



**UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID-TLEMCCEN**  
**FACULTE DES SCIENCES-DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**



**UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE BELFORT-MONTBELIARD**  
**ECOLE DOCTORALE SPIM**

**Thèse en Convention de Cotutelle Internationale**  
**Présentée pour l'obtention du grade de**

**DOCTEUR EN**

Mention (Algérie) : **Physique option "Physique de la Matière Condensée et des Semiconducteurs"**  
Mention (France) : **Matériaux**

**Soutenue publiquement par**

**Soumia LARDJANE**

le : 18/06/2013

---

**Étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué : ZnO dopé au cobalt**

---

**Jury:**

<b>Mr. Abdelhafid KELLOU</b>	<b>Professeur, Université des Sciences et Techniques Houari Boumediène-Alger</b>	<b>Président</b>
<b>Mr. Mourad CHERIF</b>	<b>Professeur, Université Paris 13</b>	<b>Examineur</b>
<b>Mr. Alain BILLARD</b>	<b>Professeur, Université de Technologie Belfort- Montbéliard</b>	<b>Examineur</b>
<b>Mlle. Houda I. FARAOUN</b>	<b>MCA, Université A. Belkaid-Tlemcen</b>	<b>Examineur</b>
<b>Mr. Ghouti MERAD</b>	<b>Professeur, Université A. Belkaid-Tlemcen</b>	<b>Directeur de Thèse</b>
<b>Mr. Nouredine FENINECHE</b>	<b>MCF-HDR, Université de Technologie Belfort- Montbéliard</b>	<b>Co-Directeur de Thèse</b>
<b>Mr. Jean-François PIERSON</b>	<b>Professeur, Université de Lorraine</b>	<b>Invité</b>
<b>Mr. Amor AZIZI</b>	<b>Professeur, Université de Sétif 1</b>	<b>Invité</b>



## *Remerciements*





*A la mémoire de mon frère Houssam ..*



## Remerciements

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'une cotutelle entre le Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les surfaces (IRTES-LERMPS) de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard (UTBM) et le laboratoire d'Etudes et de Prédiction des Matériaux (LEPM) - Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables (URMER) de l'Université Abou bekr Belkaid. Je tiens à remercier les différents directeurs du laboratoire LERMPS et IRTES-LERMPS : Messieurs et madame les professeur Christian Coddet, Ghislain Montavon et Cécile Langlade pour m'avoir accueillie au sein de leurs laboratoire.

Je remercie l'Agence Universitaire de la Francophonie (AUF) d'avoir financé cette thèse pendant deux ans et le Mésocentre de calcul de Franche-Comté de m'avoir permis d'utiliser leurs clusters et le code VASP.

Je suis également reconnaissante à Messieurs le Professeur Ghouti Merad et le Dr. Nouredine Fenineche, Maître de conférences-HDR de m'avoir offert l'opportunité de réaliser ma thèse sous leurs direction. Je les remercie pour la formation scientifique et technique qu'ils m'ont apportée. Leurs conseils riches d'enseignements et leurs encouragements ont été pour moi des apports déterminants dans la réalisation de ce travail de recherche.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Madame Houda Imane Faraoun Maître de Conférences de l'Université Abou bekr Belkaid pour sa disponibilité, son soutien et pour le partage de ses connaissances scientifiques. Je serai toujours reconnaissante de la confiance qu'il m'a portée.

Ma gratitude va également à Monsieur le Professeur Alain Billard pour son aide, sa disponibilité, son soutien, ses précieux conseils scientifiques et d'avoir accepté d'être un membre invité de cette thèse.

Je remercie Messieurs le Professeur Salim Mourad Shérif de l'Université Paris 13 et le Professeur Abdelhafid Kellou de l'Université des Sciences et Techniques Houari Boumediène (USTHB) pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse. Ma gratitude va également aux autres membres de mon jury de thèse : Monsieur le Professeur Jean-François Pierson de l'Institut Jean Lamour et Monsieur le Professeur Amor Azizi de l'Université de Sétif.

Je remercie Madame Christine Bellouard de l'Institut de Jean Lamour pour son participation à la réalisation et la compréhension des mesures magnétiques par SQUID et pour le temps accordé pour les différentes analyses des cycles d'aimantations.



