

III.1 Détail de calcul

Dans cette partie, nous présentons les résultats obtenus pour les matériaux binaires ZnO et CdO et les alliages ternaires ZnMnO et CdMnO comparés avec d'autres travaux *ab-initio* et expérimentaux.

Les calculs ont été effectués avec le logiciel Wien2K [1] basé sur la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) [2,3]. La maille est divisée en deux régions, les sphères atomiques (dites sphères muffin-tin), centrées sur les noyaux, et la région interstitielle située entre les sphères. Dans les sphères muffin-tin la fonction d'onde est remplacée par une fonction atomique, alors que dans la région interstitielle elle est décrite par des ondes planes. D'un point de vue physique, ceci veut dire que tous les électrons (de coeur et de valence) sont considérés dans le calcul et qu'il n'est pas fait d'approximation sur le potentiel autour des noyaux. Il s'agit donc d'une méthode dite « tous électrons » et à « potentiel complet », C'est pour cette raison que cette approche est l'une des plus précises disponibles actuellement.

Le code permet ainsi de calculer la structure de bandes électroniques, la densité d'états, la densité de charge électronique et l'énergie totale d'un cristal périodique en utilisant le réseau de Bravais ainsi que le groupe de symétrie spatial.

Pour le calcul du potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé GGA paramétrisée récemment par Z. Wu et R. E. Cohen [4].

Pour étudier les propriétés structurales et électroniques des alliages $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ et $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ il est essentiel d'étudier en premier lieu les propriétés structurales et électroniques des éléments parents ZnO et CdO pour cela nous avons considéré une supercellule du ZnO et CdO ($2 \times 2 \times 1$) contenant 16 atomes.

Nous avons choisi les rayons muffin-tin 1.9 u.a pour les Zn et Cd et 1.6 u.a pour l'oxygène. Le nombre d'ondes planes utilisées dans le calcul est de l'ordre de 37087 et 50117 ondes planes pour le ZnO et CdO, respectivement.

En ce qui concerne les sphères muffin-tin nous avons utilisé les harmoniques du réseau jusqu'à $l_{\max}=10$. Un degré de convergence satisfaisant est achevé en considérant un nombre de fonctions de base FP-LAPW avec une énergie de coupure $R_{\text{MT}} * K_{\max}=8$ (où R_{MT} est le rayon moyen des sphères muffin-tin et K_{\max} est la valeur maximum du vecteur d'onde $K=k+G$).

III.2 Les Matériaux binaires :

III.2.1 Les propriétés structurales :

Pour déterminer les propriétés structurales et électroniques des alliages ternaires ZnMnO et CdMnO, nous avons commencé par le calcul des propriétés structurales des éléments binaires ZnO et CdO.

La détermination des structures d'équilibre constitue l'étape première et fondamentale dans tout calcul. L'énergie totale a été calculée en variant le volume dans le but de déterminer les paramètres d'équilibre du réseau et le module de compressibilité.

Les courbes obtenues ont été ajustées par l'équation d'état de Murnaghan [5,6]:

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

Où E_0 , B_0 et V_0 sont respectivement: l'énergie totale, le module de compressibilité et le volume à l'équilibre. B'_0 est la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression d'équilibre.

Le module de compressibilité est évalué au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation :

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

La dérivée du module de compressibilité B' est déterminé par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'_0 (B'_0 - 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'_0} (V - V_0) \quad (\text{III-3})$$

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

$$E(V) = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V/V_0)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] + cst \quad (\text{III-5})$$

L'optimisation structurale dans la phase wurtzite s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction des deux variables le volume V et le rapport (c/a) .

Les figures (III.1, III.2) représentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume et le rapport (c/a) pour les deux matériaux ZnO et CdO dans la structure wurtzite. Après ajustement, on a obtenu les paramètres du réseau a et c , le module de compressibilité B et la première dérivée du module de compressibilité B' qui sont donnés dans le Tableau III.1 comparés à d'autres valeurs théoriques et expérimentales. Nos résultats s'accordent bien avec

les autres travaux théoriques [7,8]. Il y'a une légère sous estimation par rapport aux valeurs expérimental. L'énergie de cohésion E_{coh} est calculée par la différence entre les énergies atomiques totales calculées pour les atomes Zn, Cd et O dans leurs configurations de l'état de base et l'énergie minimale des composés obtenue en utilisant les constantes du réseau à l'équilibre [9]. Les résultats obtenus sont listés dans le Tableau III.1. L'énergie de cohésion du ZnO calculée par la GGA est sous-estimé en la comparant à la valeur expérimentale [10]. Ceci peut être attribué aux états d du Zn traités comme états de valence. Récemment Lee et al. [11], ont constatés que pour les semi-conducteurs II-VI le traitement des électrons d comme des états de valence modifient les propriétés de ces systèmes près du maximum de la bande de valence, ces effets impliquent les résultats suivants :

- Une réduction dans l'énergie de gap et l'énergie cohésive
- Une augmentation des paramètres du réseau d'équilibre.
- Un changement dans le signe du champ cristallin.
- Une modification de distribution de charge du système II-VI et leurs alliages.

Tableau III.1. : Le paramètre du réseau, a , le module de compressibilité, B , la première dérivée du module de compressibilité, B' et l'énergie de cohésion, E_{coh} , pour les composés binaires dans la structure wurtzite.

| <i>Matériaux</i> | $a_{eq} (\text{\AA})$ | $c_{eq} (\text{\AA})$ | $B_{eq} (Gpa)$ | B' | $E_{coh} (eV)$ |
|------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------|-------------------|-------------------|
| ZnO | 3.227 | 5.209 | 152.4 | 4.3 | 6.28 |
| <i>Exp</i> | 3.249 ^a | 5.206 ^a | 142.6 ^a | 3.6 ^a | 7.56 ^c |
| <i>Theo</i> | 3.198 ^b | 5.167 ^b | 159.5 ^b | 4.5 ^b | - |
| CdO | 3.576 | 5.544 | 113.5 | 4.2 | 4.25 |
| <i>Theo</i> | 3.605 ^d | 5.631 ^d | 123 ^d | 5.16 ^d | - |

a: Référence [7]

b: Référence [8]

c: Référence [10]

d:Référence [12]

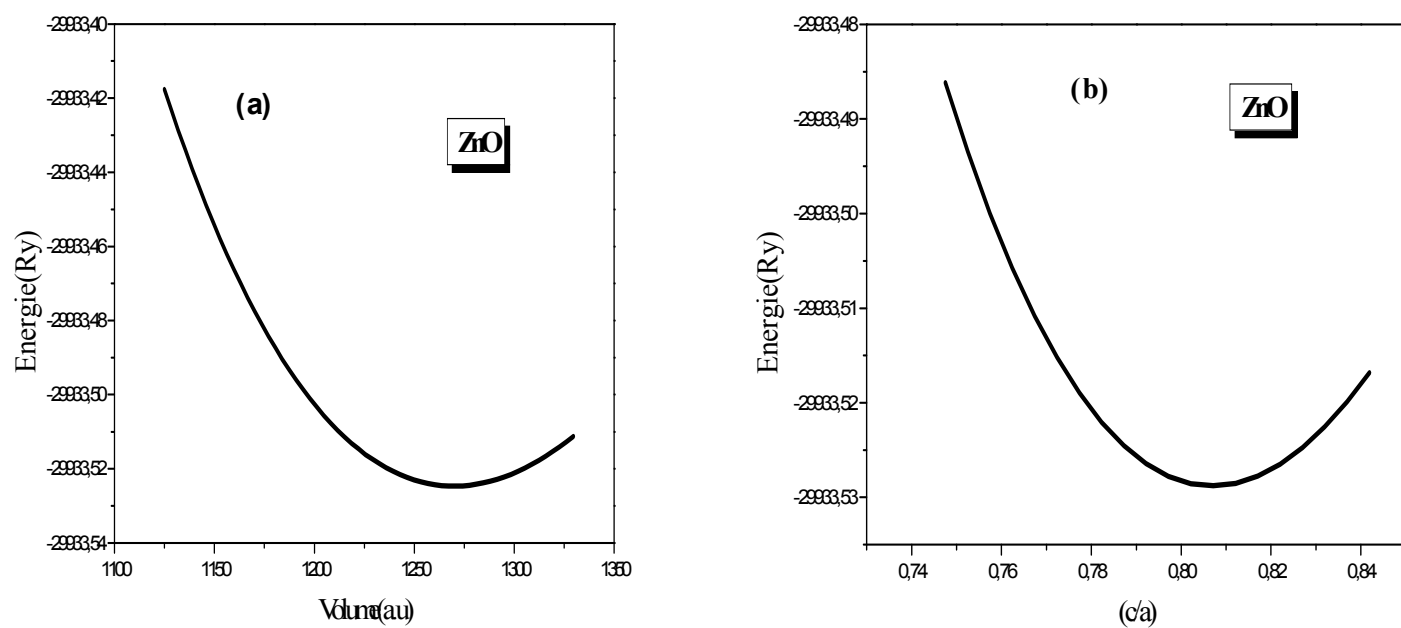


Fig. III.1 : La variation de l'énergie totale en fonction : a) du volume b) du rapport (c/a) pour le composé ZnO dans la structure wurtzite.

