

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Laarbi Tébessi –Tébessa

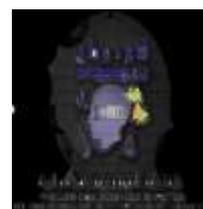
*Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la Vie*

*Département : Sciences de la Matière*

---

N d'ordre :.....

Série :.....



**Thèse**

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de  
Docteurat 3<sup>ème</sup> Cycle  
Option : *physique de la matière condensée*

**Thème**

---

**Étude des propriétés structurales et  
magnétiques de semi-conducteur ZnO dopé  
avec les métaux de transition**

---

Présenté par

*Melle. Tebeur Rezkallah*

*Devant le jury*

Mohammed Lotfi Benkhedir	Professeur	Président	Université Laarbi Tébessi,	Tébessa
Faïçal Chemam	Professeur	Rapporteur	Université Laarbi Tébessi,	Tébessa
Abdelhamid Layadi	Professeur	Examineur	Université de Setif 1,	Sétif
Salah Blizak	MCA	Examineur	Université de M'hame Bougara,	Boumerdes
Abdelmalek Boumali	Professeur	Examineur	Université Laarbi Tébessi,	Tébessa

Date de Soutenance :07./10./2017

**LPAT**

**Laboratoire de la Physique Appliquée et Théoriques**

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Laarbi Tébessi –Tébessa

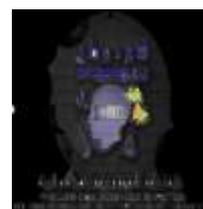
*Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la Vie*

*Département : Sciences de la Matière*

---

N d'ordre :.....

Série :.....



**Thèse**

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de  
Docteurat 3<sup>ème</sup> Cycle  
Option : *physique de la matière condensée*

**Thème**

---

**Étude des propriétés structurales et  
magnétiques de semi-conducteur ZnO dopé  
avec les métaux de transition**

---

Présenté par

*Melle. Tebeur Rezkallah*

*Devant le jury*

Mohammed Lotfi Benkhedir	Professeur	Président	Université Laarbi Tébessi,	Tébessa
Faïçal Chemam	Professeur	Rapporteur	Université Laarbi Tébessi,	Tébessa
Abdelhamid Layadi	Professeur	Examineur	Université de Setif 1,	Sétif
Salah Blizak	MCA	Examineur	Université de M'hame Bougara,	Boumerdes
Abdelmalek Boumali	Professeur	Examineur	Université Laarbi Tébessi,	Tébessa

Date de Soutenance :07./10./2017

DÉDICACE

*À mes parents qui ont sacrifiés pour moi, pour tous leurs soutiens qu'ils m'ont toujours témoignés et leurs dévouements pour que je réussisse dans mes études et dans ma vie.*

*Je dédie ce travail à Monsieur Abdelkarim Sami qui m'a souvent aidé, encouragé et conseillé avec beaucoup d'efficacité. Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, Le respect, la reconnaissance à vous...*

*Merci beaucoup Monsieur.*

*À mes frères Amor, Abderrakib, Lihbib qui m'ont toujours témoignés*

*À mes sœurs Khouloud et Salma pour leurs soutiens pour que je réussisse dans ma vie et à mes cousines sara, nesrine, takoua, ghozlène.*

*À mes tantes Laatra et Sabiha*

*À ma grande mère*

*À mes amis Iméne, Najet, Amina, Mahira, malika, Zina et Sara*

*À toute ma famille et tous mes élèves de lycée Matrouh laid*

*Merci beaucoup à tous.*

## REMERCIEMENT

Ce travail a été réalisé pour l'obtention de diplôme de Doctorat LMD en physique de la matière condensée à l'université de Tébessa.

Ce tiens à exprimer toute ma remerciement à Monsieur le **Pr. Faiçal Chemam** qui m'a proposé ce sujet, sa disponibilité et son aide constante m'ont permis de mener à terme ce travail. Je suis très reconnaissance tout particulièrement pour la confiance qu'il m'a témoignée.

J'exprime mes remerciements à Monsieur le **Pr. Mohamed lotfi Benkhdir** pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant le jury de ma thèse. Je tiens à exprimer ma sincère reconnaissance à Monsieur **Layadi Abdelhamid** professeur à l'Université de Sétif pour avoir accepté d'être examinateur de cette thèse et de participer ce travail.

Je remercie Monsieur le Dr. **Blizak Salah** Maître de Conférence à Université de M'hamed Bougara–Boumerdes pour avoir accepté d'être examinateur de cette thèse.

Je remercie vivement Monsieur le **Pr. Abdelmalek Boumali** pour avoir accepté d'être examinateur de cette thèse.

Et d'une façon toute particulière, je remercie Melle, Aounallah hadia, Djabri Imène, Djabri Amina pour leurs encouragements.

En fin, je remercie tous ceux qui m'ont encadré, observé, aidé, conseillé et supporté au long de ces années d'études.

### الملخص

قمنا بإجراء نتائج حول الخصائص البنيوية ، الإلكترونية و المغناطيسية لأكسيد الزنك ZnO ( 1x1x1 ) و ( 1x2x2 ) في هيكلين زنك بلاند و روكسالت و ذلك من خلال عملية الحقن بذرات المنغنيز Mn في هيكل أكسيد الزنك و النظر في التفاعل المغناطيسي بين ذرات المنغنيز في أقرب و أبعد مسافة بينها و قد تم ذلك باستعمال نظرية الكثافة المحلية DFT

عصابات الطاقة الممنوعة لنصف الناقل ZnO باستعمال طريقة FP-LAPW و بتقريب LSDA و تقريب LSDA+mBJ . تمت مقارنة النتائج النظرية بالنتائج التجريبية وكانت عصابة الطاقة الممنوعة للروكسالت هي 0,735 eV بالنسبة لتقريب LSDA و 2,688 eV بالنسبة لتقريب LSDA+mBJ بالمقارنة مع القيمة التجريبية وهي 2,450 eV أما في بنية الزنك بلاند فكانت عصابة الطاقة الممنوعة هي 0,694 eV بالنسبة لتقريب LSDA و 2,946 eV بالنسبة لتقريب LSDA+mBJ بالمقارنة مع القيمة التجريبية وهي 3,271 eV .

عصابات الطاقة الممنوعة و العزم المغناطيسي الكلي لأكسيد الزنك المحقون بالمنغنيز ترتفع عند تكبير الشكل ( 1x2x2 ) في كلا الهيكلين زنك بلاند أو روكسالت .

كشفت تحليلنا للنتائج أن أحسن طريقة لتحديد عصابات الطاقة الممنوعة كانت LSDA+mBJ بالنسبة لأكسيد الزنك و التي أعطت قيم و نتائج لمعالجة المدارات d

الكلمات المفتاحية: عصابة الطاقة الممنوعة, FP-LAPW , ZnO, Wien2k, DFT,

## RÉSUMÉ

Nous rapportons les résultats des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de ZnO ( $1 \times 1 \times 1$ ), ( $1 \times 2 \times 2$ ) dans les phases Zinc blende (ZB) et de Rocksalt (RS) produites par le dopage des atomes de Manganèse (Mn) dans les structures de ZnO, Compte tenu de l'interaction magnétique entre les atomes de Mn, à la fois les positions proche et les positions longues. Ceux-ci sont évalués à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Les écarts de bande du semi-conducteur de ZnO sont calculés par la méthode des ondes planes (FP-LAPW) à potentiel linéaire avec l'approximation locale de la densité du spin (LSDA) et le potentiel de Becke-Johson (mBJ).

Les résultats des calculs théoriques sont comparés aux valeurs expérimentales. Les écarts de RS-ZnO sont de 0.735 LSDA eV et 2.688 LDA + mBJ eV. Ils sont comparables à 2,450 eV; Dans la phase de Zinc blende, les écarts sont 0,694 eV par l'approximation LSDA et de 2,946 par LSDA + mBJ eV par rapport à la valeur expérimentale de 3,271 eV. L'écart de bande et le moment magnétique total de ZnO dopé Mn ont augmenté dans la super cell ( $1 \times 2 \times 2$ ) pour les phases RS et ZB.

Notre analyse a révélé que le potentiel mBJ est très efficace pour la détermination des écarts de bande des semi-conducteurs ZnO; il est clair que le potentiel mBJ donne de bons résultats pour le traitement des orbitales d.

**Mots-clés:** écart de bande, ZnO, mBJ, Super cell, WIEN2k, FP-LAPW

## ABSTRACT

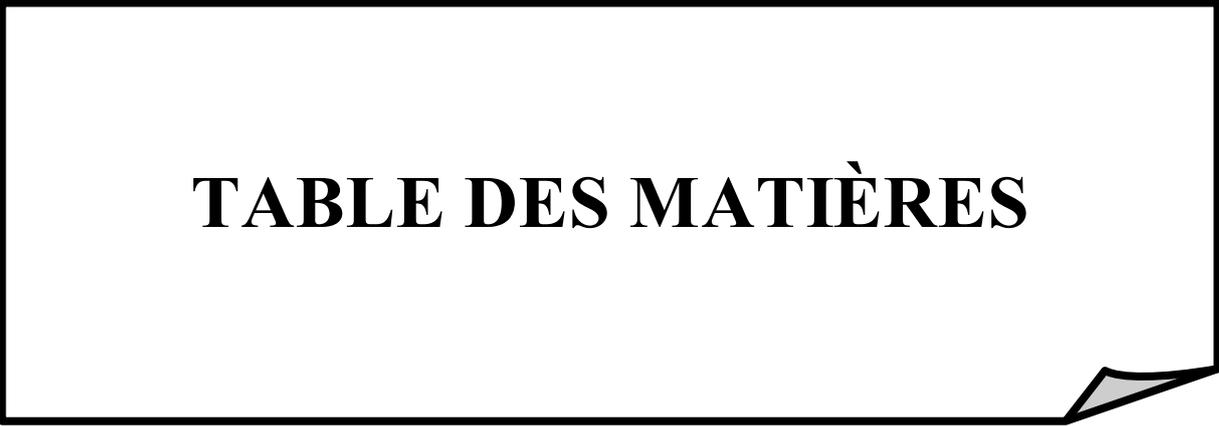
We report on the results of the structural, electronic and magnetic properties of ZnO ( $1\times 1\times 1$ ), ( $1\times 2\times 2$ ) in the Zinc blende (ZB) and Rocksalt (RS) phases produced by doping Mn in ZnO structures, considering, for the magnetic interaction between the Mn atoms, both the near and far positions. These are evaluated using density functional theory (DFT).

The band gaps of the ZnO semiconductor are calculated by the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method with the local spin density approximation (LSDA) and the modified Becke-Johson (mBJ) potential.

The results of the theoretical calculations are compared to the experimental values. The gaps of RS-ZnO are 0.735 LSDA eV and 2.688 LDA + mBJ eV. They are comparable to 2.45 eV; in the zincblende phase, the gaps are 0.694 LSDA eV and 2.946 LSDA + mBJ eV compared to the 3.27 eV experimental value. Both the band gap and the total magnetic moment of Mn doped ZnO increased in the supercell ( $1\times 2\times 2$ ) for the RS and ZB phases.

Our analysis revealed that the mBJ potential is very efficient for the determination of the band gaps of ZnO semiconductors; it is clear that the mBJ potential gives good results for the treatment of the d- orbitals

**Keywords**: Band gap, ZnO, mBJ, Supercell, WIEN2k, FP-LAPW



**TABLE DES MATIÈRES**

## **TABLE DES MATIÈRES**

Dédicace

Remerciement

الملخص

Résumé

Abstract

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des symboles

**Introduction générale**

### **Chapitre I : Spintronique et semi-conducteurs magnétiques dilués**

**II-VI à base de ZnO.....2**

Introduction.....3

I.1. L'électronique de spin.....3

I.1.1. Début et concepts fondamentaux de la spintronique .....3

Perspective de la spintronique.....5

I.2. Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS).....5

I.2.1. Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique.....5

I.2.2. Le rendement de certains semi-conducteurs magnétiques dilués...6

I.2.3. Les principales familles des semi-conducteurs magnétiques dilués.....6

I.2.3.a. Les semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique .....7

# TABLE DES MATIÈRES

---

I.2.3.b. Les semi-conducteurs où les éléments magnétiques substituent aléatoirement les cations (DMS).....	7
I.3. Les interactions magnétiques.....	8
I.3.1. Les mécanismes super-échanges.....	9
I.3.2. Les couplages RKKY(Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida).....	9
Perspectives des semi-conducteurs magnétiques dilués.....	10
I.4. Les semi-conducteurs magnétiques dilués II-VI à base de ZnO.....	10
I.4.1. Les propriétés de ZnO.....	10
a. Les propriétés structurales et électroniques.....	11
b. Les propriétés physiques .....	13
I.5. Les applications actuelles de ZnO.....	14
I.5.1. Les applications photovoltaïques de ZnO.....	14
I.5.2. Les applications du ZnO en couche mince.....	15
I.5.3. Les applications du ZnO en spintronique.....	15
I.6. Dopage du matériau ZnO.....	15
I.6. a. Dopage du type n.....	17
I.6.b. Dopage du type P.....	18
I.7 .ZnO dopé aux différents métaux de transition.....	19
Références.....	21
<b><u>Chapitre II</u> : Aperçu sur le cadre théorique.....</b>	<b>26</b>
II.1.Introduction.....	27
II.2. L'approximation de Born-Oppenheimer .....	27
II.3. L'approximation de Hartree-Fock.....	33
II.4. La théorie de la fonctionnelle de la densité.....	37
II.4.1. Théorie de Hohenberg et Kohen.....	38
a. Théorème 1.....	38

# TABLE DES MATIÈRES

---

b. Théorème 2.....	38
II.4.2. L'équation de Kohn – Sham.....	38
II.4.3. L'organigramme de calcul de la DFT.....	41
II.5. Les fonctionnelles de la DFT.....	42
II.5.1. L'approche locale de la densité.....	42
II.5.2. Introduction de la spintronique dans l'approche locale de la densité.....	43
II.5.3. Amélioration sur l'approximation locale (l'introduction du gradient : Approximation généralisée de gradient).....	44
II.6. La méthode APW.....	45
II.6.1. La méthode LAPW.....	47
II.6.2. La méthode standard.....	47
II.7. Le code WIFN2K.....	48
II.7.1. Initialisation du calcul.....	49
II.7.2. Le calcul de SCF.....	50
II.7.3. Utilisation des tâches pour le calcul des propriétés.....	50
Références.....	53
<b><u>Chapitre III : Résultats et discussions</u></b> .....	<b>56</b>
III.1. Introduction.....	57
III.2. Détails de calculs.....	57
III.3. Les propriétés structurales.....	58
III.4. Les propriétés électroniques .....	66
III.5. Les propriétés magnétiques.....	71
Références.....	78
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>81</b>
Annexe.	

**LISTE DES FIGURES**

<u>La figure</u>	<u>Page</u>
<b><u>Figure I.1.</u></b> <i>Concept d'applications des composants spintroniques</i>	<b>4</b>
<b><u>Figure I.2.</u></b> <i>Les mécanismes principaux d'interaction entre les ions magnétiques portant un moment de spin représenté par une flèche et les ions non magnétiques où les porteurs de charges représentés par des flèches.</i>	<b>8</b>
<b><u>Figure I.3.</u></b> <i>Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturel (a) et (b) et provenant de synthèse hydrothermal (c).</i>	<b>11</b>
<b><u>Figure I.4.</u></b> <i>Les différentes phases cristallographiques de l'oxyde de Zinc.</i>	<b>12</b>
<b><u>Figure I.5.</u></b> <i>Principe de fonctionnement d'une cellule solaire.</i>	<b>14</b>
<b><u>Figure I.6.</u></b> <i>Dopage de type n (a) et de type p (b)</i>	<b>18</b>
<b><u>Figure II.1.</u></b> <i>Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn- Sham</i>	<b>41</b>
<b><u>Figure II.2.</u></b> <i>Organigramme de la DFT</i>	<b>42</b>
<b><u>Figure II.3.</u></b> <i>Division d'une cellule d'unité dans des régions de Muffin Tin et la région interstitielle.</i>	<b>46</b>
<b><u>Figure II.4.</u></b> <i>L'algorithme dans le code Wien2k</i>	<b>52</b>
<b><u>Figure III.1.</u></b> <i>La variation de l'énergie totale en fonction du volume avec les approximations PBE-GGA (a), LSDA (b), WC-GGA (c), PBEsol-GGA (d) pour la phase Rocksalt du ZnO</i>	<b>61</b>
<b><u>Figure III.2.</u></b> <i>La variation de l'énergie totale en fonction du volume avec les approximations PBE-GGA (a), LSDA (b), WC-GGA (c), PBEsol-GGA (d) pour la phase Zinc blende du ZnO</i>	<b>63</b>
<b><u>Figure III.3.</u></b> <i>Aperçu schématique des structures de ZnO mono cristal (1x1x1) dans la phase Rocksalt (a) et la phase Zinc blende (b). Les couleurs des atomes de Zn sont roses et les couleurs des atomes d' O sont rouges respectivement.</i>	<b>65</b>
<b><u>Figure III.4.</u></b> <i>Aperçu schématique des structures de ZnO super cell (1x2x2) dans la phase Rocksalt (a) et la phase Zinc blende (b). Les couleurs des atomes de Zinc Zn sont roses et les couleurs des atomes O sont rouges</i>	<b>66</b>

## LISTE DES FIGURES

<i>respectivement</i>	
<b><u>Figure III.5.</u></b> <i>Densité d'état total (TDOS) et structures de bande de RS-ZnO (a; b) et ZB-ZnO (c; d) (1x1x1) mono cristal avec un potentiel de corrélation d'échange différent</i>	<b>68</b>
<b><u>Figure III.6.</u></b> <i>Densité d'état totale (TDOS) et structures de bande de RS-ZnO (a; b) et ZB-ZnO (c; d) (1x2x2) super cell avec un potentiel de corrélation d'échange différent</i>	<b>69</b>
<b><u>Figure III.7.</u></b> <i>La densité d'état partielle (PDOS) de RS-ZnO (a; b) (1x1x1) et ZB-ZnO (c; d) (1x2x2) super cell avec approximation LSDA+mBJ.</i>	<b>70</b>
<b><u>Figure III.8.</u></b> <i>Aperçu schématique des structures super cell (1x2x2) de ZnO dopée par Mn dans la phase Rocksalt. La distance (Mn-Mn) est court (a) et la distance (Mn-Mn) est longue (b). Les couleurs des atomes de Zn, Mn, O sont roses, gris et rouges respectivement</i>	<b>72</b>
<b><u>Figure III.9.</u></b> <i>Aperçu schématique des structures super cell (1x2x2) de ZnO dopée par Mn dans la phase Zinc blende. La distance (Mn- Mn) est court (a) et la distance entre (Mn-Mn) est longue (b). Les couleurs des atomes de Zn, Mn, O sont roses, gris et rouges respectivement.</i>	<b>73</b>
<b><u>Figure III.10.</u></b> <i>Calculé de la densité d'état polarisée par spin pour Mn: ZnO dans (1x2x2 ) super cell dans la phase Rocksalt. Le long de l'axe Y indique le spin-up et le négatif indique le spin down.</i>	<b>74</b>
<b><u>Figure III.11.</u></b> <i>Calculé de la densité d'état polarisée par spin pour Mn: ZnO dans (1x2x2) super cell dans la phase Zinc blende . Le long de l'axe Y indique le (spin up) et le négatif indique le (spin down).</i>	<b>76</b>

**Liste des symboles**

<b>Symbole</b>	<b>Abréviation</b>
<i>DMS</i>	<i>Dilute magnetic semiconductor (Semi conducteur magnétique dilué)</i>
<i>LED</i>	<i>Light emitting diode (Diode électro-luminescente)</i>
<i>FET</i>	<i>Field effect transistor ( Transistor à l'effet de champ)</i>
<i>RAM</i>	<i>Random Acces Memory ( Mémoire d'accès aléatoire)</i>
<i>GMR</i>	<i>Giant magnetoresistance ( Magnéto résistance géante)</i>
<i>TMR</i>	<i>Tunnel Magnetoresistance ( Magnéto résistance au tunnel)</i>
<i>MRAM</i>	<i>Magnetoresistive Random Access Memories ( Mémoires d'accès magnéto résistifs )</i>
<i>GaAs</i>	<i>( l'arséniure de gallium)</i>
<i>CMS</i>	<i>concentrated magnetic semiconductors (Les semiconducteurs magnétiques concentrés)</i>
<i>TM</i>	<i>ensemble de métaux de transition</i>
<i>Mn</i>	<i>Le Manganèse</i>
<i>RKKY</i>	<i>Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida</i>
<i>ZnO</i>	<i>Zinc oxyde (L'oxyde de Zinc)</i>
<i>BO</i>	<i>Born-Oppenheimer</i>
<i>HF</i>	<i>Hartree-Fock</i>
<i>DFT</i>	<i>Density function theory (La théorie de la fonction de densité)</i>
<i>FM</i>	<i>Ferromagnetic (Ferromagnétique)</i>
<i>AFM</i>	<i>Anti-Ferromagnetic (Anti-Ferromagnétique)</i>

## LISTE DES SYMBOLES

$\hat{H}$	<i>Hamiltonien</i>
$V_{xc}$	<i>le fonctionnel de l'énergie d'échange de corrélation ;</i>
<i>LSDA</i>	<i>local spin density approximation (Approximation de la densité de spin localisé)</i>
<i>GEA</i>	<i>Gradient Expansion Approximation (L'approximation de l'expansion des gradients)</i>
<i>GGA</i>	<i>Generalized Gradient Approximation (Approximation du gradient généralisé)</i>
<i>APW</i>	<i>Augmented Plane Wave (Onde plane augmenté)</i>
<i>MT</i>	<i>Muffin-tin</i>
<i>RMT</i>	<i>Rayon Muffin-Tin</i>
<i>LAPW</i>	<i>Linearized Augmented Plane Wave (Augmentation linéarisée du plan d'ascension)</i>
<i>DOS</i>	<i>Density of states (Densité des états)</i>
<i>NN</i>	<i>Nearest neighbor (Les plus proches voisins)</i>
<i>ZB</i>	<i>Zinc Blende</i>
<i>RS</i>	<i>Rocksalt</i>
<i>IBZ</i>	<i>Irreducible Brillouin Zone (Zone du Brillouin)</i>
<i>mBJ</i>	<i>Modified Becke-Jonhson (Becke-Johnson modifié)</i>
<i>TDOS</i>	<i>Total Density of State (Densité totale d'états)</i>
<i>PDOS</i>	<i>Partial Density of State (Densité partielle d'états)</i>
<i>FP-LAPW</i>	<i>Full Potential-Linearized Augmented Plane Wave (Potentiel plein d'Augmentation linéarisée du plan d'ascension)</i>

**LISTE DES TABLEAUX**

Le tableau	Page
<b>Tableau I.1.</b> <i>Les propriétés physiques de l'oxyde de Zinc sous la forme Wurtzite.</i>	<b>13</b>
<b>Tableau I.2.</b> <i>Les applications massifs et nano particules de ZnO</i>	<b>16</b>
<b>Tableau III.1.</b> <i>Le paramètre de réseau (a) pour les deux phases Rocksalt et Zinc blende par les différentes approximations.</i>	<b>64</b>
<b>Tableau III.2.</b> <i>Les constantes de réseau a (Å), le module de masse B<sub>0</sub> (GPa) et sa dérivée de pression B' de ZnO dans les structures RS et ZB dans (1x1x1).</i>	<b>64</b>
<b>Tableau III.3.</b> <i>Calculé de l'écart de bande (le gap) avec différentes approximations dans les structures de Rocksalt et Zinc blende de ZnO par rapport aux résultats expérimentaux et autres résultats théoriques (toutes les valeurs sont données dans eV)</i>	<b>71</b>
<b>Tableau III.4.</b> <i>La nature du couplage magnétique avec deux atomes de Mn dans la structure super cell (1x2x2) du ZnO.</i>	<b>75</b>
<b>Tableau III.5.</b> <i>Les moments magnétiques calculés sur les atomes de Mn et O, distance de (Mn-Mn), distance de (Mn-O), moment magnétique des atomes de Mn dans la structure super cell de RS et ZB-ZnO dopé par Mn.</i>	<b>76</b>

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

Alber Fert a découvert en 1988 la dépendance des électrons d'orientation des spins qui a permis d'ouvrir une nouvelle branche en physique, c'est la spintronique.

Les semi-conducteurs magnétiques dilués DMS de type II-VI forment une classe importante où le dopage électrique et le dopage magnétique peuvent être contrôlés d'une façon indépendante.

La façon de contrôler les propriétés des semi-conducteurs est d'introduire une impureté pour déterminer le gap énergétique. Les semi-conducteurs de groupe II-VI et III-V dopés avec des métaux de transition peuvent être utilisés dans plusieurs applications, en raison de leurs propriétés magnétiques intéressantes. Ces semi-conducteurs sont généralement appelés semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) et sont censés être utilisés dans les dispositifs spintroniques <sup>1</sup>.

Les semi-conducteurs magnétiques dilués ont attiré l'attention en raison de l'introduction du spin et la charge de l'électron qui sont dépendant l'un par rapport à l'autre et être utilisés comme dispositifs magnéto-optique, magnéto-électriques et magnéto-transport<sup>2</sup>. Dans ces matériaux, les cations sont remplacés par l'impureté magnétique. Ce remplacement nous donne des propriétés magnétiques sans détériorer leurs propriétés électroniques et optiques. Le ZnO dopé par une impureté magnétique présente des propriétés photo-électriques et piézo-électriques qui peuvent être utilisés dans les composants spintronique.

Récemment, de grands progrès ont été réalisés dans les DMS unidimensionnels basés sur le ZnO. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a montré que le ZnO est un très bon semi-conducteur pour les matériaux magnétiques à haute température  $T_C$  ( $T_C$  est la température de Curie). *Dielt et al* <sup>4</sup>, ont préparé expérimentalement un ZnO dopé au Mn qui a un  $T_C$  élevé. Dans le travail expérimental *Fukamura et al* <sup>5</sup> ont étudié le dopage de Mn dans le ZnO, et ont conclu qu'une petite quantité de Mn présente un couplage d'échange anti-ferromagnétique. *Sharma et al* <sup>6</sup> ont trouvé un état ferromagnétique au-dessus de la température

ambiante pour Mn-ZnO et une phase paramagnétique à la température ambiante. *Ueda et al*<sup>7</sup> ont montré que les films ZnO dopés avec Co peuvent présenter des caractéristiques ferromagnétiques et une haute température de Curie  $T_C$ . *Sato et al*<sup>8</sup>, ont montré, en utilisant des méthodes ab-initio, que l'état antiferromagnétique est observé dans le ZnO dopé par Mn; ils ont suggéré que la ZnO dopé par Cr est un bon candidat pour les semi-conducteurs magnétiques dilués présentant une phase ferromagnétique à une grande température  $T_C$ .

Dans ce travail, nous étudions les effets de Mn sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de ZnO. Il est nécessaire d'utiliser les méthodes de premier principe basées sur la DFT afin de prédire l'effet du dopage avant d'effectuer des travaux expérimentaux. Nous étudions à la fois le couplage ferromagnétique (FM) et anti-ferromagnétique (AFM) des spins pour montrer l'effet sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques, nos résultats peuvent fournir une connaissance théorique de l'approche de couplage afin d'avoir un contrôle sur les structures et les propriétés de ZnO dopé par une impureté magnétique.

L'objectif de cette étude est de fournir une synthèse de nouveaux matériaux magnétiques, cela se fait en utilisant des calculs des ondes planes augmentées (FP-LAPW) en potentiel linéaire. Cet objectif est organisé de la façon suivante :

- Chapitre I : qui permet l'identification de la détermination de la spintronique comme principal domaine dans lequel ils sont appliqués les semi-conducteurs magnétiques dilués et de fournir un aperçu des applications possibles.
- Chapitre II : qui contient un aperçu sur le cadre théorique (connaître la théorie de la fonctionnelle de la densité qui consiste une reformulation du problème quantique à N corps à un problème mono corps)
- Chapitre III : qui permet d'analyser et de discuter les résultats obtenues par l'utilisation de la méthode de FP-LAPW implémenté dans le code WIEN2k pour étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du ZnO pure et du ZnO dopé par Mn dans les deux phases Rocksalt et Zinc blende.

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

---

À la fin de cette thèse nous avons résumé l'essentiel de cette étude dans une conclusion générale.

**Références**

- <sup>1</sup> D. Benjamin, O. David, J. Pauzauskie, H. Rongrui, P. Yang, *Angew. Chem. Int.* 45. 420-423. (2006).
- <sup>2</sup> H. Ohno, *Science* 281, 951-954 . (1998).
- <sup>3</sup> C. Q. Ye, M. Z. Li, J. Luo, L. F. Chen, Z. M. Tang, J. Pei, L. Jiang, X. L. Sang, D. B. Zhu, *J. Mater. Chem.* 22. 4299-4305, (2012).
- <sup>4</sup> T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, *Science* 287, 1019-1022. (2000).
- <sup>5</sup> T. Fukumura, Z. Jin, M. Kawazaki, T. Shano, T. Hasegawa, S. Koshihara, H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* 78. 958-960. (2001).
- <sup>6</sup> P. Sharma, A. Gupta, K. V. Rao, Frank J. Owens, R. Sharma, R. Ahuja, J. M. O. Guillen, B. Johanson, G. A. Gehring, *Nat. Mat.* 2, 673-677. (2003).
- <sup>7</sup> K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai, *Appl. Phys. Lett.* 79, 988. (2001).
- <sup>8</sup> K. Sato, H. Katayama-Yoshida, *Semicon. Sci. Techno.* 17, 367, (2002).

# CHAPITRE I

## **CHAPITRE I**

### **SPINTRONIQUE ET SEMI-CONDUCTEURS MAGNÉTIQUES DILUÉE II-VI À BASE DE ZnO**

*Ce chapitre permet l'identification de détermination de la spintronique comme principal domaine dans lequel ils sont appliqués les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) et de fournir un aperçu des applications possibles que sont la spin LED et la spin FET. Ces exemples de dispositifs nous permettrons de souligner l'importance des (DMS). De plus, leur utilité théorique est grande en constituant un des domaines de recherche les plus importants dans la matière condensée ainsi qu'ils permettent des simulations numériques diverses.*

## I.1. L'électronique de spin

Les électrons ont une charge et un spin, mais, on a séparé l'utilisation de la charge et du spin depuis longtemps. L'électronique classique utilise seulement la notion de charge d'électron et nie l'utilisation du spin. L'aimantation d'un matériau magnétique a été utilisée pour stocker et conserver l'information où le spin apparaît traditionnellement à travers sa manifestation macroscopique. Il a attiré l'attention par des nouveaux composés électroniques à travers plusieurs découvertes récentes, en combinant les spins et les charges de courants dans les nouveaux circuits à haute densité de la microélectronique. Les mémoires RAM magnétiques sont le premier exemple de la notion de (Electronique de Spin) ou (Spintronique), Dans nos jours, l'électronique de spin ou la spintronique est en pleine expansion et développement vers les nano dispositifs hybrides qui combine entre les matériaux semi-conducteurs et les matériaux magnétiques qui ont donné des nouvelles applications dans des différents domaines : l'enregistrement magnétique, l'optoélectronique et l'information quantique.