Je souhaite également remercier Monsieur Nicolas Martin de l'institut FEMTO-ST pour les mesures par effet Hall, Madame Virginie Le Caër et Monsieur Andreas Schüler de l'école Polytechnique Fédérale de Lausanne EPFL pour les mesures XPS et Monsieur pascal Briois de l'IRTES-LERMPS pour les mesures de résistivité par la méthode des quatre pointes.

J'adresse mes remerciements à l'ensemble du personnel, techniciens, ingénieurs et doctorants du laboratoire, pour la qualité de travail qu'il m'a offert tout au long de ma thèse : Imane, Asmae, Yunfang, Jérémie, Eloi, Hui, Jérémy, Farida, Khalid, Christian, Sophie et Odile.

Je conclurai ces remerciements avec une pensée toute particulière pour ma famille, mes parents qui m'ont beaucoup aidé pour mener à bien mes études, mon frère Ilyass, sa femme Fatima et ma sœur Rania pour leurs soutiens permanents.

# *Sommaire*



# Sommaire

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I. Spintronique et semi-conducteurs magnétiques dilués .....</b>	<b>5</b>
<b>I.1. L'électronique de spin .....</b>	<b>5</b>
I.1.1. La magnétorésistance géante (GMR) .....	5
I.1.2. La magnétorésistance tunnel (TMR).....	6
I.1.3. Mémoires Magnétiques à Accès Aléatoires (MRAM) .....	8
<b>I.2. L'intégration de semi-conducteurs dans la spintronique.....</b>	<b>10</b>
<b>I.3. L'injection de spin .....</b>	<b>11</b>
<b>I.4. Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS).....</b>	<b>12</b>
I.4.1. Familles de semi-conducteurs magnétiques .....	13
I.4.1.1 Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique .....	13
I.4.1.2 Semi-conducteurs où les éléments magnétiques substituent aléatoirement les cations (DMS) ....	14
I.4.1.3. Les avantages des DMSs à base de semi-conducteurs III-V et II-VI.....	15
<b>I.5. Les interactions magnétiques.....</b>	<b>15</b>
I.5.1. Super-échange .....	16
I.5.2. Double échange.....	17
I.5.3. Le couplage Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY) .....	18
I.5.4. Modèle de Zener .....	19
I.5.5. Modèle de polarons magnétiques .....	20
<b>I.6. Les semi-conducteurs ferromagnétiques à haute température de Curie .....</b>	<b>21</b>
<b>I.7. Les semi-conducteurs magnétiques dilués II-VI à base de ZnO.....</b>	<b>22</b>
I.7.1. Les caractéristiques de ZnO .....	22
I.7.2. ZnO dopé aux différents métaux de transition .....	24
I.7.2.1. Approche expérimentale .....	24
I.7.2.2. Approche ab initio .....	26
I.7.3. ZnO dopé au cobalt .....	28
I.7.3.1. Approche expérimentale .....	28
I.7.3.2. Approche ab initio .....	31
<b>I.8. Conclusion .....</b>	<b>32</b>
<b>I.9. Références.....</b>	<b>34</b>
<b>Chapitre II. La théorie de la fonctionnelle de la densité et les pseudopotentiels.....</b>	<b>40</b>
<b>II.1. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) .....</b>	<b>40</b>
II.1.1. Introduction : un problème à N-corps .....	40
II.1.2. L'approximation de Born-Oppenheimer.....	41
II.1.3. Théorèmes de Hohenberg et Kohn .....	42
II.1.4. Les équations de Kohn-Sham .....	43

