III.27 : Densités d'états total du GaN co-opé Mn et Mg avec la LDA+U

Les résultats de co-dopage de GaN avec Mn et Mg conduit à un changement de valence de Mn sans Mg. En même temps, le moment magnétique local de Mn diminue d'une valeur correspondant approximativement à  $S = 2$  à  $S = 3/2$  à  $S = 1$ .

$U_{eff}$ (eV)	$M_{total}$ ( $\mu B$ )	$M_{Mn}$ ( $\mu B$ )	$M_{Mg}$ ( $\mu B$ )	$M_n$ ( $\mu B$ )
4	2.041	2.136	0.003	-0.04

Tableau III.5 : Moments magnétiques (Magnétron de Bohr) du GaN co-dopé au Mn et Mg.

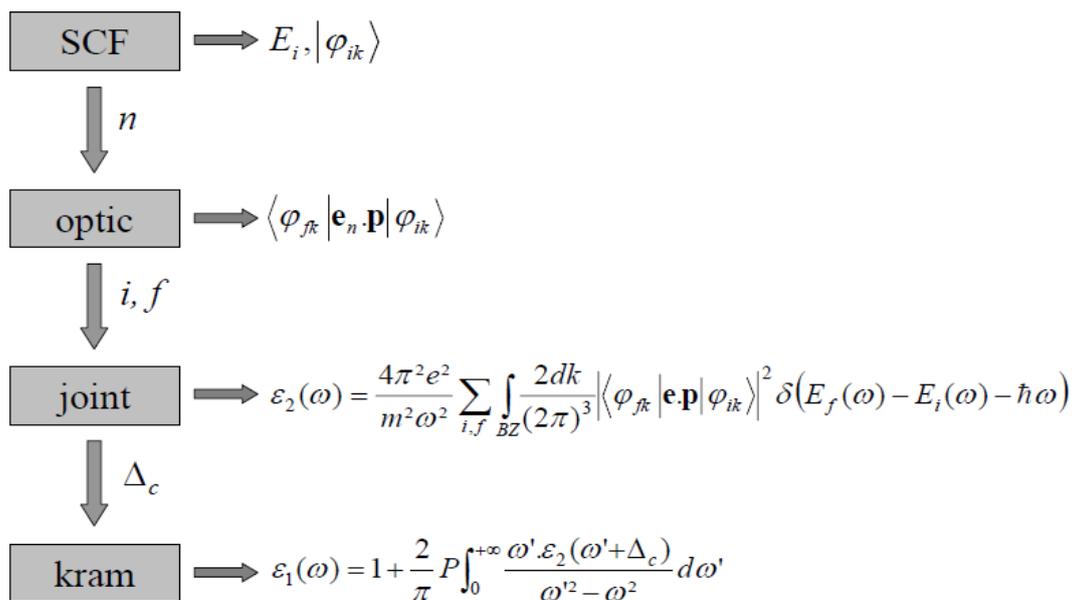
La valence Mn est déterminée par le remplissage des pics  $t_{2g}$  mentionnés ci-dessus au niveau de Fermi. Comme il a déjà été mentionné, la réduction des pics  $t_{2g}$  avec deux électrons correspond à une valence Mn de  $3+$ . Si nous dopons en plus un ion Mg, le multiplet  $t_{2g}$  ne peut être associé qu'à un électron.

Et puisque c'est le pic Mn- $3d$  qui se situe au niveau de Fermi et que ce pic est très bien séparé de la bande de valence, il est assez naturel que les trous dopés dus au dopage Mg siègent à Mn et ne sont pas distribués dans la bande de valence. C'est déjà visible dans densité d'état totale, de manière correspondante, la valence Mn est  $4+$  pour la super-cellule avec un Mg. Et c'est

une conséquence logique, que le dopage d'un deuxième ion Mg dans la super-cellule entraîne la perte du dernier électron au niveau  $t2g$  et à la valence  $Mn^{5+}$ .

## II. Les propriétés optiques

Nous allons détailler la méthode utilisée dans Wien2k pour bien représenter les propriétés optiques, il est nécessaire d'utiliser un échantillonnage le plus fin possible de la zone de Brillouin. A cet effet, après calcul de la structure électronique par auto-cohérence (« self consistent field », SCF), le calcul des valeurs propres,  $E_i$ , et des vecteurs propres correspondants,  $\varphi_{ik}$ , est effectué pour un très grand nombre de points k (couramment plusieurs centaines, voire milliers, contre seulement quelques unités, voire dizaines, pour la convergence).