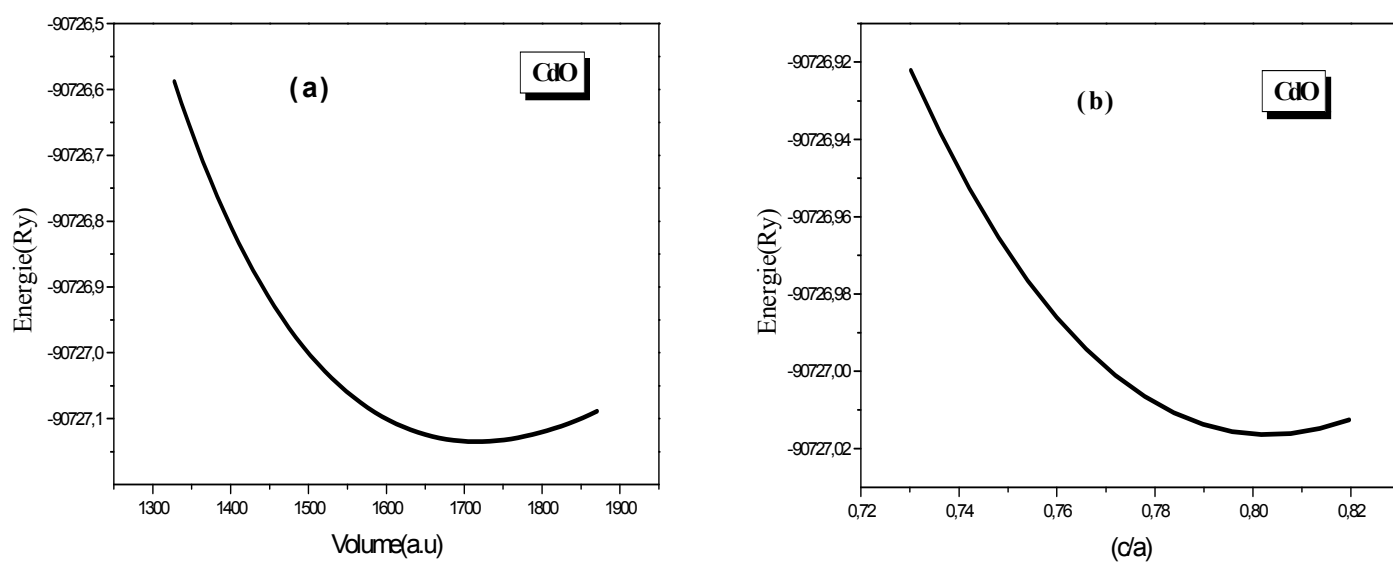


Fig. III.2 : La variation de l'énergie totale en fonction : a) du volume b) du rapport (c/a) pour le composé CdO dans la structure wurtzite.

III.2.2 Les Propriétés électroniques :

Dans les calculs traditionnels de structures électroniques basés sur l'approximation GGA, il est possible d'obtenir des propriétés électroniques plus ou moins précises [densité de charge, structure de bande, densité d'état,...].

Pour les matériaux binaires, ZnO et CdO, on a adopté pour notre calcul les configurations électroniques suivantes :

O : ($1s^2 2s^2$) comme étant des états de cœur, et les états ($2s^2 2p^4$) comme étant des états de valence.

Zn : ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$) comme étant des états de coeur, et les états ($3d^{10} 4s^2$) comme étant des états de valence.

Cd : ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$) comme étant des états de coeur, et les états ($4d^{10} 5s^2$) comme étant des états de valence.

III.2.2.1 Structure de bande :

Nous avons calculé les structures de bandes des matériaux binaires dans la structure wurtzite par la méthode (FP-LAPW) en se basant sur l'approximation du Gradient Généralisé (GGA). Nous avons traité les états 3d du Zn (Cd) comme bandes de valence.

Les structures de bandes calculées le long des lignes de haute symétrie de la zone de Brillouin sont illustrées dans les figures (Fig. III.3 et Fig. III.4) pour les composés binaires ZnO et CdO. L'interpolation est basée sur le calcul pour les bandes de valence mais elle n'est qu'intuitive pour les bandes de conduction.

Dans les composés binaires ZnO et CdO on trouve que le maximum de la bande valence et le minimum de la bande de conduction se situent au point de haute symétrie (Γ).

En se basant sur les spectres de structures de bandes, on obtient un gap direct $E_{IT} = 0.66\text{eV}$ et $E_{IT} = 0.0035\text{eV}$ pour le ZnO et CdO, respectivement. On remarque une grande différence entre les valeurs calculées et expérimentales dû à l'utilisation de l'approximation GGA. Cette approximation sous-estime les gaps d'énergie puisqu'elle ne tient pas compte des énergies d'excitation des quasi-particules.

Les gaps d'énergie directs et indirects obtenues sont rassemblés dans le tableau (III.2) pour le ZnO et CdO dans la structure wurtzite.

Les spectres de structure de bandes du ZnO et CdO montrent quatre régions qui caractérisent les composés II-VI. Les premières bandes dérivent de l'état s de l'anion. Les bandes qui suivent sont les états d du Zn, au-dessus desquelles, on trouve les états p de

l'anion. Au-dessus de la bande interdite, on observe les bandes de conduction qui sont dominée par les états s du cation. L'utilisation des approximations GGA dans le calcul de la structure de bande des composés II-VI surestime la position des états d occupés. Ces états sont plus haut de 2~3 eV en énergie comparé à l'expérience.

Tableau III.2: l'énergie de gap direct ($\Gamma \rightarrow \Gamma$)et indirect ($\Gamma \rightarrow M$, $\Gamma \rightarrow K$) pour les composés ZnO et CdO dans la structure wurtzite.

| Matériaux | $E_g \Gamma \rightarrow \Gamma$ | $E_g \Gamma \rightarrow M$ | $E_g \Gamma \rightarrow K$ |
|------------------|---------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| ZnO | 0.66 | 3.16 | 3.74 |
| Exp | 3.44 ^a | - | - |
| Theo | 0.77 ^b | - | - |
| CdO | 0.0035 | 1.97 | 2.45 |
| Exp | 0.84 ^c | - | - |
| Theo | -0.34 ^d | - | - |

a : Référence [13].

b : Référence [14].

c : Référence [11].

d : Référence [11]. La valeur expérimentale du gap pour CdO est calculée dans la structure zincblende.

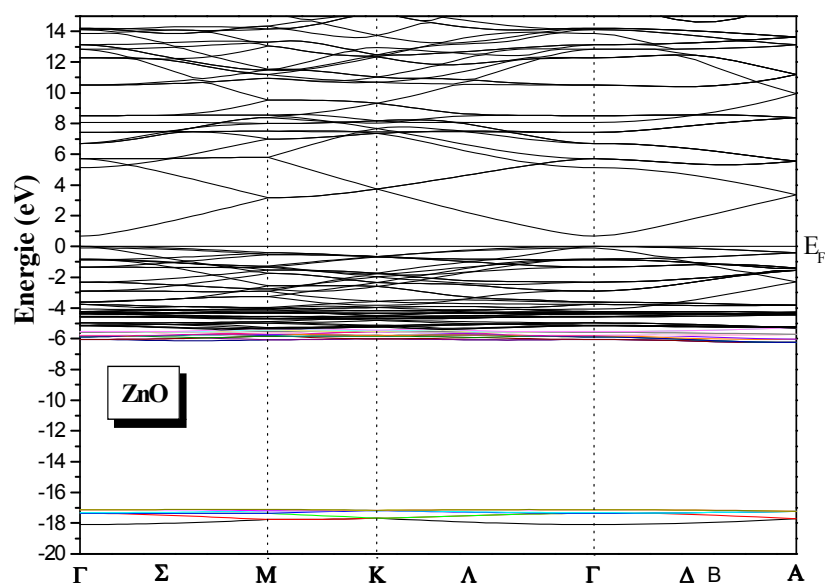


Fig. III. 3: La structure de bande électronique du ZnO en phase wurtzite
Calculés avec la GGA.

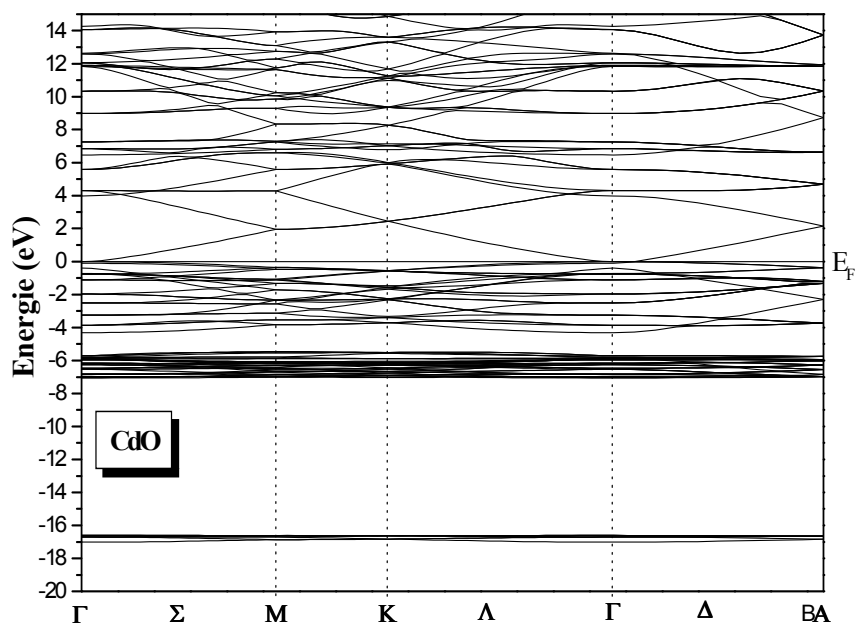


Fig. III. 4: La structure de bande électronique du CdO en phase wurtzite
Calculés avec la GGA.

III.2.2.2 Densité d'états :

Pour mieux comprendre la structure de bande, il est aussi intéressant de déterminer les densités d'états totales TDOS et partielles PDOS afin de savoir quel type d'hybridation et quels états sont responsables de la liaison [15].

Dans la méthode FP-LAPW la densité d'états peut être décomposée en DOS partielle locale donnée par :

$$g(E) = g^{out}(E) + \sum_{t,l} g_l^t(E) \quad (III-6)$$

Où $g_l^t(E)$ est le nombre d'états (électrons) faisant inclure le spin par Ryd et la cellule unité à l'énergie E, qui réside dans la sphère t , caractérisé par les harmoniques sphériques avec le nombre quantique azimutal. De la même façon, $g^{out}(E)$ est le nombre d'états (électrons) faisant inclure le spin par Ryd et la cellule unité à l'énergie E, qui réside dans la région interstitielle. $g_d^{Ti}(E)$ peut être en plus décomposé en deux composantes e_g et t_{2g} . C'est une décomposition spatiale où t représente la sphère atomique.

La densité d'états des composés binaires est calculée par la méthode Tétraédrique [16, 17] qui nécessite un grand nombre de points spéciaux (nous avons utilisé 1000 points spéciaux dans la zone de Brillouin).

Les Figures (Fig. III. 5, Fig. III. 6) illustrent les densités d'états totales et partielles du ZnO et CdO obtenues par la GGA.