### I.1.1. Début et concepts fondamentaux de la spintronique

L'électronique est établie sur une propriété essentielle de l'électron : la charge électrique et le courant qu'elle produit en se déplaçant.

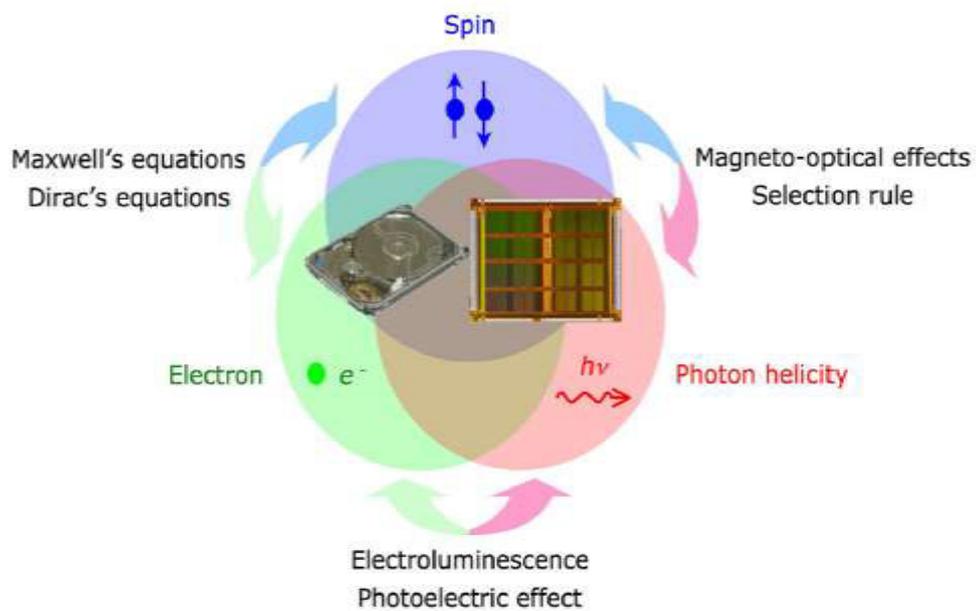
La spintronique ou l'électronique de spin permet d'exploiter une propriété supplémentaire de l'électron par son moment magnétique ou (spin). C'est une technologie qui se retenue aux nombreuses applications dans le domaine du stockage et enregistrement les données.

L'influence du spin sur la mobilité des électrons dans les conducteurs ferromagnétiques est connue depuis longtemps.

Au début, Mott a suggéré la présence des courants polarisés en spin, cette théorie est démontré expérimentale par des chercheurs européens 30 ans après. Dans des métaux ferromagnétiques comme le fer ou le cobalt, les électrons de spin (majoritaire) et de spin (minoritaire) mouvant des courants qui peuvent différer de

plus d'un facteur de dix, essentiellement du fait de libres parcours moyens très différents. Cette différence a pour origine le décalage en énergie des bandes d'états électroniques des deux directions de spin sous l'effet de l'interaction d'échange <sup>1</sup>.

La spintronique est une nouvelle branche dans la recherche en nanotechnologie, qui est la combinaison des trois supports d'informations : la charge de l'électron, le spin de l'électron et le photon <sup>2,3</sup>.



**Figure I.1. Concept d'applications des composants spintroniques <sup>4</sup>.**

Les applications importantes des spintronique sont les plus répondues au lecture des disques durs sont (la GMR, TMR : Tunnel Magnétorésistance), et l'écriture des mémoires magnétiques dans nos ordinateurs MRAM : Magneto resistive Random Access Memories)

## Perspectives de la spintronique

Pour faire une synthèse de toutes les technologies actuelles, nous introduisant quelques questions qui doivent être fait pour obtenir un nouveau dispositif en spintronique.

Parmi ces questions est le transfert des sources de spin qui comporte les points suivant (Les Semi-Conducteurs Magnétiques, les alliages magnétique semi-

métallique, les alliages de Heusler, Rutiles, Spinelle, les matériaux avec une anisotropie perpendiculaire).

Notre travail attire l'attention sur une des ces questions c'est les semi-conducteurs magnétiques dilués.

## **I.2. Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)**

### **I.2.1. Semi-conducteurs ou les éléments magnétiques forment un réseau périodique**

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS : *Diluted Magnetic Semiconductor*) sont les matériaux mêlant à la fois les propriétés magnétiques avec les semi-conductrices pour une idée de l'énergie et la fermeté de maîtriser et améliorer les propriétés magnétiques du matériau, donc les propriétés liées aux spins, au cours des propriétés semi-conductrices.

Le nom (dilué) renvoi aux composants de la partie magnétique du matériau qui sont dilués dans la partie semi-conductrice <sup>5</sup>.

Le semi-conducteur magnétique dilué est un semi-conducteur dans lequel une certaine quantité d'atomes du semi-conducteur hôte est positionné par des atomes portant un moment magnétique. Ce terme a été employé à partir des années soixante au moment où ces semi-conducteurs introduisait une phase magnétique (appelée spin glasses).

Le début du DMS est dans les années 70 avec l'introduction des impuretés magnétiques (à base de semi-conducteur II-VI). Les DMS sont de nature paramagnétique pour des faibles concentrations et elles présentent des phases anti-ferromagnétiques à forte concentration.

Ce n'est qu'en 1997 que par modulation de dopage de type p de puits quantiques CdMnTe, que le ferromagnétisme induit par les porteurs peut être obtenu <sup>6</sup>.

La première fabrication du DMS est à base de semi-conducteur III-V en incorporant du Manganèse dans la matrice InAs<sup>7</sup>. Cette matrice dopée a montré des propriétés ferromagnétiques parce que le Manganèse joue le rôle d'accepteur dans le semi-conducteur II-V.

### **I.2.2. le rendement de certains semi-conducteurs magnétiques**

Certains semi-conducteurs permettent de construire une spintronique pour stocker l'information et de traiter les capteurs et des émetteurs de lumière.

Premièrement, le semi-conducteur offre des possibilités (dopage électrique, manipulation des porteurs des charges) mais pratiquement les semi-conducteurs compatibles avec cette technologie qui sont utilisés en microélectronique ou l'optoélectronique sont : le silicium, le germanium, l'arséniure de gallium GaAs et le nitrure de gallium.

Un semi-conducteur devient un semi-conducteur magnétique dilué quand on met une impureté magnétique (le Manganèse par exemple comporte un moment magnétique), ces impuretés sont les porteurs de charge qui faisant le couplage ferromagnétique entre les moments magnétiques localisés et non-localisés (les impuretés)<sup>8</sup>. Les conditions jusqu'à maintenant sont bien les densités du charge et la densité des moments magnétiques sont très faibles et les températures critiques sont inférieures à la température ambiante.

### **I.2.3. Les principales familles des semi-conducteurs magnétiques dilués**

L'une des thématiques en plein essor dans le domaine de l'électronique de spin est bien que la combinaison des propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs avec les propriétés magnétiques dans un matériau ferromagnétique, elle donne une naissance à la possibilité d'intégrer dans un seul dispositif des fonctionnalités optiques, électroniques et magnétiques.

On peut classer les semi-conducteurs magnétiques dilués en deux grandes parties :

### I.2.3.a. Les semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique

Ce type des semi-conducteurs magnétiques dilués est introduite quand il ya une arrangement ordinaire entre les atomes magnétiques sur un réseau périodique pour former un réseau cristallin défini et une phase parfaitement définie, ce type des matériaux sont appelés CMS (concentrated magnetic semiconductors) et parmi les éléments qui représentent ce type des semi-conducteurs sont les chalcogénures ( $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$ <sup>9,10</sup> et  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ <sup>11</sup> et  $\text{EuO}$ <sup>12</sup>).

### I.2.3.b. Les semi-conducteurs où les éléments magnétiques substituent aléatoirement les cations (DMS)

Ce type des semi-conducteurs est caractérisé par les interactions de super-échange anti-ferromagnétiques :

- ❖ Le type III-V où l'élément dopant est le Manganèse qui ont fait l'objet de nombreux travaux.
- ❖ Le type IV à base de Si ou Ge dopés au Cr, Mn, ou Fe.
- ❖ Le type IV-VI comme le  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ .
- ❖ Le type II-VI comme le ZnTMO ou (TM : ensemble de métaux de transition), dans ce type de DMS, les ions magnétiques ne changent pas les propriétés électriques du semi-conducteur.

L'arséniure d'indium dopé au Mn était le premier composé étudié en couche mince. l'existence d'une phase homogène d' $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  ferromagnétique a été étudié par le groupe de *H. Ohno* en 1989<sup>13</sup>, après ça, ils ont montré que le ferromagnétisme était induit par les trous<sup>14</sup>.

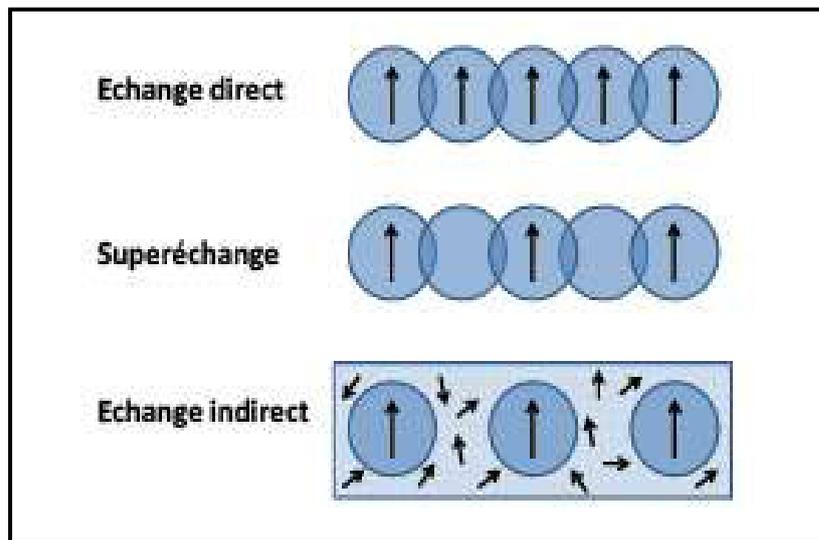
Ces deux recherches ont étudié les semi-conducteurs III-V dopé au Mn précisément le  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  qui devient un objet de plusieurs travaux théoriques et expérimentales, depuis 1996<sup>15</sup>.

En 1999, *Ohno et al*<sup>16</sup>, ont démontré qu'on peut contrôler les propriétés magnétiques d'un semi-conducteur magnétique dilué en particulier à la température de Curie. Les travaux de *Boukari et al*<sup>17</sup> en 2002 ont confirmé l'existence d'une

modification de la température de Curie dans les semi-conducteurs II-VI. *Chiba et al*<sup>18</sup> en 2006 ont étudié la structure en sandwich GaMnAs/GaAs/GaMnAs qui ont réussi à inverser l'aimantation d'une couche de GaMnAs à l'aide du passage d'un courant électrique.

### I.3. Les interactions magnétiques

On peut définir différents types d'interaction d'échange, une interaction direct qui se fait d'une façon direct, elle couple deux spins des électrons localisés, et l'autre s'appelle l'échange indirect par l'intermédiaire d'un élément non magnétique. On le schématise ce deux types par la figure (I.2) :



**Figure I.2.** Les mécanismes principaux d'interaction entre les ions magnétiques portant un moment de spin représenté par une flèche et les ions non magnétiques où les porteurs de charges représentés par des flèches.<sup>19</sup>

L'interaction d'échange ferromagnétique dans les DMS provient des moments locaux des impuretés où le système a une énergie qui dépend des orientations des moments magnétique.

Le super-échange, le double échange de Zener et l'interaction Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY) sont décrit comme des interactions magnétiques dans les semi-conducteurs magnétiques dilués.

### I.3.1. Le mécanisme super-échange

L'électron d'un cristal peut être changé à un élément non-magnétique qui a couplé directement à l'échange avec tous les voisins par des électrons qui forment des moments locaux.

Ce type d'interaction favorise l'alignement et l'arrangement parallèle des spins, les moments magnétiques des éléments de transition se situent sur des sites voisins des cations, interagissant pour fournir des porteurs d'échange. Le mécanisme super-échange peut être décrit par l'Hamiltonien de Heisenberg.

### I.3.2. Le couplage RKKY ( Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida)

On applique les interactions de RKKY entre les moments localisés porté par les orbitales 4f des terre-rares parce qu'ils sont très fortes et réalisés par l'intermédiaire (indirect) des électrons de conduction. Ce mécanisme a été utilisé pour la première fois pour définir le ferromagnétisme dans les terre-rares parce que l'orbitale atomique qui est plein partiellement dans ces matériaux est l'orbitale pénétrant.

On peut dire que le modèle de Zener est alors utilisé pour décrire les propriétés magnétiques des semi-conducteurs ferromagnétiques. <sup>18,19</sup>

L'énergie du couplage d'échange en fonction de la densité d'états au niveau de Fermi a été représentée par cette relation :

$$J_{ij} = \frac{\rho(E_F)K_F^3(N_0\alpha)^2}{2\pi} F(2K_F R) \quad (I.1)$$

Où  $R = R_j - R_i$  ; la distance entre deux ions.

Le signe du couplage J qui dépend de la distance entre deux ions magnétiques considère une distribution unique des spins dans chaque couche ferromagnétique; mais entre les porteurs délocalisés et les électrons, l'interaction constitue les caractères des semi-conducteurs magnétiques.

## Perspectives des semi-conducteurs magnétiques dilués

Les recherches sur les semi-conducteurs magnétiques sont basées sur la spintronique des nanostructures par l'exploitation du magnétisme des semi-conducteurs qui donnent des propriétés magnétiques à haute température.

### I.4. Les semi-conducteurs magnétiques dilués II-VI à base de ZnO

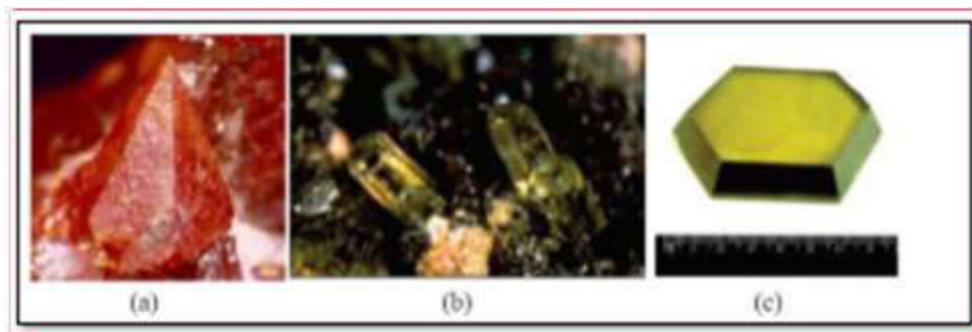
Les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique sont les principales applications de l'Oxyde de Zinc (ZnO), durant des nombreuses années. Des nouvelles voies de recherches en opto-électronique, micro-électronique et spintronique assurent un très grand intérêt de ZnO grâce à la multiplication de ses propriétés : grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyenne, haute résistivité, faible absorption d'eau et il absorbe fortement les rayonnements ultraviolets <sup>1</sup>.

#### I.4.1. Les propriétés de ZnO

L'Oxyde de Zinc pur ou dopé avec d'autres métaux ou oxydes présente et donne des propriétés toujours phénoménales couvrant un très large domaine d'utilisation. Les principales applications de l'oxyde de Zinc étaient pivotés sur les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique (crème antisolaires, pansement dentaires...), durant des nombreuses années.

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau binaire de type (II-VI) du tableau périodique, il est non toxique, à un large gap direct (3,3 eV) et une grande énergie de liaison d'exciton (60 MeV). Il est transparent dans le visible et dans le proche infra-rouge. Il peut également donner des applications en opto-électronique, photoluminescence, électro-luminescence, comme sonde de produit chimique dans les couches minces ou encore comme matériel piézo-électrique<sup>20</sup>.

Le matériau ZnO se cristallise à la forme « Zincite » à l'état naturel (Figure I.3 (a,b)). Il peut aussi être synthétisé de manière artificielle sous forme massive (Figure I.3 (c)).



**Figure I.3.** Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a) et (b) et provenant de synthèse hydrothermal (c) <sup>21</sup>.

Les principaux avantages de ZnO sont <sup>22</sup> :

- Un Effet piézo-électrique élevé
- Une Conductivité thermique haute
- Une mobilité qui sature aux champs plus élevés que ceux de GaN (intéressant pour les dispositifs de haute fréquence).
- Détecteurs d'UV avec une réponse spectrale maximale à 350 nm.
- Un Module de cisaillement très élevé ~ 45.5 Gpa (indiquant la stabilité du cristal).

L'oxyde de zinc a des différentes caractéristiques susceptibles d'avoir des applications dans le domaine de l'électronique et de l'opto-électronique.

### ➤ Les propriétés structurales et électroniques

L'exemplaire de ZnO est constitué des atomes de Zinc et d'Oxygène qui sont liés d'une façon covalente, ça veut dire que ces atomes placent leurs électrons en commun pour remplir leurs couches électroniques respectives, jusqu'à une configuration préférée. L'Oxyde de Zinc se cristallise dans trois formes différentes; Wurtzite hexagonale, Zinc blende et Rocksalt <sup>23</sup>. Seulement les deux premières phases sont plus stables dans les conditions de la température et de la pression ambiante, la troisième phase se stabilise à haute pression. Dans ce travail, nous nous intéresserons uniquement au ZnO de structure Zinc blende et de structure Rocksalt (NaCl).

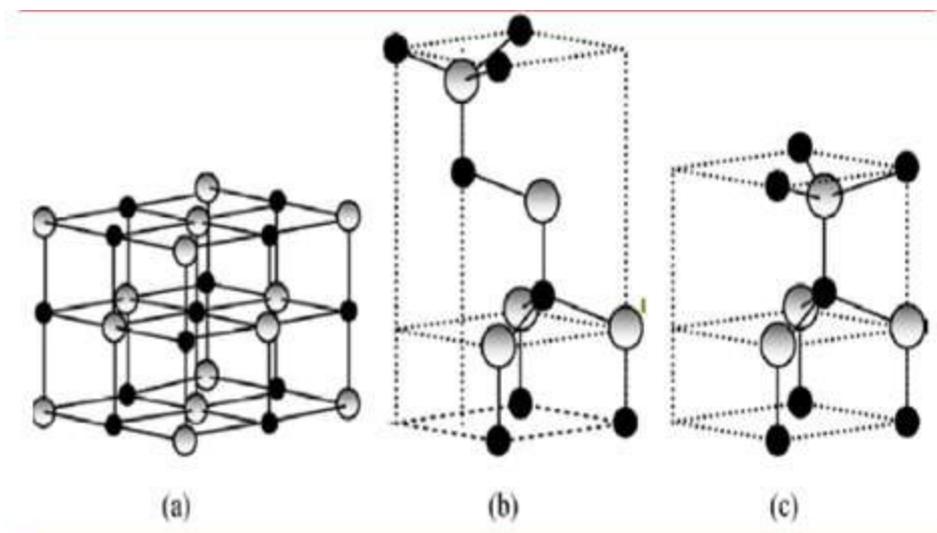
L'oxyde de Zinc est un semi-conducteur qui cristallise dans un réseau de symétrie hexagonale structure Wurtzite. Représentée dans la figure (I.2) avec les

paramètres de maille suivants: ( $a = b = 3,252 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,219 \text{ \AA}$ ) et se cristallise aussi dans un réseau de structure Zinc blende ou (la sphalérite) et le Rocksalt ou (l'halite).

Dans la structure Wurtzite, chaque atome de Zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de Zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de  $0,11 \text{ \AA}$  dans une direction parallèle à l'axe  $c$  <sup>24</sup>.

Le Zinc blende et le Rocksalt (structure de type NaCl) sont deux structures cubiques qui peut le ZnO être cristalliser. La structure Zinc blende ne peut être obtenue qu'à partir d'une croissance par hétéro-épitaxie sur substrat cubique, preuve de son caractère fortement métastable. Cette structure est contenue deux sous-réseaux cubiques à faces centrées, chacun a un type d'atome, décalés d'un quart par rapport à la diagonale principale de la maille. La deuxième structure (halite) est aussi métastable et peut l'obtenue seulement à haute pression. En effet, le caractère ionique de la liaison Zn-O va être renforcé par la réduction des paramètres du réseau.

Les atomes de Zinc et d'Oxygène vont former deux sous-réseaux cubiques à faces centrées, séparés par le paramètre du réseau  $a$ .



**Figure I.4.** Les différentes phases cristallographiques de l'Oxyde de Zinc

Sur cette figure, les atomes d'Oxygènes sont présentés comme des grandes sphères grises, les atomes de Zn sont les petites sphères noires <sup>41</sup>.

Les configurations électroniques de l'Oxygène et de Zinc sont :



➤ **Les propriétés physiques**

Ce tableau regroupe quelques caractéristiques physiques de l'Oxyde de Zinc :

**Tableau I.1.** Les propriétés physiques de l'Oxyde de Zinc sous la forme Wurtzite <sup>25</sup>

Propriété	Valeur
Paramètre de maille à 300K	
$a_0$	0,325 nm
$c_0$	0,521 nm
$c_0/a_0$	1,602(1,633 pour la structure hexagonale idéale)
Masse volumique	5,606 g.cm <sup>-3</sup>
Phase stable à 300 K	Wurtzite
Point de fusion	1975° C
Conductivité thermique	1-1,2 W. m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Coefficient d'expansion linéaire (/°C)	$a_0 : 6,5 \cdot 10^{-6}$ , $c_0 : 3,0 \cdot 10^{-6}$
Constante diélectrique statique	8,656
Indice de réfraction	2,008 - 2,029
Energie de la bande interdite (gap)	3,3 eV (direct)
Concentration de porteurs intrinsèques	$< 10^6 \text{ cm}^{-3}$
Energie de liaison des excitons	60 meV
Masse effective de l'électron	0,24
Mobilité Hall de l'électron à 300 K	200 cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>
Masse effective du trou	0,59
Mobilité Hall du trou à 300 K pour une conductivité de type p faible	5 - 50 cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>

## I.5. Les applications actuelles de ZnO

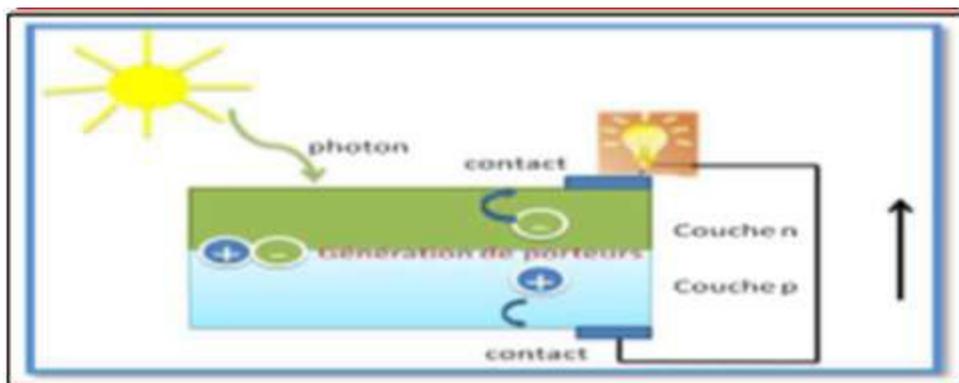
### I.5.1. Applications Photovoltaïques de ZnO

La cellule Photovoltaïque ou encore (photopile) est l'élément le plus petit et le plus essentiel d'une installation photo-voltaïque. Elle est un dispositif qui permet de transformer l'énergie solaire en énergie électrique <sup>11</sup>. Elle est composée d'un matériau semi-conducteur qui transforme directement l'énergie lumineuse (solaire) en énergie électrique. Les plus récentes possèdent même une nouvelle combinaison de multi-couches qui réfléchissent au-dessous du semi-conducteur, permettant à la lumière de rebondir plus longtemps dans celui-ci pour améliorer le rendement <sup>26</sup>.

Les cellules photo-voltaïques sont composées généralement sur :

- Une couche anti-réfléctive permette une pénétration maximale des rayons solaires.
- Une conductrice grille sur le dessus ou cathode et d'un métal conducteur sur le dessous ou anode.
- Une couche semi-conductrice fine.

Le principe de fonctionnement d'une cellule solaire est présenté sur la figure I.5



**Figure I.5. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire** <sup>19</sup>

Dans la zone N ou P, les porteurs minoritaires qui touchent la zone de charge d'espace sont jetés par le champ électrique dans la zone P (pour les trous) ou dans la

zone N (pour les électrons) où ils seront majoritaires. On aura un photo-courant de diffusion.

Dans la zone de charge d'espace, les paires (électrons-trou) créées par les photons incidents sont dissociés par le champ électrique : les électrons vont aller vers la région N, les trous vers la région P. On aura un photo-courant de génération<sup>27</sup>.

### **I.5.2. Applications du ZnO en couches minces**

Le ZnO en couches minces a des applications multiples et occupe une place importante dans l'industrie électronique, les films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques<sup>28</sup>, ou dans des dispositifs électroniques comme les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image<sup>29</sup>.

*Nanto et al.*<sup>30</sup> montrent que des couches minces de ZnO, dopées en Aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type di-méthyle-amine et tri-éthyle-amine.

### **I.5.3. Applications du ZnO en spintronique**

La spintronique a des applications importantes, la plus utilisation connue est la lecture des disques durs.

Pour obtenir des matériaux fortement polarisés en spin à température ambiante, on a besoin d'une approche consiste à synthétiser des oxydes ferromagnétiques nouveaux à température ambiante de Curie. Parmi ceux utilisés, on peut citer le TiO<sub>2</sub>, ou le ZnO dopé Co ( le ZnO réside dans la possibilité du doper par des éléments du groupe 3d).

On peut classer les autres applications de ZnO massif et nano-particules sur le tableau suivant I.2

## **I.6. Dopage de matériau ZnO**

Le semi-conducteur est un solide cristallin, ses propriétés de la conduction électrique sont bien déterminées par deux bandes d'énergie particulières : la bande de valence, qui correspond aux électrons impliqués dans les liaisons covalentes ; et la

bande de conduction, qui contient les électrons dans un état excité, qui peuvent se déplacer dans le cristal<sup>31</sup>.

**Tableau I.2. les applications massifs et nanoparticules du ZnO**

Les applications de ZnO massif	Les applications des nanoparticules de ZnO
<p><b><u>Fabrication des</u></b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-Peintures</li> <li>-Diodes lasers UV</li> <li>-Cellules photovoltaïques<sup>32</sup></li> <li>-Des traceurs biologiques</li> <li>-L'alimentation du bâti</li> <li>-L'industrie pharmaceutique</li> <li>-L'industrie du caoutchouc et les plastiques</li> <li>-Dispositifs à onde acoustique de surface</li> <li>-Capteurs à gaz conducteurs<sup>33</sup></li> <li>-Diodes électroluminescentes<sup>34</sup></li> <li>-Cellules solaires basés sur le Si-H<sup>34</sup></li> <li>-Sondes de gaz<sup>34</sup></li> <li>-Fenêtres optiques que comme électrodes pour des piles solaires<sup>34</sup></li> </ul>	<p><b><u>Fabrication des</u></b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-Céramique</li> <li>-Produits alimentaires(additif)</li> <li>-Fabrication du béton. (additif)</li> <li>-Protection contre les rayons ultraviolets</li> <li>-La protection de dispositifs électroniques<sup>35</sup></li> <li>-Crèmes solaires</li> <li>-Caoutchouc et des cigarettes.</li> <li>-Réacteurs photo catalytiques<sup>36</sup></li> <li>-Couches sensibles de capteurs de gaz à base de ZnO pour la détection du dioxyde d'azote</li> </ul>

Donc, il ya deux types de semi-conducteurs :

- ❖ Dans les semi-conducteurs intrinsèques, ou purs. Tous les électrons présentés dans la bande de conduction proviennent donc de la bande de valence. il n'y a aucun atome dopant.

- ❖ Par contre les semi-conducteurs extrinsèques sont des semi-conducteurs intrinsèques dopés par des impuretés spécifiques lui conférant

des propriétés électriques adaptées aux applications électroniques et opto-électroniques.

Le dopage d'un semi-conducteur est une action d'additionner des impuretés avec des petites quantités sur une substance pure afin d'améliorer ses propriétés de conductivité.

Ces deux bandes sont séparées par un gap, qui s'appelle une bande interdite où les électrons ne peuvent surmonter que grâce à une excitation extérieure.

Le dopage provoque l'apparition des niveaux d'accepteurs et donneurs nouveaux des électrons dans la structure de bande du matériau dopé. Ces niveaux apparaissent dans le gap, entre les deux bandes séparables (la bande de conduction et la bande de valence)<sup>37</sup>.

Il existe deux types de dopage :

### **I.6.a. Dopage de type n**

Qui consiste à produire un excès des électrons, qui sont chargés par une charge négative. Un semi-conducteur de type n est un semi-conducteur intrinsèque (ex: silicium Si) dans lequel on a introduit des impuretés de type donneurs (introduit des impuretés de la colonne V). Ces derniers possèdent 5 électrons sur leur couche périphérique. On dit que le semi-conducteur est dopé.