Figures.III.28 : Schéma des différentes étapes du calcul de la constante diélectrique complexe avec le logiciel Wien2k. En encadré les différentes routines du programme, à droite la formule utilisée.

La routine « optic » calcule alors, pour chaque point k et pour chaque combinaison bande occupée / bande vide, les composantes de la matrice du moment dipolaire.

Le calcul des composantes de  $\varepsilon_2$  et l'intégration sur la zone de Brillouin sont effectués par la routine « joint », l'application de la formule de Kramers-Kronig pour le calcul des composantes de  $\varepsilon_1$  est effectuée par la routine « kram ». C'est à ce niveau que l'on donne la

valeur de « l'opérateur ciseau »,  $\Delta c$ . Cette valeur est déterminée par la différence de gap optique mesuré et de gap optique calculé.

Pour notre étude

### III.1. La fonction de la constante diélectrique et Indice de réfraction:

La partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique sont reportées dans la Figure III.29 pour les trois solutions (GaN:Mn), (GaN:Mn,Mg) et (GaN:Mn,2Mg). Pour le spin up, l'effet de Mg sur la partie réelle de la fonction diélectrique de GaN:Mn est clair dans la gamme d'énergie entre 2eV et 3eV, cependant, le pic de GaN dopé autour de 1.1eV diminue un peu dans l'intensité et il est décalé vers les énergies plus basses par le co-dopage avec l'impureté Mg. Pour le spin down, l'effet de Mg sur GaN:Mn est visible dans la gamme d'énergie entre 0eV et 10eV, cependant, le pic de transition autour de 6eV de GaN dopé Mn a diminué avec le co-dopage de 1 Mg et disparu avec 2 Mg. Ces différents pics de transition dépendent sur la polarisation de spin. Dans le cas de la partie imaginaire (Figure III.29), l'énergie des pics sont reliés aux transitions électroniques. Comme on peut voir dans la Figure III.29, le spectre de la fonction diélectrique de GaN:Mn est formé par les inter-bandes entre la bande de la valence et la bande de conduction. Par ailleurs, on présente l'indice de réfraction toujours pour les trois solutions (GaN:Mn), (GaN:Mn,Mg) et (GaN:Mn,2Mg) dans la Figure III.30. On peut voir qu'il n'y a presque pas de changement dans l'indice de réfraction dans le spin up après le co-dopage avec l'élément Mg. On remarque que dans l'intervalle [6eV-8eV] plusieurs pics sont disparus c'est dû au nombre des trous par l'augmentation de la concentration de Mg, mais il est remarquable que dans les trois systèmes on a la même allure.