La densité d'états des bandes de valence et de conduction pour le ZnO est caractérisée par deux régions séparées par un gap direct, ce gap a une valeur très faible pour le CdO qu'on peut dire que c'est un semimétal. Le CdO dans la structure rocksalt est un semiconducteur à gap indirect. On peut attribuer cette anomalie de gap à : premièrement la structure wurtzite choisi, deuxièmement l'effet des états Cd-4 d considérés comme états de valence dans notre calcul et l'approximation GGA utilisée. La densité d'états de ces matériaux montre que les contributions des états p de l'atome O sont dominantes proche du maximum de la bande de valence (VB). La partie inférieure de la bande de valence est dominée par l'état s du O dans le ZnO et le CdO, respectivement. La position des états d du Zn (Cd) près des états p de l'oxygène entraîne une forte interaction p-d [18, 19]. Un matériau II-VI comportera donc des liaisons hybrides de type p-d où chaque anion se retrouve dans un

environnement tétraédrique de cations, et inversement. Le minimum de la bande de conduction est constitué principalement par des états s du cation Zn (Cd).

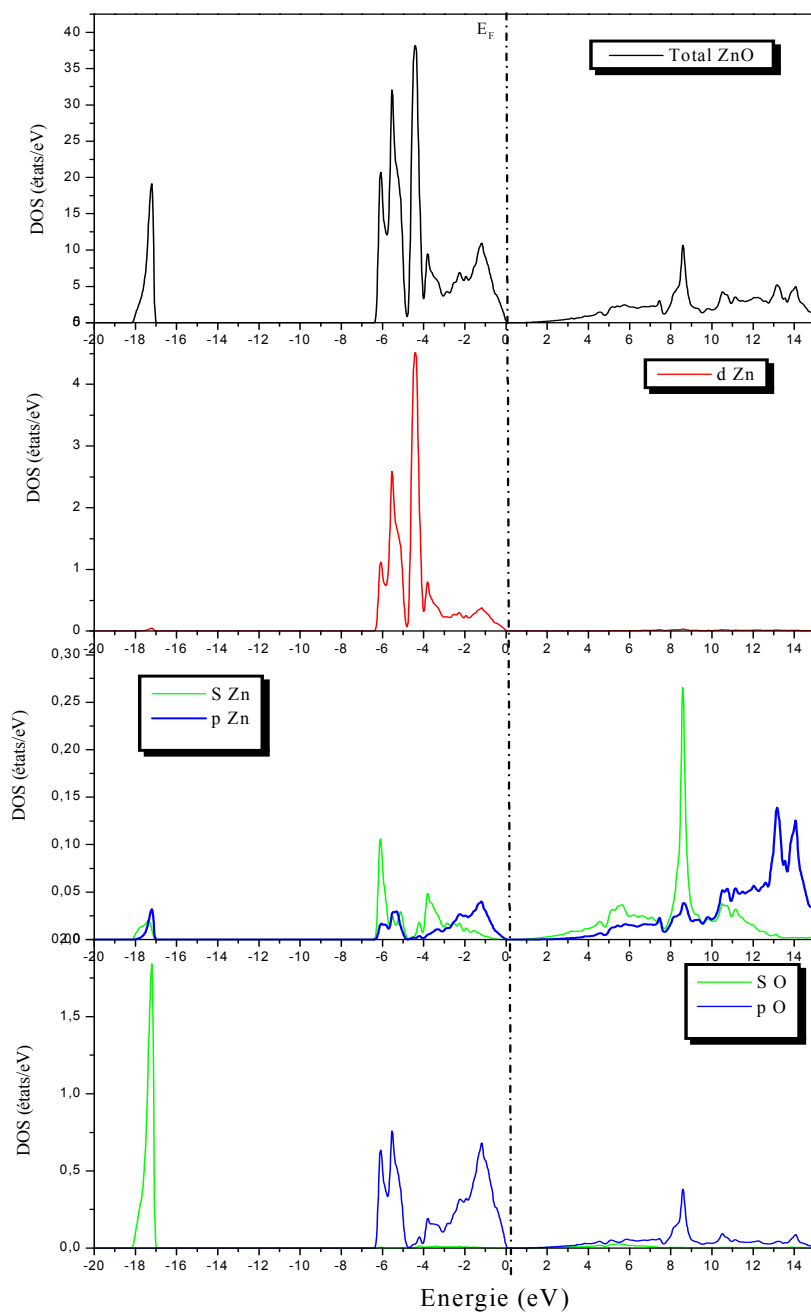


Fig. III.5: La densité d'état totale et partielle du ZnO dans la structure wurtzite

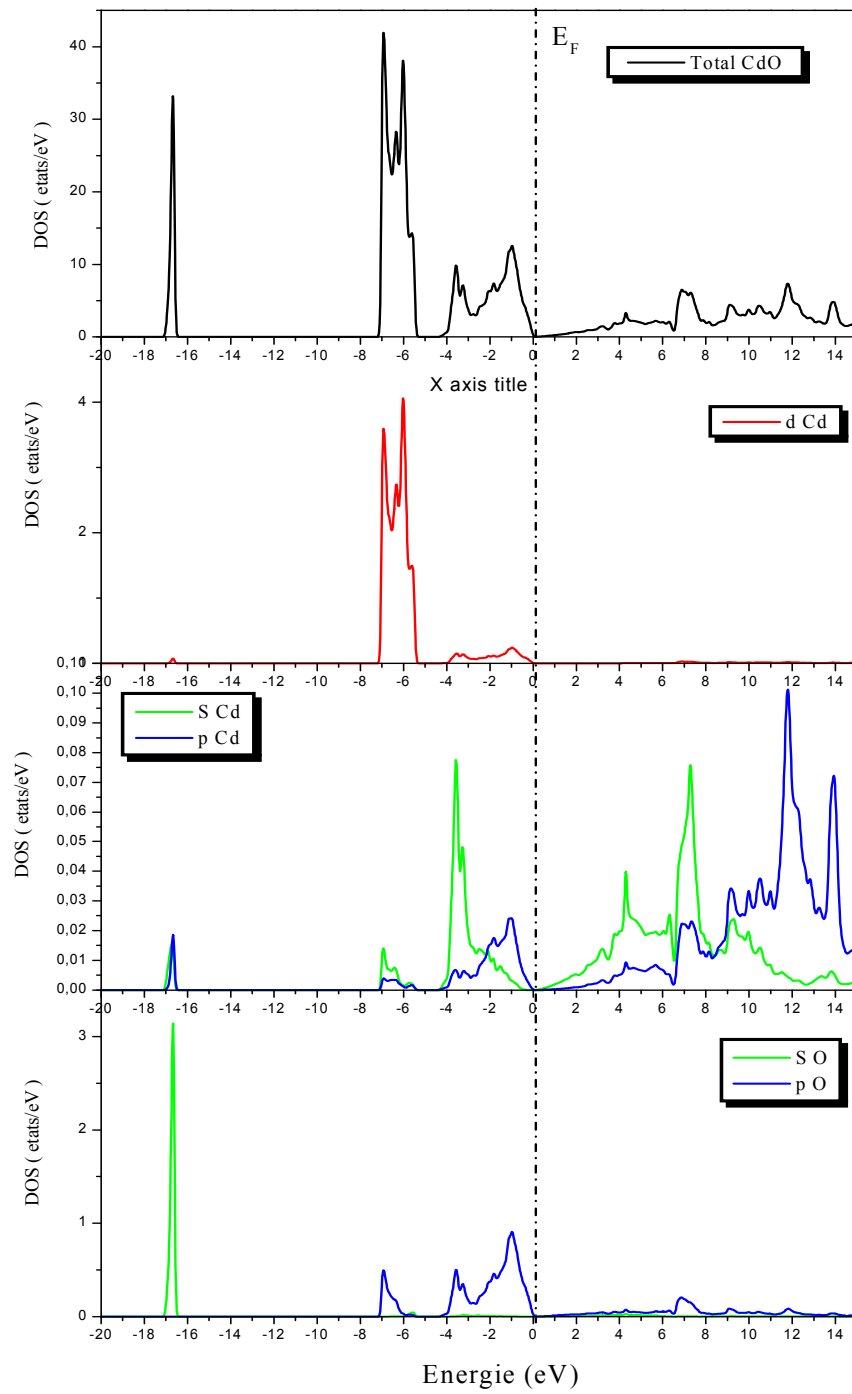


Fig. III.6: La densité d'état totale et partielle du CdO dans la structure wurtzite

III.2.2.3 Densité de charge :

Les semi-conducteurs possèdent plusieurs propriétés qui résultent de leurs interactions électroniques. Ces interactions produisent un bon nombre de liaisons, telles que les liaisons covalentes et les liaisons ioniques. La connaissance de ces liaisons nécessite la détermination de la densité de charge électronique. Cette dernière représente un moyen pratique et judicieux pour l'interprétation et l'analyse de leurs caractères. Cette densité permet également d'étudier les structures cristallines et de prédire leurs évolutions sous l'influence d'une perturbation extérieure.

Ainsi pour étudier les propriétés de liaison de nos matériaux, nous avons calculé la densité de charge totale de valence pour les composés binaires. Les contours de la densité de charge du ZnO et CdO sont représentés sur les figures (Fig. 7 et Fig.8). Nous avons tracé cette densité dans le plan (110). On remarque que la liaison est localisée entre les deux atomes, et que le transfert de charge entre le cation et l'anion augmente avec l'augmentation de la différence des valeurs d'électronégativité indiquées dans le tableau III -3. Il y a un transfert de charge du cation (Zn , Cd) vers les anions (O). La liaison dans ces matériaux est covalente partiellement ionique. Les états d du Zn (Cd) ont une valeur appréciable autour des positions de l'anion ce qui confirme une forte hybridation entre les états p-d.