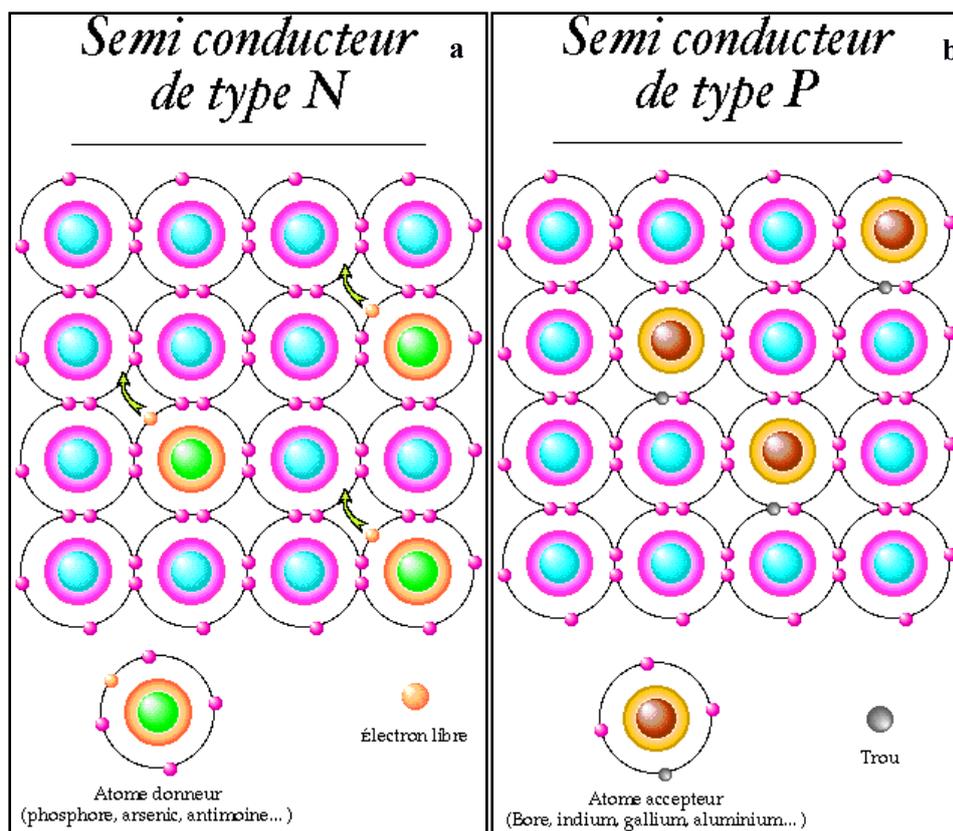
Le 5<sup>ème</sup> électron étant facilement libéré, il suffit de lui fournir une très faible énergie pour le libérer. Il occupait donc, avant sa libération, un niveau d'énergie est très proche de la liberté c'est-à-dire de la bande conduction.

Le niveau qu'il occupait avant d'être libéré est donc situé dans la bande interdite. À la température ambiante, tous ces atomes étrangers sont pratiquement ionisés c'est-à-dire, ont libéré leur 5<sup>ème</sup> électron. Les matériaux ainsi formés sont appelés semi-conducteurs de type N parce qu'ils contiennent un excès d'électrons chargés négativement<sup>42</sup>.

### I.6.b. Dopage de type p

Ce sont les semi-conducteurs dans lesquels nous avons introduit actuellement des impuretés de la colonne III de la classification périodique. Ces derniers possèdent 3 électrons sur leur couche périphérique. On dit que le semi-conducteur est dopé.

Ces impuretés peuvent facilement capter un électron pour saturer sa couche externe. Le niveau occupé sera donc proche d' $E_V$ . À la température haute, tous ces atomes étrangers sont pratiquement ionisés c'est-à-dire, ont capté un 4ème électron. Dans Semi-conducteurs de type P : Les trous sont dits majoritaires et les électrons minoritaires.



**Figure I.6.** Dopage de type n (a) et de type p (b)

## I.7. ZnO dopé aux différents métaux de transition

Les éléments de transition représentent une ample fraction de la classification périodique. Ils constituent essentiellement le bloc d. Leurs métaux et alliages possèdent des nombres de propriétés : mécaniques, électriques, magnétiques remarquables utilisés dans la vie quotidienne (Fer, Cuivre, Zinc ...), Ils sont très utilisés pour leur réactivité en catalyse et comme centres actifs en chimie biologique (métallo-protéines).

Les métaux de transition sont des éléments du bloc d, qui remplissent progressivement une sous-couche électronique d au-dessous d'une sous couche s saturée, conformément à la règle de Klechkowski (qui décrit le remplissage des sous-couches atomiques). Leurs configurations électroniques sont le plus souvent  $3d 4s^2$ ,  $4d 5s^2$  et  $5d 6s^2$ . Donc, on peut les classifié en trois catégories.

- ❖ Métaux de transition 3d : exp (Chrome(Z=24), Manganèse (Z=25), Fer (Z=26).
- ❖ Métaux de transition 4d : exp (Argent(Z=47), Cadmium (Z=48)).
- ❖ Métaux de transition 5d : exp (Platine (Z= 78), Or (Z=79), Mercure (Z=80).

Notre travail est basé sur le Manganèse comme un dopant, qui est un métal de transition du type 3d.

Au passé, une grande partie des travaux sont concentrées sur le Mn et l'oxyde de Zinc attire l'attention par rapport aux autres candidats parce que le ZnO a une énergie de liaison plus élevée.

Les expériences donnent des résultats incroyables concernant le magnétisme et la structures par exemple *Jung et al* et *Sharma et al* ont signalé que le ferromagnétisme apparait dans un film mince de ZnO dopé par Mn, alors que *Ueda et al* a constaté qu'aucun ferromagnétisme existait dans le ZnO dopé Mn quand on utilisant une technique de dépôt par laser-pulsé. En outre, *Fukumura et al.* a constaté qu'un solide anti-ferromagnétique le couplage existe dans ce système <sup>38</sup>.

De manière similaire, la distribution homogène de Mn dans des films minces épitaxiaux au ZnO a été rapportée par *Cheng et al.*<sup>39</sup>, regroupement d'atomes de Mn

dans le film mince ZnO est rapporté par *Jin et al.* au cours des dernières expériences  
40

Dans ce travail, on va répondre sur la question : quel sont l'effet du Manganèse sur la structure de ZnO dans différents phases ? Et quelle sont ses changements qui nous avons obtenues sur les propriétés structural, électroniques et magnétiques de ZnO.

## Références

---

- <sup>1</sup> N. Mott, *proc. Roy. Soc.* 156, 368, (1936).
- <sup>2</sup> M. Ziese and M. J. Thornton (ed) . *Spin Electronics* (Berlin: Springer), (2001).
- <sup>3</sup> G A Prinz, *Science*, 282 ,1660,( 1998).
- <sup>4</sup> R. J. Jr Soulen et al. *Science*, 282, 85, (1998).
- <sup>5</sup> François Dagognet, *Tableaux et langages de la chimie : Essai sur la représentation*, Champ Vallon, , 210 p, (2002).
- <sup>6</sup> Emmanuel Arras *Étude théorique de la structure et de la stabilité des alliages GeMn dans le cadre de la spintronique* Soutenue publiquement le 22 avril, (2010).
- <sup>7</sup> M. B. Samira, *Etude des propriétés structurales et magnétiques de semi-conducteur magnétique GeMn* , Thèse de Master , Université Abou Bakr Belkaid (Telemcen), (2012).
- <sup>8</sup> J. Cibert et D. Ferrand, « Ferromagnétisme contrôlé par les porteurs dans les semi-conducteurs magnétiques.
- <sup>9</sup> Y.D. Park, A.T. Hanbicki, J.E. Mattson, B.T. Jonker, “Epitaxial growth of an n-type ferromagnetic semiconductor CdCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> on GaAs (001) and GaP (001)”, *Appl. Phys. Lett.* **81**,1471-1473,(2002).
- <sup>10</sup> R. Goswami, G. Kioseoglou, A.T. Hanbicki, B.T. Jonker, G. Spanos, “Interfacial phase formation during growth of ferromagnetic CdCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> on AlGaAs and ZnSe/AlGaAs”, *ActaMaterialia***55**, 4625-4634. (2007).
- <sup>11</sup> V. Zestrea, V.Y. Kodash, V. Felea, P. Petrenco, D.V. Quach, Joanna R. Groza ,Vladimir Tsurkan, “Structural and magnetic properties of FeCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> spinel prepared by field-activated sintering and conventional solid-state synthesis”, *J Mater Sci* 43, 660-664, (2008),

- <sup>12</sup> P.G. Steeneken, L.H. Tjeng, I. Elfimov, G.A. Sawatzky, G. Ghiringhelli, N.B. Brookes, D.J. Huang, “Exchange Splitting and Charge Carrier Spin Polarization in EuO ” *Phys. Rev.Lett.* **88** 047201-047204,(2002),.
- <sup>13</sup> H. Munekata, H. Ohno, S. Von Molnar, A. Segmuller, L. L. Chang, L. Esaki, “Diluted magnetic III-V semiconductors”, *phys. Rev. Lett.* **63**, 1849-1852, (1989).
- <sup>14</sup> T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, *Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors* , *Science*, 287 pp. 1019\_1022,(2000).
- <sup>15</sup> H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Edo, S. Katsumoto, Y. Iye,”(Ga,Mn)As: A newdiluted magnetic semiconductor based on GaAs”, *Appl. Phys. Lett.* **69**, (363-365), (1996).
- <sup>16</sup> Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, G. Ohno, and D. D. Awschalom, *Nature*, 402 790 (1999).
- <sup>17</sup> Boukari, H., Kossacki, P., Bertolini, M., Ferrand, D., Cibert, J., Tatarenko, S., Wasiela, A., Gaj, J. A. & Dietl, T.. *Light and Electric Field Control of Ferromagnetism in Magnetic Quantum Structures. Physical Review Letters*, **88**, 207204,(2002).
- <sup>18</sup> Chiba, D., Matsukura, F. & Ohno, H. b. *Electrical magnetization reversal in ferromagnetic III-V semiconductors. Journal of Physics D: Applied Physics*, **39**, R215-R225,(2006).
- <sup>19</sup> Q.P. Wang, D.H. Zhang, Z.Y. Xue, X.J. Zhang, *Optical Materials*, **26** , 23. (2004).
- <sup>20</sup> Y. K. Kato, R. C. Myers, A. C. Gossard, and D. D. Awschalom, *Observation of the Spin Hall Effect in Semiconductors, Science*, 306 pp. 1910\_1913, (2004).
- <sup>21</sup> A. TAABOUCHE, *Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser* , thèse de Magister, l'université de Constantine, (2010).

- <sup>22</sup> R. Schroeder, *Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, (2001)*
- <sup>23</sup> J. E. Jaffe and A. C. Hess, *Phys. Rev. B* 48, 7903 . Copyright by the American Physical Society, (1993)
- <sup>24</sup> J. JOUSSOT-DUBIEN, *Nouveau Traité de Chimie Minérale, vol. V, Masson & Cie. Paris, (1962).*
- <sup>25</sup> *Design of solution-grown ZnO nanostructures. Chapter book in Lecture Notes on Nanoscale Science and Technology volume7, Towards Functional Nanostructures , Z.M. Wang (Ed.), springer books, à paraître en (2008).*
- <sup>26</sup> K. HELALI, *Modélisation D'une Cellule Photovoltaïque: Etude Comparative , Thèse de Magister, Université de Tizi-Ouzou, (2012).*
- <sup>27</sup> NICHIPORUK. OLEKSIY, *Simulation, fabrication et analyse de cellules photovoltaïques à contacts arrière inter digités . Thèse de Doctorat, L'institut national des sciences appliquées de Lyon, (2005)*
- <sup>28</sup> T.J. Bukowski, K. Mccarthy, F. Mccarthy, G. Teowee, T.P. Alexandre, D.R. Uhlmann, J.T. Dawley, and B.J.J Zelinski, *Intergrated Ferroelectrics*, 17 , 339, (1997).
- <sup>29</sup> C.R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, W.E. Mayo, Y. Lu, M. Wrabak, and H. Shen, *J. App.Phys.*, 85 , 2595 , (1999).
- <sup>30</sup> H. Nanto, S. Tsubakino, T. Kawai, M. Ikeda, S. Kitagawa, and M. Harara, *J. Mater. Sc.*, 29, 6529, (1994).
- <sup>31</sup> A. Hafdallah, « *Etude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique , Thèse de Magister, Université Mantouri (Constantine), (2007).*
- <sup>32</sup> S. Wei, J. Lian , H. Wu, *Materials Characterization* 61 ,1239 – 1244 ,(2010).

- <sup>33</sup> S. Rani, P. Suri, P.K. Shishodia , R.M. Mehra , *Solar Energy Materials et Solar Cells* 92 ,1639–1645,(2008).
- <sup>34</sup> H. Mahdhi 1, Z. Ben Ayadi 1, J. L. Gauffier 2, K. Djessas 3 and S. Alaya1, *Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopée au Gallium pour une application photovoltaïque, 16èmes Journées Internationales de Thermique, Marrakech (Maroc), du 13 au 15 Novembre, (2013).*
- <sup>35</sup> Z . Ben Ayadi , L . El Mir, K. Djessas , S. Alaya , *Thin Solid Films* 517 6305–6309, (2009).
- <sup>36</sup> H .Kavak , E. S. Tuzemen , L.N. Ozbayraktar , R . Esen, *Vacuum* 83 ,540–543, (2009).
- <sup>37</sup> S.BENRAMACHE, « *Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium* », *Thèse de doctorat, Université de Biskra, (2012).*
- <sup>38</sup> T. Fukumura, Z. Jin, M. Kawasaki, T. Shono, T. Hasegawa, S. Koshihara, and H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* 78, 958, (2001).
- <sup>39</sup> X. M. Cheng and C. L. Chien, *J. Appl. Phys.* 93, 7876, (2003).
- <sup>40</sup> Z. Jin, Y.-Z. Yoo, T. Sekiguchi, T. Chikyow, H. Ofuchi, H. Fujioka, M. Oshima, and H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* 83, 39,(2003).
- <sup>41</sup> O. M. Brahim el-khalil, *Etude de l'influence des défauts ponctuels et du dopage sur les propriétés électroniques et magnétiques sur les semi-conducteurs à base de ZnO et CaO :Calcul ab-initio. Thèse de Doctorat, Université de Mohammed V-AGDEL (Rabat), (2012).*
- <sup>42</sup> N. Chahmat. *Traitement de l'oxyde de Zinc et étude de ses propriétés physicochimiques superficielles, Thèse de Doctorat. Université Badji Mokhtar – Annaba, (2014).*

# CHAPITRE II

**CHAPITRE II****APPERÇU SUR LE CADRE THÉORIQUE**

*Ce chapitre permet de connaître la théorie de la fonctionnelle de la densité comme une méthode théorique consiste en une reformulation du problème quantique de  $N$  corps en un problème mono-corps. Son idée centrale est que la densité électronique de l'état fondamental du système est la seule pour déterminer les valeurs moyennes des observables comme l'énergie.*

## II.1. Introduction (un problème à N corps)

L'objectif de la physique quantique est d'obtenir une solution de l'équation de Schrödinger qui soit la plus proche possible à celle du système physique réel.

Un solide est une collection des particules lourds, chargés positivement (noyaux) et plus des particules légers chargés, négativement (électrons). Si on a N noyaux nous traitons un problème de N+NZ particules en interaction électromagnétique.

On commence par l'Hamiltonien pour résoudre ce problème à plusieurs corps, exactement pour ce système. On va présenter des approximations avec ses solutions théoriquement <sup>1,2</sup>

L'équation de Schrödinger est :

$$H\psi(\vec{R}_i, \vec{r}_j) = E\psi(\vec{R}_i, \vec{r}_j) \quad (\text{II.1.1})$$

L'Hamiltonien exact s'écrit <sup>3</sup>

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \nabla_i^2 \frac{\vec{R}_i}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \nabla_i^2 \frac{\vec{r}_i}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}. \quad (\text{II.1.2})$$

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur certain nombre des approximations :

## II.2. L'approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation est basé sur approximation adiabatique connu sous le nom « approximation adiabatique de Born-Oppenheimer » <sup>3</sup>, qui se base sur la grande différence de masse entre les électrons et noyaux <sup>3</sup>.

Les noyaux sont fixes ; les électrons sont en mouvement, avec Ns particule en échange dans un potentiel (externe) des noyaux n <sup>3</sup> :

$$\hat{H}_{B,0} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext} \quad (\text{II.2.1})$$

On a seulement l'énergie cinétique du gaz d'électron avec un potentiel d'interaction électron-électron et le potentiel interne des noyaux ; il est intéressant

de noter ici que les limites cinétiques et d'électron-électron de l'équation (II.2.1) dépendent seulement du fait que nous traitons un système à plusieurs électrons<sup>3</sup>.

L'information spécifique du système (quelques noyaux et quelques positions) est fournie entièrement par  $V_{\text{ext}}$

L'approximation de Born-Oppenheimer appelée aussi l'approximation adiabatique tient compte de ce que le caractère du mouvement des particules légères (électrons) et lourdes (noyaux des atomes)<sup>3</sup>.

Pour des atomes à un grand nombre d'électrons ; du fait de son inertie le noyau ne peut évidemment pas réagir au mouvement de chacun des électrons et se met dans le champ résultant produit par tous les électrons. Simultanément les mouvements relativement lents du noyau entraînent dans leur sillage l'ensemble de tous les électrons, ce qui assure l'unité de l'atome.

Un comportement semblable des noyaux et des électrons doit se manifester dans un corps solide cristallin.

Par cette hypothèse, on simplifie notablement l'équation de Schrödinger, parce que l'énergie d'interaction des noyaux devient constante. Mais que l'on peut par un choix convenable de l'origine tous aussi bien rendre nulle.

Compte tenu de ce que  $\hat{T}_Z = 0$  et  $\hat{U}_Z = 0$ , nous pouvons définir un nouvel Hamiltonien, c'est l'Hamiltonien de l'électron  $\hat{H}_e$  qui décrit par cette relation :

$$\hat{H}_{B,0} = \hat{T}_e + \hat{U}_e + \hat{U}_{eZ} \quad (\text{II.2.2})$$

Désignons par  $\psi_e$  la fonction d'onde des électrons ; cette fonction doit dépendre par des coordonnées des électrons  $\vec{r}_i$  et de celles des noyaux  $\vec{R}_\alpha^0$  immuables ; la fonction  $\psi_e(\vec{r}_i; \vec{R}_\alpha^0)$  doit être normée de telle sorte qu'elle se réduise à l'unité pour toute valeur des coordonnées des noyaux lors d'une intégration étendue à toutes les coordonnées des électrons :

$$\int \psi_e^*(\vec{r}_1; \vec{R}_1^0) \psi_e(\vec{r}_1; \vec{R}_1^0) d\tau_e \quad (\text{II.2.3})$$

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II.2.4})$$

Donc on peut écrire l'équation par la forme suivante :

$$\left[ \sum_i \left( \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i \right) + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} \frac{Ze^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha^0|} \right] \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II.2.5})$$

Dans cette équation les coordonnées  $\vec{R}_\alpha^0$  figurent non plus comme une variable de l'équation différentielle, mais comme un paramètre dont la valeur exerce en fin de compte une influence sur la fonction d'onde et l'énergie du cristal :

$$E_e = \int \psi_e^* \hat{H}_e \psi_e d\tau_e = E_e(\vec{R}_1^0; \vec{R}_2^0; \dots) \quad (\text{II.2.6})$$

En représentons l'énergie des électrons qui se meuvent dans le champ créé par des noyaux fixe. Poser que les noyaux sont parfaitement immobiles est cependant une approximation trop grossière <sup>3</sup>. Il est préférable de tenir compte des mouvements des noyaux en faisant intervenir une nouvelle fonction d'onde concernant les noyaux  $\varphi_Z(\vec{R}_1, \dots)$ . Nous procéderons alors de la manière suivante : Désignons par l'opérateur  $\hat{H}_Z$  où :

$$\hat{H}_Z = \sum_\alpha \left( -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \Delta_\alpha \right) + \hat{U}_Z + \hat{E}_e(\dots; \vec{R}_\alpha; \dots) \quad (\text{II.2.7})$$

Que nous appellerons la partie nucléaire de l'Hamiltonien du cristal. Nous pouvons maintenant représenter l'Hamiltonien du cristal à l'aide de deux opérateurs  $\hat{H}_e$  et  $\hat{H}_Z$  et en tenant compte des équations (II.2.2) et (II.2.7) par cette relation :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_Z + \hat{U}_e + \hat{U}_Z + \hat{U}_{eZ} + \hat{V}. \quad (\text{II.2.8})$$

Notre système n'est soumis pas à aucun champ appliqué :

$$V = (\vec{r}_i, \vec{R}_i) = 0 \quad (\text{II.2.9})$$

Donc nous écrivons :

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_Z - \hat{E}_e \quad (\text{II.2.10})$$

La fonction d'onde du cristal  $\psi$  peut se mettre sous forme d'un produit :

$$\psi(\dots, \vec{r}_i, \dots; \dots, \vec{R}_\alpha, \dots) = \psi_e(\dots, \vec{r}_i, \dots; \dots, \vec{R}_\alpha, \dots) \varphi_Z(\dots, \vec{R}_\alpha, \dots) \quad (\text{II.2.11})$$

Donc on peut écrire :

$$\hat{H}\psi = \hat{H}_Z\psi_e\varphi_Z = E\psi_e\varphi_Z = E\psi \quad (\text{II.2.12})$$

Puisque  $\psi_e$  dépend des coordonnées des noyaux, l'opérateur  $\hat{H}_Z$  doit agir sur  $\psi_e$  ; déterminons par exemple,  $\Delta_\alpha\psi_e\varphi_Z$  :

$$\begin{aligned} \Delta_\alpha\psi_e\varphi_Z &= \nabla_\alpha(\psi_e\nabla_\alpha\varphi_Z + \varphi_Z\nabla_\alpha\psi_e) \\ &= \psi_e\Delta_\alpha\varphi_Z + \varphi_Z\Delta_\alpha\psi_e + 2(\nabla_\alpha\varphi_Z \cdot \nabla_\alpha\psi_e). \end{aligned} \quad (\text{II.2.13})$$

Utilisons ce développement pour ré-écrire l'équation (II.2.13)

$$\begin{aligned} \hat{H}_Z\psi_e\varphi_Z &= \sum_\alpha \left( -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \right) [\psi_e\Delta_\alpha\varphi_Z + \varphi_Z\Delta_\alpha\psi_e + 2(\nabla_\alpha\varphi_Z \cdot \nabla_\alpha\psi_e)] + \hat{U}_Z\psi_e\varphi_Z + E_e\psi_e\varphi_Z \\ &= E\psi_e\varphi_Z. \end{aligned} \quad (\text{II.2.14})$$

Multiplions le premier membre de l'équation (II.2.14) par  $\psi^*$  intégrons par rapport aux coordonnées des électrons ; nous tiendrons compte que :

$$\int \psi_e^*\psi_e d\tau_e = 1 \quad (\text{II.2.15})$$

Et nous trouvons alors :

$$\begin{aligned} \sum_\alpha \left( -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \right) [\Delta_\alpha\varphi_Z + \varphi_Z \int \psi_e^*\Delta_\alpha\psi_e d\tau_e + 2(\nabla_\alpha\varphi_Z \cdot \int \psi_e^*\nabla_\alpha\psi_e d\tau_e)] + \hat{U}_Z\varphi_Z + E_e\varphi_Z \\ = E\varphi_Z \end{aligned} \quad (\text{II.2.16})$$

Portons dans cette dernière expression la valeur de  $\hat{H}_Z$  donnée par (II.2.7) :

$$\hat{H}_Z\varphi_Z = E\varphi_Z + \sum_\alpha \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} [\varphi_Z \int \psi_e^*\Delta_\alpha\psi_e d\tau_e + 2(\nabla_\alpha\varphi_Z \cdot \int \psi_e^*\nabla_\alpha\psi_e d\tau_e)] \quad (\text{II.2.17})$$

Multiplions le premier membre de l'équation (II.2.17) et intégrons le par rapport aux coordonnées des noyaux ; nous obtenons une équation définissant l'énergie du cristal :

$$\int \varphi_Z^*\hat{H}_Z\varphi_Z d\tau_e = E + \delta E \quad (\text{II.2.18})$$

La valeur de  $\delta E$  donne par cette relation :

$$\delta E = \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \int \psi_e^* \Delta_{\alpha} \psi_e d\tau_e + \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} (2 \int \varphi_Z^* \nabla_{\alpha} \varphi_Z d\tau_e \cdot \int \psi_e^* \nabla_{\alpha} \psi_e d\tau_e) \quad (\text{II.2.19})$$

Ne peut pas être estimée qu'en précisant fonctionnelle existant entre  $\psi_e$  et les coordonnées  $\vec{r}_i$  et  $\vec{R}_{\alpha}$ .

Si on néglige le terme qui se rapportant aux interactions entre l'électron dans l'expression de  $\hat{H}_e$ , cette expression se réduit à l'Hamiltonien d'un système de particules indépendantes, dont la fonction d'onde peut être représentée alors comme une combinaison des fonctions d'ondes atomiques dépendant de la différence  $|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|$ . On pourra écrire alors :

$$\nabla_{\alpha}^n \psi_e = (-1)^n \nabla_i^n \psi_e \quad (\text{II.2.20})$$

Et réécrire le premier terme de l'équation (II.2.19) :

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \int \psi_e^* \Delta_{\alpha} \psi_e d\tau_e &= \sum_{i,\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \int \psi_e^* \Delta_i \psi_e d\tau_e \\ &= - \sum_{i,\alpha} \frac{m}{M_{\alpha}} \int \psi_e^* \left( \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right) \psi_e d\tau_e \\ &= - \sum_{i,\alpha} \frac{m}{M_{\alpha}} \langle T_i \rangle \end{aligned} \quad (\text{II.2.21})$$

Où  $\langle T_i \rangle$  est la valeur moyenne de l'énergie cinétique d'un électron. Finalement le premier terme de l'équation (II.2.16) s'écrit :

$$\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \int \psi_e^* \Delta_{\alpha} \psi_e d\tau_e = -ZN \cdot \frac{m}{M_{\alpha}} \langle T_i \rangle \quad (\text{II.2.22})$$

Ce terme est petit vis-à-vis de  $E$  et peut donc être omis ; l'erreur que l'on commet alors on est infime, de l'ordre du rapport de la masse de l'électron à celle de noyau, dans le cas du germanium ( par exemple) ce rapport est voisin de  $10^{-5}$ .

Ceci montre que le deuxième terme de l'équation (II.2.18) a une valeur qui représente la  $\sqrt{\frac{m}{M_{\alpha}}}$  de l'énergie totale du cristal. En effectuant tous ces calculs nous sommes placés dans le cas le plus défavorable, celui où la fonction des électrons est

donnée sous la forme d'une combinaison de fonctions d'ondes atomiques (approximation dite de liaison fortes)<sup>3</sup>.

Au cas où la fonction d'onde des électrons serait indépendante des coordonnées des noyaux (approximation dite des électrons libres) les deux termes de correction figurant dans (II.2.18) seraient nuls. Nous voyons donc qu'en négligeant ces termes de correction, l'erreur commise sur la valeur de l'énergie  $E$  est inférieure à  $\sqrt{\frac{m}{M_\alpha}} E$  (pour le Germanium ceci représente environ 0.3%).

Nous pouvons donc déterminer l'énergie d'un cristal avec une bonne approximation par la solution de l'équation :

$$\hat{H}_Z \varphi_Z - E_Z \varphi_Z = E \varphi_Z \quad (\text{II.2.23})$$

L'énergie totale d'un cristal se confond donc, à un haut degré de précision, avec la valeur propre de la partie nucléaire de l'Hamiltonien.

L'approximation de Born-Oppenheimer appliquée à un cristal décrit par l'Hamiltonien (II.2.7) permet de déterminer l'énergie du cristal avec une précision suffisante en posant que sa fonction d'onde puisse être mise sous la forme (II.2.10) ;  $\psi_e$  et  $\varphi_Z$  étant déterminés par les équations :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II.2.24})$$

$$\hat{H}_Z \varphi_Z = E_Z \varphi_Z = E \varphi_Z \quad (\text{II.2.25})$$

Donc ; la fonction d'onde des noyaux  $\varphi_Z$  est déterminée par la valeur moyenne des mouvements des électrons (terme  $E_e$  dans l'expression de  $\hat{H}_Z$ ), tandis que  $\psi_e$  dépend de la position instantanée des noyaux (terme  $\hat{U}_{eZ}$  dans l'expression de  $\hat{H}_e$ ).

En négligeant le terme de correction  $\delta E_e$ , on admet implicitement que l'action de  $\Delta_\alpha$  sur  $\psi$  se réduit à une action sur  $\varphi_Z$  ce qui traduit le fait que les noyaux se meuvent lentement par rapport aux électrons.

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. On pourra toujours introduire ultérieurement  $T_n$  et  $v_{n-n}$  pour aborder le problème des vibrations du

réseau (phonons) mais en supposant qu'il n'ya pas d'échange d'énergie entre le système électronique d'une part et les modes de vibration d'autre part.

### II.3. L'approximation de Hartree-Fock

Les simplifications résultant de l'approximation de Born-Oppenheimer montrent que la fonction d'onde des électrons doit satisfaire aux équations :

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II.3.1})$$

Ou encore :

$$\left[ \sum_i \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} + \sum_{i,\alpha} U_{i,\alpha} \right] \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II.3.2})$$

Cette équation ne peut être résolue. Pour réduire cette équation concernant d'une seule particule, on suppose que les électrons n'interagissant pas entre eux ( $U_{ij} = 0$ ), donc l'équation (II.3.2) se laisse décomposer en système d'équations.

Il faut donc trouver un moyen qui permettrait de tenir compte des interactions entre les électrons en substituant un système d'électrons en interactions dans un système d'électrons indépendants <sup>3</sup>.

Ce résultat peut être atteint en faisant un appel à la notion du champ dite (self-consistent) ; considérons un électron  $i$  quelconque, cette électron se trouve soumis à l'action du champ dans tous les noyaux et tous les autres électrons.

Supposons qu'à l'aide d'un champ appliqué, nous réussissons à créer à tous instant de l'emplacement de l'électron  $i$  un champ identique qui produit par tous les autres électrons <sup>3</sup>.

Désignons par  $\Omega_i$  l'énergie potentielle de l'électron  $i$  dans ce champ, il est évident que cette énergie ne dépend que des coordonnées de l'électron  $i$  considéré :  $\Omega_i = \Omega_i(\vec{r}_i)$ .

En admettant que nous soyons en mesure de créer un champ pareil pour chacun des électrons, l'énergie d'interaction de toutes les paires d'électrons du cristal pourrait être mise sous la forme d'une somme des termes :  $\Omega_i(\vec{r}_i)$ .

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 \|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|} \rightarrow \sum_i \Omega_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.3.3})$$

L'énergie potentielle  $\Omega_i(\vec{r}_i)$  d'un électron  $i$  dépend non seulement du mouvement de tous les autres électrons, mais dépend indirectement de son propre mouvement puisque celui-ci influe sur les mouvements des autres électrons <sup>1</sup>.

On peut déduire que le champ  $\Omega_i(\vec{r}_i)$  non seulement détermine le mouvement de l'électron  $i$  mais aussi à son fonction, ce qui conduit à appeler ce champ (self-consistent) <sup>1</sup>.

En principe, on peut trouver ce champ par une approximation successive et on peut aussi mettre l'Hamiltonien sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} \hat{H}_e &= \sum_i \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} + \sum_{i,\alpha} U_{i\alpha} \right) \\ &= \sum_i \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i \right) + \sum_i \Omega_i(\vec{r}_i) + \sum_i \sum_{\alpha} U_{i\alpha} = \sum_i \hat{H}_i \end{aligned} \quad (\text{II.3.4})$$

Où l'Hamiltonien correspondant à l'électron  $i$  est :

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + \Omega_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.3.5})$$

$\Omega_i(\vec{r}_i)$  représente l'énergie potentielle de l'électron  $i$  soumis à l'action du champ produit par les noyaux du cristal <sup>1</sup>.