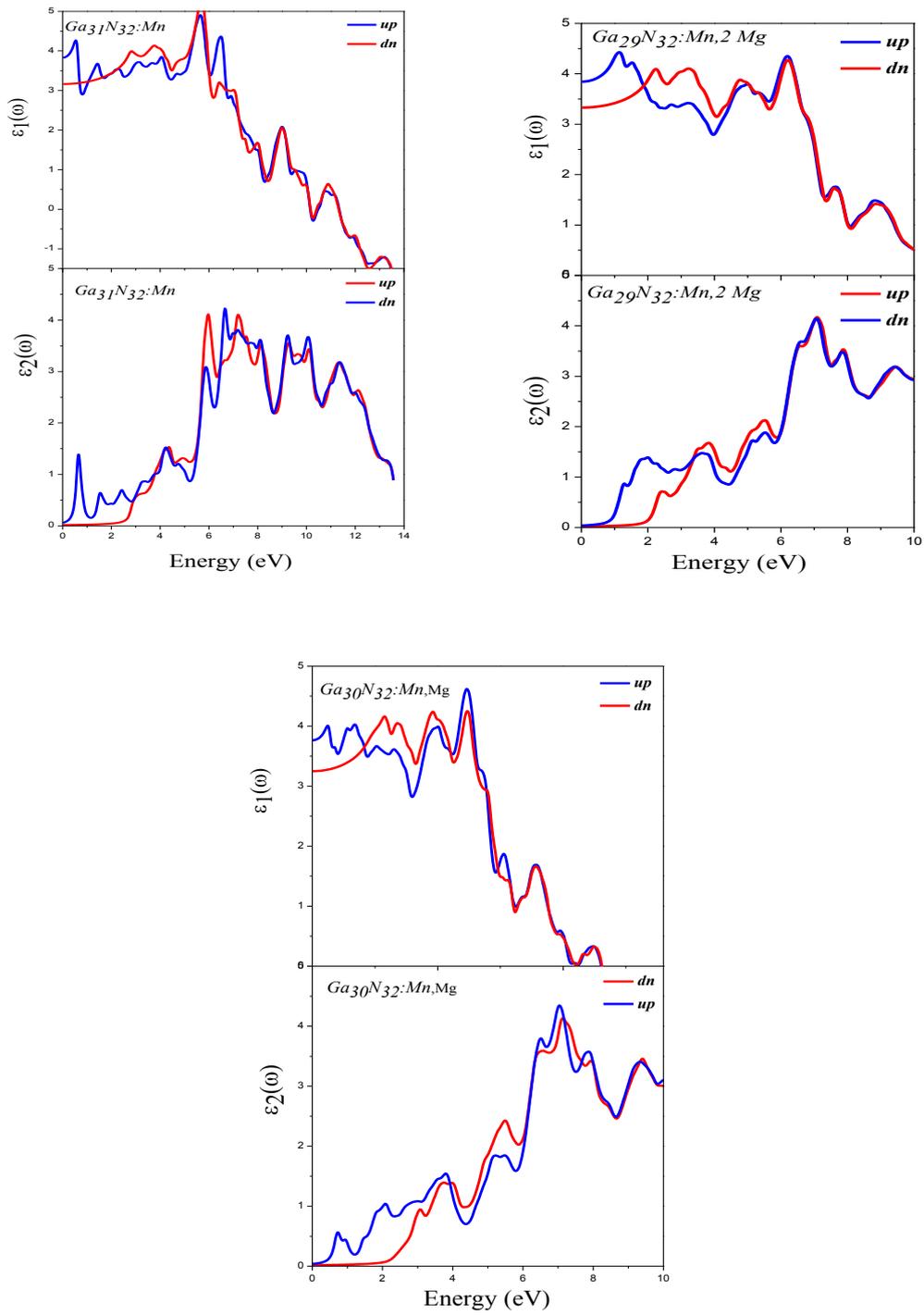


Figure III.29 : la fonction diélectrique de (GaN:Mn) , (GaN:Mn,Mg) et (GaN:Mn,2Mg) .