Tableau III-3 : Electronégativités dans l'échelle de Pauling

| Atome | Zn | Cd | O |
|--------|------|------|------|
| E (eV) | 1.65 | 1.69 | 3.44 |

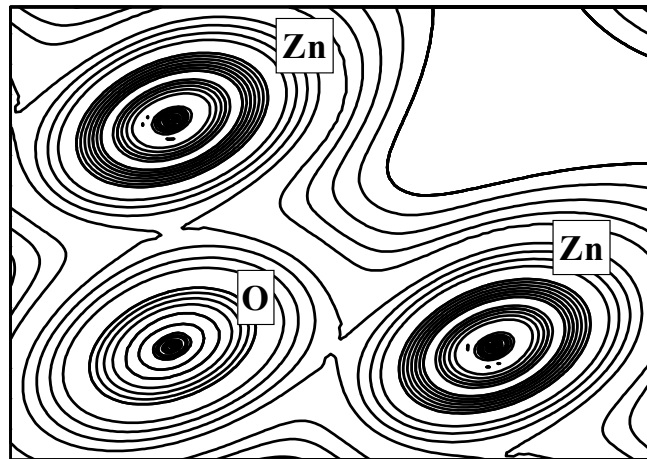


Fig. III. 7 : Contour de densité de charge du ZnO en phase wurtzite dans le plan (110).
Calculé avec la (GGA)

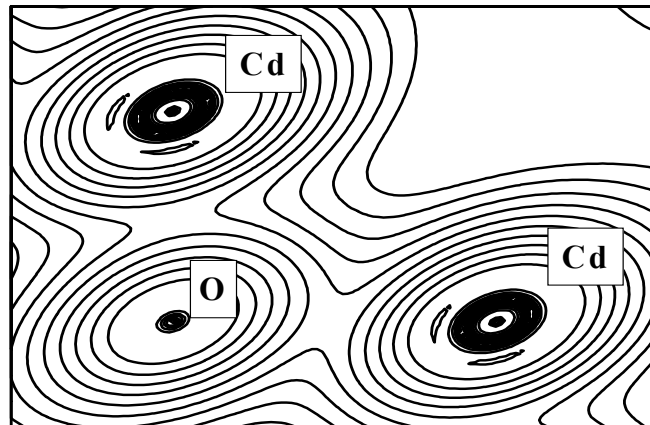


Fig. III. 8 : Contour de densité de charge du CdO en phase wurtzite dans le plan (110).
Calculé avec la (GGA)

III.3 Les alliages ternaires ZnMnO et CdMnO :

III.3.1 Les propriétés structurales :

Pour le calcul des propriétés structurales et électroniques des alliages $Zn_{1-x}Mn_xO$ et $Cd_{1-x}Mn_xO$ nous avons utilisé une supercellule de 16 atomes qui consiste à prendre une extension de la cellule unitaire suivant les principaux axes. Nous avons choisi une concentration de $x=0.25$ pour tracer la variation de l'énergie totale en fonction des volumes et des paramètres c/a pour le $Zn_{0.75}Mn_{0.25}O$ et $Cd_{0.75}Mn_{0.25}O$.

Les courbes obtenues sont illustrées sur les figures (Fig. 9 et Fig.10). Le Tableau III-4 résume les valeurs calculées de la constante du réseau a , le module de compressibilité B , la première dérivée du module de compressibilité B' et l'énergie de cohésion E_{coh} pour $Zn_{0.75}Mn_{0.25}O$ et $Cd_{0.75}Mn_{0.25}O$.

Comme la plupart des travaux sur ces composés concernent les propriétés optiques, nous n'avons trouvé aucune donnée pour comparer nos résultats. On note que les énergies de cohésion des deux alliages sont supérieures à celles de leurs composés parents (ZnO et CdO). Le même résultat a été trouvé par Wei et Zunger [20]. Pour le cas du ZnMnTe. Ceci a été expliqué par la perte d'énergie du spin-polarisé ΔE_{sp} et par l'effet des états d de l'atome Mn [21].

Tableau III.4 : Le paramètre du réseau, a , le module de compressibilité, B , la première dérivée du module de compressibilité, B' et l'énergie de cohésion, E_{coh} , pour les composés ternaires $Zn_{0.75}Mn_{0.25}O$ et $Cd_{0.75}Mn_{0.25}O$ dans la structure wurtzite.

| Matériaux | a_{eq} (Å) | c_{eq} (Å) | B_{eq} (Gpa) | B' | E_{coh} (eV) |
|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|------------------------|----------------------------------|
| $Zn_{0.75}Mn_{0.25}O$ | 3.248 | 5.266 | 147.43 | 4.26 | 6.73 |
| $Cd_{0.75}Mn_{0.25}O$ | 3.515 | 5.676 | 116.91 | 4.28 | 5.16 |

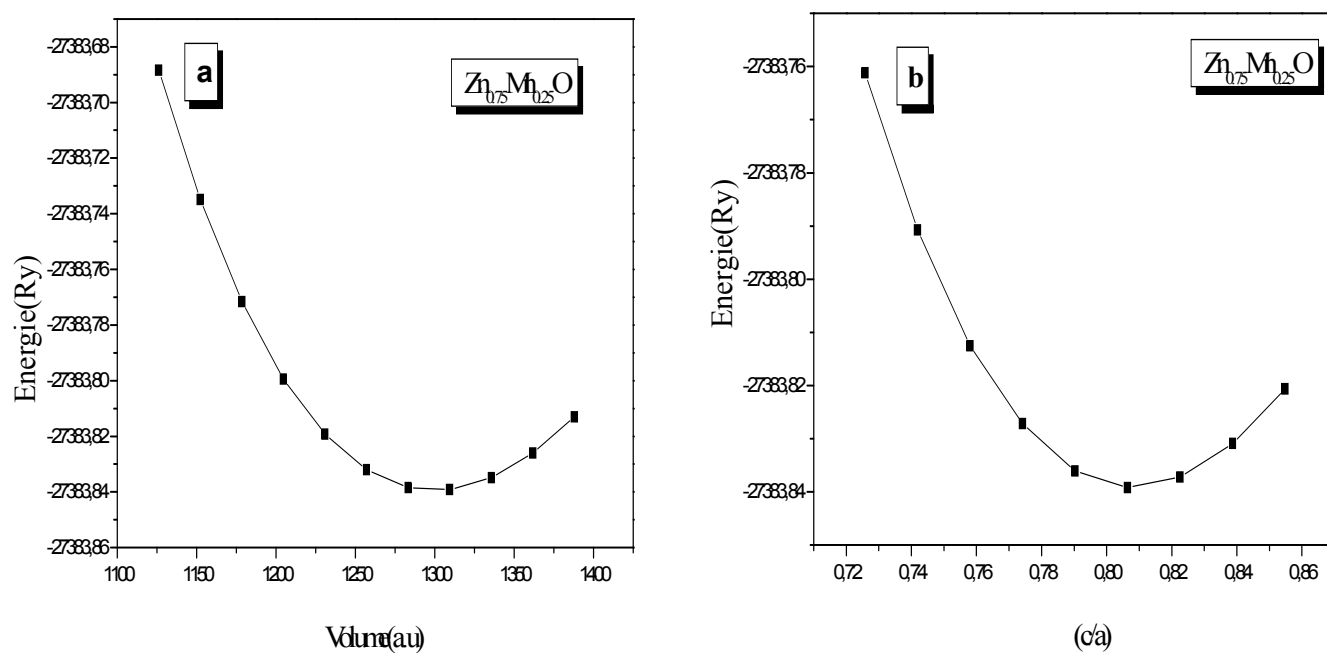


Fig. III.9 : La variation de l'énergie totale en fonction : a) du volume b) du rapport (c/a) pour le composé $\text{Zn}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}$ dans la structure wurtzite.

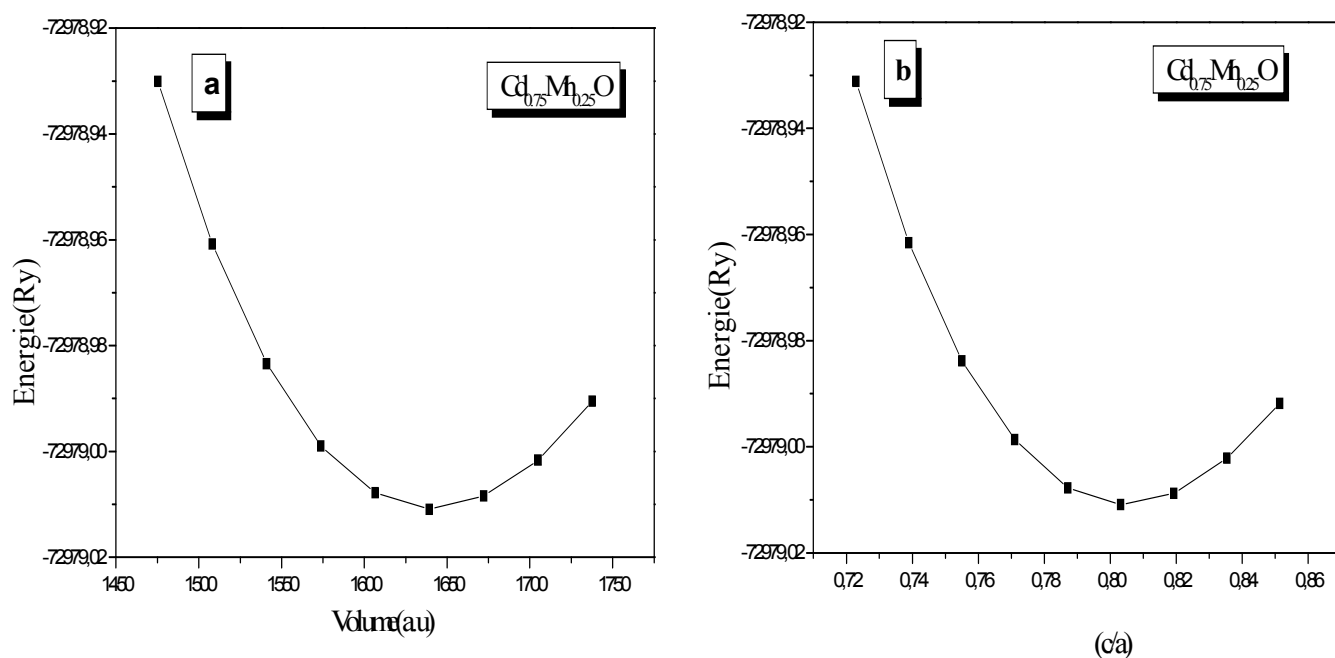


Fig. III.10 : La variation de l'énergie totale en fonction : a) du volume b) du rapport (c/a) pour le composé $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}$ dans la structure wurtzite.

III.3. 2 Les propriétés électroniques :

Les propriétés électroniques du solide (structure de bande, densité d'états et densité de charge) dépendent essentiellement de la répartition des électrons dans les bandes de valence et de conduction.

Dans cette étude nous avons calculé les propriétés électroniques en employant la méthode non relativiste en utilisant l'approximation du gradient généralisé GGA et les paramètres d'équilibre calculés. Les électrons d du Zn et Cd sont considérés comme états de valence.

III.3.2.1 Structure de bande :

Les figures (Fig. III.11, Fig. III.12, Fig. III.13, Fig. III.14), montrent les structures de bande du $\text{Zn}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}$ et $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}$ calculées pour les spins majoritaires et minoritaires. On remarque la présence des bandes chevauchées qui proviennent des états $2p$ de l'atome non métallique, qui chevauchent avec les bandes à hautes énergies qui dérivent des états $3d$ du Mn.