II.1.5. La fonctionnelle d'échange-corrélation .....	44
II.1.5.1. L'approximation de la densité locale (LDA) .....	45
II.1.5.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) .....	46
II.1.5.3. Les approximations de la densité locale (LSDA) et du gradient généralisé (GGA) avec polarisation du spin .....	47
II.1.5.4. Les approximations de la densité locale et du gradient généralisé avec la correction de Hubbard (LDA+U et GGA+U) .....	47
II.1.6. Résolution des équations de Kohn-Sham .....	48
II.1.7. Le théorème de Bloch et les ondes planes .....	50
<b>II.2. Les pseudopotentiels .....</b>	<b>51</b>
II.2.1. Introduction .....	51
II.2.2. Fondements .....	52
II.2.3. Exemple de pseudopotentiels .....	54
II.2.3.1. Pseudopotentiel à norme conservée .....	54
II.2.3.2. Pseudopotentiel ultra-doux (USPP) .....	55
II.2.3.3. Le formalisme PAW .....	55
<b>II.3. Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) .....</b>	<b>56</b>
<b>II.4. Conclusion .....</b>	<b>57</b>
<b>II.5. Références .....</b>	<b>58</b>
<b>Chapitre III. Etude ab initio des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du ZnO dopé au cobalt (<math>Zn_{1-x}Co_xO</math>) .....</b>	<b>61</b>
<b>III.1. Etude de l'oxyde de zinc .....</b>	<b>61</b>
III.1.1. Détails de calcul .....	61
III.1.2. Propriétés structurales .....	62
III.1.3. Propriétés électroniques .....	64
<b>III.2. Etude du semi-conducteur magnétique dilué ZnO dopé au Cobalt (<math>Zn_{1-x}Co_xO</math>) .....</b>	<b>66</b>
III.2.1. Détails de calcul .....	66
III.2.2. Propriétés électroniques et magnétiques du $Zn_{0,9815}Co_{0,0185}O$ .....	67
III.2.3. Propriétés électroniques et magnétiques du $Zn_{0,963}Co_{0,037}O$ .....	73
<b>III.3. Etude de l'effet des défauts intrinsèques natifs sur le magnétisme de <math>Zn_{1-x}Co_xO</math> .....</b>	<b>79</b>
III.3.1. Les lacunes d'oxygène .....	79
III.3.2. Les lacunes de zinc .....	83
III.3.3. Les sites interstitiels de zinc .....	87
<b>III.4. Conclusion .....</b>	<b>90</b>
<b>III.5. Références .....</b>	<b>91</b>
<b>Chapitre IV. Techniques expérimentales et de caractérisation .....</b>	<b>95</b>
<b>IV.1. Procédés de dépôt PVD .....</b>	<b>95</b>
IV.1.1. Principe de la pulvérisation cathodique .....	95
IV.1.2. La pulvérisation cathodique magnétron .....	97
IV.1.3. La pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive .....	98
IV.1.3.1. Instabilité électrique .....	98
IV.1.3.2. Instabilité du régime de pulvérisation .....	100

<b>IV.2. Les dispositifs expérimentaux et la nature des substrats utilisés.....</b>	<b>101</b>
IV.2.1. Enceinte de pulvérisation Alcatel SCM 450 .....	102
IV.2.2. Enceinte de pulvérisation Alcatel SCM 604 .....	103
IV.2.3. Substrats utilisés .....	103
<b>IV.3. Techniques d'analyses et de caractérisation.....</b>	<b>104</b>
IV.3.1. La profilométrie tactile .....	104
IV.3.2. Diffraction des rayons X .....	104
IV.3.3. La microscopie électronique à balayage.....	105
IV.3.4. La spectroscopie de photoélectrons par rayon X (XPS) .....	106
IV.3.5. Magnétomètre SQUID .....	107
IV.3.6. La méthode des quatre pointes .....	108
IV.3.7. Mesures de Hall.....	109
<b>IV.4. Conclusion .....</b>	<b>111</b>
<b>IV.5. Références.....</b>	<b>112</b>
<b>Chapitre V. Elaboration et caractérisation de couches minces de <math>Zn_{1-x}Co_xO</math> .....</b>	<b>114</b>
<b>V.1. Elaboration et caractérisation de couches minces de <math>Zn_{1-x}Co_xO</math> à basse pression .....</b>	<b>114</b>
V.1.1. Conditions d'élaboration .....	114
V.1.2. Analyse par diffraction des rayons X .....	116
V.1.3. Observations morphologiques des films .....	119
V.1.4. Mesures par XPS .....	120
V.1.5. Caractérisations électriques .....	122
V.1.6. Mesures magnétiques par SQUID .....	122
V.1.6.1. Variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué .....	123
V.1.6.2. Evolution de l'aimantation en fonction de la température.....	125
<b>V.2. Elaboration et caractérisation de films minces de <math>Zn_{1-x}Co_xO</math> à haute pression sur les substrats chauds (<math>T_{\text{substrat}} \approx 873</math> K).....</b>	<b>129</b>
V.2.1. Conditions d'élaboration .....	129
V.2.2. Analyses par diffraction des rayons X.....	131
V.2.3. Caractérisation morphologique des films .....	134
V.2.4. Les propriétés électriques des films mesurés par la technique de l'effet Hall .....	135
V.2.5. Mesures magnétiques par SQUID .....	138
V.2.5.1. Variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué .....	138
V.2.5.2. Evolution de l'aimantation en fonction de la température.....	140
<b>V.3. Conclusion .....</b>	<b>143</b>
<b>V.4. Références .....</b>	<b>145</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>149</b>
<b>Liste des abréviations.....</b>	<b>154</b>