Puisque l'Hamiltonien ne renferme plus de termes représentant les énergies l'interaction des électrons, la fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit des fonctions d'ondes de chacun des électrons, et l'énergie de ce système par conséquent est égale à la somme des énergies de tous les électrons :

$$\psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_1, \dots) = \prod_i \psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.3.6})$$

$$E_e = \sum E_i \quad (\text{II.3.7})$$

Avec

$$H_i \psi_i = E \psi_i \quad (\text{II.3.8})$$

Ceci montre que la mise en œuvre du champ self-consistent permet de réduire le problème des électrons multiples à celui l'électron unique.

Pour trouver la forme sous laquelle se présente  $\Omega_i(\vec{r}_i)$  écrivons l'équation de Schrödinger de la partie électronique de l'Hamiltonien du cristal sous les deux formes équivalentes :

$$\hat{H}_e \psi_e = \left[ \sum_i \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} + \sum_i U_i(\vec{r}_i) \right] \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II.3.9})$$

$$\hat{H}_e \psi_e = \left[ \sum_i \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i \right) + \sum_i \Omega_i(\vec{r}_i) + \sum_i U_i(\vec{r}_i) \right] \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II.3.10})$$

Donc :

$$\Omega_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} \quad (\text{II.3.11})$$

Multiplions les équations (II.3.9) et (II.3.10) par  $\psi_e^*$  et intégrons par rapport aux coordonnées de tous les électrons :

$$\sum_i \int \psi_e^* \Omega_i(\vec{r}_i) \psi_e d\tau_e = \sum_i \int \psi_e^* \frac{1}{2} \sum_{i(i \neq j)} U_{ij} \psi_e d\tau_e \quad (\text{II.3.12})$$

L'introduction de la quantité  $\Omega_i(\vec{r}_i)$  réduit le problème concernant les électrons à celui d'un système de particules indépendantes, ce qui nous permet de représenter  $\psi_e$  sous la forme d'un produit des fonctions d'onde des particules prises séparément (équation (II.3.6)).

Tenant compte de ce  $d\tau_s = d\tau_1 d\tau_2 \dots$ , que nous pouvons transcrire l'équation (II.3.12) de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \sum_i \int \psi_1^*(\vec{r}_1) \dots \Omega_i(\vec{r}_i) \psi_1(\vec{r}_1) \dots d\tau_1 d\tau_2 \dots &= \sum_i \int \psi_1^*(\vec{r}_1) \Omega_i(\vec{r}_i) \psi_1(\vec{r}_1) d\tau_i \\ &= \frac{1}{2} \sum_{j(j \neq i)} \int \psi_1^*(\vec{r}_1) \dots U_{ij} (|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \psi_1(\vec{r}_1) \dots d\tau_1 d\tau_2 \dots \\ &= \sum_i \int \psi_1^*(\vec{r}_1) \left[ \sum_{(j \neq i)} \int \psi_1^*(\vec{r}_1) \dots U_{ij} (|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \psi_j(\vec{r}_j) d\tau_j \right] \psi_i(\vec{r}_i) d\tau_i. \end{aligned} \quad (\text{II.3.13})$$

En égalant les deuxièmes et quatrièmes termes de cette série d'expressions nous trouvons :

$$\Omega_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int |\psi_j(\vec{r}_j)|^2 \frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\tau_j \quad (\text{II.3.14})$$

Le sens physique de cette dernière équation :  $e |\psi_j(\vec{r}_j)|^2$  représente la densité de charge du nuage électronique de l'électron  $j$  situé en un point de coordonnée  $\vec{r}_j$  le produit  $e |\psi_j(\vec{r}_j)|^2 d\tau_j$  est l'élément de la charge électrique qui détermine le potentiel au point  $\vec{r}_i$ .

En intégrant par rapport à toutes les coordonnées de l'électron  $j$ , nous obtenons l'énergie d'interaction de l'électron  $i$  avec l'électron  $j$  « diffus dans l'espace ».

Donc l'équation (II.3.10) devient :

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \psi(\vec{r}) + \left[ \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int |\psi_j(\vec{r}_j)|^2 \frac{e^2 d\tau_j}{4\pi \varepsilon_0 r_{ij}} \right] \psi_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \psi_i(\vec{r}_i) \\ = E_i \psi_i(\vec{r}_i) \end{aligned} \quad (\text{II.3.15})$$

Pour pouvoir calculer  $\Omega_i(\vec{r}_i)$  nous devons connaître les valeurs de tous les  $\psi_j(\vec{r}_j)$  ce qui exige de connaître tous les valeurs de  $\Omega_i(\vec{r}_i)$ .

En adoptant certaines fonctions  $\psi_j^{(0)}(\vec{r}_j)$  pour une approximation d'ordre zéro, on les utilise pour calculer les  $\psi_j^{(0)}(\vec{r}_j)$ . En reportant les valeurs  $\Omega_i^{(0)}(\vec{r}_i)$  et à partir de l'équation (II.3.15) on peut déterminer une nouvelle fonction  $\psi_j^{(1)}(\vec{r}_j)$  et ainsi de suite. Ce processus devra être poursuivi jusqu'à ce que la (n+1) approximation ne se confonde pas avec n approximation avec un degré de précision fixe à l'avance.

Le principale défaut de l'équation de Hartree-Fock est qu'on ne tient pas compte le principe de Pauli, la fonction d'onde des électrons doit être antisymétrique par rapport à toute permutation de deux électrons, compte tenu de leurs coordonnées et des projections de leurs spin. Ou le produit  $\prod_i \psi_i(\vec{r}_i)$  ne peut satisfaire à cette condition. Une combinaison convenable des fonctions d'onde d'électrons pris à part est décrite par le déterminant de Slater :

$$\psi_e(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_{1(\vec{q}_1)} & \psi_{1(\vec{q}_2)} & \dots \\ \psi_{2(\vec{q}_1)} & \psi_{2(\vec{q}_2)} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \quad (\text{II.3.16})$$

Où N est le nombre d'électrons  $\vec{q}_i$  être présente une combinaison de quatre variables  $x_i, y_i, z_i$ . La fonction d'onde doit satisfaire aux conditions :

$$\psi_e(\vec{q}_i, \vec{q}_k, \dots) = -\psi_e(\vec{q}_k, \vec{q}_i, \dots) \quad (\text{II.3.17})$$

$$\int \psi_e^* \psi_e dq_e = 1 \quad (\text{II.3.18})$$

Utilisant pour exprimer  $\psi_e$  le déterminant de Slater, nous trouvons l'expression définissant l'énergie  $E_i$

$$E_i = \int \psi_e^*(\vec{q}_1, \dots) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + U_i(\vec{r}_i, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \right] \psi_e(\vec{q}_1, \dots) dq_e + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \psi_e^*(\vec{q}_1, \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \psi_e(\vec{q}_1, \dots) dq_e. \quad (\text{II.3.19})$$

Où  $dq_e$  représente un élément de volume dans l'espace de configuration du système des électrons comprenant la variable spin électronique ; une intégration par rapport à  $dq_e$  représente donc une intégration par rapport aux coordonnées et une sommation par rapport aux spins variables de tous les électrons.

Notons que la première intégrale de l'équation (II.3.18) est identique au terme correspondant de l'électron de Hartree, le deuxième terme contient des intégrales d'équiangule n'y apparaissant pas.

Ceci provient de ce que lors d'une intégration par rapport à  $dq_e$ , nous devons maintenant retenir tous les termes comportant les coordonnées des électrons  $i$  et  $j$ , qui peuvent se trouver dans un état quelconque  $\psi_k, \psi_l, \psi'_k, \psi'_l$ :

$$\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \psi_e^*(\vec{q}_1, \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \psi_e(\vec{q}_1, \dots) dq_e = \frac{1}{8\pi\epsilon_0 N!} \sum_l \sum_{k,l} (-1)^{k+l} \int \psi_k^*(\vec{q}_i) \psi_l^*(\vec{q}_j) \times \frac{e^2}{r_{ij}} \psi_k(\vec{q}_j) \psi_l(\vec{q}_i) dq_i dq_j \quad (\text{II.3.20})$$

Lorsque  $k = l$  nous retrouvons l'énergie d'interaction électrostatique moyenne, ( la valeur usuelle de cette énergie), et lorsque  $k \neq l$ , nous obtenons l'énergie d'échange.

On doit cependant remarquer que la méthode de Hartree-Fock ne permet pratiquement pas résoudre l'équation de Schrödinger d'un cristal.

#### II.4. La théorie de la fonctionnel de densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une méthode de calcul quantique pour étudier les propriétés électroniques (structure de bande). Au début du XXI<sup>e</sup> siècle, il s'agit de l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantique en physique de la matière condensée

Pour résoudre l'équation de Schrödinger avec N électrons, on doit utiliser des méthodes approximatives qui permettent de reproduire le plus possible des quantités physiques contenant le plus d'informations.

La DFT offre des perspectives intéressantes puisque. En principe, elle permet d'obtenir la densité électronique  $\rho$  et l'énergie totale du système avec une incertitude acceptable <sup>4</sup>.

Hohenberg, Kohn et Sham ont repris l'idée de Thomas <sup>4</sup> et Fermi <sup>5</sup> et ont proposé une théorie plus élaborée que nous allons décrire ci-dessous.

On simplifie le problème à N-corps dans la DFT, car on n'a pas besoin de connaître toutes les fonctions d'onde mono électronique mais seulement la densité électronique

### II.4.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Hohenberg et Kohn ont proposés deux théorèmes représentées comme suite<sup>6</sup> :

#### Théorème 1

il ya une correspondance un a un entre l'état fondamental du densité  $v_{ext}$  d'un système multi-électrons : (atome, molécule, solide) et le potentiel externe  $v_{ext}$  par conséquence la valeur attendue d'observable  $\hat{O}$  pour l'état fondamental est la valeur exacte de l'état fondamental de la densité :

$$\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = D[\rho] \quad (\text{II.4.1})$$

#### Théorème 2

Soit  $\hat{O}$  l'hamiltonien  $\hat{H}$ , le fonctionnel de l'énergie total de l'état fondamental  $H[\rho] = Ev_{ext}[\rho]$  est de la forme :

$$Ev_{ext}[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle + \langle \psi | v_{ext} | \psi \rangle = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (\text{II.4.2})$$

ou  $F_{HK}[\rho]$  est un fonctionnel universel pour n'importe quel système multi-électrons  $Ev_{ext}[\rho]$  atteint sa valeur (égale à l'énergie total de l'état fondamental) pour la densité de l'état fondamental correspondant à  $v_{ext}$ .

### II.4 .2. L'équation de Kohn-Sham

l'équation de Kohn-Sham a été publié en 1965<sup>7</sup> : elle a permet à la DFT de devenir un outil pratique, pour déterminer la densité de l'état fondamental; l'énergie de corrélation définie comme une partie de l'énergie total  $E_c[\rho]$  et  $E_{HF}[\rho]$

$$E_c[\rho] = T + V \quad (\text{II.4.3})$$

$$E_{HF}[\rho] = T_0 + V_H + V_X \quad (\text{II.4.4})$$

Ou  $V_H + V_X = V$

T : Fonctionnelle d'énergie cinétique (exacte).

V : Fonctionnelle du potentiel élec\_élec (exacte).

$T_0$  : Fonctionnelle d'énergie cinétique du gaz d'électron sans interaction.

$V_H$  : Pour la contribution de Hartree.

$V_x$  : Pour la contribution d'échange.

La contribution d'échange à toute l'énergie est définie comme, la pièce qui est présente dans la solution de Hartree-Fock, mais absente dans la solution de Hartree. Évidemment, avec le fonctionnel Hartree, donné par :

$$E_H = T_0 + V_H \quad .(II.4.5)$$

On peut maintenant réécrire le fonctionnel de Hohenberg – Kohn <sup>3</sup> :

$$\begin{aligned} F_{HK} &= T + V + T_0 + T_0 = T_0 + V + V_c + V_H - V_H \\ &= T_0 + V_H + V_c + (V - V_H) ; \quad V - V_H = V_x \\ &= T_0 + V_H + (V_x + V_c) ; \quad V_x + V_c = V_{xc} \end{aligned} \quad (II.4.6)$$

Avec  $V_{xc}$  est le fonctionnel de l'énergie d'échange, corrélation ; on suppose que  $v_{xc}$  est connue donc : le fonctionnel d'énergie peut être écrit explicitement comme suite :

$$EV_{ext}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (II.4.7)$$

l'Hamiltonien de Kohn-Scham est :

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{XC} + \hat{V}_{ext} \quad (II.4.8)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{ext} + V_{XC} \quad (II.4.9)$$

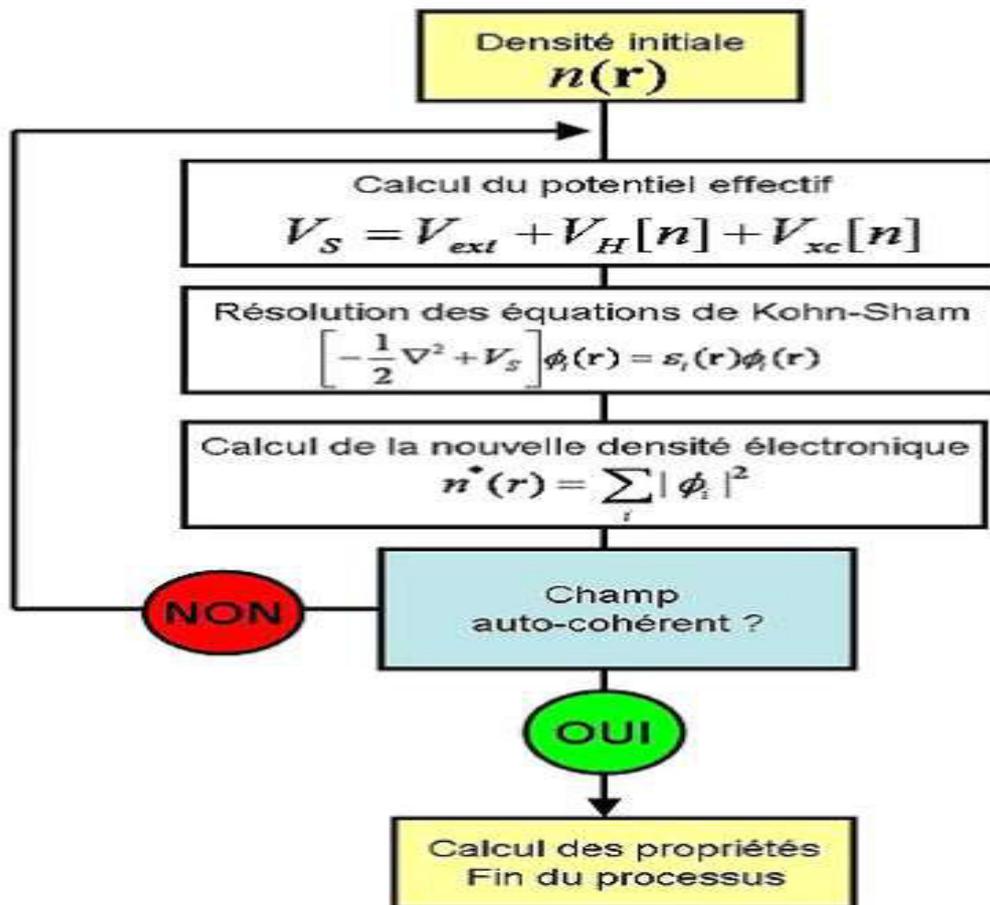
où le potentiel d'échange-corrélation est donné par le dérivé fonctionnel.

$$V_{XC} = \frac{\delta V_{XC}}{\delta \rho} \quad (II.4.10)$$

Pour résoudre les équations de Kohn et Sham, on devient définir le potentiel de Hartree. donc on devient connaître la densité des électrons et les fonctions d'onde

mono électronique et des équations de Kohn-Sham. Pour lancer ce cycle, le problème est traité d'une manière itérative conformément à l'algorithme suivant<sup>8</sup> :

- 1- Définir une densité des électrons d'essai initial  $n(r)$ .
- 2- Résoudre les équations de Kohn-Sham définies en utilisant la densité des électrons d'essai afin de trouver les fonctions d'ondes mono-électroniques.
- 3- Calculer la densité des électrons définie par les fonctions d'ondes mono-électronique de Kohn-Sham de l'étape 2 ;  $n^*(r) = \sum_i |\Phi_i(r)|^2$
- 4- Comparer les densités des électrons calculées  $n^*(r)$  avec la densité des électrons utilisées les équations de Kohn-Sham  $n(r)$  . Si les deux densités sont identiques, on peut employer la densité des électrons pour calculer l'énergie totale. Mais lorsque il ya une différence entre les deux densités, la densité des électrons doit être mise à jour d'une manière quelconque. Une fois que ceci est fait, le processus commence par l'étape 2 .



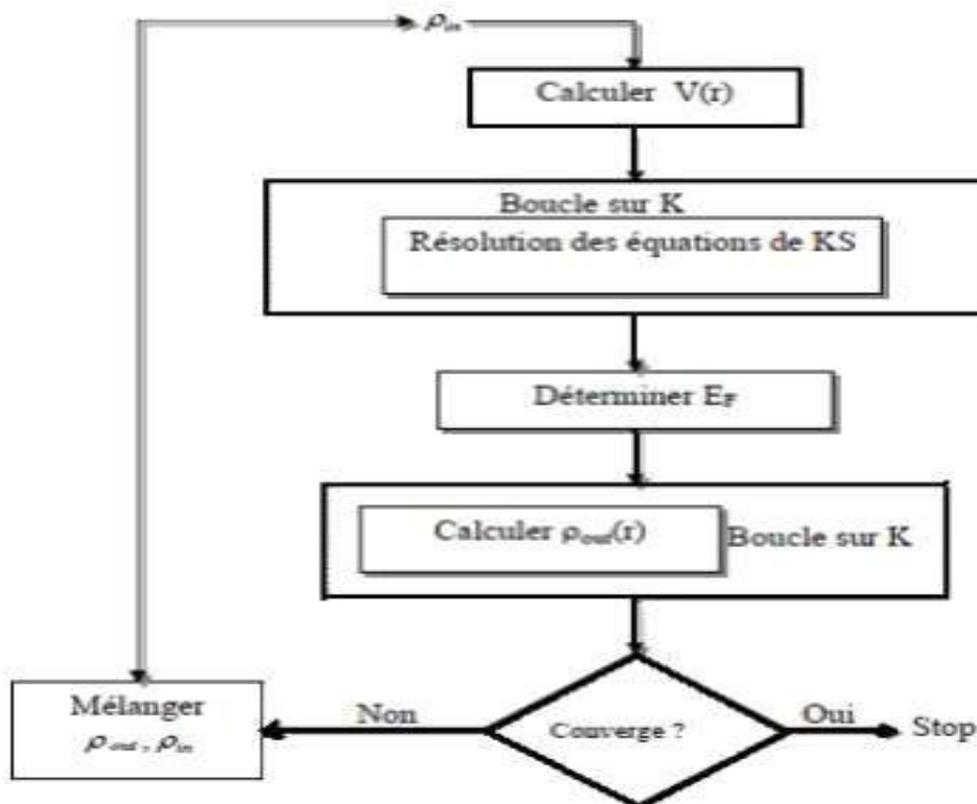
**Figure II.1.** Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham<sup>7</sup>.

#### II.4.3. L'organigramme de calcul de la DFT

La résolution des équations de Kohn et Sham est faite par un cycle (self-consistent), quand utilisant une densité de départ  $\rho_{in}$  par cette équation :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{II.4.11})$$

Est diagonalisée en assurant que les orbitales sont ortho normales, ensuite une nouvelle densité  $\rho_{out}$  est calculée ; une teste sur la convergence est utilisé pour ( ou non) recommencer le cycle. En mélangeant cette densité avec celle d'entrée comme suite<sup>9</sup> :



**Figure II.2.** Organigramme de la DFT <sup>9</sup>

## II.5. Les fonctionnelles de la DFT

La première fonctionnelle propre-DFT ayant permis la résolution du problème est l'approximation locale (LSDA : local spin density approximation). Elle est en fait basée sur des idées de Félix Bloch <sup>3</sup>, considérant une statistique de Fermi d'un gaz d'électrons uniforme pour exprimer l'échange. Ces développements ont été ensuite étendus à la prise en compte de la corrélation.

### II.5.1. L'approche locale de la densité

Dans une densité électronique variée lentement, Kohn et Sham ont proposé un développement de l'énergie d'échange-corrélation :

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] = \int \rho \varepsilon_{XC}(\vec{r}) d^3(\vec{r}) + \int [|\nabla \rho|^2] \varepsilon_{XC}(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II.5.1})$$

où  $\varepsilon_{XC}(\vec{r})$  est la contribution à l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un gaz homogène. Notons qu'est fonction de  $\vec{r}$  d'où la localité (contrairement à

l'échange non local dans HF). La LDA consiste à considérer  $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$  comme une fonctionnelle locale de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ , c'est-à-dire qu'elle dépend de la densité en:  $\vec{r}$

$$\varepsilon_{XC}(\vec{r}) = \varepsilon_{XC}\rho(\vec{r}) \quad (\text{II.5.2})$$

La LDA est souvent une approximation efficace, même quand la densité varie de manière non négligeable. Cependant, elle a certains dés-avantages, comme une sous-estimation systématique de l'énergie de cohésion des solides et des paramètres de maille<sup>4</sup>. L'erreur sur les paramètres structuraux est souvent faible (de l'ordre de 1 à 2%).

### II.5.2. Introduction du spin dans l'approche locale de la densité

La généralisation de la LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit à la LSDA où  $S$  désigne le spin d'électron. L'introduction de ce dernier consiste à considérer deux populations  $\rho(\uparrow)$  et  $\rho(\downarrow)$  dans la matrice de densité et à formuler le potentiel dépendant du spin ( $\alpha$ ) pour l'échange et la corrélation  $V_{XC}^\alpha(\vec{r})$  où  $\alpha$  désigne l'orientation  $\uparrow$  ou  $\downarrow$ . Le système est décrit par deux fonctions dans un espace à 3 dimensions. Le terme  $\varepsilon_{XC}$  est maintenant fonction des deux spins :  $\varepsilon_{xc}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})]$ .

Il existe pour cette énergie différents schémas de paramétrisation comme on le verra plus loin. Ainsi définit-on l'approximation de la LSDA à l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante :

$$\varepsilon_{XC}^{hom}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) d^3r \quad (\text{II.5.3})$$

Ici  $\varepsilon_{XC}^{hom}(\rho \uparrow, \rho \downarrow)$  est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène. L'équation d'onde est ré-écrite pour les deux spins :

$$[-\nabla^2 + V_{eff}^\uparrow(\vec{r}) - \varepsilon_i^\uparrow] \psi_i(\vec{r}) = 0 \quad (\text{II.5.4})$$

$$[-\nabla^2 + V_{eff}^\downarrow(\vec{r}) - \varepsilon_i^\downarrow] \psi_i(\vec{r}) = 0 \quad (\text{II.5.5})$$

Dans ces deux équations, le potentiel effectif ne montre pas une dépendance en spin pour ses composantes de potentiel extérieur et d'interaction électrostatique, mais uniquement pour la contribution échange-corrélation. On écrit alors  $V_{eff}^{\downarrow}(\vec{r})$ :

$$V_{eff}^{\uparrow}(\vec{r}) = V_{ext}^{\uparrow}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{XC}(\uparrow, \downarrow)}{\delta \rho^{\uparrow}(\vec{r})} \quad (\text{II.5.6})$$

$$V_{eff}^{\downarrow}(\vec{r}) = V_{ext}^{\downarrow}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{XC}(\uparrow, \downarrow)}{\delta \rho^{\downarrow}(\vec{r})} \quad (\text{II.5.7})$$

Enfin le nombre d'électrons de valence  $Z_g$  et le moment magnétique  $\mu$  sont donnés par :

$$Z_g = n(\uparrow) + n(\downarrow) \quad (\text{II.5.8})$$

$$\mu = n(\uparrow) - n(\downarrow) \quad (\text{II.5.9})$$

### II.5.3. Améliorations sur l'approximation locale (L'introduction du gradient : approximation généralisée de gradient)

La façon d'améliorer la LSDA est d'introduire des termes en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange-corrélation  $E_{exact} = E_{Hartree} + E_{XC}$  ; ceci introduisant une correction non-locale. Ce type d'expansion donnant ce que l'on appelle la GEA (Gradient Expansion Approximation) ne permet pas d'apporter d'amélioration, au contraire : les résultats sont encore moins bons. Une des raisons évoquées est que le trou d'échange-corrélation associé à cette expansion ne correspond pas à une situation physique quelconque.

En revanche la GGA (Generalized Gradient Approximation)<sup>3</sup>, qui introduit une combinaison entre les termes locaux et en gradient dans l'équation II.3.11, donne de meilleurs résultats pour les gaps énergétiques et les éclatements de bande dans les oxydes ou les fluorures des métaux de transition. Par exemple une description correcte de l'état fondamental magnétique du fer. L'équation suivante permet d'introduire une combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient. Dans cette approche, l'énergie d'échange et de corrélation est donnée par<sup>3</sup> :

$$V_{XC}^{GGA} = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho(r), |\nabla \rho(r)|) d(\vec{r}) \quad (\text{II.5.10})$$

GGA s'exécute habituellement mieux que LDA, mais dans le cas de LDA un  $\varepsilon_{XC}\rho(r)$  unique est disponible.

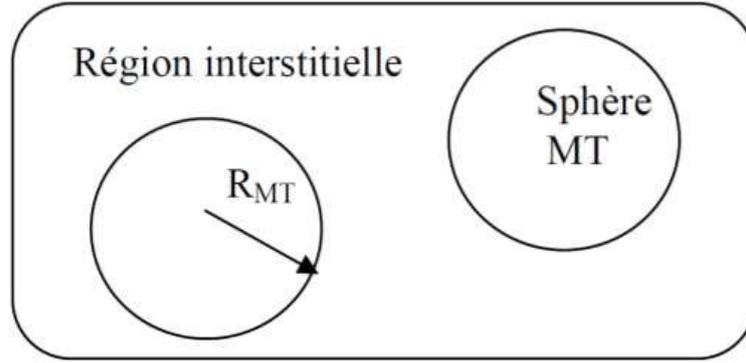
## II.6. La méthode APW

La base augmentée d'onde plane (APW) a été proposée par Slater en 1937<sup>3</sup>. Ceci l'ensemble de base n'est plus utile aucun pratique, mais vaut de mentionner parce que c'est le prédécesseur des autres ensembles de base à discuter. La première vue, qui on a pourrait penser à employer un ensemble de base d'onde plane, puisque, selon le théorème de Bloch, des fonctions propres d'un hamiltonien périodique peuvent être développées dans une base d'onde plane.

D'ailleurs, nous pouvons écrire  $\psi$  avec les nombres quantiques du théorème de Bloch :  $\psi_m = \psi_{\vec{k}}^n$ . Cependant ; il ya plusieurs des fonctions d'ondes plane pour décrire le comportement d'oscillation des fonctions propres près du noyau.

La méthode d'APW est basée sur la connaissance que le potentiel et les fonctions d'onde fortement variables et presque sphériques près d'un noyau atomique sont très semblables à ceux d'un atome isolé, Dans la région entre les atomes, le potentiel est presque constant et par conséquence les fonctions d'onde sont mieux décrites par les ondes planes qui sont la solution de l'équation de Schrödinger pour une constante potentielle. À base de cette observation, l'espace est divisé dans deux régions où différents développements de base sont employées. des sphères non-recouvertes (MT) ; de muffin-tin ( $S_{MT}, \alpha$ ) Concentré sur les noyaux atomiques du rayon RMT sont construits. La région entre les sphères s'appelle la région interstitielle (I). Nouspouvons maintenant définir une fonction de base d'APW comme suite :

$$\varphi_{\vec{k}}^{\vec{k}}(r, E) = \left\{ \begin{array}{l} V^{-\frac{1}{2}} e^{i(\vec{k}+\vec{K}) \cdot \vec{r}} \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^{\alpha}(r_i, E) Y_m^l(\vec{r}_i) \vec{r} \in S_{MT, \alpha} \end{array} \right\} \quad (\text{II.6.1})$$



**Figure II.3.** *Division d'une cellule d'unité dans des régions de Muffin Tin et la région interstitielle.*

Avec  $\vec{k}$  est un vecteur dans la première zone de Brillouin,  $\vec{K}$  un vecteur du réseau réciproque et  $V$  est le volume de la cellule,  $Y_m^l$  les harmoniques sphériques, ou  $r_\alpha$  est la position atomique dans la cellule élémentaire de l'atome  $A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$  sont les coefficients du développement et  $u_l^\alpha(r_i, E)$  est une solution de l'équation radiale de Schrödinger avec le potentiel cristallin moyen sphérique  $V(r)$  centré sur l'atome, à l'énergie donnée  $E$  :

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) + E \right] r u_l^\alpha(r, E) = 0 \quad (\text{II.6.2})$$

Continuité imposante sur  $u_l^\alpha(r, E)$  et l'onde plane correspondante sur le sphère de muffin-tin détermine les coefficients  $A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$ . Malheureusement, la méthode d'APW a un inconvénient important ; la dépendance l'énergie  $u_l^\alpha(r, E)$ , Afin de décrire une fonction propre  $\psi_m$  de l'équation de Kohn-Sham correctement, la valeur propre correspondante  $\varepsilon_m$  doit être employé pour  $E$ . Puisque  $\varepsilon_m$  n'est pas connu ; une conjecture doit être faite pour la valeur d' $E$ , Pour cette valeur la base d'APW peut être construite et l'équation de Kohn-Sham peut être résolu.  $E$  devrait être une racine de cette équation, Si non, un nouveau valeur pour  $E$  doit être essayée jusqu'à ce que la valeur choisie s'avère être une valeur propre de l'équation.

Ce procédé doit être répété pour chaque valeur propre et est donc très long. Une solution générale à ce problème consiste en un certain genre de perfectionnement de la base dans les sphères de muffin-tin afin d'enlever la dépendance d'énergie.

### II.6.1. La méthode de LAPW

Comme peut être prévu, les premiers calculs de LAPW <sup>3</sup> étaient dans l'approximation de la MT (Muffin-Tin) et ont employé un potentiel modèle.

Cependant, sous peu suivant ceci, les codes auto-cohérents pour les feuilles et les bulks <sup>3</sup> et ont été développés, le potentiel général (aucune MT ou toute autre approximation à la densité de charge ou le potentiel, également appelé les calculs du potentiel total) a commencé à apparaître <sup>3</sup>. Il avait lieu pendant ce temps que la puissance et l'exactitude de la méthode ont été démontré, en grande partie par une série de calculs des structures électroniques de la surface et d'absorbant. Celles-ci et d'autres démonstrations ont établi la méthode de LAPW comme méthode de choix pour des calculs précis de structure électronique pour des matériaux contenant des atomes en métal de transition.