Les structures de bandes comportent quatre régions principales :

- . La première région au-dessus du niveau de Fermi E_F , elle est dominée par les états s du Zn (Cd) pour les spins majoritaires et une contribution des états Zn-s (Cd-s) et Mn-d pour les spins minoritaires.
- . La deuxième région juste au-dessous du niveau de Fermi qui représente la contribution des états p des cations et des états Mn-3d. Pour les spins majoritaires, les états d de l'atome Mn sont occupés. Pour les spins minoritaires ces niveaux se décalent vers la bande de conduction (au-dessus du niveau de Fermi) car ils sont vides.
- . La troisième région au-dessous de E_F d'une largeur étroite qui s'étend de -5.5 eV jusqu'à -7.6 eV pour $\text{Zn}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}$ (de -6.9 eV jusqu'à 8 eV pour $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}$) est dominée par les états Zn-3d (Cd-4d).
- . La quatrième région au-dessous de E_F représente la contribution des états s des atomes O, elle est centrée dans l'intervalle d'énergie -17.51 eV et -18.33eV.

La principale empreinte du dopage par les métaux de transition est clairement visible entre la région de valence et de conduction. En effet, sur la distribution des états de spins, des

pics originaires des états 3d de l'impureté se trouvent dans le gap du semi-conducteur. Ces états coïncident avec le niveau de fermi, (dans la partie majoritaire). Par conséquence le ZnO (CdO) dopé au Mn est considéré comme un composé semi-métal.

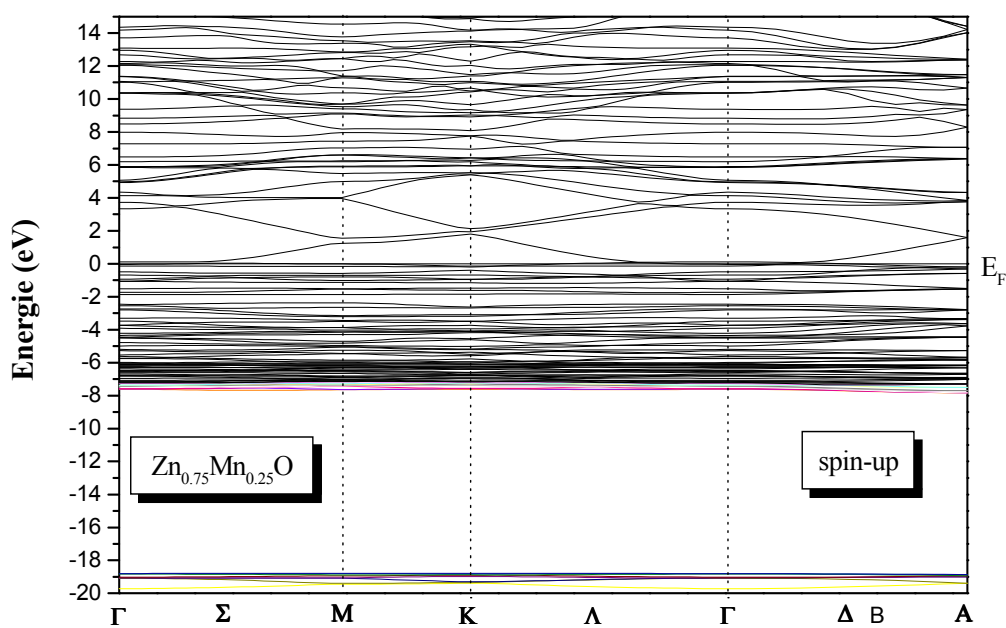


Fig. III. 11: La structure de bande électronique du $\text{Zn}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}$ en phase wurtzite
Calculé avec la GGA pour les spins majoritaires.

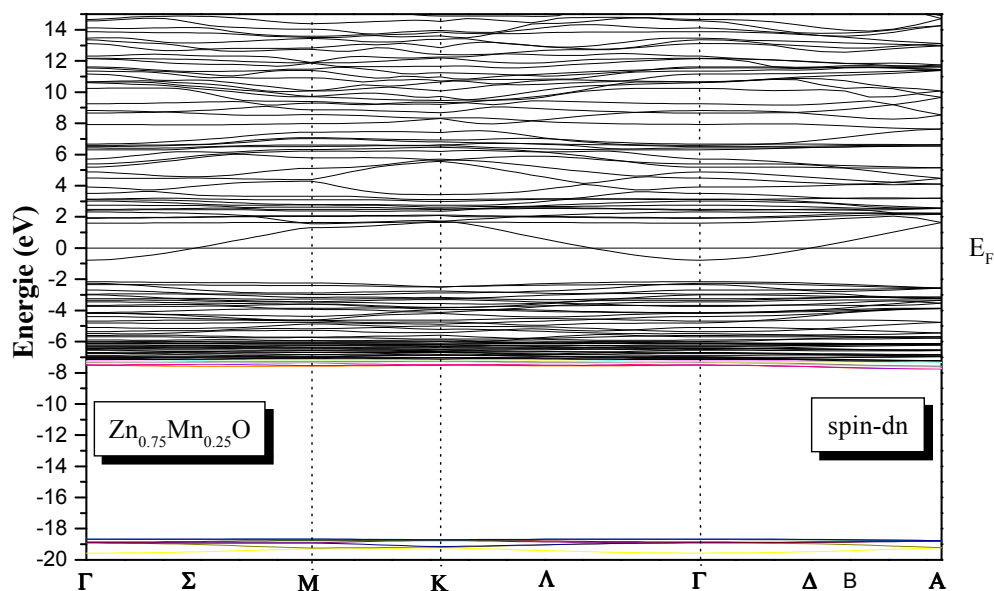


Fig. III. 12: La structure de bande électronique du $\text{Zn}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}$ en phase wurtzite
Calculé avec la GGA pour les spins minoritaires.

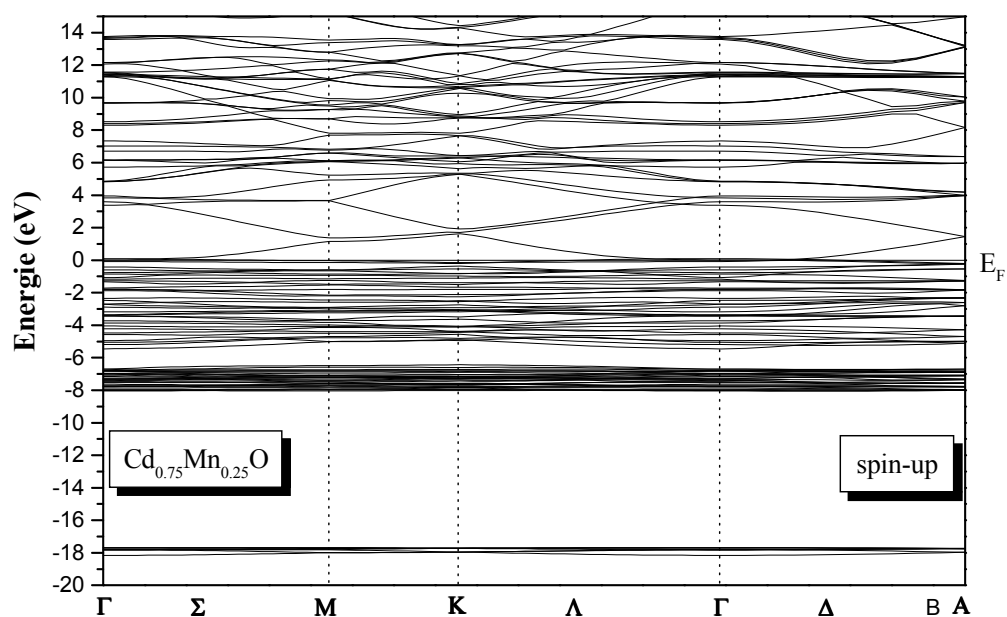


Fig. III. 13: La structure de bande électronique du $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}$ en phase wurtzite
Calculé avec la GGA pour les spins majoritaires

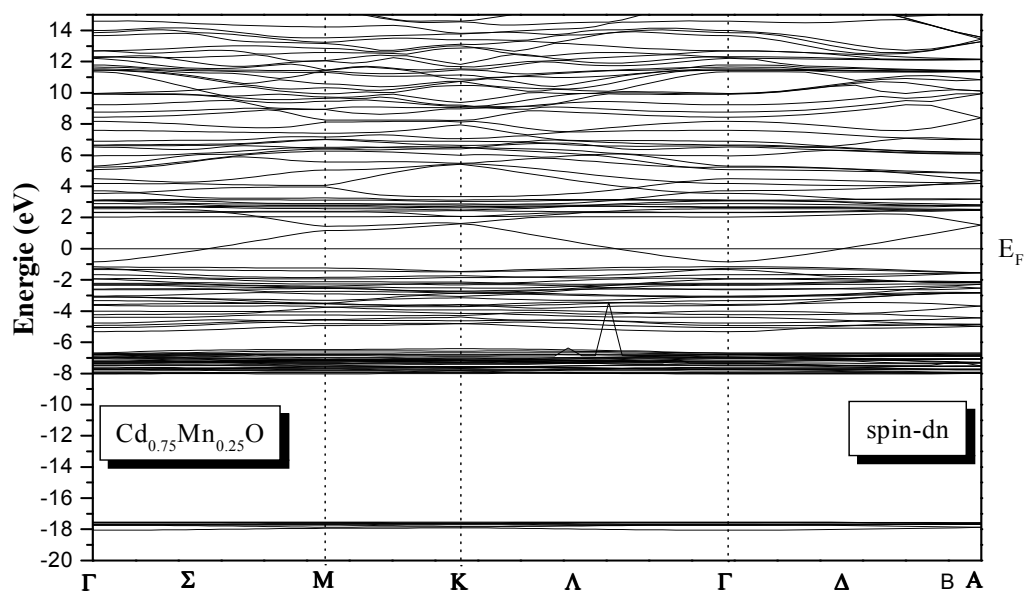


Fig. III. 14: La structure de bande électronique du $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}$ en phase wurtzite
Calculé avec la GGA pour les spins minoritaires.

III.3.2.2 Densité d'états :

Les Figures (Fig. III. 15(a, b, c et d), Fig. III. 16(a, b, c et d)) illustrent les densités d'états totales TDOS et partielles PDOS du $Zn_{0.75}Mn_{0.25}O$ et du $Cd_{0.75}Mn_{0.25}O$ obtenues par la GGA.