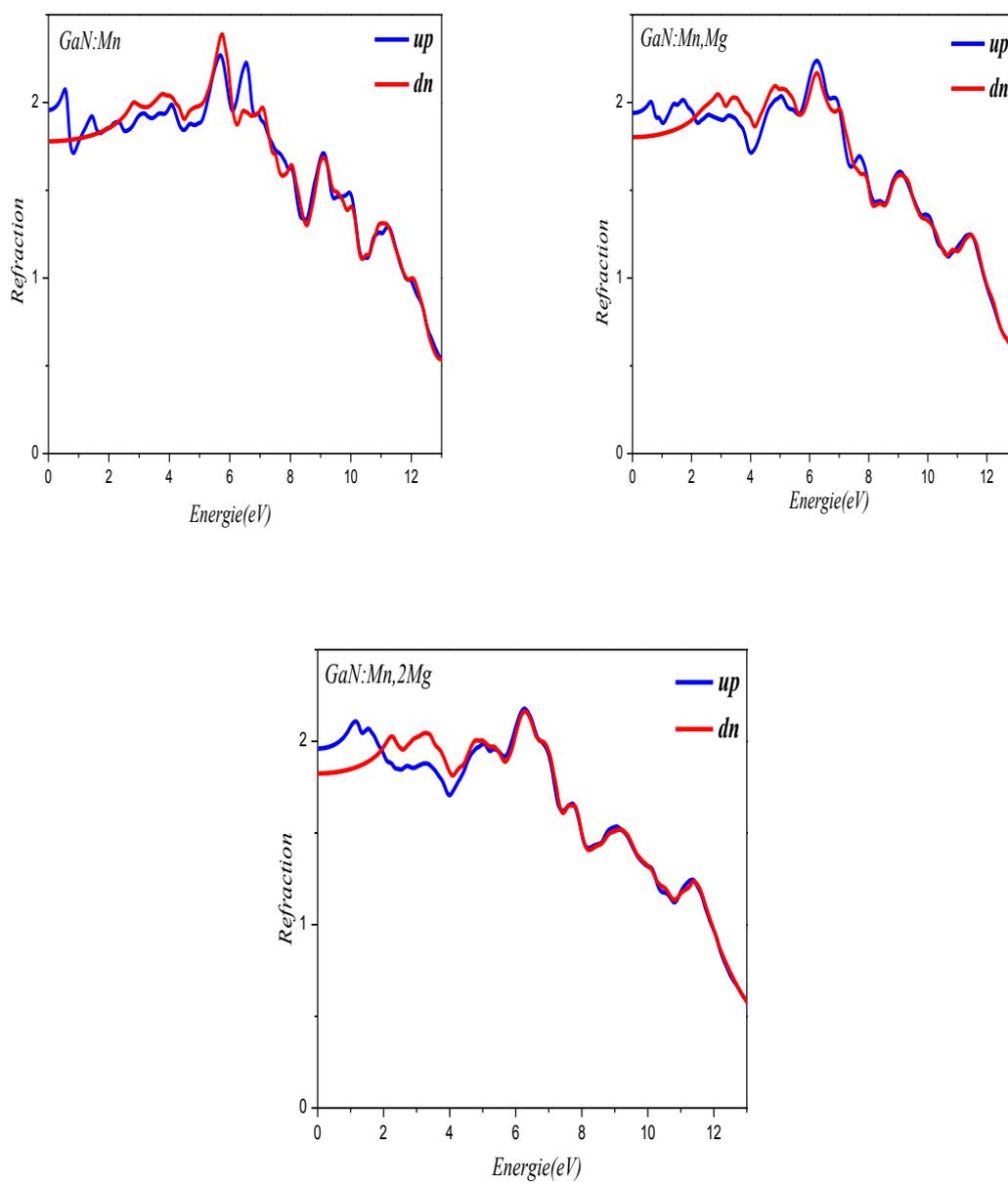


Figure III.30 : l'indice de réfraction du de (GaN:Mn) , (GaN:Mn,Mg) et (GaN:Mn,2Mg) .

**Reference**

- [1] P. Blaha, K.Schwarz, J.Luitz, Wien2k, A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties, Vienna University of technology, Austria, 2001.
- [2] Perdew J. P. and Wang Y. 1992 *Phys. Rev. B* **45**, 13 244.
- [3] J. P.Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996).
- [4] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **30**, 5390 (1944).
- [5] J.E. Jaffe, J.A. Snyder, Z. Lin, A.C. Hess, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 1660.
- [6] J. Serrano, A.H. Romero, F.J. Manjon, R. Lauck, M. Cardona, A. Rubio, *Phys. Rev. B* **69** (2004) 094306.
- [7] S. Limpijumnong, S. Jungthawan, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 054104.
- [8] S. Desgreniers, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 14102.
- [9] T. Fukumura, Zhengwu Jin, A. Ohtomo, H.Koinuma, M. Kawasaki, *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 3366
- [10] M. Usuda, N. Hamada, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 125101.
- [11] M. Oshikiri, F. Aryasetiawan, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69** (2000) 2123.
- [12] A. Mang, K. Reimann, S. Rubenacke, *Solid State Commun.* **94** (1995) 251
- [13] S. Massidda, R. resta, M. Posternak, A. Baldereschi, *Phys. Rev. B* **52** (1995) R16977.
- [14] Y.N. Xu, W.Y. Ching, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 4335.
- [15] Z.G. Yu, H. Gong, P.Wu, *Journal of Crystal Growth* **287** (2006) 199 203.
- [16] A. Spaldin, *Phys. Rev. B* **69**, 125201 (2004).
- [17] K. Sato, H.Katayama – Yoshida, *Physica E* **10** ( 2001) 251-255
- [18] T. Chanier , M, Sargolzaei, I. Ophale, R.Hayn, and K, Koepernik, *Phys. Rev. B* **73**, 134418 (2006)