### II.6.2. La méthode standard

Dans la méthode d'APW on a dû construire les fonctions  $u_l^\alpha(r, E)$  par l'utilisation de la valeur propre inconnue  $\varepsilon_k^n$  de l'état propre recherché  $\psi_k^n$  pour  $E$ .

Ces fonctions de base manquent de la variation de liberté pour traiter même de petites déviations de l'énergie de bande  $\varepsilon_k^n$  de la valeur d'essai pour  $E$ . Une solution à ce problème consiste à faire l'énergie de l'APW dans une certaine région d'énergie ; indépendante, comme est fait dans la méthode d'onde plane linéarisée augmenté (LAPW) <sup>3</sup>. Là où (linéarisé) désigne le fait que l'équation séculaire en résultant sera linéaire dans  $E$ . Une fonction de base LAPW a la même forme qu'une fonction de base d'APW, mais dans la partie de la fonction de base à la région de muffin-tin, l'augmentation, a été adaptée :

$$\varphi_{\vec{k}}^{\vec{k}}(r, E) = \left\{ \begin{array}{ll} V^{-\frac{1}{2}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r_i, E_0) + B_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r_i, E_0) Y_m^l(\vec{r}_l) & \vec{r} \in S_{MT,\alpha} \end{array} \right\} \quad (\text{II.6.3})$$

L'augmentation d'APW a été remplacée par une combinaison linéaire de la fonction originale et  $u_l^\alpha$  son dérivé d'énergie  $\dot{u}_l^\alpha = \frac{\partial u_l^\alpha(r_i, E)}{\partial E}$  ( $E = E_0$ ) ; évalué à une énergie fixe de  $E_0$  linéarisation.

On peut interpréter la nouvelle limite entre crochets comme une développement de Taylor de première ordre autour d'une énergie fixe  $E_0$ .

$$u_l^\alpha(r_i, E) = u_l^\alpha(r_i, E_0) + (E - E_0)\dot{u}_l^\alpha(r_i, E_0) + 0(E - E_0) \quad (\text{II.6.4})$$

Si l'énergie  $E_0$  diffère légèrement de la véritable énergie de la bande, une combinaison silinéaire reproduira la fonction radiale d'APW à l'énergie de bande.

Ceci rapporte une base réglée qui est assez flexible pour représenter tous les états propres dans une région autour de  $E_0$ .

Dans la méthode de LAPW, les fonctions de base à l'intérieur des sphères de MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $u_l Y_m^l(\hat{r})$  et leurs dérivés en ce qui concerne les paramètres de linéarisation  $E_l$ , qui sont définis exactement comme dans la méthode d'APW (II.6.3), avec un fixe  $E_l.u_l Y_m^l(\hat{r})$  Satisfait dans le cas non relativiste:

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) + E_l \right] r \dot{u}_l^\alpha = r u_l^\alpha(r) \quad (\text{II.6.5})$$

## II.7. Le code WIEN2k

Le code Wien est une implémentation de la méthode LAPW (FP-LAPW) ; ce programme a été conçu par Blaha et ses collaborateurs <sup>11</sup>, il est utilisée dans des nombreuses applications, telles que le gradient du champ électrique <sup>12,13</sup>, les systèmes supraconducteurs à haute température <sup>14</sup>, les minéraux <sup>15</sup>, les surfaces des métaux de transition <sup>16</sup>, les oxydes non ferromagnétiques <sup>17</sup> et les molécules <sup>18</sup>. Des versions du code WIEN original ont été développées sous UNIX, qui se sont appelés WIEN93, WIEN95 et le WIEN97. Maintenant une nouvelle version, WIEN2k, est disponible, qui est basé sur un ensemble alternatif de base.

Ceci permet une amélioration significative, particulièrement en termes de vitesse, universalité, facilité d'emploi et nouveaux dispositifs. WIEN2k est écrit en Fortran 90 et exige le système d'exploitation UNIX ; puisque les programmes sont lié ensemble par l'intermédiaire des scripts de C-shell, il a été mis en application avec succès sur les systèmes d'ordinateurs <sup>25</sup>.

Il est utilisé dans de nombreuses applications, telles que le gradient du champ électrique, les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition, les oxydes non ferromagnétiques et les molécules <sup>7</sup>.

Dans le code WIEN2k, le calcul se fait en trois étapes :

### II.7.1. Initialisation du calcul

Pour déterminer les propriétés d'un matériau, il faut générer les données de départ qui se trouvent dans le fichier(case.struct) après que les deux dossiers d'entrée de base aient été créés (case.inst et case.struct).

L'étape de l'initialisation du calcul est faite pour la préparation du cycle SCF ; au cour de cette étape on exécute une série des programmes :

**Setrmt** : un perl-programme qui aide à choisir la valeur de RMT approprié.

**nn**: (les distances voisines les plus proches) : donne les distances entre plus proches voisins et aide à déterminer le rayon de la sphère muffin tin.

**Sgroup** : calcule le point et les groupes d'espace pour la structure donnée.

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

**Lstart** : (programme atomique LSDA) : est un code atomique relativiste de LSDA à l'origine écrit par Des chaux <sup>19,20</sup> et modifié pour le but actuel.

**KGEN** : ce programme produit de la k-maille dans la zone de Brillouin irréductible sur une grille de point spéciale , qui peut être employée dans un arrangement modifié d'intégration tétraédral <sup>21</sup>

**Dstart** : Ce programme produit d' une première densité de charge cristalline (case.clmsum) par une superposition des densités atomiques (case.rsp) produites avec le lstart.

### II.7.2. Le Calcul de SCF

Après que l'initialisation est établie, il faut lancer un cycle SCF (self-consistent). Ceci est exécuté à travers d'un script avec les options désirées. Le cycle SCF comprend les étapes suivantes :

**LAPW0** : calcule le potentiel  $v_{tot}$  comme une somme du potentiel coulombien  $v_c$  et le potentiel  $v_{xc}$  d'échange-corrélation ; en utilisant toute la densité électronique (de spin) comme entrée.

**LAPW1** : produit des valeurs propres et des vecteurs propres, il installe la matrice hamiltonienne et la matrice de l'interférence<sup>22</sup>, et trouve par les valeurs propres et les vecteurs propres de diagonalisation qui sont écrits au case.vector, Sans compter que l'ensemble standard de base de LAPW, aussi la méthode d' APW+lo<sup>23</sup> est soutenue et les ensembles de base peuvent être mélangés pour l'efficacité maximale.

**LAPW2** : calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres, il utilise case.energy et case.vector et calcule  $E_F$ .

**LCORE** : calcule les états de cœur et les densités des noyaux.

**MIXER** : mélange les densités de valence et du cœur pour produire une nouvelle densité.

### II.7.3. Utilisation des tâches pour le calcul des propriétés

**SPAGHETTI** : calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW1.

**TETRA** : calcule la densité d'état DOS et LDOS (densité d'états locale).

**OPTIMISE** : détermine l'énergie totale en fonction du volume, il a été utilisé dans le calcul des paramètres du réseau, en utilisant l'équation d'état.

**OPTIC** : calcule les propriétés optiques.

La figure II.4 représente l'organigramme itératif de WIEN2k , ce code est divisé dans deux parts : les premiers processus (rangée supérieure du schéma) sont les dossiers de puissance d'entrée, tandis que la deuxième partie (partie restante du schéma) exécute un calcul self-consistent.

L'initialisation est commencée par sauvegarder un dossier de structure contenir l'information sur la configuration atomique du système : le paramètre de réseau, l'espace atomique, les positions atomiques, les rayons de Muffin-Tin, etc... Puis pour contrôler le chevauchement entre les sphères de MT, et déterminer la symétrie de la cellule unitaire, on exécute **nn**, **Sgroup**, **Symetry** et **Dstart** qui donnent la densité de départ pour commencer le calcul.

Pendant cette initialisation tout le nécessaire des paramètres sont aussi bien fixés : l'approximation d'échange-corrélation  $RMTK_{max}$  ,  $l_{max}$  et l'énergie qui sépare états de noyau des états de valence.

Le cycle SCF contient les étapes  $LAPW_0$  ,  $LAPW_1$  ,  $LAPW_2$  , MIXER , discutés sous-dessus. Le calcul SCF stop quand la convergence entre la vieille et la nouvelle densités soit atteinte, et la solution cohérente égale à  $\rho_{new}$  .

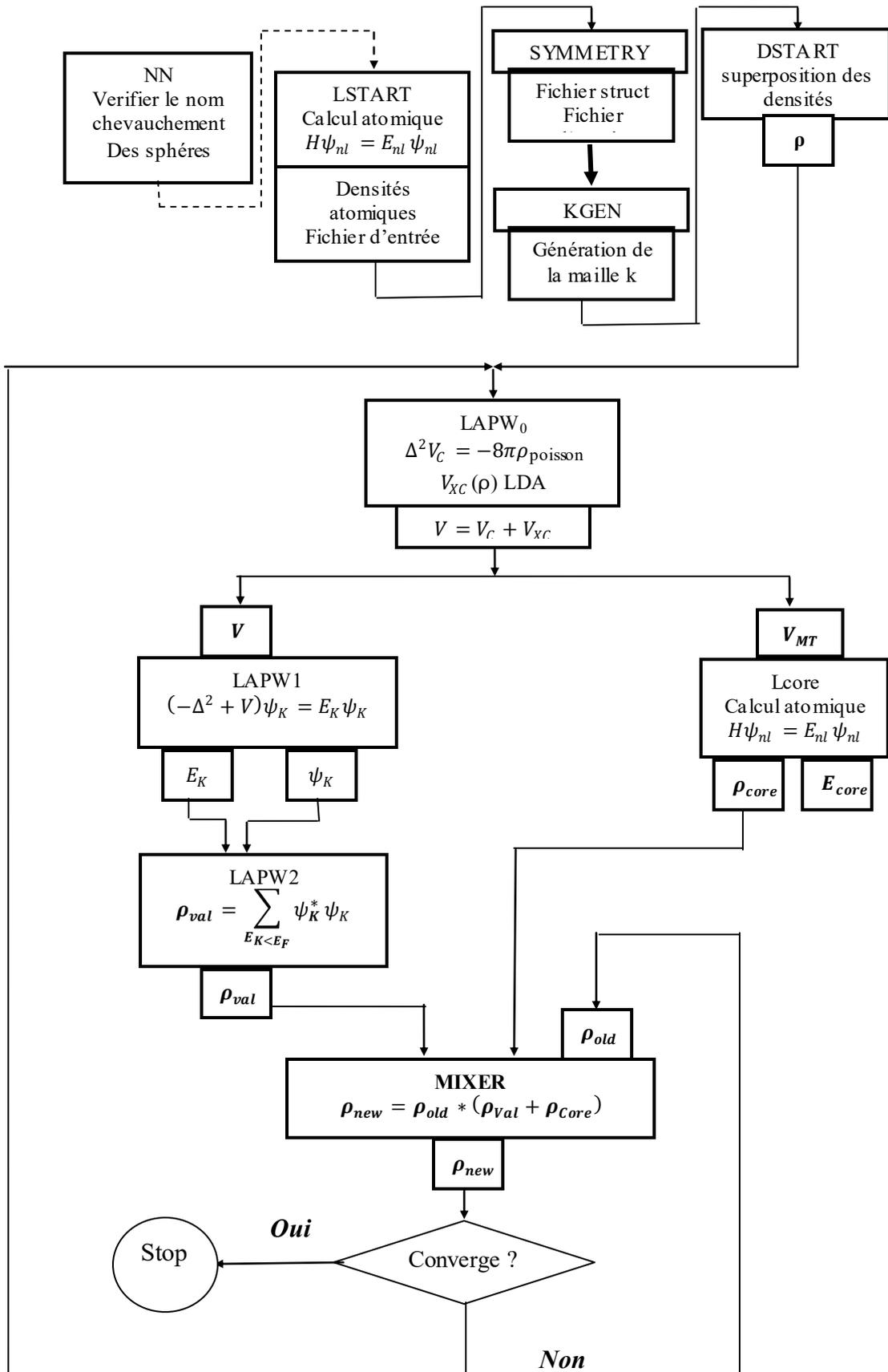


Figure II.4. L'algorithme dans le code Wien2k <sup>25</sup>.

## Références

- <sup>1</sup> S. Cottenier, *Density Functional Theory And The Family of L(APW-methods, (2004).*
- <sup>2</sup> Efthimios Kaxiros, *Atomic and Electronic structure of Solids.*
- <sup>3</sup> G. K. H. Madsen, P Blaha, K Schwarz, E Sjöstedt and L Nordström ,*Phys, Rev, B64,195134.(2001).*
- <sup>4</sup> E. Fermi, *Zeits. F. Physis 48, 73,(1927).*
- <sup>5</sup> S. Cottenier, *Density functional theory studies for transition metals,(2006).*
- <sup>6</sup> F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30,5390, (1944).*
- <sup>7</sup> M. Mahdi, *thèse de magistère, Université de Tébessa, (2012).*
- <sup>8</sup> D. S. Sholl, J. A. Steckel, *Density functional theory.*
- <sup>9</sup> O. Daranfad, *thèse de magistère , université de Mentouri, Constantine .*
- <sup>10</sup> J.P. Desclaux, *Comp. Phys. Commun. 1, 216, (1969).*
- <sup>11</sup> J.P Desclaux, *Comp. Phys. Commun. 9, 31,( 1975) .*
- <sup>12</sup> P.E Blöchl., O Jepsen. and O.K. Andersen, *Phys. Rev B 49, 16223,( 1994).*
- <sup>13</sup> D.D. Koelling and G.O. Arbman ,*J.Phys. F : Met. Phys. 5, 2041, (1975).*
- <sup>14</sup> G. K. H.Madsen, P Blaha, K Schwarz, E Sjöstedt and L Nordström, *Phys.Rev.B64,195134, (2001) .*
- <sup>15</sup> A. Delin, O. Eriksson, B. Johansson, S. Auluck, J.M. Wills, *Phys. Rev. B 60,14105(1999) .*
- <sup>16</sup> T. Gasche, M.S.S. Brooks, B. Johansson, *Phys. Rev. B 53, 296 (1996) .*
- <sup>17</sup> D.J. Singh, *Plane Waves, Peudopotential and the LAPW Method (KluwerAcademic Publishers, Boston, Dortrecht, London, (1994) .*

- <sup>18</sup> J.M.D. Coey, M. Venkatesan, M.A. Bari, *Lecture Notes in Physics*, edited by C. Berthier, L.P. Levy, G. Martinez (Springer-Verlag, Heidelberg, 2002), Vol. 595, pp.377–396 .
- <sup>19</sup> K.J. Kim, S.J. Lee, J.M. Park, *J. Magn. Magn. Mater.* 241, 6 (2002).
- <sup>20</sup> C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 6th edn. (Wiley, New York, (1986) .
- <sup>21</sup> *Landolt Bornstein New Series, Group III* (Berlin: Springer, Vol. 6,(1971) .
- <sup>22</sup> R.A. de Groot, F.M. Muller, P.G. Van Engen, K.H.J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* 50,2024 (1983) .
- <sup>23</sup> Y.U. Idzerda, W.T. Elam, B.T. Jonkar, G.A. Prinz, *Phys. Rev. Lett.* 62, 2480 (1989) .
- <sup>24</sup> F. Wooten, *Optical properties of solids*, Academic press, New York,(1972).
- <sup>25</sup> P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz, *User's Guide*, Vienna (2002).

# CHAPITRE III

**CHAPITRE III****RÉSULTATS ET DISCUSSIONS**

*Ce chapitre permet d'analyser et de discuter les résultats obtenus par l'utilisation de la méthode FP-LAPW implémenté dans le code Wien2k, qui a été décrit dans le chapitre précédent. Ces résultats sont portés pour étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du ZnO pure et du ZnO dopé par le Manganèse dans la phase Rocksalt et la phase Zinc blende.*

### III.1. Introduction

Pour comprendre la physique d'un matériau, il faut connaître leurs propriétés structurales, électroniques, magnétiques, optiques ....etc.

Dans ce travail, nous étudions l'effet de Mn sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de ZnO. Il est nécessaire d'utiliser les méthodes qui sont basées sur la DFT afin de prédire l'effet du dopage avant d'effectuer des travaux expérimentaux. Nous croyons que nos résultats peuvent fournir une connaissance théorique de l'approche afin d'avoir un contrôle sur les structures et les propriétés de ZnO.

L'objectif de cette étude est de donner un chemin direct pour la synthèse de nouveaux matériaux magnétiques; Cela se fait en utilisant des calculs FP-LAPW.

### III.2. Détails des calculs

Dans ce travail, nous avons effectué des séries de calculs pour déterminer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de ZnO pure et de ZnO dopé par le Manganèse dans les deux phases Mn: ZB-ZnO et Mn: RS-ZnO en utilisant la méthode FP-LAPW. Dans cette approche, la cellule unitaire simulée est partagée en deux régions (Muffin-Tin et interstitielle). Les calculs ont été effectués avec le code WIEN2k <sup>1</sup>. Dans ces calculs effectués pour la région interstitielle, la coupure d'énergie  $k_{max}R_{mt} = 7$ , le rayon du Muffin Tin (RMT) a été choisi pour Zn et O égale 1,5 a.u et pour Mn égale 1,2 a.u. Pour une bonne convergence d'énergie, nous avons utilisé 125 k points dans la Zone Brillouin (BZ). Les énergies totales ont été calculées en utilisant la méthode de l'onde plane augmentée (FP-LAPW) linéarisée implémenté dans le code WIEN2k.

En utilisant l'approximation de la densité locale du spin (LSDA) <sup>2,3</sup>, cette approximation est une forme de LDA (approximation de la densité locale) avec un spin polarisé, qui a été utilisé spécialement pour l'étude des propriétés des matériaux magnétiques.

Premièrement, on a calculé la variation de l'énergie totale afin de vérifier la convergence de nos calculs dans les deux phases Zinc blende et Rocksalt en fonction

de nombre de points (N kpoint) utilisé pour l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin.

### III.3. Les propriétés structurales

Les propriétés structurales des matériaux ont un impact très important sur la détermination des autres propriétés, de ce fait, il est impossible de commencer n'importe quel calcul sans passer par les propriétés structurales.

Pour déterminer les propriétés de (ZnO), il faut générer les données de départ qui se trouvent dans le fichier structure; ce dernier contient le paramètre du réseau expérimental, la structure cristalline ( groupe d'espace 216, Zn (x,y,z) = (0,0,0) , O (x,y,z) = (1/4,1/4,1/4) pour le blende de Zinc et de groupe d'espace 225 , Zn (x,y,z) = (0,0,0) , O (x,y,z) = (0,0,1/2) pour le Rocksalt), les rayons muffin-tin est de (1,2).

La détermination des propriétés structurales d'équilibre du système, le minimum de l'énergie totale ( $E_0$ ), le module de compressibilité (B), son dérivé en ce qui concerne la pression (B'), et le volume de la maille unitaire à l'états d'équilibre et à pression nulle  $V_0$ , en adaptant les données à l'équation de Murnaghan et de Birch-Murnaghan.

On a effectué un calcul self consistent de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau au voisinage de sa valeur expérimental. Les courbes d'énergie totale en fonction de volume V sont ajustées avec l'équation d'état de Murnaghan, donnée par <sup>4</sup> :

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

$$P(V) = \frac{B_0}{B_0} \left[ \left( \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B_0'} + 1 \right) \right] \quad (\text{III.2})$$

Le paramètre de réseau à l'équilibre est donné par le minimum de E (a), tandis que B est déterminé à partir de la relation :

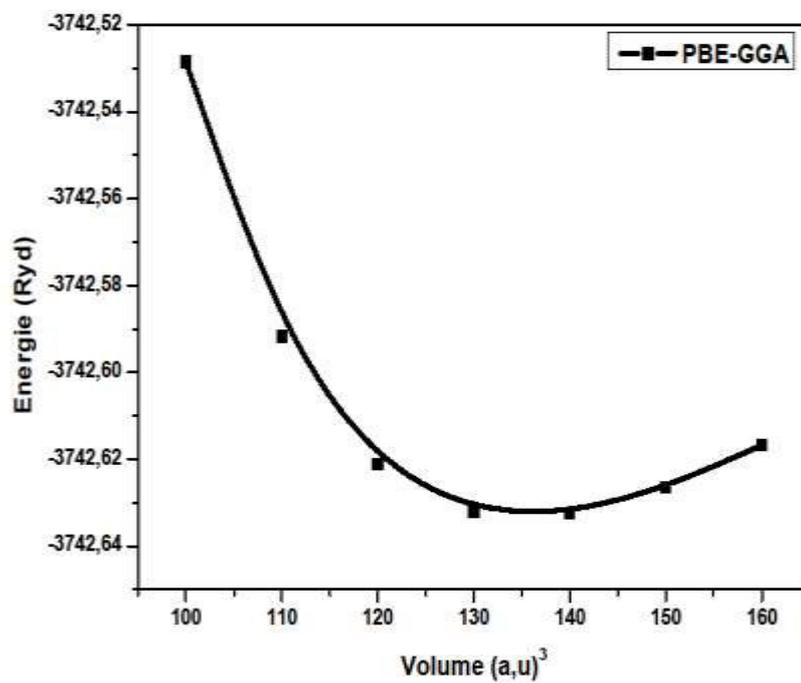
$$B = v \frac{\partial^2 E}{\partial v^2} \quad (\text{III.3})$$

Le volume  $V$  est lié à la pression  $P$ , par la relation suivante :

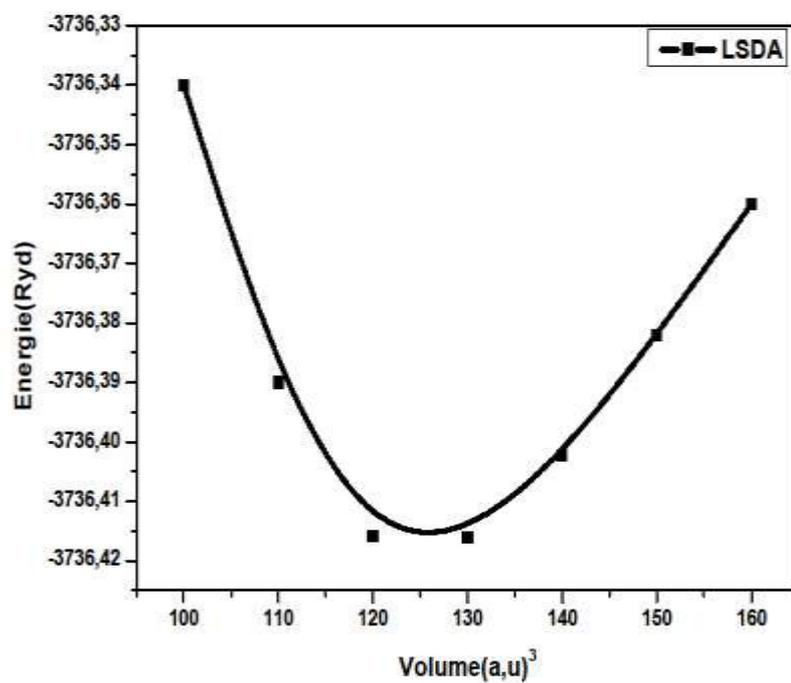
$$V = V_0 \left[ 1 + \frac{B' P}{B} \right]^{-\frac{1}{B'}} \quad (\text{III.4})$$

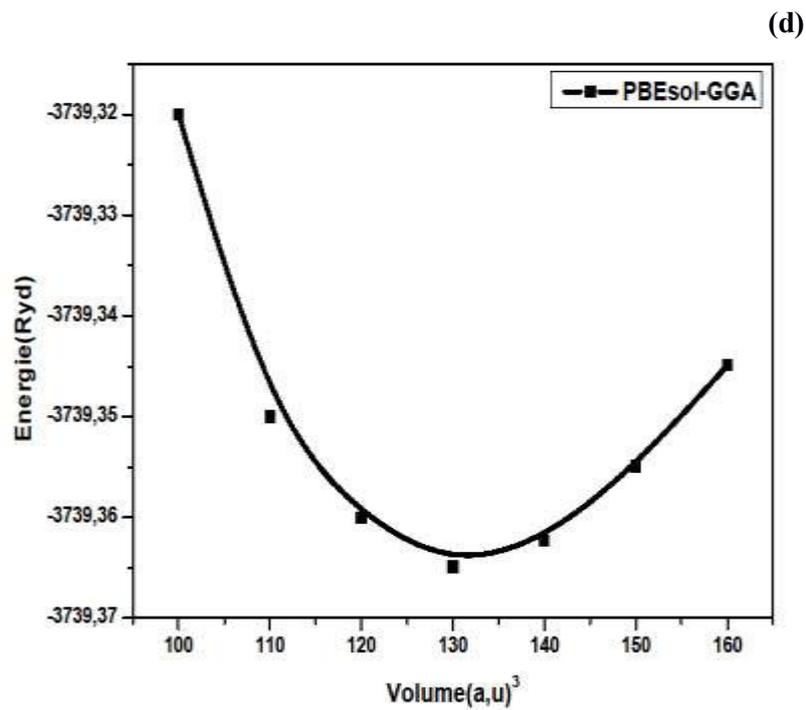
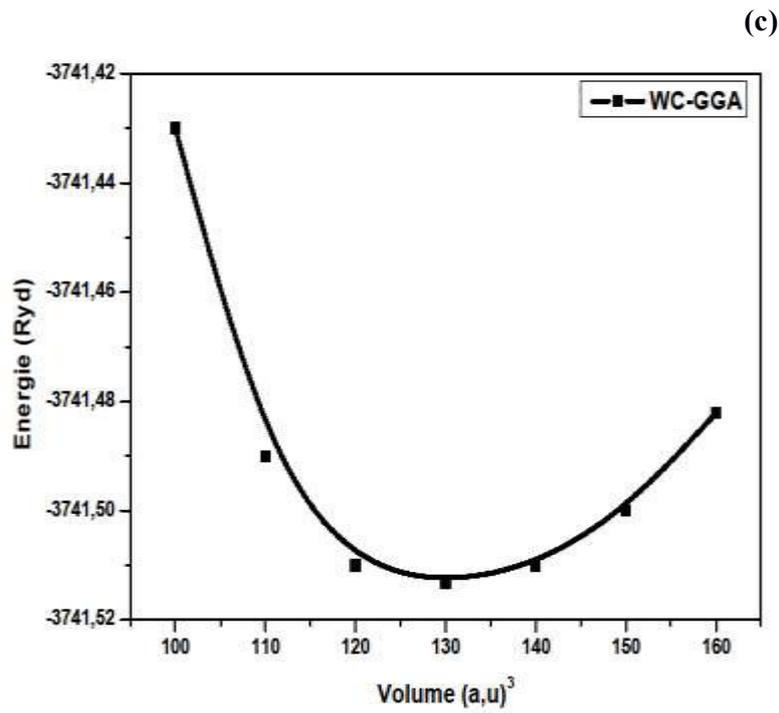
Dans la figure (III.1) et la figure (III.2) au-dessous, nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille avec les quatre approximations GGA-PBE, LSDA, WC-GGA et PBEsol-GGA pour les phases Zinc blende et Rocksalt de ZnO.