Les spectres des deux alliages montrent quatre groupes de bandes qui caractérisent les matériaux II-VI. Les bandes les plus basses dérivent des états s de l'anion O suivis des états 3d du Zn (4d du Cd) avec des pics à $E_F - 6.21\text{eV}$ et $E_F - 7.74\text{eV}$ pour $Zn_{0.75}Mn_{0.25}O$ et $Cd_{0.75}Mn_{0.25}O$. Au-dessus de ces bandes résident les états p de l'anion et les états d du Mn. Ces bandes différencient largement en allant des structures avec spins majoritaires aux structures avec spin minoritaires. Les bandes de conduction les plus basses coïncident avec le niveau de Fermi. Le minimum de ces bandes dérive des états s du Zn (Cd) pour le cas des spins majoritaires et un mélange des états s du Zn (Cd) et des états d du Mn pour les spins minoritaires. On remarque que les états d du Mn pour les spins majoritaires sont occupés et centrés à $E_F - 1.56\text{eV}$ pour $Zn_{0.75}Mn_{0.25}O$ et $E_F - 1.32\text{eV}$ pour $Cd_{0.75}Mn_{0.25}O$, tandis que les états d du Mn pour les spins minoritaires sont vides et centrés à $E_F + 2.22\text{eV}$ pour $Zn_{0.75}Mn_{0.25}O$ et $E_F + 2.48\text{eV}$ pour $Cd_{0.75}Mn_{0.25}O$.

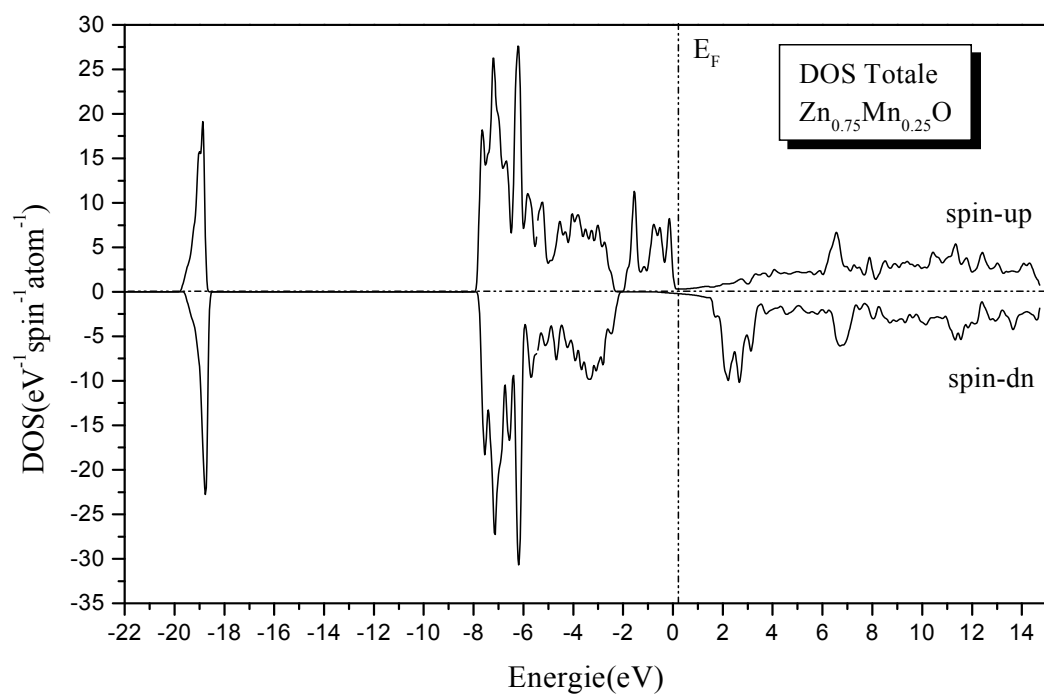


Fig. III.15.a : La densité d'état totale du $\text{Zn}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}$.

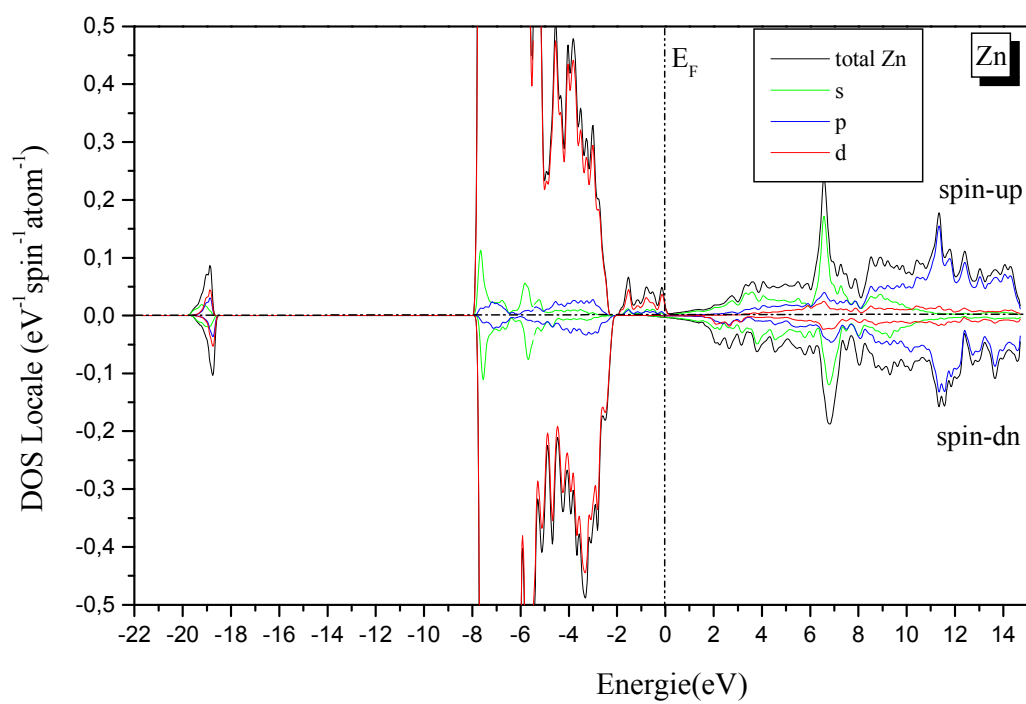


Fig. III.15.b : La densité d'état partielle du $\text{Zn}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}$, l'atome Zn.

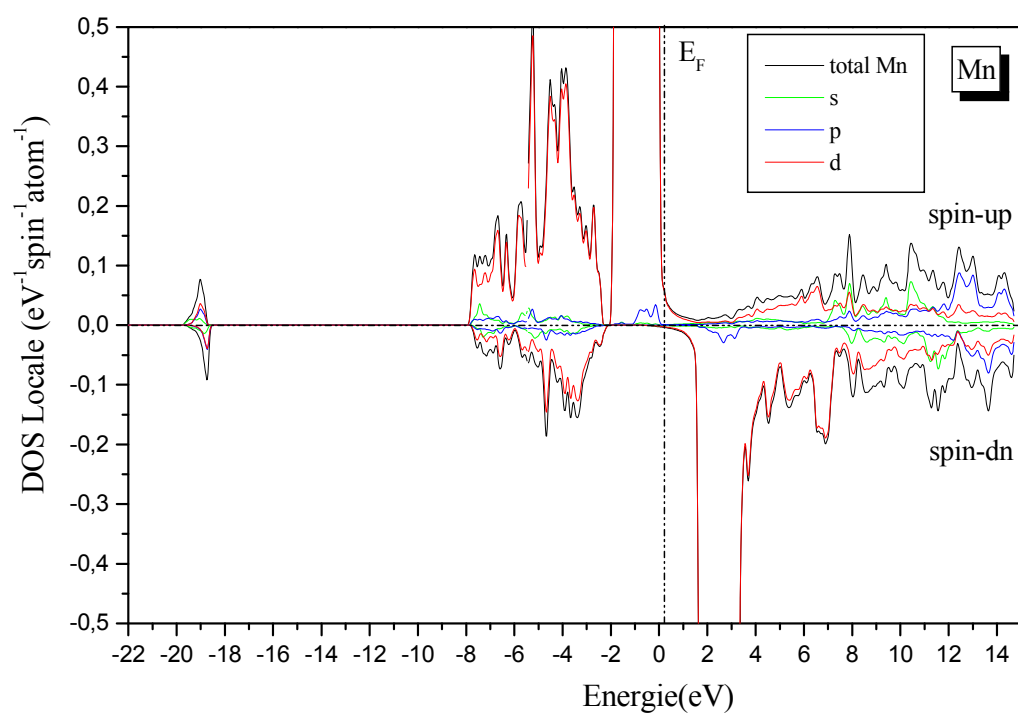


Fig. III.15.c : La densité d'état partielle du $\text{Zn}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}$, l'atome Mn.

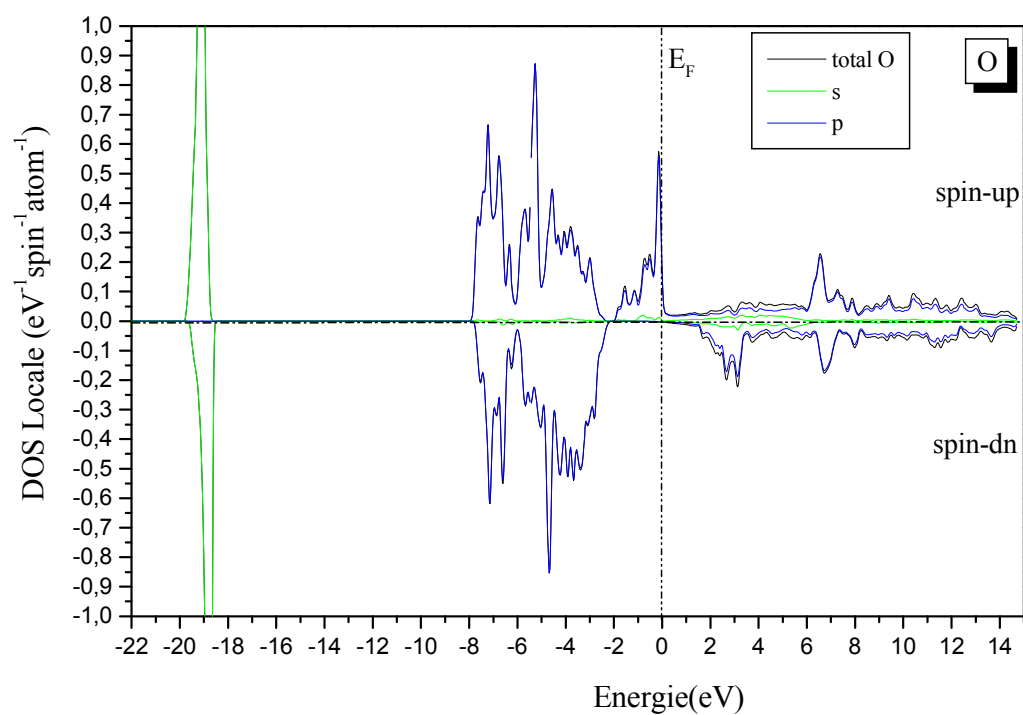


Fig. III.15.d : La densité d'état partielle du $\text{Zn}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}$, l'atome O.