- [19] V. I. Anisimov, J. Zaanen, O. K. Andersen, Phys. Rev. B 44, 943 (1991).
- [20] R. Nelson, T. Berlijn, J. Moreno, M. Jarrell, and W. Ku, Phys. Rev. Lett. 115, 197203 (2015).
- [21] L.M. Sandratskii, P. Bruno, and J. Kudrnovsky, Phys. Rev. B 69, 195203 (2004).
- [22] A. Stroppa and G. Kresse, Phys. Rev. B 79, R201201 (2009).
- [23] F. Viot, R. Hayn, and A. Boukourt, J. Phys.: Condensed Matter 23, 025503 (2011).
- [24] A. WOLOS, A. WYSMOLEK, M. KAMINSKA, A. TWADOWSKI, M. BOCKOWSKI, I. GRZEGORY, S. POROWSKI et M. POTEMSKI : Neutral Mn acceptor in bulk GaN in high magnetic fields. Phys. Rev. B, 70, 245202, 2004.
- [25] T. DIETL : Hole states wide band-gap diluted magnetic semiconductors and oxides. Phys. Rev. B, 77, 085208, 2008.
- [26] A. BOUKORTT, R. HAYN et F. VIROT : Optical properties of Mn-doped GaN. Phys. Rev B, 85, 033302, 2012.
- [27] A. TITOV, X. BIQUARD, D. HALLEY, S. KURODA, E. BELLET, H. MARIETTE, J. CIBERT, E. MERAD, G. MERAD, M. KANOUN, E. KULATOV et A. USPENSKII : X-ray absorption near-edge structure and valence state of Mn in (Ga,Mn)N. Phys. Rev. B, 72, 115209, 2005.

---

---

# *Conclusion Générale*

---

---

## Conclusion Générale

Cette thèse nous a permis de mieux comprendre les propriétés structurales, optoélectroniques et magnétiques des composés ZnO et GaN en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2K, basée sur théorie de la fonctionnelle de la densité (D.F.T), avec l'utilisation des approximations LDA et LDA+ $U$ .

La principale motivation de cette étude consistait à trouver l'effet du dopage en trous sur les propriétés physiques tel que la densité électronique, la structure de bande, les transitions optiques et l'état magnétique de la solution.

Ces composés se caractérisent aussi par le faible couplage spin-orbite par rapport au temps de relaxation de spin des porteurs de charge sur les propriétés particulières de ZnO et GaN, telles que leurs grandes énergies de gap et leurs fortes énergies de liaison.

Dans la première partie sur le ZnO, nos résultats montrent que le ZnO dopé N s'est vu se comporter comme étant un semi-métal avec des moments magnétiques qui diminuent avec l'augmentation de la concentration en N qui varie de  $0,353 \mu_B$  à  $0,005 \mu_B$ . En résumé, des calculs approfondis ont été fait pour expliquer les propriétés magnétiques de ZnO:N. Ces substitutions d'oxygène par l'azote ont dégénéré une augmentation des moments magnétiques locaux, responsables du virement de ZnO vers un état ferromagnétique avec un moment magnétique total de  $1,0 \mu_B$  dû au trou sur l'orbitale N-2 $p$ .

Le niveau d'énergie de l'impureté augmente, ainsi notre matériau devient semi-métallique, cela est dû à la faible hybridation entre les états  $p$  des deux atomes de N. En outre, pour Zn<sub>16</sub>O<sub>14</sub>N<sub>2</sub> co-dopé par un atome de Co devient Zn<sub>15</sub>Co<sub>1</sub>O<sub>14</sub>N<sub>2</sub> avec l'introduction du potentiel de Hubbard  $U$  sur le Co, LSDA+ $U$  montre que le moment magnétique total croît de  $3,92$  à  $4,51 \mu_B$  avec l'augmentation de la concentration en N en raison des effets d'hybridation entre les états Co-3 $d$  et N-2 $p$ . Les résultats deviennent plus pertinents avec l'incorporation du paramètre *Hubbard*.

Nos résultats pour le ZnO indiquent que le ferromagnétisme peut être obtenu en augmentant la concentration de dopant N principalement dans ZnO.