(a)



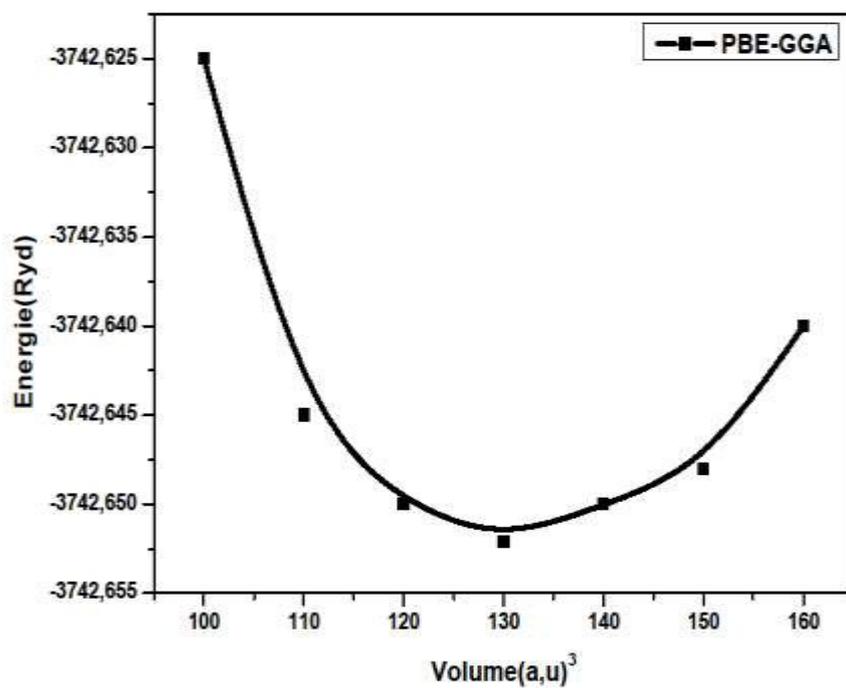
(b)



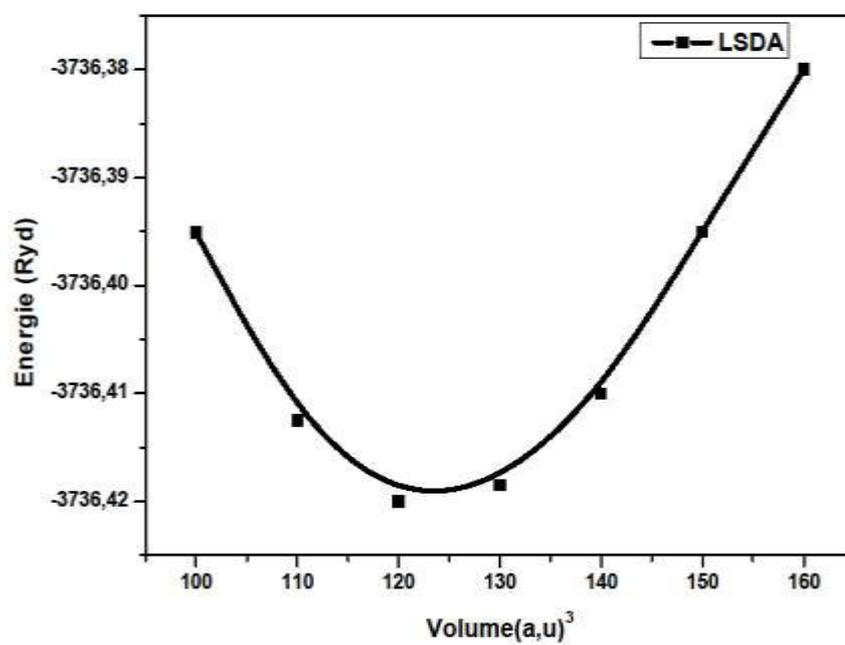


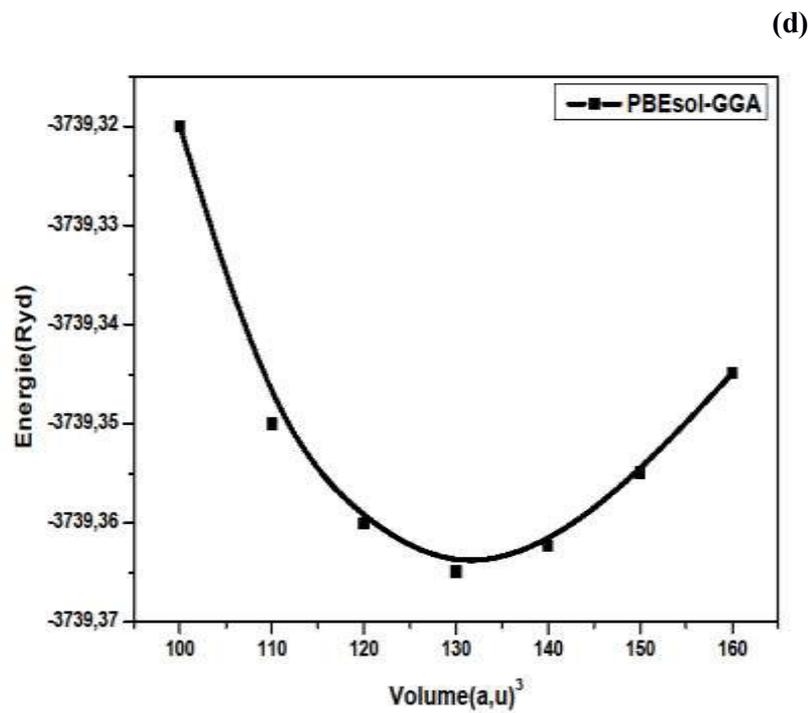
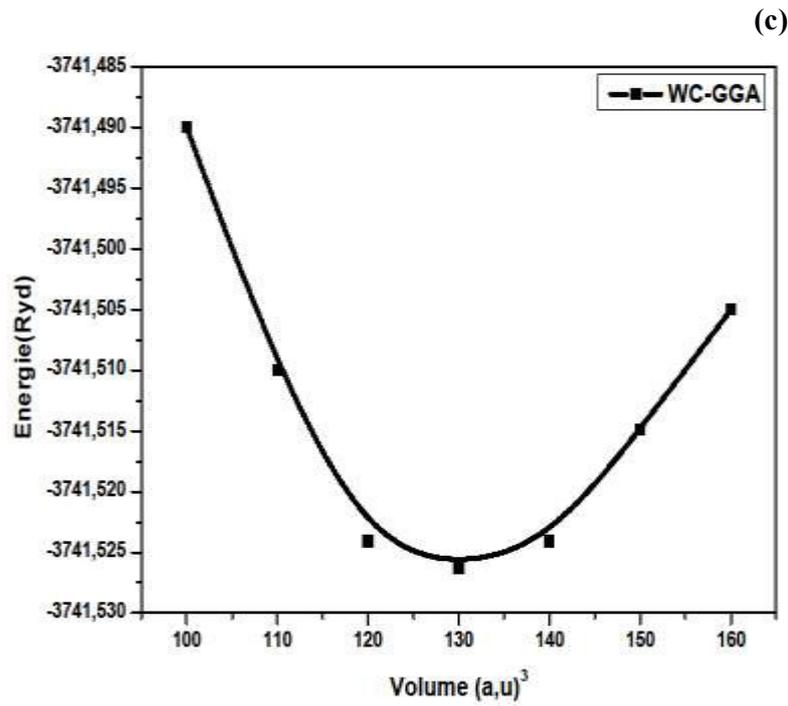
**Figure III.1.** La variation de l'énergie totale en fonction du volume avec les approximations PBE-GGA (a), LSDA (b), WC-GGA (c), PBEsol-GGA (d) pour la phase Rocksalt du ZnO

(a)



(b)





**Figure III.2.** La variation de l'énergie totale en fonction du volume avec les approximations PBE-GGA (a), LSDA (b), WC-GGA (c), PBEsol-GGA (d) pour la phase Zinc blende du ZnO

Le ZnO possède les structures Wurtzite, Rocksalt (RS) et Zinc blende (ZB). La phase de Rocksalt de ZnO a une structure cubique de NaCl avec le paramètre de réseau  $4.27 \text{ \AA}$ <sup>5</sup>, le paramètre de réseau de la structure de Zinc blende de ZnO est de  $4,62 \text{ \AA}$ <sup>6</sup>. Nous avons utilisé le paramètre de réseau expérimental pour déterminer les paramètres de l'équation de Murnaghan (EOS), Les paramètres du maille (a) sont présenté avec les différents approximations de l'optimisation, elles sont résumés dans le tableau (III.1).

**Tableau III.1.** Le paramètre de réseau (a) pour les deux phases Rocksalt et Zinc blende par les différentes approximations.

<b>Rocksalt</b>	PBE-GGA	LSDA	WC-GGA	PBEsol-GGA
	4.31	4.331	4.24	4.26
<b>Zinc blende</b>	PBE-GGA	LSDA	WC-GGA	PBEsol-GGA
	4.61	4.48	4.55	4.55

Les autres paramètres sont présentés dans le tableau 2, qui contient les résultats de ce travail, les calculs théoriques précédents et les données expérimentales. Les résultats actuels montrent une cohérence avec les valeurs expérimentales et théoriques précédentes. De meilleurs résultats sont obtenus avec l'approximation LSDA. Nos calculs optimisés avec LSDA sont présentés dans le tableau (III.2).

**Tableau III.2.** Les constantes de réseau a (Å), le module de masse  $B_0$  (GPa) et sa dérivée de pression  $B'$  de ZnO dans les structures RS et ZB dans (1x1x1).

<b>La structure: Zincblende</b>	Notre travail	Les autres valeurs théoriques	Travaux expérimentaux
a	4.48	4.52 <sup>a</sup> , 4.63 <sup>b</sup>	4,62 <sup>c</sup>
$B_0$	167.16	168 <sup>a</sup> , 139.32 <sup>b</sup>	
$B'$	4.88	4.6 <sup>a</sup> , 3.75 <sup>b</sup>	
<b>La structure: Rocksalt</b>			
a	4.33	4.223 <sup>a</sup> , 4.33 <sup>b</sup>	4.27 <sup>d</sup>
$B_0$	201.98	209.6 <sup>a</sup> , 164.91 <sup>b</sup>	202 <sup>e</sup>
$B'$	4.29	4.46 <sup>a</sup> , 4.53 <sup>b</sup>	4 <sup>d</sup> , 3.54 <sup>e</sup>

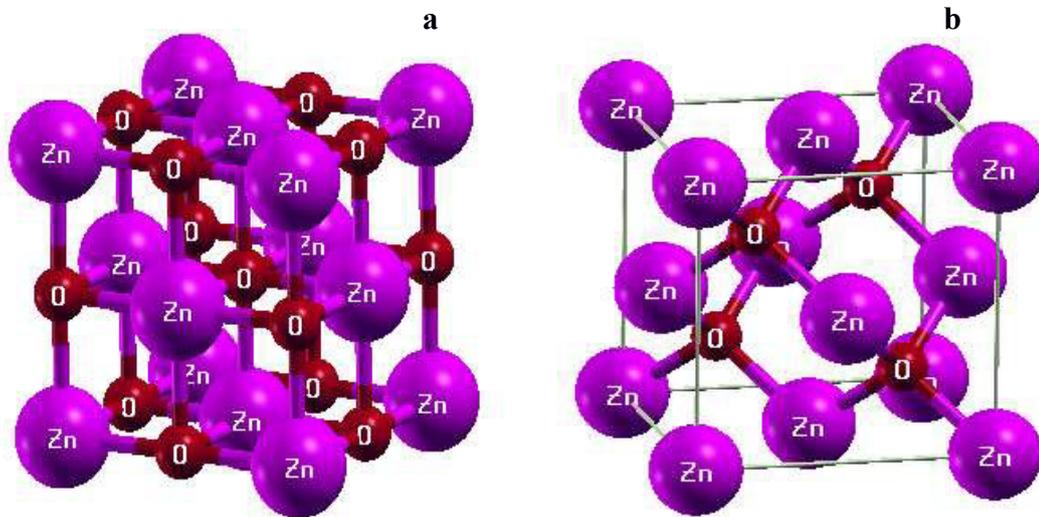
<sup>a</sup> Ref<sup>7</sup> <sup>b</sup> Ref<sup>8</sup> <sup>c</sup> Ref<sup>5</sup> <sup>d</sup> Ref<sup>6</sup> <sup>e</sup> Ref<sup>9</sup>

Dans nos calculs, pour la structure de Rocksalt, le paramètre de réseau qui on le trouve est de ( $a = 4,33 \text{ \AA}$ ) qui est en accord avec la valeur expérimentale de ( $4,27 \text{ \AA}$ )<sup>4</sup>; Pour Zinc blende, le paramètre de réseau prédit ( $a = 4,48 \text{ \AA}$ ) est également

en accord avec un erreur par la comparaison avec la valeur expérimentale de (4,62 Å)<sup>5</sup>. La même observation est valable pour B<sub>0</sub> et B'.

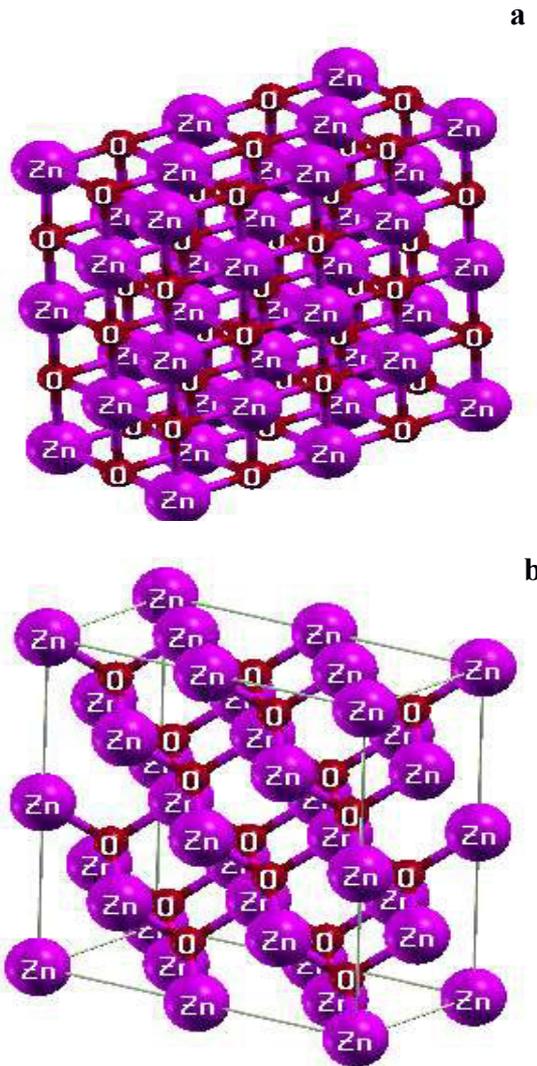
Dans ces calculs, On a utilisé 125 kpoint (ndiv = 8x4x4) dans la zone irréductible du Brillouin (IBZ), pour obtenir l'accord dans les phases Rocksalt et Zinc blende. Le critère de convergences de l'énergie total est de (0.001) Ry. L'énergie de coupure qui définit la séparation entre le noyau et les états de valence a été fixée à -9,496 Ry.

La figure (III.3) représente la structure monocristal de Rocksalt et de Zinc Blende :



**Figure III.3.** *Aperçu schématique des structures de ZnO monocristal (1x1x1) dans la phase Rocksalt (a) et la phase Zinc blende (b). Les couleurs des atomes Zn sont roses et les couleurs des atomes O sont rouges respectivement.*

La figure (III.4) représente la structure super cell (1x2x2) de ZnO pour les deux phases Rocksalt et Zinc Blende :



**Figure III.4.** *Aperçu schématique des structures de ZnO super cellule (1x2x2) dans la phase Rocksalt (a) et la phase Zinc blende (b). Les couleurs des atomes Zn sont roses et les couleurs des atomes O sont rouges respectivement.*

Pour les propriétés électroniques, le potentiel d'échange a été calculé en utilisant à la fois l'approximation de la densité locale (LSDA) <sup>10</sup>.

### III.4. Les propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se

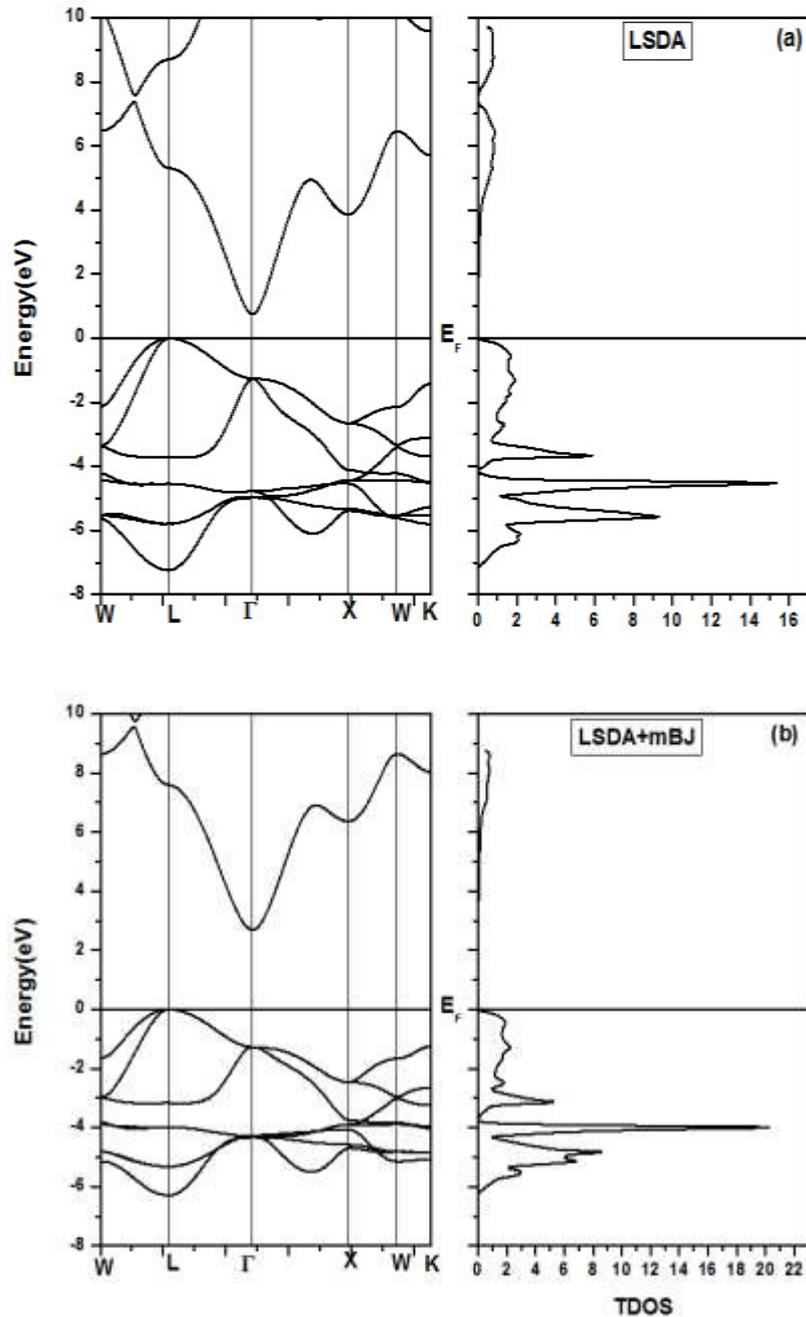
forment entre les différents éléments de ce matériau, ces propriétés comprennent les structures de bandes, les densités d'états....

Grâce à l'équation de dispersion  $E(k)$ , on peut déduire beaucoup de paramètres tels que l'énergie de gap ( $E_g$ ), la masse effective, les transitions électroniques et la largeur de la bande de valence.

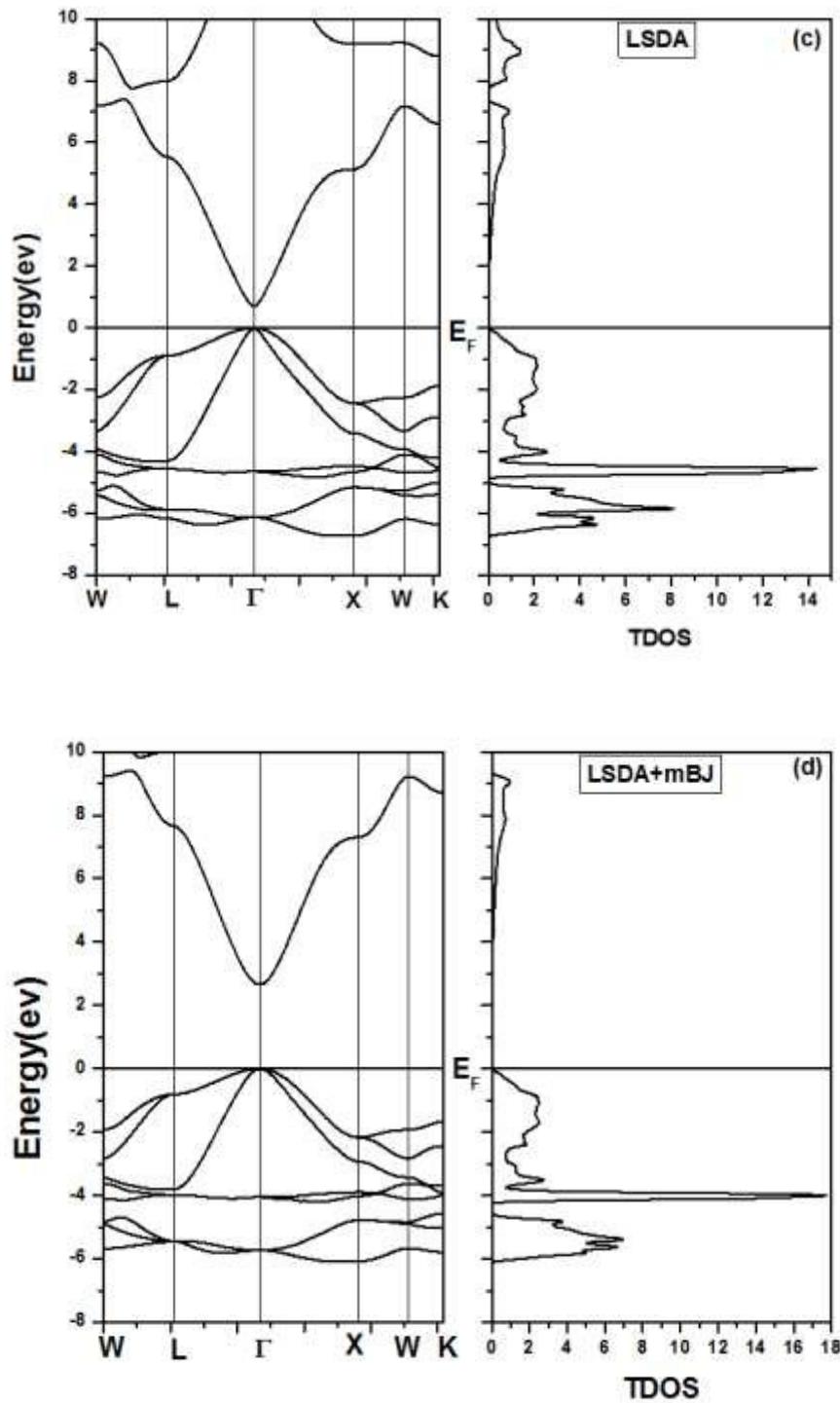
Dans notre étude, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW pour calculer les structures de bande et les densités d'états électroniques (DOS) de ZnO dans les deux phases.

Nous avons calculé les bandes d'énergies en employant l'approche LSDA et LSDA avec mBJ à l'aide d'un calcul self-consistent (SCF) en injectant les paramètres structurales trouvées dans la section précédente avec un nombre de points égale à 125 k points dans la zone de Brillouin.

La densité d'état totale est calculée en utilisant les deux approximations LSDA et LSDA+mBJ, pour les deux phases de ZnO. La structure de bande et la densité d'états sont présentées respectivement dans la Figure (III.5) pour le mono-cristal de ZnO et dans la figure (III.6) pour la super cell de ZnO (1x2x2).

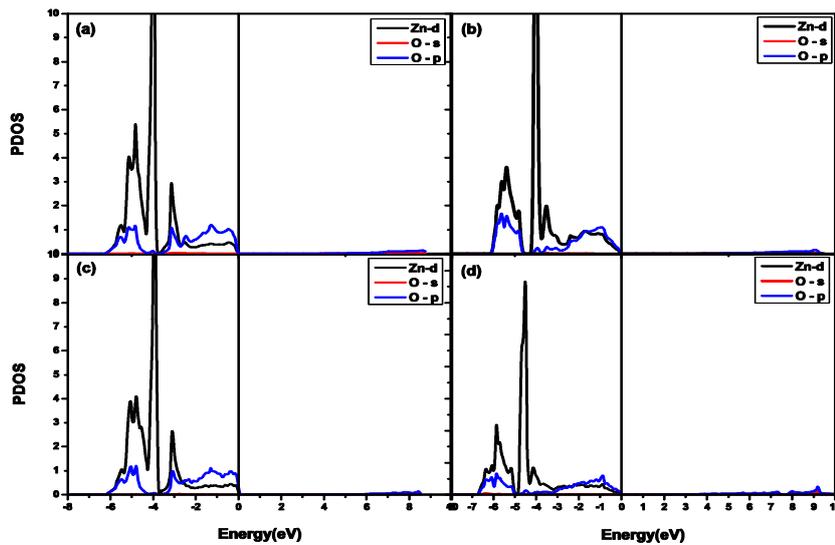


**Figure III.5.** Les densités d'état totales (TDOS) avec les structures de bande de et ZnO mono-crystal (1x1x1) dans la phase Rocksalt (a; b) et Zinc blende (c; d) avec un potentiel de corrélation d'échange différent



*Figure III.6. Les densités d'état totales (TDOS) avec les structures de bande de et ZnO supercell (1x2x2) dans la phase Rocksalt (a; b) et Zinc blende (c; d) avec un potentiel de corrélation d'échange différent .*

Pour les propriétés électroniques de ce composé, nous avons étudié la densité d'état totale (TDOS) et la structure de la bande. La structure de bande est généralement calculée dans la 1<sup>ère</sup> zone Brillouin de l'espace réciproque. Dans la phase Zinblende, l'état de l'énergie la plus basse au-dessus de l'espace de bande (minimum point de la bande de conduction) a le même point  $\Gamma$  que le niveau de l'énergie la plus élevée au-dessous du gap ( maximum de point de la bande de valence) (Figure III.5) et (III.6); On peut dire que ZnO dans la phase Zinblende a un gap direct de 0.694 eV par LSDA et 2.646 eV par LSDA+mBJ. Dans la deuxième phase ( le maximum point de la bande de valence et le minimum point de la bande de conduction ) ne sont pas dans la même point  $\Gamma$  , donc on peut dire également dire que le ZnO dans cette phase a un gap indirect de 0,735 eV par LSDA et de 2,688 eV par LSDA+mBJ .



**Figure III.7.** La densité d'état partielle (PDOS) de RS-ZnO (a; b) (1x1x1) et ZB-ZnO (c; d) (1x2x2) supercell avec l'approximation LSDA+mBJ.

Dans la figure (III.7) et la figure (III.8), les densités d'états partielles de la bande de valence sont attribuées aux orbitales O-2s et O-2p, les états Zn-d sont dominants dans la bande de valence à une fourchette d'énergie comprise entre -6,3 eV et -2,64 eV avec la contribution des orbitales (O-2p). Dans le sommet de la bande

de valence entre (-2 eV au niveau de Fermi), les états O-p sont dominants. L'écart de bande calculé est résumé dans le tableau 2. Les meilleurs résultats sont trouvés avec l'approximation LSDA + mBJ, c'est-à-dire que les valeurs calculées sont plus proches des expérimentales (voir tableau III.2).

**Tableau III.3.** *Calculé de l'écart de bande avec différentes approximations dans les structures de Rocksalt et Zinc blende pour ZnO par rapport aux résultats expérimentaux et autres résultats théoriques (toutes les valeurs sont données par eV) :*

La phase	L'approximation		Valeurs théoriques	Exp
	LSDA	LSDA+mBJ		
Rocksalt	0.73	2.68	0.75 <sup>A</sup> 1.09 <sup>B</sup> 1.1 <sup>C</sup>	2.45 <sup>D</sup>
Zincblende	0.69	2.64	0.65 <sup>E</sup> 0.64 <sup>A</sup> 0.71 <sup>F</sup>	3.27 <sup>G</sup>

<sup>A</sup> Ref 11 <sup>B</sup> Ref 12 <sup>C</sup> Ref 6 <sup>D</sup> Ref 13 <sup>E</sup> Ref 14 <sup>F</sup> Ref 15 <sup>G</sup> Ref 16 .

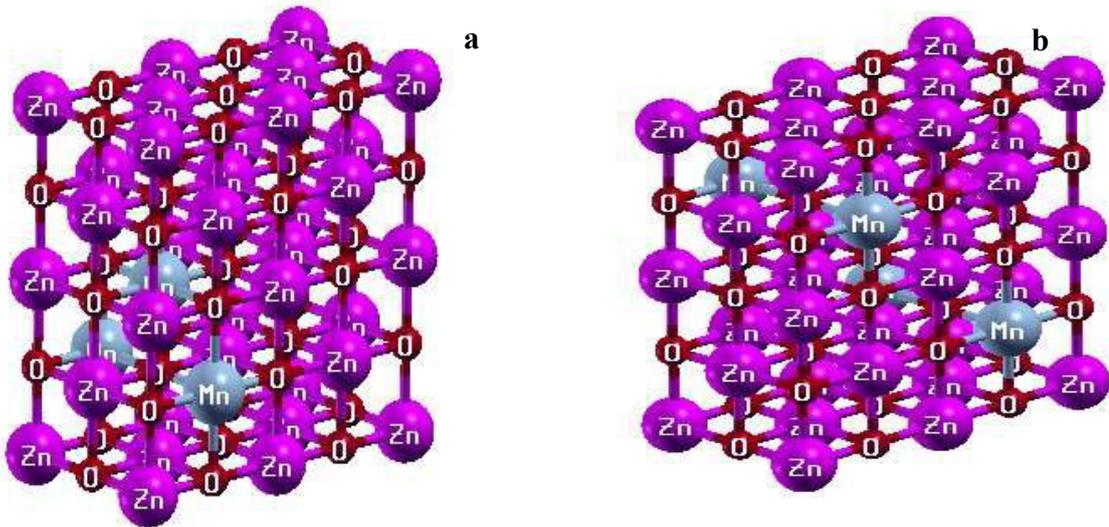
### III.5. Les propriétés magnétiques

En introduisant des impuretés magnétiques dans les semi-conducteurs, on obtient des matériaux dont les propriétés électriques et magnétiques sont fortement couplées.

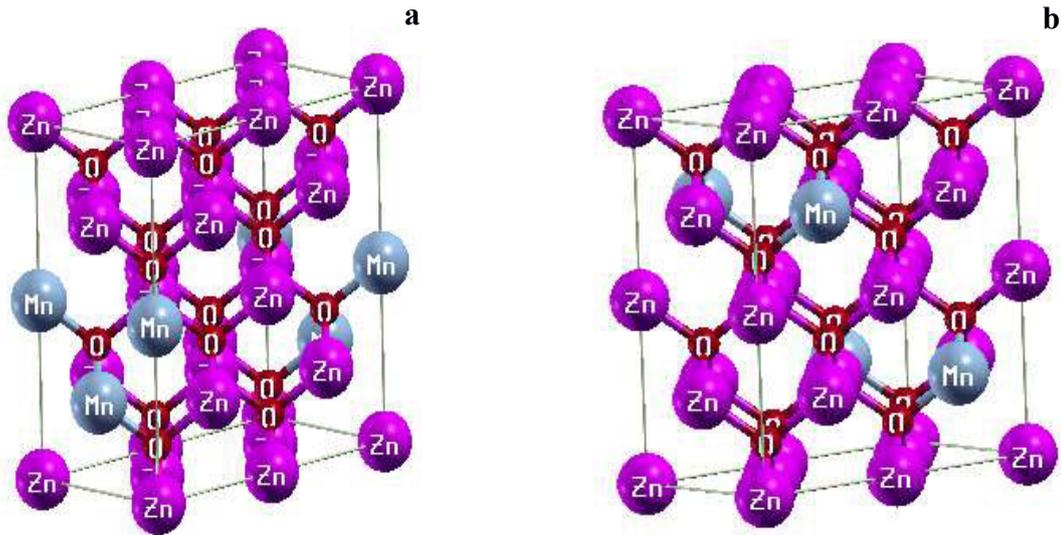
Pour doper un cristal de ZnO avec du Manganèse, nous allons choisir des positions dans la structure cristalline de ZnO dans les deux phases par le remplacement de deux atomes de Zinc par deux atomes du Manganèse sur la structure (1x2x2) de ZnO dans les deux phases, la structure de ZnO dopé par le manganèse devient comme celui dans la figure (III.8) pour la phase Rocksalt et figure (III.9) pour la phase Zinc blende.

Les calculs pour ZnO dopé Mn ont été effectués par l'utilisation du code WIEN2k <sup>1</sup>. Dans l'espace interstitiel de la cellule unitaire, les valeurs RMT ont été choisies comme (1,5 a.u) pour le Zinc (Zn), (1,2 a.u) pour le Manganèse (Mn) et (1,5 a.u) pour Oxygène (O). Nous étudions la modification des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de Mn: ZnO pour la cellule unitaire de ZnO contenant deux atomes de Mn avec une configuration (1x2x2) . Aux figures (III.8) et (III.9),

nous représentons la structure cristalline de la supercell de ZnO pour les phases RS et ZB . et la distance ( $d_{\text{Mn-Mn}}$ ) est indiquée dans le Tableau (III.4). Cette structure contient 32 atomes de Zn et O dopés avec 6,25 % des atomes de Mn. En conséquence, deux atomes de Zn ont été remplacés par deux atomes de Mn.