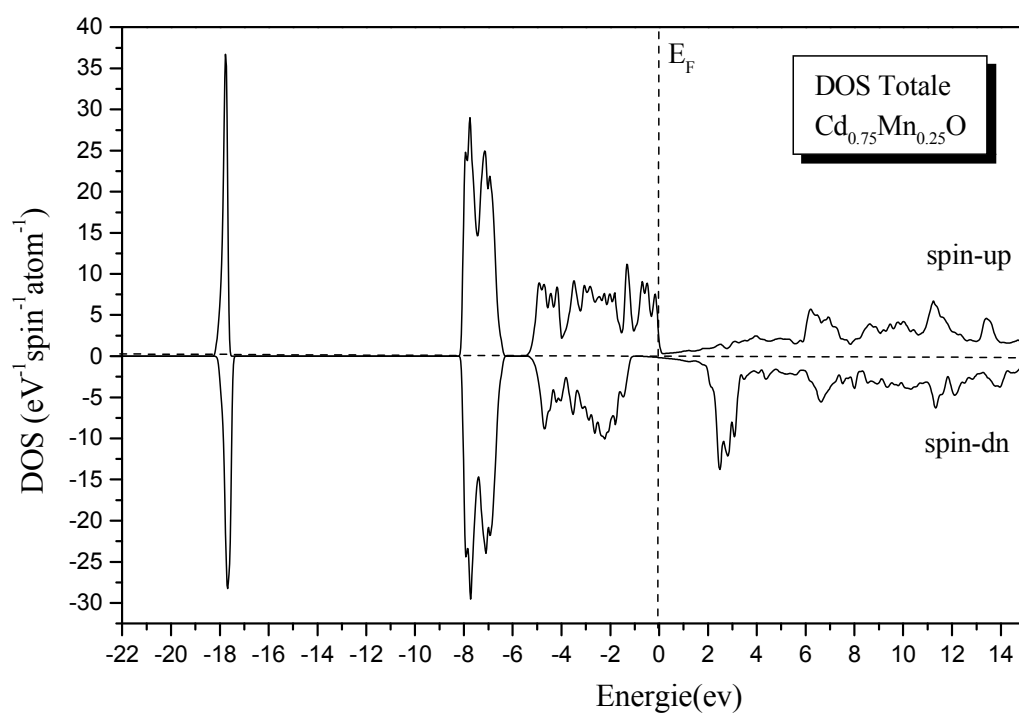


Fig. III.16.a : La densité d'état totale du $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}$.

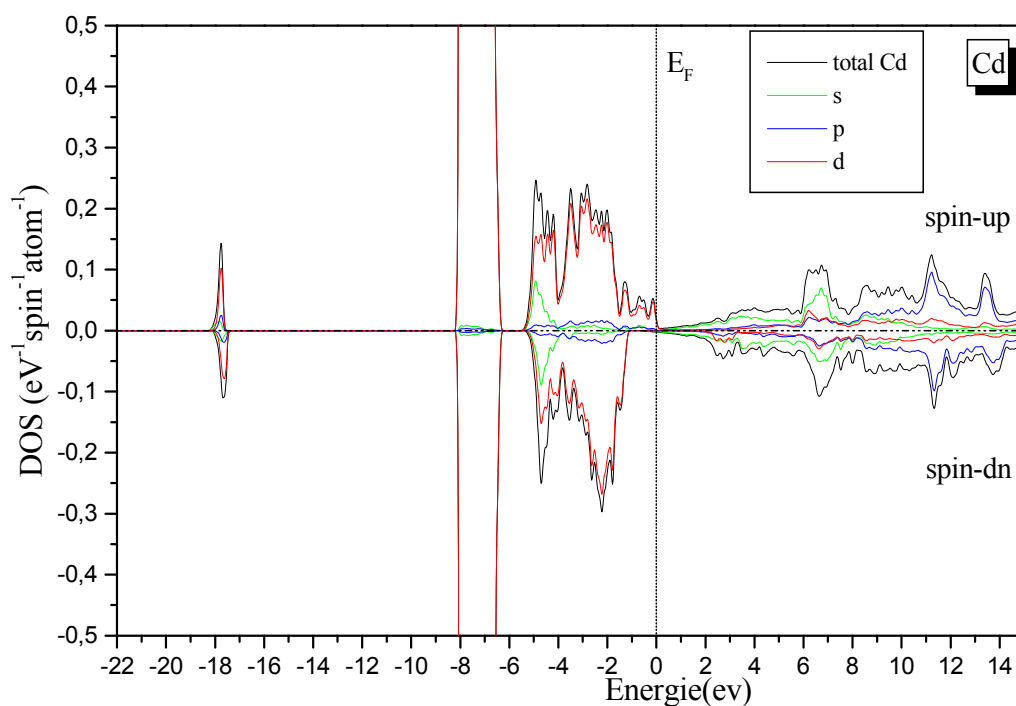


Fig. III.16.b : La densité d'état partielle du $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}$, l'atome Cd.

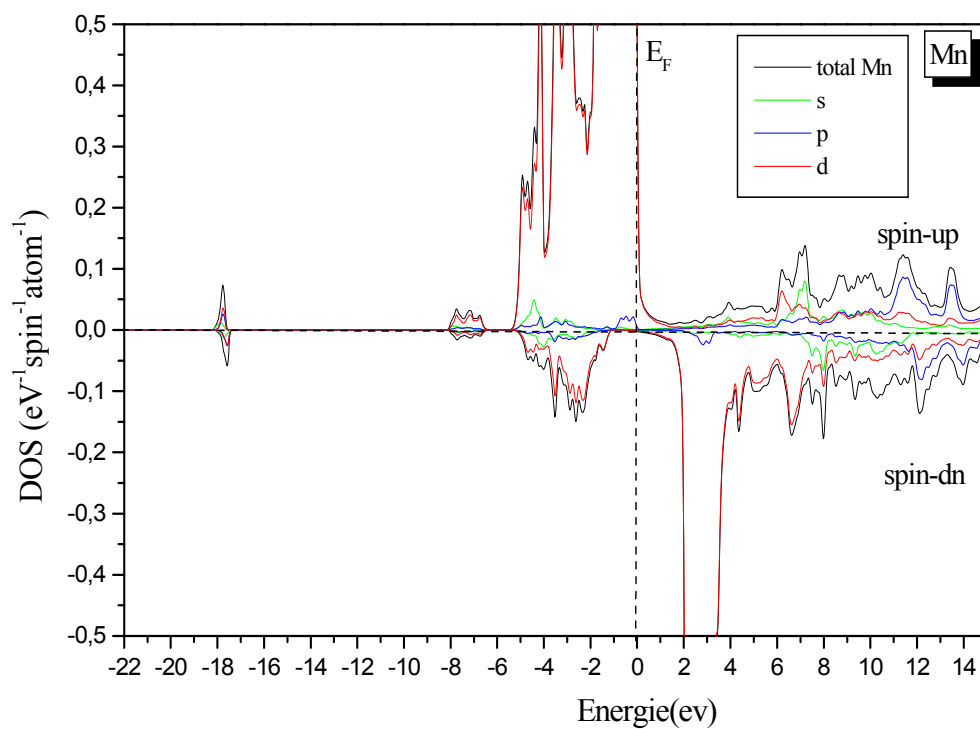


Fig. III.16.c : La densité d'état partielle du $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}$, l'atome Mn.

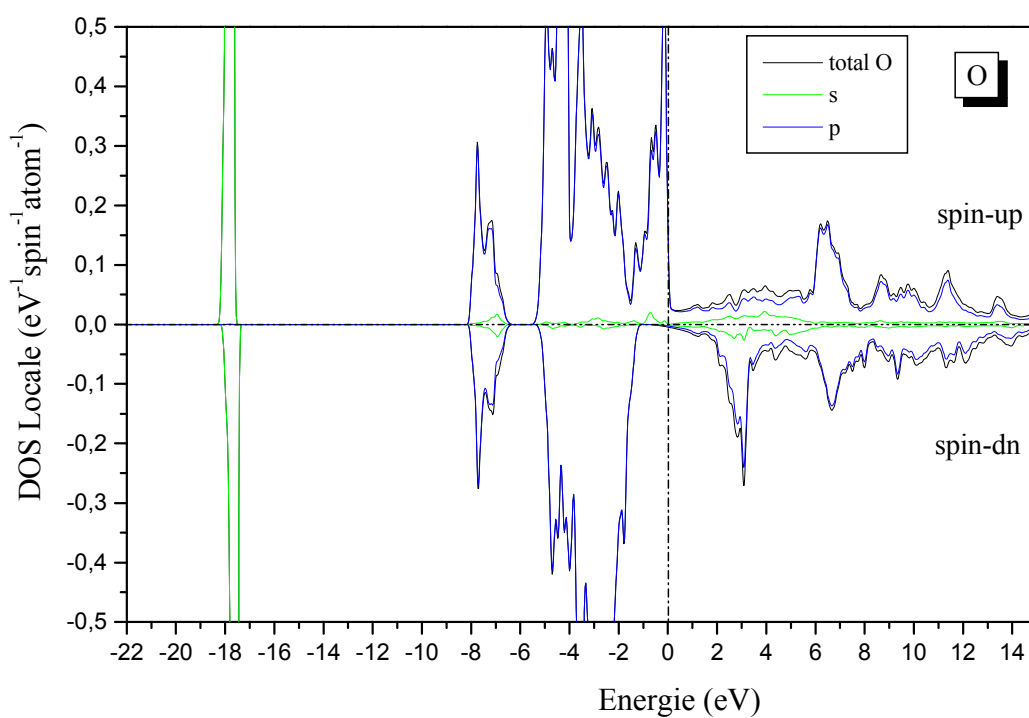


Fig. III.16.d : La densité d'état partielle du $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}$, l'atome O .