Pour la deuxième partie sur la GaN nos résultats montrent que le GaN dopé Mn et 2 Mn donnent un comportement ferromagnétique à notre composé et que les états  $d$  se trouvent dans la bande de valence ; le Mn est alors un accepteur dans la configuration  $3d^5$ , apportant un trou dans la bande de valence.

Avec une augmentation de la concentration du Mn, notre matériau devient *half-métallique* à cause d'interactions ferromagnétiques des deux Mn.

Pour le co-dopage avec Mg, le Mg conduit à des trous qui se trouvent, cependant, sur les sites Mn et changent la valence Mn de  $Mn^{3+}$  sans Mg à  $Mn^{4+}$  avec 1Mg et  $Mn^{5+}$  avec 2 Mg. Nous avons montré que ce changement de nombre valence peut déjà être confirmé à partir d'une analyse de la densité d'état puisque le pic pertinent est au niveau de Fermi est de caractère Mn- $d$ , le couplage avec 1Mn et 2 ions de Mg dans GaN conduirait à un dopage P.

Il nous a été convenu de noter que le couplage Mn-Mg dans le GaN montre que les résultats importants des propriétés optiques se trouvent proche du spectre infrarouge.

---

---

# *Résumé*

---

---

## Influence des dopants sur les propriétés électroniques optiques et magnétiques des composés III-VI et II-VI

### Résumé :

La principale motivation de cette étude consistait à évaluer l'impact des propriétés particulières de ZnO et GaN, telles que leur grande énergie de bande interdite, la forte énergie de liaison de l'exciton et le faible couplage spin-orbite, sur les temps de relaxation de spin des porteurs. Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) sont activement étudiés en raison de leurs applications potentielles dans les futurs dispositifs en spintronique. Les semi-conducteurs usuels tels que les composés II-VI (ZnO) qui sont diamagnétiques peuvent être rendus ferromagnétiques par un dopage avec des métaux de transitions 3d. En fait il s'agit plutôt d'un alliage car des concentrations élevées sont requises. L'utilisation des couches minces ferromagnétiques permettrait d'injecter efficacement des courants polarisés et de contrôler le magnétisme par l'application d'une tension (spinFET). Dans cette quête on examine les semi-conducteurs de type II-VI dopés par des ions magnétiques, plusieurs oxydes ou différentes hétéro-structures (puits quantiques) magnétiques.

L'origine du ferromagnétisme dans les composés II-VI semble bien établie (couplage avec les trous délocalisés, modèle Zener); par contre la nature du ferromagnétisme observé pour certains dopages (Mn,Co) dans ZnO est à notre avis plutôt d'origine extrinsèque.

Nous allons montrer par le biais des méthodes ab-initio, comment prédire les propriétés importantes sur la nature du magnétisme. En particulier nous allons discuter les cas de ZnCoO. Différentes études systématiques nous ont permises d'étudier l'influence de la concentration des trous et de Co sur les principales propriétés.

On se propose de participer à cette quête par une étude théorique. Il est prévu d'étudier les similitudes et différences entre les semi-conducteurs à base de zinc et les semi-conducteurs III-V comme GaN, toujours dopés avec des ions magnétiques. Il est particulièrement important de comprendre l'effet du couplage fort entre les moments magnétiques localisés et les spins des porteurs de la charge.

**Mot clé :** spintronique ,les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) ,ab-initio, ZnO, GaN,

## **Influence of dopants on the optical and magnetic electronic properties of compounds III-VI and II-VI**

### **Abstract :**

The main motivation of this study was to evaluate the impact of the particular properties of ZnO and GaN, such as their high band gap energy, the high exciton binding energy and the low spin-orbit coupling, over time. Spin relaxation of the carriers. Ferromagnetic semiconductors are actively studied because of their potential applications in future spintronic devices. Conventional semiconductors such as II-VI (ZnO) compounds which are diamagnetic can be made ferromagnetic by doping with 3d transition metals. In fact it is rather an alloy because high concentrations are required. The use of ferromagnetic thin films could efficiently inject polarized currents and control magnetism by applying a voltage (spin FET). In this quest we examine type II-VI semiconductors doped with magnetic ions, several oxides or different magnetic hetero structures (quantum wells).