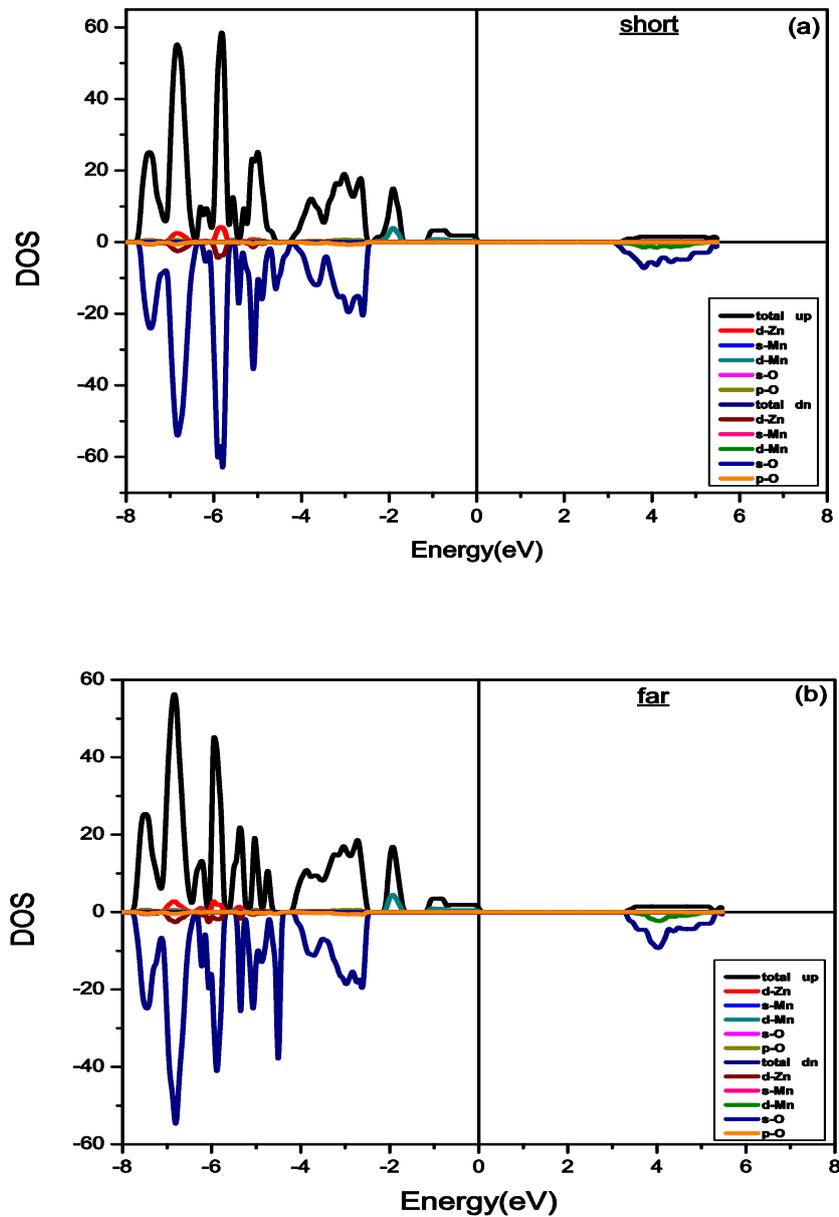


**Figure III.8.** *Aperçu schématique des structures supercell (1x2x2) de ZnO dopées par le Mn dans la phase de Zinc blende. La distance ( Mn- Mn) est proche (a) et la distance (Mn-Mn) est loin (b). Les couleurs des atomes de Zn, Mn, O sont roses, gris et rouges respectivement*



**Figure III.9.** Aperçu schématique des structures supercell (1x2x2) de ZnO dopée par Mn dans la phase de Zinc blende. La distance (Mn- Mn) est proche (a) et loin (b). Les couleurs des atomes de Zn, Mn, O sont roses, gris et rouges respectivement

La valeur de notre constante de réseau calculée pour Mn: ZnO est bien plus proche de la valeur mesurée expérimentalement du ZnO non dopé, une petite différence se produit en raison du faible décalage dans les rayons ioniques du Zinc et du Manganèse. Pour contrôler les modifications des propriétés électroniques de ZnO, nous utilisons l'approche supercell. Nous observons que les valeurs de l'écart (les gaps) ont augmenté dans le RS-ZnO et ZB-ZnO dopé avec Mn, ce type de dopage entraîne une modification du type de structures. La densité de spin polarisée calculée des états de RS- et ZB-ZnO dopés par Mn dans la distance proche et la distante loin pour l'interaction magnétique est illustrée aux figures (III.10) et (III.11).



**Figure III.10.** Calculé de la densité des états polarisée par spin pour Mn: ZnO dans (1x2x2) supercell dans la phase Rocksalt. le long de l'axe Y indique le spin up et le négatif indique le spin down dans l'axe du DOS

Les états O-s, O-p et Zn-d sont hybridés dans une bande de valence située autour de -6 eV et -2,5 eV. Dans le ZnO dopé par le Mn, les états Mn-d s'hybrident avec les états Zn-d et O-p. Entre la gamme d'énergie de -2,5 eV à 0,05 eV, seulement la contribution (spin up) est présente. Dans la bande de conduction comprise entre 3

eV et 6 eV par rapport au niveau de Fermi, les états O-p sont contribué par les états Mn-d (spin down). Les états 3d de Mn se situent principalement dans l'espace et s'hybrident faiblement avec la conduction du Zn 4s, le type 4p mène un caractère semi-métallique, le décalage des niveaux 3d occupés du Mn à la bande de valence donne une solution isolante et la densité d'état partielle de 3d-Mn est légèrement agrandie et les états de spin 3d du Mn sont fortement désactivés à partir du sommet de la bande de valence <sup>17</sup>.

**Tableau III.4.** La nature du couplage magnétique avec deux atomes de Mn dans la structure supercell (1x2x2) du ZnO.

	approx	Configuration	$E_{FM}(\text{Ryd})$	$E_{AFM}(\text{Ryd})$	$\Delta E(\text{Ryd})$	Nature de couplage
1x2x2 RS	LSDA	proche	-57237.095	-57237.096	-0.001	AFM
		Loin	-57237.095	-57237.097	-0.0002	AFM
	LSDA+mBJ	proche	-57230.786	-57231.404	-0.618	AFM
		Loin	-57230.786	-57230.788	-0.002	AFM
1x2x2 ZB	LSDA	proche	-57237.381	-57237.382	-0.001	AFM
		Loin	-57237.388	-57237.389	-0.001	AFM
	LSDA+mBJ	proche	-57231.3512	-57231.404	-0.0533	AFM
		Loin	-57231.361	-57231.363	-0.001	AFM

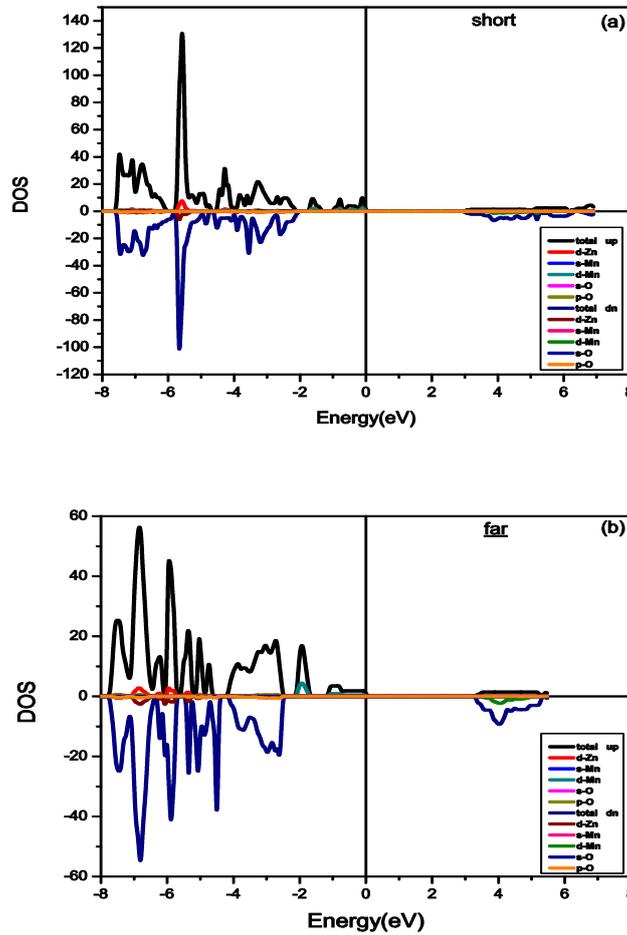
Dans le tableau (III.4), nous présentant la configuration magnétique, l'énergie totale du ZnO dopé Mn dans les configurations proches et loins des spins magnétiques. L'état fondamental magnétique et la force du couplage d'échange sont trouvés pour le couplage FM et AFM. L'état fondamental magnétique peut être déterminé par la différence d'énergie totale des supercell entre les configurations AFM et FM. Si la différence d'énergie totale  $\Delta E$  est négative, la configuration AFM est observée; Au contraire lorsque  $\Delta E$  est positif, nous avons la configuration FM. Comme le montre le tableau 3,  $\Delta E$  de ZnO dopé au Mn dans la structure (1x2x2) est négatif, ce qui indique que les états AFM sont plus stables que les états FM. Le couplage AFM devient plus faible, lorsque la longueur de liaison Mn-Mn augmente pour une longue distance de l'interaction d'échange supérieur à ( $d_{Mn-Mn} = 6.3408 \text{ \AA}$ ); l'interaction d'échange magnétique est indépendante de la distance (Mn-Mn) <sup>18</sup>.

Dans le tableau (III.5), tous les moments magnétiques des atomes de Mn sont dans un domaine (3,0  $\mu\text{B}$  - 3,2  $\mu\text{B}$ ); Ils proviennent principalement des électrons 3d des atomes de Mn. Les atomes d'oxygène montrent également une valeur positive

plus faible de la polarisation de spin dans les atomes voisins de Mn les plus proches, ce qui produit des moments magnétiques faibles autour de 0,04 à 0,07 $\mu$ B.

**Tableau III.5.** Les moments magnétiques calculés sur les atomes de Mn et O, distance de Mn-Mn, distance de Mn-O, moment magnétique des atomes de Mn dans la structure de supercell Mn dopée par RS et ZB-ZnO.

	configuration	$d_{Mn-O}$ (Å)	$D_{Mn-Mn}$ (Å)	$Mn_1(\mu_B)$	$Mn_2(\mu_B)$	$O(\mu_B)$
1x2x2 RS	proche	2.1595	3.0541	3.1202	-3.1202	0.0458
	Loin	2.1595	6.1081	3.1205	3.1205	0.0451
1x2x2 ZB	proche	1.9415	3.1704	3.0147	-3.0147	0.0017
	Loin	1.9415	6.3408	3.0099	3.0099	0.0640



**Figure III.11.** calculé de la densité polarisée par spin des états pour Mn: ZnO dans (1x2x2) supercell dans la phase Zinc blende. le long de l'axe Y indique le spin up et le négatif indique le spin down dans l'axe du DOS.

Pour plus de détails sur le couplage magnétique du ZnO dopé au Mn, on montre, dans la Figure (III.11), la densité totale polarisée par la rotation des états des états AFM. La densité des spins électroniques est répartie asymétriquement; On peut voir faire tourner plus que des électrons. Enfin, nous pouvons trouver facilement le couplage AFM dans le ZnO dopé au Mn selon l'analyse théorique, ce qui est en accord avec le travail expérimental où le couplage AFM dans la structure ZnO-Mn est observé <sup>19,20</sup>.

## Références

- <sup>1</sup> P Blaha, K. Schwarz, P Sorantin and S.B. Trickey, *Comp. Phys. Commun.* 59, 399 (1990).
- <sup>2</sup> J.M.D. Coey, M. Venkatesan, M.A. Bari, *Lecture Notes in Physics*, edited by C. Berthier, L.P. Levy, G. Martinez (Springer-Verlag, Heidelberg, Vol. 595, pp. 377–396, (2002) .
- <sup>3</sup> K.J. Kim, S.J. Lee, J.M. Park, *J. Magn. Magn. Mater.* 241, 6 (2002).
- <sup>4</sup> J.M.D. Coey, M. Venkatesan, M.A. Bari, *Lecture Notes in Physics*, edited by C. Berthier, L.P. Levy, G. Martinez (Springer-Verlag, Heidelberg, Vol. 595, pp. 377–396, (2002) .
- <sup>5</sup> H. Karzel, W. Potzel, M. Kofferlein, W. Scheiessil, M. Steiner, U. Hiller, G. M., Kalviovus, D. W. Mitchell, T. P. Das, P. Blaha, K. Schwarz, M. P. Pasternak, *Phys. Rev. B* **53**, 11425 (1996).
- <sup>6</sup> M. Oshikiri and F. Aryasetiawan, *Phys. Rev. B* **60**, 10754 (1999).
- <sup>7</sup> B. Amrani, I. Chiboub, S. Hiadsi, T. Benmessabih, N. Hamdadou, *Solid State Commun.* **137**, 395 (2006).
- <sup>8</sup> M. Kalay, H. Kart, S. Ozdemin Kart, T. çagin, *J. Alloys Compd.* **484**, 431 (2009).
- <sup>9</sup> S. Desgreniers, *Phys. Rev. B* **58**, 14102 (1998).
- <sup>10</sup> Perdew, J. Pand, Y. Wang. *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- <sup>11</sup> A. Schleife, F. Fuchs, J. Furthmuller, F. Bechstedt. *Phys. Rev. B* **73**, 245212 (2006).
- <sup>12</sup> XB . Chen, L .Qi, MZ . Ma, Q. Jing, G. Li, WK . Wang, RP. Liu. *Solid State Commun.* **122**, 175 (2008).

- 
- 13** A. Segura, JA. Sans , FJ. Manjon, A. Munoz, MJ. Herrera-Cabrera .*Appl. Phys. Lett*;**83**,278 (2003).
- 14** Z. Charifi, H. Baaziz , AH. Reshak ,*Phys.Stat. Sol.(b)***244**(9),3154 (2007)
- 15** YZ. Zhu, GD. Chen, H. Ye, A. Walsh, CY. Moon, SH. Wei. *Phys. Rev. B*.**77**,245209 (2008).
- 16** A. Ashrafi, A. Ueta, H. Kumano, I. Suemune. *J. Cryst. Growth***221**, 435 (2000)
- 17** T. Charnier. "Magnetic properties and electronic structure of diluted magnetic semiconductor types II.VI. ". *Thèse de doctorat, Université de Marseille ( France)*, (2008).
- 18** F. Zhang , D. Chao, H. Cui, W. Zhang and W. Zhang, *nanomaterials*, **5**, 885 (2015)
- 19** T. Fukumura, Z. Jin, M. Kawasaki, T. Shono, T. Hasegawa, S. Koshihara, H. Koinuma, *Applied Physics Letters*, **78**, 958-960 (2001)
- 20** K. Uedo, H. Tabata, T. Kawai. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 988 (2001).

# **CONCLUSION GÉNÉRALE**

### CONCLUSION GÉNÉRALE

La spintronique est une nouvelle branche dans la recherche en nanotechnologie. Ses applications importantes sont les plus répandues : la lecture des disques durs (la GMR, TMR) et l'écriture des mémoires magnétiques dans nos ordinateurs MRAM.

Les recherches sur les semi-conducteurs magnétiques sont basées sur la spintronique des nanostructures par l'exploitation du magnétisme des semi-conducteurs qui donnent des propriétés magnétiques à haute température.

Le travail réalisé dans le cadre de la préparation de cette thèse porte sur l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des ZnO. Ce matériau est très utile pour les dispositifs électroniques.

Le calcul a été effectué en utilisant la méthode linéaire des ondes planes augmentées à potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité DFT, en utilisant diverses applications.

Dans ce travail, nous avons lancé des séries de calculs pour déterminer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de ZnO pur et de ZnO dopé par le Manganèse dans les deux phases Mn:ZB-ZnO et Mn:RS-ZnO en utilisant la méthode FP-LAPW dans le code WIEN2k.

Nos résultats actuels montrent une cohérence avec les valeurs expérimentales et théoriques précédentes, les meilleurs résultats sont obtenus avec l'approximation LSDA.

Pour les propriétés structurales, le potentiel d'échange a été calculé en utilisant à la fois l'approximation LSDA et le potentiel modifié de Becke-Johnson mBJ.

Le paramètre de maille, le module de compressibilité ainsi que sa dérivée sont calculés et comparés aux résultats expérimentales et ceux obtenus par d'autres calculs.

Pour les propriétés électroniques, nous avons calculé les structures des bandes et les densités d'états électroniques (DOS) de ZnO dans les deux phases, en utilisant l'approche LSDA et LSDA + mBJ, les meilleurs résultats sont trouvés avec l'approximation LSDA+ mBJ.

Pour les propriétés magnétiques, nous utilisons l'approche super cellule (1x2x2) et nous observons que :

- Les valeurs de l'écart (le gap) ont augmenté dans les deux phases Rocksalt et Zinc blende.
- Nous pouvons trouver facilement le couplage AFM dans le ZnO dopé au Mn selon l'analyse théorique, ce qui est en accord avec le travail expérimental ou le couplage AFM dans la structure ZnO-Mn est observé.

**ANNEXE**

AUTHOR QUERY FORM

	<b>Journal: CJPH</b>  <b>Article Number: 244</b>	<b>Please e-mail your responses and any corrections to:</b>  <b>E-mail: <a href="mailto:correctionsaptara@elsevier.com">correctionsaptara@elsevier.com</a></b>
---	--	--

Dear Author,

Please check your proof carefully and mark all corrections at the appropriate place in the proof (e.g., by using on-screen annotation in the PDF file) or compile them in a separate list. Note: if you opt to annotate the file with software other than Adobe Reader then please also highlight the appropriate place in the PDF file. To ensure fast publication of your paper please return your corrections within 48 hours.

Your article is registered as a regular item and is being processed for inclusion in a regular issue of the journal. If this is NOT correct and your article belongs to a Special Issue/Collection please contact [m.anthony.l@elsevier.com](mailto:m.anthony.l@elsevier.com) immediately prior to returning your corrections.

For correction or revision of any artwork, please consult <http://www.elsevier.com/artworkinstructions>

Any queries or remarks that have arisen during the processing of your manuscript are listed below and highlighted by flags in the proof. Click on the '[Q](#)' link to go to the location in the proof.

<b>Location in article</b>	<b>Query / Remark: <a href="#">click on the Q link to go</a> Please insert your reply or correction at the corresponding line in the proof</b>
<b>Q1</b>	AU: The author names have been tagged as given names and surnames (surnames are highlighted in teal color). Please confirm if they have been identified correctly. <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 10px auto; width: fit-content;"><p>Please check this box or indicate your approval if you have no corrections to make to the PDF file</p></div>

Thank you for your assistance.

---

**Highlights**

---

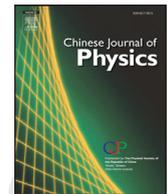
- We study doped Mn-ZnO with DFT methods.
- The approximation of the potential LSDA+mBj gives a good approach to the experimental values results.
- The anti-ferromagnetic coupling found in our case confirms the experimental results in other works.

---



Contents lists available at ScienceDirect

Chinese Journal of Physics

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/cjph](http://www.elsevier.com/locate/cjph)

## Investigation of the electronic and magnetic properties of mn doped ZnO using the FP-LAPW method

T. Rezkallah<sup>a</sup>, I. Djabri<sup>a</sup>, M.M. Koç<sup>b</sup>, M. Erkovan<sup>c</sup>, Yu. Chumakov<sup>d</sup>, F. Chemam<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Laboratory of Applied and Theoretical Physics, Matter Sciences Department, University Laarbi Tebessi, Tebessa, Algeria

<sup>b</sup>Department of Physics, Kırklareli University, Kırklareli, Turkey

<sup>c</sup>Nanoscience and Nanotechnology Dept., Sakarya University, Sakarya Turkey

<sup>d</sup>Department of Physics, Gebze Technical University, Çayirova, Kocaeli Turkey

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 18 September 2016

Revised 5 January 2017

Accepted 26 February 2017

Available online xxx

#### Keywords:

Band gap

ZnO

mBJ

Supercell

WIEN2k

FP-LAPW

### ABSTRACT

We report on the results of the structural, electronic and magnetic properties of ZnO ( $1 \times 1 \times 1$ ), ( $1 \times 2 \times 2$ ) in the zincblende (ZB) and rocksalt (RS) phases produced by doping Mn in ZnO structures, considering, for the magnetic interaction between the Mn atoms, both the near and far positions. These are evaluated using density functional theory (DFT). The band gaps of the ZnO semiconductor are calculated by the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method with the local spin density approximation (LSDA) and the modified Becke–Johnson (mBJ) potential. The results of the theoretical calculations are compared to the experimental values. The gaps of RS-ZnO are 0.735<sup>LDA</sup> eV and 2.688<sup>LDA+mBJ</sup> eV. They are comparable to 2.45 eV; in the zincblende phase, the gaps are 0.694<sup>LDA</sup> eV and 2.946<sup>LDA+mBJ</sup> eV compared to the 3.27 eV experimental value. Both the band gap and the total magnetic moment of Mn doped ZnO increased in the supercell  $1 \times 2 \times 2$  for the RS and ZB phases. Our analysis revealed that the mBJ potential is very efficient for the determination of the band gaps of ZnO semiconductors; it is clear that the mBJ potential gives good results for the treatment of the d-orbitals.

© 2017 The Physical Society of the Republic of China (Taiwan). Published by Elsevier B.V.

All rights reserved.

### 1. Introduction

The way to control the electronic semiconductor properties is to introduce a metallic impurity to determine the band gap. The II–VI and III–V group semiconductors, doped with transition metals, may be used in several applications, due to their interesting magnetic properties. These semiconductors are usually called dilute magnetic semiconductors (DMSs) and are supposed to be potential building blocks for spintronic devices [1].

DMSs have attracted attention due to the capability of two compounds of spin and charge to be used as magneto-optical, magneto-electrical and magneto-transport devices [2–5]. In diluted magnetic semiconductors the cations are replaced by the magnetic impurity. The replacement causes strong magnetic outcomes on the host materials without deteriorating their electronic and optical properties [2]. ZnO doped by a magnetic impurity presents photoelectric and piezoelectric properties in spintronic device applications [6–8].

\* Corresponding author.

E-mail address: [fchemam@gmail.com](mailto:fchemam@gmail.com) (F. Chemam).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cjph.2017.02.021>

0577-9073/© 2017 The Physical Society of the Republic of China (Taiwan). Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

**Table 1**

The lattice constants  $a(\text{\AA})$ , bulk modulus  $B_0$  (GPa) and its pressure derivative  $B'$  of ZnO in the RS and ZB phases in the  $(1 \times 1 \times 1)$  structure.

ZB structure	This work	Other theoretical calculations	Experiments
a	4.4836	4.52 <sup>a</sup> , 4.6329 <sup>b</sup>	4.62 <sup>c</sup>
$B_0$	167.1607	168 <sup>a</sup> , 139.32 <sup>b</sup>	
$B'$	4.8836	4.6 <sup>a</sup> , 3.7586 <sup>b</sup>	
RS structure			
a	4.331	4.223 <sup>a</sup> , 4.3379 <sup>b</sup>	4.271 <sup>d</sup>
$B_0$	201.98	209.6 <sup>a</sup> , 164.91 <sup>b</sup>	202 <sup>e</sup>
$B'$	4.2927	4.46 <sup>a</sup> , 4.5318 <sup>b</sup>	4 <sup>d</sup> , 3.54 <sup>e</sup>

<sup>a</sup> Ref. [15] <sup>b</sup>Ref. [16] <sup>c</sup>Ref. [17] <sup>d</sup>Ref. [18] <sup>e</sup>Ref. [19].

11 Recently, great advancements have been achieved in the one-dimensional ZnO based DMSs. Density functional theory  
12 (DFT) showed that ZnO is a very good semiconductor for high- $T_c$  ferromagnetic materials ( $T_c$  is the Curie temperature).  
13 Dietl et al. [3] made a Mn-doped ZnO that has high  $T_c$ . In experimental work, Fukumura et al. [9] investigated the doping  
14 of Mn in ZnO, and concluded that a small amount of Mn showed an anti-ferromagnetic exchange coupling. Sharma et al.  
15 [10] found a ferromagnetic state above room temperature in Mn-doped ZnO and also observed a paramagnetic phase at  
16 room temperature. Ueda et al. [11] found that ZnO films doped with Co can show ferromagnetic characteristics and high  
17 Curie temperature  $T_c$ . Sato et al. [12] showed, by using ab initio methods, that the anti-ferromagnetic state is observed in  
18 Mn doped ZnO and the ferromagnetic state was more stable than with the other transition metals; they suggested that the  
19 Cr-doped ZnO is a good candidate for a high Curie temperature ferromagnetic in diluted magnetic semiconductors.

20 In this paper, we study the effects of Mn on the structural, electronic and magnetic properties of ZnO. It is necessary to  
21 use the first-principles methods based on DFT in order to predict the effect of doping before carrying out experimental work.  
22 We study both the ferromagnetic (FM) and anti-ferromagnetic (AFM) coupling of spins to show the effect on the structural,  
23 electronic and magnetic properties. We believe that our results can supply a theoretical knowledge for the doping approach  
24 in order to have control over the structures and the properties of ZnO. The objective of the present study is to provide a  
25 guideline for the synthesis of new magnetic materials; this is done by using full potential linearized augmented plane wave  
26 (FP-LAPW) calculations.

## 27 2. Computational method and details

28 In this work, we performed a series of calculations to determine the structural, electronic and magnetic properties of  
29 Mn: ZB-ZnO and Mn: RS-ZnO using the FP-LAPW method. In this approach, the simulated unit cell is shared by two regions  
30 (muffin-tin and interstitial). Calculations have been done in the WIEN2k code [13] which is a practical code for the FP-  
31 LAPW. In the calculations performed for the interstitial region, the energy cut-off was  $k_{\max}R_{\text{mt}} = 7$ , the radius of the muffin  
32 tin (RMT) was chosen for Zn and O as 1.5 a.u and for Mn as 1.2 a.u. For energy convergence we used **125** k-points in the  
33 special irreducible Brillouin zone (BZ) to obtain very good results. The first-principles calculations are based on the density  
34 functional theory (DFT). The total energies were calculated using the full potential linearized augmented plane wave (FP-  
35 LAPW) method using the WIEN2k package [13].

## 36 3. Results and discussion

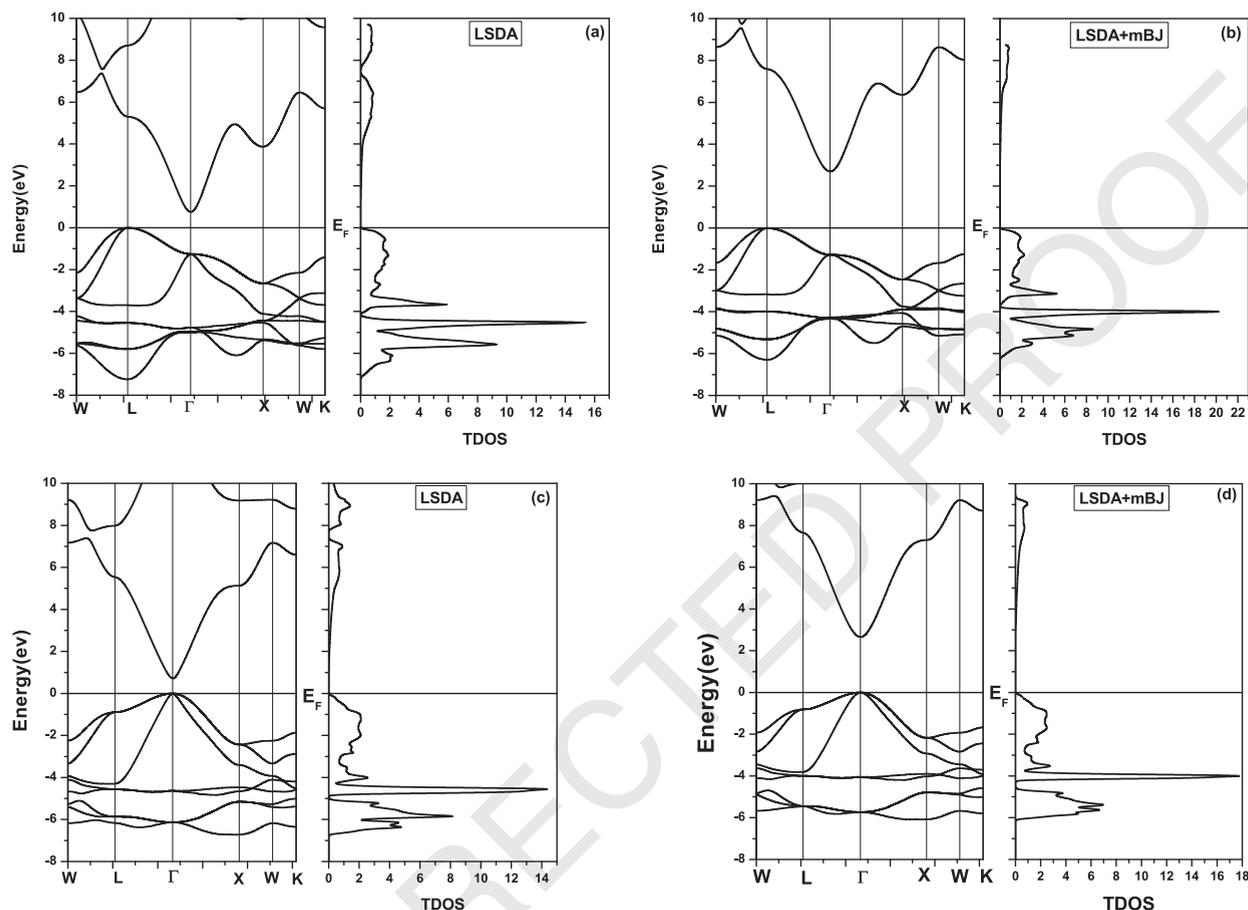
### 37 3.1. Structural properties

38 ZnO has the wurtzite, rocksalt (RS) and zinblende (ZB) structures. The rocksalt phase of ZnO has a NaCl cubic structure  
39 with lattice parameter **4.271 Å** [18], the lattice parameter of the zinblende structure of ZnO is **4.62 Å** [17]. We have used  
40 the experimental lattice parameters to determine the parameters of the Murnagan equation (EOS); these parameters are  
41 summarized in Table 1. The table contains results of this work, previous theoretical calculations and experimental data for  
42 comparison. The present results show coherence with the previous experimental and theoretical values. Better results are  
43 obtained with the LSDA approximation. Our optimized calculations with the LSDA are shown in Table 1.

44 In our calculations, the lattice parameter for the rocksalt structure is found to be  $\mathbf{a} = 4.331 \text{ \AA}$ , which shows a great con-  
45 sistency with the experimental value of **4.271 Å** [18]; for zinblende, the predicted lattice parameter  $\mathbf{a} = 4.331 \text{ \AA}$  is also in  
46 good agreement with the experiment value of **4.62 Å** [17]. The same observation is valid for  $B_0$  and  $B'$  as well.