III.3.2.3 Densités de charges :

Les densités de charge de valence du $Zn_{0.75}Mn_{0.25}O$ et du $Cd_{0.75}Mn_{0.25}O$ illustrées sur les figures (Fig. III. 17) et (Fig. III. 18) sont calculées pour les spins majoritaires et minoritaires afin d'étudier l'effet des états 3d du Mn. Nous avons calculés la densité de charge dans le plan (110). Les contours montrent que la liaison est partiellement ionique partiellement covalente pour les deux alliages. Ces densités de charges diffèrent considérablement de celles des semi-conducteurs semi-magnétique dilué à base de II-MnVI. Les états 3d du Zn (4d du Cd) ont une valeur appréciable autour des positions de l'anion [22, 23] ce qui confirme une forte hybridation entre les états p-d. Cette hybridation explique les effets de ces électrons sur les propriétés structurales et électroniques dans les composés II-VI [24, 25]. Les cinq états 3d du Mn pour les spins majoritaires sont occupés et participent fortement à la liaison par contre les autre cinq états 3d du Mn pour les spins minoritaires sont inoccupés.

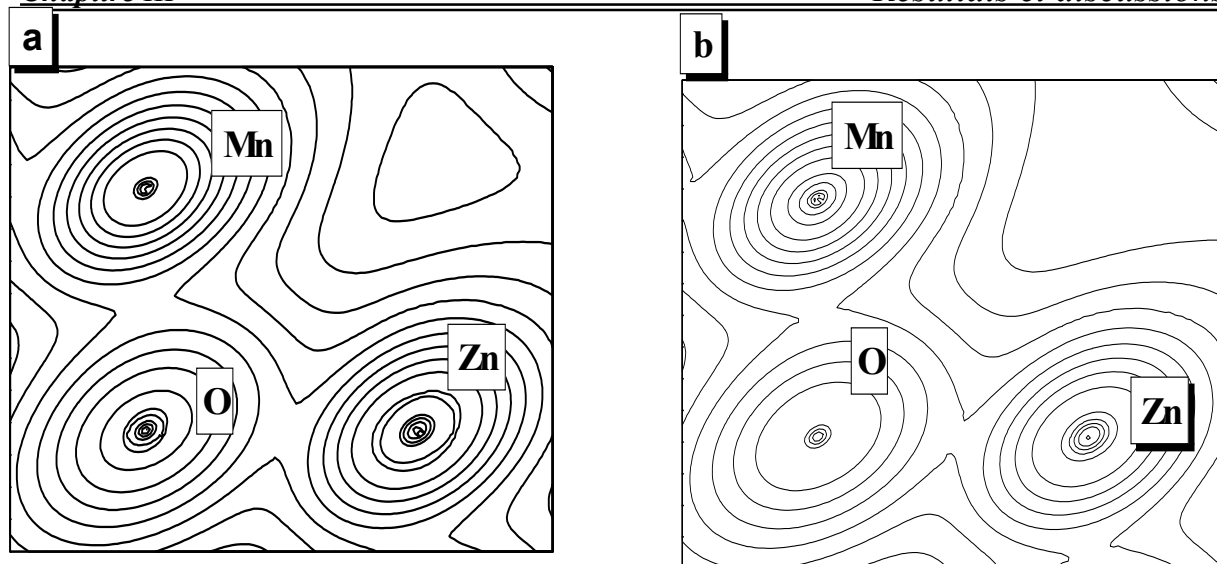


Fig. III. 17 : La densité de charge du $\text{Zn}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}$ dans la structure wurtzite dans le plan (110). a) les spins majoritaires b) les spins minoritaires.

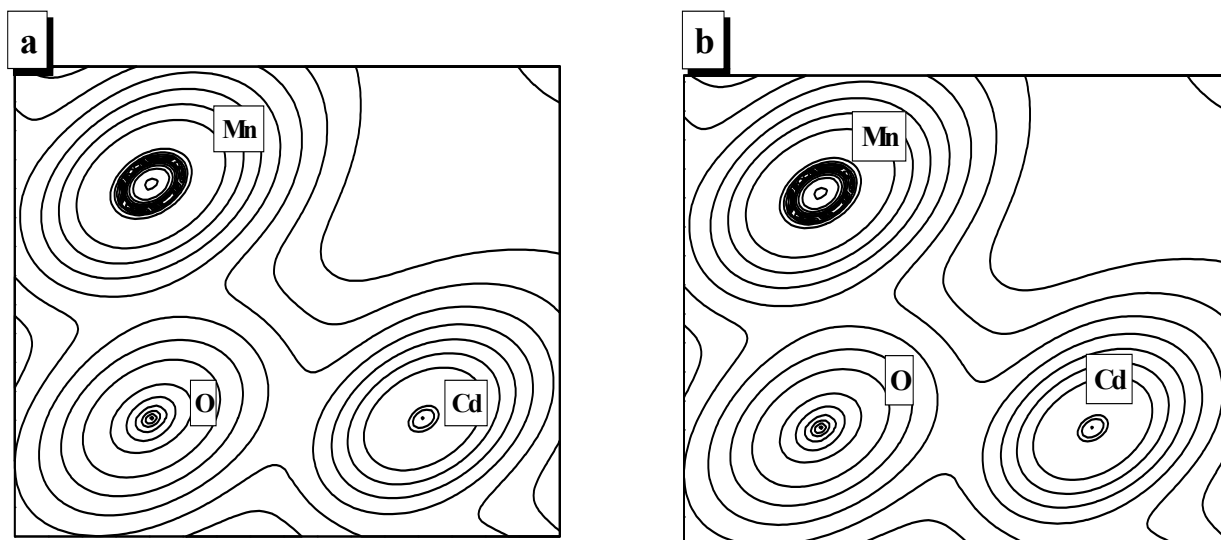


Fig. III. 18 : La densité de charge du $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}$ dans la structure wurtzite dans le plan (110). a) les spins majoritaires. b) les spins minoritaires.

III.3.3 Les propriétés magnétiques :

III.3.3.1 Les interactions d'échange :

Le moment magnétique local d'un élément est déterminé par deux facteurs :

1. l'occupation des bandes correspondant au spin up et spin down.
2. l'hybridation des états avec d'autres états occupés et inoccupés.

Dans un environnement cristallin tétraédrique, les états p de l'anion ont une symétrie t_{2p} et les états d du cation se divisent en une représentation doublement dégénérée e_g et une représentation triplement dégénérée t_{2d} . Dans le group de symétrie les états e_g sont plus bas en énergie que les états t_{2d} .

Pour le Mn dans le ZnO (CdO), la règle de Hund est obéie. Les 5 états 3d pour le spin up sont remplis par contre pour le spin down sont vides. Ainsi le moment magnétique local du Mn doit être égal à $5 \mu_B$ si le Mn n'interagit pas avec d'autres éléments. Cependant les états 3d du Mn qui ont une symétrie t_{2d} interagissent fortement avec les états t_{2p} dans le Crystal. Cette interaction lève les états t_{2p} pour spin up et baisse les états t_{2p} pour spin down, ce qui donne les valeurs négatives des interactions d'échange des états p de l'anion [26].

Nous avons calculé l'énergie de séparation d'échange de spin des états 3d du Mn $\Delta_x(d)$ définie par la séparation entre les pics des états d calculés pour les spins majoritaires et minoritaires $\Delta_x(d)=3.78$ eV et 3.80 eV pour $Zn_{0.75}Mn_{0.25}O$ et $Cd_{0.75}Mn_{0.25}O$, respectivement. Une autre énergie importante est celle d'échange des états p et d qui illustre la nature d'attraction dans les semi-conducteurs semi-magnétique dilués $\Delta_x(pd) = E_v^\downarrow - E_v^\uparrow$ (où E_v^\downarrow est le top de la bande de valence pour les spins minoritaires et E_v^\uparrow est le top de la bande de valence pour les spins majoritaires). Nous avons obtenus une valeur de -0.36 eV et -1.12 eV pour $Zn_{0.75}Mn_{0.25}O$ et $Cd_{0.75}Mn_{0.25}O$ ce qui indique que le potentiel effectif des spins minoritaires est plus attractif que celui des spins majoritaires [27, 28].

III.3.3.2 Les moments magnétiques :

Les moments magnétiques totales et locales calculés dans les sphères muffin-tin et dans les sites interstitiels pour le $Zn_{0.75}Mn_{0.25}O$ et $Cd_{0.75}Mn_{0.25}O$ sont représentés dans le tableau (III.5).

| | $Zn_{0.75}Mn_{0.25}O$ | $Cd_{0.75}Mn_{0.25}O$ |
|-------------------|-----------------------|-----------------------|
| Site Interstitiel | 1.376 | 1.149 |
| Zn | 0.017 | - |
| Mn | 3.979 | 4.049 |
| O | 0.065 | 0.054 |
| Cd | - | 0.088 |
| μ_B Total | 4.963 | 4.850 |

Tableau III.5 : les Valeurs calculées des moments magnétiques du $Zn_{0.75}Mn_{0.25}O$ et $Cd_{0.75}Mn_{0.25}O$.

On remarque que le moment magnétique total est prédominé par la contribution du Mn ($3.97 \mu_B$ pour $Zn_{0.75}Mn_{0.25}O$ et $4.04 \mu_B$ pour $Cd_{0.75}Mn_{0.25}O$) par rapport aux autres contributions du Zn ($0.017 \mu_B$) et Cd ($0.088 \mu_B$). Due aux états 3d du Mn non remplis, des moments magnétiques locaux et permanents sont produit dans les semi-conducteurs semi magnétiques. Des propriétés intéressantes de ces matériaux résultent des interactions d'échange entre les électrons et les trous à proximité des bandes [29,30]. La forte hybridation p-d réduit le moment magnétique du Mn de sa valeur de $5.0 \mu_B$ à $3.97 \mu_B$ pour $Zn_{0.75}Mn_{0.25}O$ et $4.04 \mu_B$ pour $Cd_{0.75}Mn_{0.25}O$. Le moment magnétique du Mn dans le $Zn_{0.75}Mn_{0.25}O$ est inférieur à celui dans le $Cd_{0.75}Mn_{0.25}O$ due à la différence des interactions des états Mn 3d pour les spins majoritaires et minoritaires. Généralement le calcul GGA sous- estime le moment magnétique et la localisation des états 3d du Mn.