The origin of ferromagnetism in compounds II-VI seems well established (coupling with delocalized holes, Zener model); on the other hand, the nature of the ferromagnetism observed for certain doping (Mn, Co) in ZnO is in our opinion rather of extrinsic origin.

We will show by the post ab initio methods, how to predict important properties on the nature of magnetism. In particular we will discuss the cases of ZnCoO. Various systematic studies have allowed us to study the influence of the concentration of holes and Co on the main properties.

We propose to participate in this quest by a theoretical study. It is planned to study the similarities and differences between zinc-based semiconductors and III-V semiconductors like GaN, always doped with magnetic ions. It is particularly important to understand the effect of the strong coupling between the localized magnetic moments and the spins of the carriers of the load.

**Keywords:** spintronique, les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) ,ab-initio, ZnO, GaN,

## تأثير dopants على الخصائص الإلكترونية البصرية والمغناطيسية للمركبات

### III-VI II-VI

#### ملخص:

كان الدافع الرئيسي لهذه الدراسة هو تقييم تأثير الخواص الخاصة لـ ZnO و GaN ، مثل طاقة فجوة النطاق العالي ، طاقة الربط العالية من الأكسيتون والاقتران المنخفض المدور الدوراني ، بمرور الوقت. تدور الاسترخاء من شركات الطيران. تدرس بنشاط أشباه الموصلات المغناطيسية المغناطيسية بسبب تطبيقاتها المحتملة في أجهزة سبينترونيك المستقبلية. يمكن أن تكون أشباه الموصلات التقليدية مثل مركبات ZnO (II-VI) التي هي diamagnetic مصنوعة من المغناطيسية المغناطيسية عن طريق تناولها مع معادن انتقالية ثلاثية الأبعاد. في الواقع هو بالأحرى سبيكة لأن هناك حاجة لتركيزات عالية. إن استخدام الأغشية الرقيقة المغناطيسية يمكن أن يولد بكفاءة تيارات مستقطبة وأن يتحكم بالمغناطيسية عن طريق تطبيق جهد (spinFET). في هذا البحث ، نقوم بفحص أشباه الموصلات من النمط II-VI الممزوجة بأيونات مغناطيسية ، أو أكاسيد متعددة أو هياكل مغايرة مغناطيسية مختلفة (آبار كمومية).

يبدو أن منشأ المغناطيسية الحديدية في المركبات من النوع II-VI ثابت بشكل جيد (اقتران مع ثقب غير محددة ، نموذج زينر) ؛ من ناحية أخرى ، فإن طبيعة المغناطيسية الحديدية الملاحظة لبعض المنشطات (Co ، Mn) في ZnO هي في رأينا وليس بالأصل الخارجي.

سوف نعرض من خلال أساليب *post ab initio* ، وكيفية التنبؤ بالخواص الهامة على طبيعة المغناطيسية. على وجه الخصوص سنناقش حالات ZnCoO. وقد سمحت لنا دراسات منهجية مختلفة لدراسة تأثير تركيز الثقب وشركاه على الخصائص الرئيسية.

نقترح المشاركة في هذا المسعى من خلال دراسة نظرية. ومن المقرر دراسة أوجه التشابه والاختلاف بين أشباه الموصلات التي تعتمد على الزنك وأشباه الموصلات من النوع III-V مثل GaN ، والتي يتم تخميرها دائماً بالأيونات المغناطيسية. من المهم بشكل خاص فهم تأثير الربط القوي بين اللحظات المغناطيسية المحلية وسلاسل ناقلات الحمل.

الكلمات المفتاحية : spintronique, les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS), ab-initio, ZnO, GaN,

---

---

# *Annexe*

---

---

## Liste des travaux et la publication

### a. Liste des travaux :

1-Conférence: ICSM2014 4<sup>th</sup> international conference on spintronique and magnetism 27<sup>th</sup> april-2<sup>end</sup> may2014, Antalya –Turkey.

2-Conférence: istanbul university world conference on technology, innovation and entrepreneurship. 28-30 May 2015 Istanbul –Turkey.

### b. Publication :

Effect of (Co, N) co-doping of p-type ZnO on electronic and magnetic properties by DFT+*U* studies.