47 In these calculations, the convergence parameter  $R_{\text{MT}}k_{\max}$  was set to 7.0, and to obtain self-consistency **125** k-points ( $n_{\text{div}}$   
48  $= 8 \times 4 \times 4$ ) were used in the irreducible wedge of the irreducible Brillouin (IBZ) for the rocksalt and zinblende phases. All  
49 these values have been chosen to ensure that the total energy converged to better than **0.001 Ry**. The cut-off energy, which  
50 defines the separation between the core and valence states, was set to **-9.496 Ry**.

51 For structural properties, the exchange potential was calculated using both the local-density approximation (LSDA) and  
52 the modified Becke-Johnson (mBJ) potential [14]. The Zn-3d and O-2p bands are well separated experimentally, while they  
53 partly overlap in the LSDA.



**Fig. 1.** Total density of state (TDOS) and band structures of the RS-ZnO(a;b) and ZB-ZnO(c;d) ( $1 \times 1 \times 1$ ) monocystals with different exchange correlation potentials.

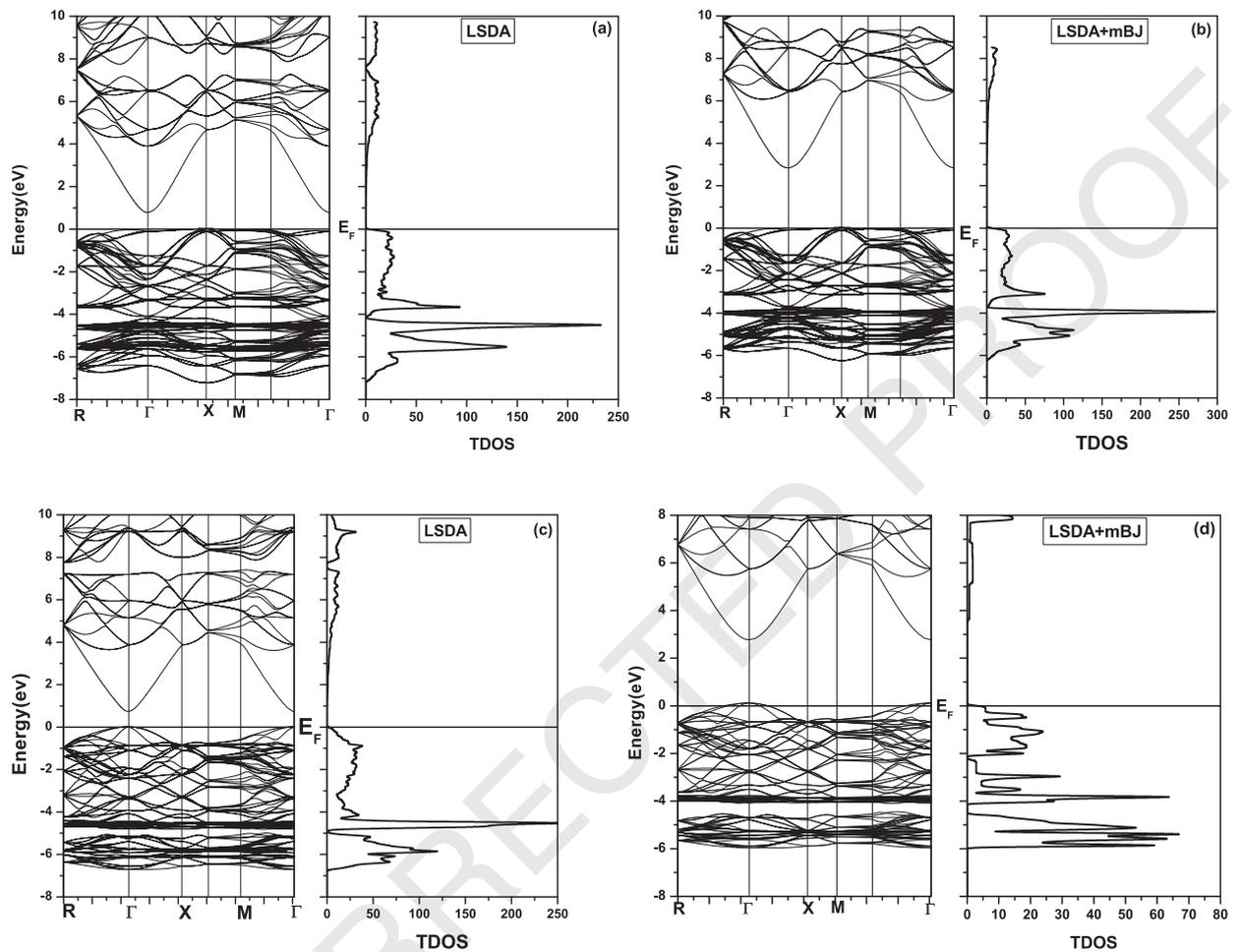
### 54 3.2. Electronic properties

55 The total density of state is calculated using the two approximations LSDA and LSDA+ mBJ, for the two phases of ZnO .  
56 The band structure and the total density of states are presented in Figs. 1 and 2.

57 For the electronic properties of this compound, we studied the total density of states (TDOS) and the band structure. By  
58 calculating the band gap, we can find whether the compound is a metal, a semiconductor or an insulator. The band structure  
59 is usually calculated in the 1st Brillouin zone of the reciprocal space along special paths connecting high symmetry points.  
60 The lowest-energy state above the band gap has the same  $\Gamma$  point as the highest-energy state below the band gap; this is  
61 what we found in Fig. 3, so we can say that ZnO in the ZB phase has a direct gap of 0.694 eV by the LSDA and 2.646 eV  
62 by the mBJ. The closest states above and below the band gap do not have the same  $\Gamma$  values. Also we can say that in the  
63 RS phase there is an indirect gap of 0.735 eV and 2.688 eV In Fig. 3, the partial densities of the valence band are attributed  
64 to the O-2s and O-2p orbitals, the Zn-d states are dominant in the valence band at the energy range between  $-6.3$  eV  
65 to  $-2.64$  eV with the contribution of O-p orbitals. In the top of valence band, between  $-2$  eV to the Fermi level, the O-p  
66 states are dominant. The calculated band gaps are summarized in Table 2. The best results are found with the LSDA+mBJ  
67 approximation, i.e. the calculated values are closer to the experimental ones (see Table 2.).

### 68 3.3. Magnetic properties

69 The calculations for Mn doped ZnO were performed by using the WIEN2k code [13]. In the interstitial space of the  
70 unit cell, the RMT values were chosen as 1.5 a.u for zinc (Zn), 1.2 a.u for manganese (Mn) and 1.5 a.u for oxygen (O). We  
71 investigate the change in the structural, electronic and magnetic properties of Mn: ZnO for the unit cell of ZnO containing  
72 two atoms of Mn with a configuration of ( $1 \times 2 \times 2$ ). In Figs. 4 and 5, we represent the short and long spin interactions for  
73 both the RS and ZB phases (the distance  $d_{\text{Mn-Mn}}$  is indicated in Table 4). The structure contains 32 atoms of Zn and O  
74 doped with 6.25% of Mn atoms. As a result two of Zn atoms were replaced by two atoms of Mn.



**Fig. 2.** Total density of state (TDOS) and band structures of the RS-ZnO(a;b) and ZB-ZnO(c;d) ( $1 \times 2 \times 2$ ) supercells with different exchange correlation potentials.

**Table 2**

Calculated band gap with different approximations in the rocksalt and zincblende structures for ZnO compared with the experimental and other theoretical results (all values are given in eV).

	Rocksalt	Zincblende
LSDA	0.735	0.694
LSDA+mBJ	2.688	2.646
Theoretical calculation	0.75 <sup>A</sup> 1.09 <sup>B</sup> 1.1 <sup>C</sup>	0.65 <sup>E</sup> 0.64 <sup>A</sup> 0.71 <sup>F</sup>
Exp	2.45 <sup>D</sup>	3.27 <sup>G</sup>

<sup>A</sup> Ref. [20].

<sup>B</sup> Ref. [21].

<sup>C</sup> Ref. [15].

<sup>D</sup> Ref. [22].

<sup>E</sup> Ref. [23].

<sup>F</sup> Ref. [24].

<sup>G</sup> Ref. [25].

75 The value of our calculated lattice constant for Mn: ZnO is closer to the experimentally measured value of undoped  
76 ZnO, a small difference occurs due to the small mismatching in the ionic radii of Zinc and Manganese. To control the  
77 modifications of the electronic properties of ZnO, we use the supercell approach. We observe that the values of the gap  
78 increased in the RS-ZnO and ZB-ZnO doped with Mn, this type of doping results in a change in the type of structures  
79 present. ZnO-doped Mn has a larger gap. The calculated spin polarized density of states of Mn-doped RS- and ZB-ZnO in  
80 the short and long distance for the magnetic interaction are shown in Figs. 6 and 7.

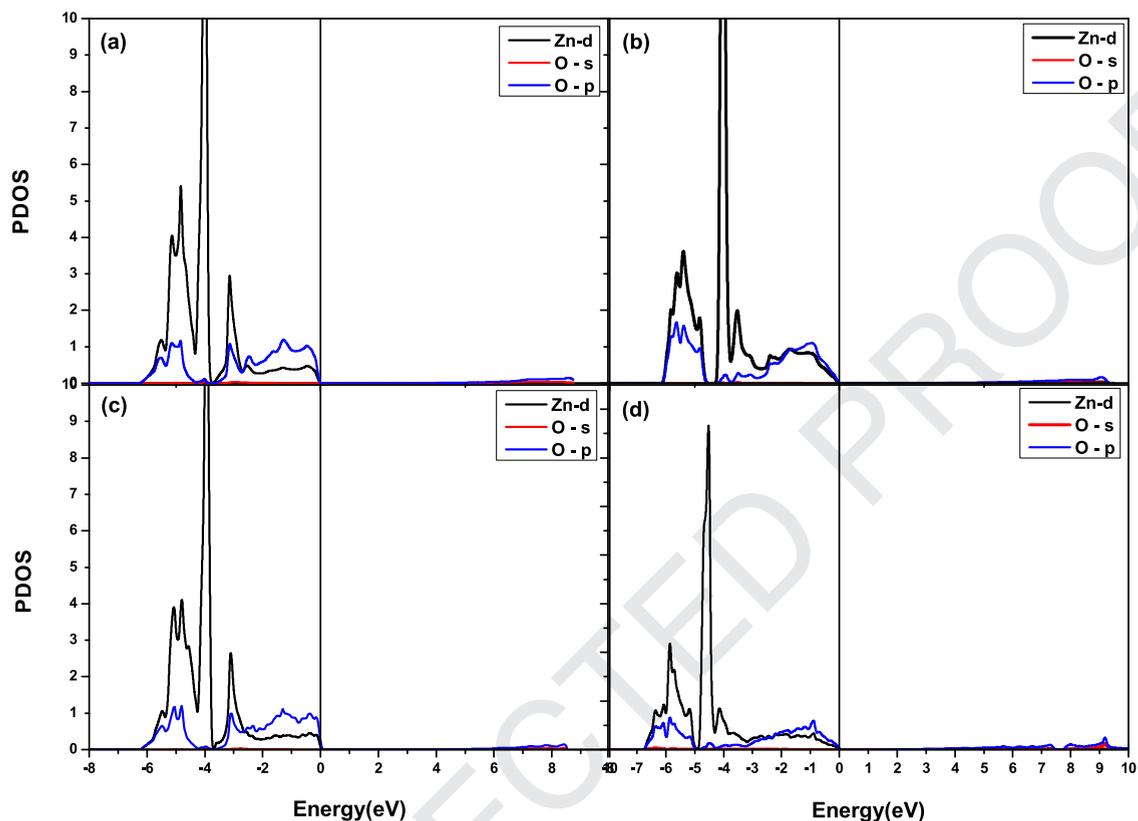


Fig. 3. Partial density of state (PDOS) of the RS-ZnO (a;b)  $(1 \times 1 \times 1)$  supercell and ZB-ZnO (c;d)  $(1 \times 2 \times 2)$  supercell with the mBJ approximation.

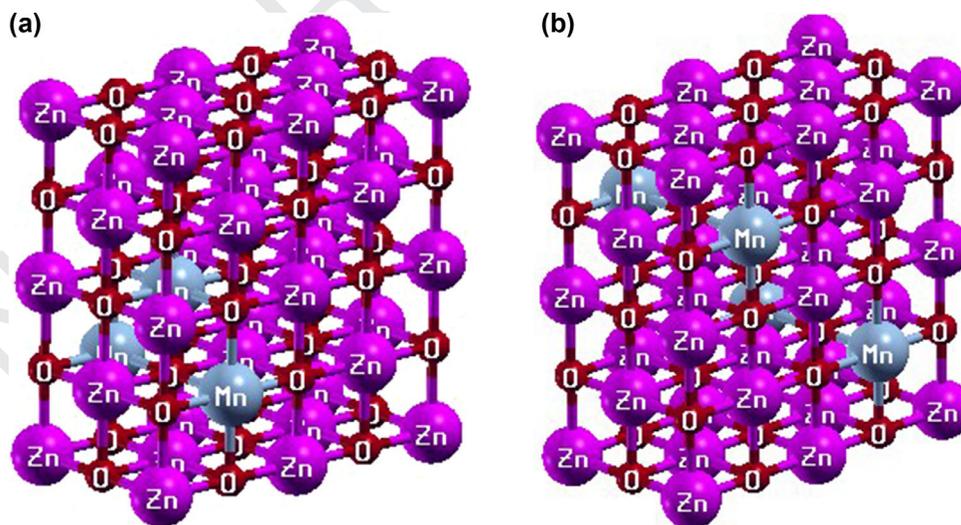
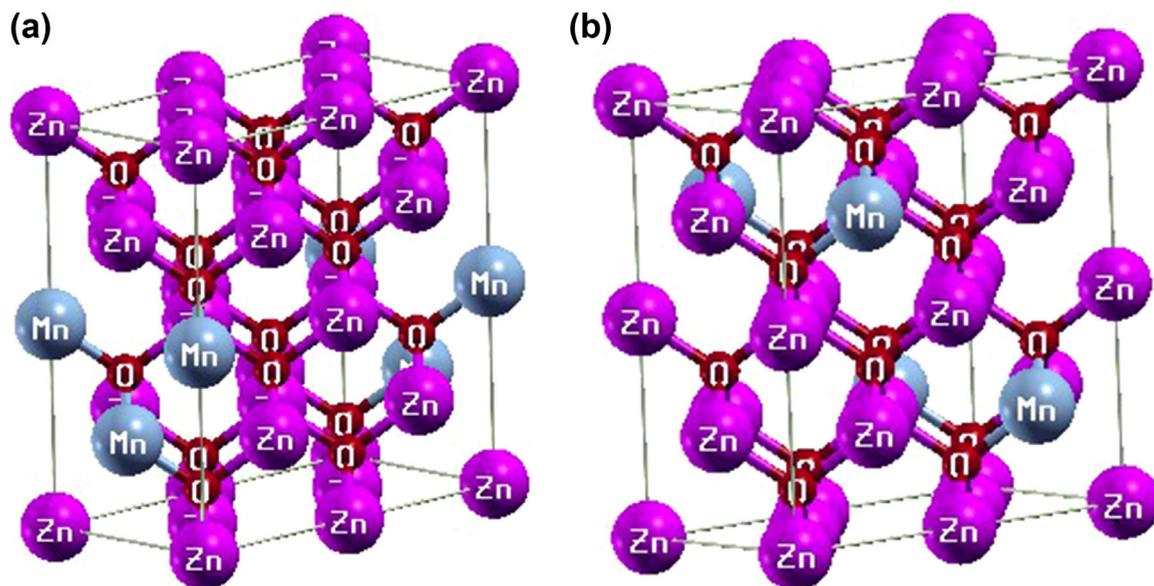


Fig. 4. Schematic overview of the structures of the ZnO supercell  $(1 \times 2 \times 2)$  doped Mn in the rocksalt phase for the near (a) and far (b) atoms of the Mn interaction. The colors of the Zn, Mn, O atoms are rose, gray and red, respectively.

81 The O-s, O-p and Zn-d states are hybridized in a valence band located around  $-6$  eV and  $-2.5$  eV In ZnO doped Mn, the  
 82 Mn-d state is hybridized with the Zn-d and O-p states. Between the energy range of  $-2.5$  eV to  $0.05$  eV only the majority  
 83 spin (spin up) contribution is present. In the conduction band in the range between  $3$  eV to  $6$  eV relative to the Fermi level,  
 84 this band is built by the O-p states and the spin minority Mn-d states.

85 The 3d states of Mn are located mainly in the gap and weakly hybridize with the conduction of the Zn 4s, 4p type,  
 86 leading to a semi-metallic character; the shift of the occupied 3d levels from the Mn to the valence band gives an isolating



**Fig. 5.** Schematic overview of the structures of the ZnO supercell ( $1 \times 2 \times 2$ ) doped Mn in the zincblende phase for the near (a) and far (b) atoms of the Mn interaction. The colors of the Zn, Mn, O atoms are rose, gray and red, respectively.

**Table 3**

The nature of magnetic coupling with two Mn atoms in the ZnO supercell structure.

	Approx	Configuration	$E_{\text{FM}}(\text{Ryd})$	$E_{\text{AFM}}(\text{Ryd})$	$\Delta E(\text{Ryd})$	Nature of coupling
$1 \times 2 \times 2$ RS	LSDA	Near	-57,237.095	-57,237.096	-0.001	AFM
		Far	-57,237.095	-57,237.097	-0.0002	AFM
	LSDA+mBj	Near	-57,230.786	-57,231.404	-0.618	AFM
		Far	-57,230.786	-57,230.788	-0.002	AFM
$1 \times 2 \times 2$ ZB	LSDA	Near	-57,237.381	-57,237.382	-0.001	AFM
		Far	-57,237.388	-57,237.389	-0.001	AFM
	LSDA+mBj	Near	-57,231.3512	-57,231.404	-0.0533	AFM
		Far	-57,231.361	-57,231.363	-0.001	AFM

**Table 4**

Magnetic moments calculated for the Mn and O atoms, the Mn-Mn distance, the Mn-O distance, and the magnetic moment of the Mn atoms in the RS- and ZB- ZnO doped Mn supercell structure.

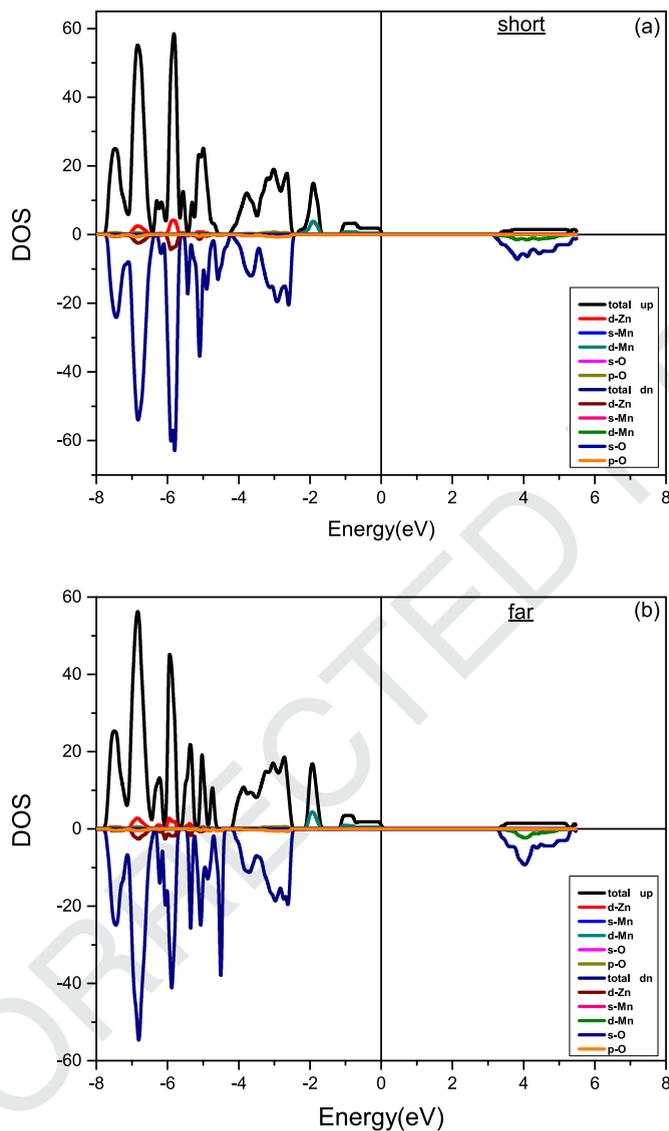
	Configuration	$d_{\text{Mn-O}}(\text{\AA})$	$D_{\text{Mn-Mn}}(\text{\AA})$	$\text{Mn}_1(\mu_{\text{B}})$	$\text{Mn}_2(\mu_{\text{B}})$	$\text{O}(\mu_{\text{B}})$
$1 \times 2 \times 2$ RS	Near	2.1595	3.0541	3.12022	-3.12022	0.04587
	Far	2.1595	6.1081	3.12053	3.12053	0.04516
$1 \times 2 \times 2$ ZB	Near	1.9415	3.1704	3.01477	-3.01477	0.00175
	Far	1.9415	6.3408	3.00998	3.00998	0.06406

87 solution, the partial state density of 3d-Mn is slightly enlarged, and the 3d spin states of the Mn are strongly offset from  
88 the top of the valence band [26].

89 In Table 3, we display the magnetic configuration, the total energy of Mn-doped ZnO in the short and far magnetic spins  
90 configurations. The magnetic ground state and the strength of exchange coupling are found for both FM and AFM couplings.  
91 The magnetic fundamental state can be determined by the total energy difference of the supercells between the AFM and  
92 FM configurations. If the difference of the total energy  $\Delta E$  is negative, the AFM configuration is observed; in contrast, when  
93  $\Delta E$  is positive, we have the FM configuration.

94 As shown in Table 3, the  $\Delta E$  of the Mn-doped ZnO in the ( $1 \times 2 \times 2$ ) structure are all negative, which indicates that the  
95 AFM states are more stable than the FM states. The AFM coupling gets weaker, when the Mn-Mn bond length increases for  
96 a long distance of the exchange interaction ( $d_{\text{Mn-Mn}} = 6.3408 \text{\AA}$ ); the magnetic exchange interaction is independent of the  
97 Mn-Mn distance [27].

98 In Table 4, all magnetic moments of the Mn atoms are in the ( $3.0 \mu_{\text{B}} - 3.2 \mu_{\text{B}}$ ) range; they mainly originate from the 3d  
99 electrons of Mn atoms. Oxygen atoms also show a weaker positive value of the spin polarization with the nearest-neighbor  
100 Mn atoms, which produces a weak magnetic moment around  $0.04 - 0.07 \mu_{\text{B}}$ .



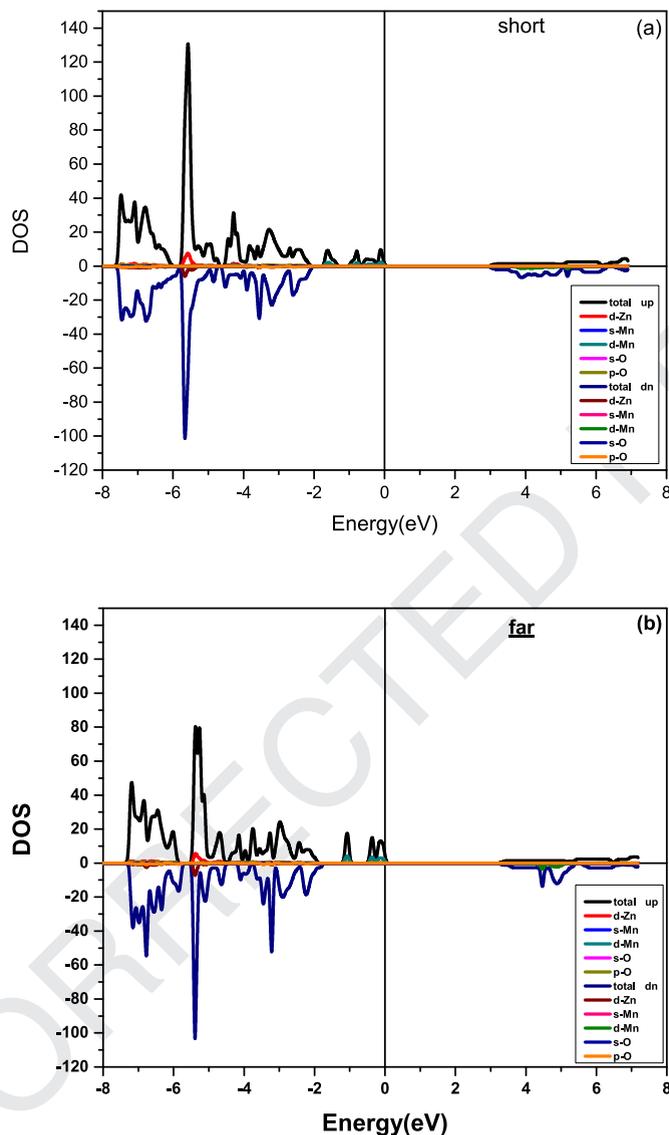
**Fig. 6.** The calculated spin polarized density of states of Mn:ZnO in the rocksalt phase in the  $1 \times 2 \times 2$  supercell structure. The DOS along the positive (negative) Y-axis indicates the spin up (spin down) of the DOS.

101 For more details on the magnetic coupling of Mn-doped ZnO, we show, in Fig. 7, the total spin polarized density of states  
 102 for the AFM states. The density of electron spins is asymmetrically distributed; we can see more spin down than spin up  
 103 electrons.

104 Lastly, we found the AFM coupling easily in Mn-doped ZnO according to the theoretical analysis, this is in agreement  
 105 with the experimental work where the AFM coupling in the ZnO-Mn structure is observed [9,11].

#### 106 4. Conclusion

107 In conclusion, the density functional theory with the FP-LAPW method has been used to evaluate the effects of Mn  
 108 doping on the physical properties of ZnO in the rocksalt and zinblende phases. The results show that the presence of Mn  
 109 as impurity atoms in ZB-ZnO and RS-ZnO, leads to an increase in the magnetic moment. Moreover, Mn impurity atoms do  
 110 not significantly change the ZnO lattice parameters, but do cause a large variation in the band gap. Mn: ZnO systems favors  
 111 anti-ferromagnetism as the fundamental stable state. The observed highly spin polarized conduction carriers indicate that  
 112 Mn: ZnO in zinblende phase materials have a potential for polarized spin current applications and other spintronic devices.



**Fig. 7.** The calculated spin polarized density of states of Mn:ZnO in the zincblende phase in the  $(1 \times 2 \times 2)$  supercell structure. The DOS along the positive (negative) Y-axis indicates the spin up (spin down) of the DOS.

### 113 Acknowledgment

114 We are grateful to Prof. A. Layadi from the Setif University who has participated in the discussions and correction of this  
115 paper.

### 116 References

- 117 [1] D. Benjamin, O. David, J. Pauzauskis, H. Rongrui, P. Yang, *Angew. Chem. Int.* 45 (420) (2006) 423.  
118 [2] H. Ohno, *Science* 281 (1998) 951–954.  
119 [3] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, *Science* 287 (2000) 1019–1022.  
120 [4] Z.W. Pai, Z.R. Dai, Z.L. Wang, *Science* 281 (2001) 1947–1949.  
121 [5] M.H. Huang, S. Mao, H. Feick, H.Q. Yan, Y.Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P.D. Yang, *Science* 292 (2001) 1897–1899.  
122 [6] C.Q. Ye, M.Z. Li, J. Luo, L.F. Chen, Z.M. Tang, J. Pei, L. Jiang, Y.L. Sang, D.B. Zhu, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 4299–4305.  
123 [7] R. Chau, B. Doyle, S. Dalta, J. Kavalieros, K. Zhang, *Nat. Mater.* 6 (2007) 810–812.  
124 [8] X. Ma, H. Tian, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 70–80.  
125 [9] T. Fukumura, Z. Jin, M. Kawasaki, T. Shono, T. Hasegawa, S. Koshihara, H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 958–960.  
126 [10] P. Sharma, A. Gupta, K.V. Rao, Frank J. Owens, R. Sharma, R. Ahuja, J.M.O. Guillen, B. Johansson, G.A. Gehring, *Nat. Mat.* 2 (2003) 673–677.  
127 [11] K. Uedo, H. Tabata, T. Kawai, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 988.  
128 [12] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, *Semicon. Sci. Techno.* 17 (2002) 367.

- 129 [13] P. Blaha, K. Schwaez, G.K.H. Madsen, D. Kavanicka, J. Luitz, WIEN2k. An Augmented Plane Wave+Local Orbitals Program for Calculating Crystal Prop-  
130 erties, University of Technology, Vienna Austria, 2014.
- 131 [14] Perdew, J. Pand, Y. Wang, Phys. Rev. B. 45 (1992) 13244.
- 132 [15] B. Amrani, I. Chiboub, S. Hiadsi, T. Benmessabih, N. Hamdadou, Solid State Commun. 137 (2006) 395.
- 133 [16] M. Kalay, H. Kart, S. Ozdemin Kart, T. çagin, J. Alloys Compd. 484 (2009) 431.
- 134 [17] M. Oshikiri, F. Aryasetiawen, Phys. Rev. B60 (1999) 10754.
- 135 [18] H. Karzel, W. Potzel, M. Kofferlein, W. Scheiessil, M. Steiner, U. Hiller, G.M., Kalvious, D.W. Mitchell, T.P. Das, P. Blaha, K. Schwarz, M.P. Pasternak, Phys.  
136 Rev. B53, 11425(1996).
- 137 [19] S. Desgreniers, Phys. Rev. B58 (1998) 14102.
- 138 [20] A. Schleife, F. Fuchs, J. Furthmuller, F. Bechstedt, Phys. Rev. B73 (2006) 245212.
- 139 [21] XB. Chen, L. Qi, MZ. Ma, Q. Jing, G. Li, WK. Wang, RP. Liu, Solid State Commun. 122 (2008) 175.
- 140 [22] A. Segura, JA. Sans, FJ. Manjon, A. Munoz, MJ. Herrera-Cabrera, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 278.
- 141 [23] Z. Charifi, H. Baaziz, AH. Reshak, Phys. Stat. Sol.(b) 244 (9) (2007) 3154.
- 142 [24] YZ. Zhu, GD. Chen, H. Ye, A. Walsh, CY. Moon, SH. Wei, Phys. Rev. B. 77 (2008) 245209.
- 143 [25] A. Ashrafi, A. Ueta, H. Kumano, I. Suemune, J. Cryst. Growth 221 (2000) 435.
- 144 [26] T. Charnier. "Magnetic properties and electronic structure of diluted magnetic semiconductor types II.VI. " doctorate theses (in French) Aix-marseille  
145 University I,(2008).
- 146 [27] F. Zhang, D. Chao, H. Cui, W. Zhang, W. Zhang, Nanomaterials 5 (2015) 885.

**LPAT**

**Laboratoire de la Physique Appliquée et Théoriques**