# *Introduction générale*





Depuis les débuts de la microélectronique avec la découverte du transistor en 1948, les fonctions de traitement de l'information et de stockage des données sont dissociées. Cette séparation s'est imposée naturellement pour des raisons technologiques. Les composants utilisant des transistors à base de matériaux semi-conducteurs, dans lesquels l'information est véhiculée par des courants de charges dans des canaux de conduction, assurent la fonction de calcul et de traitement de l'information. Alors que, la fonction de stockage des données est réalisée par des composants magnétiques. Dans ce cas, l'information est contenue dans l'aimantation des matériaux magnétiques, c'est-à-dire dans le spin des électrons de la couche d qui les constituent. Dans ces matériaux, les propriétés de conduction des électrons ne sont pas mises à profit et les propriétés de spin des porteurs ne sont pas utilisées dans les unités de calculs et de traitement de l'information.

La mise en évidence expérimentale en 1988 d'un transport électrique dépendant du spin dans des multicouches Fe/Cr était le point de départ d'une nouvelle discipline de la physique de l'état solide : l'électronique de spin ou spintronique. L'utilisation d'un nouveau degré de liberté qui est fourni par le spin en plus de la charge de l'électron a permis à de nouveaux dispositifs de voir le jour dans le domaine du transport et du traitement de l'information et d'envisager une diminution de la consommation en énergie et une amélioration des performances.

Les deux effets principaux de la spintronique étudiés jusqu'à présent sont la magnétorésistance géante (GMR) et la magnétorésistance tunnel (TMR). L'impact de cette nouvelle branche est déjà considérable, dans la mesure où toutes les têtes de lecture des disques durs actuels sont à base de TMR. Cet effet est également exploité dans des Mémoires Magnétiques à Accès Aléatoires (MRAM).

La croissance et l'étude d'hétérostructures semi-conductrices intégrant des matériaux magnétiques représentent un axe de recherche plus exploratoire qui amènera probablement une nouvelle génération de composants électroniques. Associer matériaux magnétiques et semi-conducteurs doit permettre d'intégrer dans un même dispositif les fonctions mémoires, détection et traitement du signal. Cependant, la réalisation de tels dispositifs rencontre de sérieux problèmes qui sont celui de l'injection de spin polarisé dans un semi-conducteur à partir d'un métal en raison de la différence de conductivité entre les deux matériaux et celui de compatibilité avec la technologie des semi-conducteurs.

L'injection de spin polarisé à partir de semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS), dans lesquels une partie de la matrice semi-conductrice est remplacée par des ions magnétiques pourrait être une solution pour contourner ce problème.

Les DMS jouent un rôle important car ils permettent d'intégrer certains composants de la spintronique dans les technologies de la microélectronique classique, mais doivent surmonter un inconvénient majeur qui est celui d'être ferromagnétiques et fonctionner à température ambiante. Des études théoriques ont prédit que le ZnO et le GaN dopés avec 5 % de Mn en présence de trous seraient ferromagnétiques au-dessus de la température ambiante, ceci a motivé les études sur ces matériaux et plus spécialement le ZnO dopé cobalt. Par ailleurs, certaines études ont déjà montrés que le  $Zn_{1-x}Co_xO$  est ferromagnétique à température ambiante. Cependant, en plus de la difficulté d'obtenir un signal reproductible, l'origine du ferromagnétisme est toujours controversée. Il est soit intrinsèque induit par la présence des porteurs de charges libres soit extrinsèque lié à la présence des clusters de cobalt. Cependant, il a été montré l'existence d'un comportement antiferromagnétique (AFM), ou spin-verre, ou même l'absence de ferromagnétisme dans les échantillons  $Zn_{1-x}Co_xO$  préparés par différentes techniques. De ce fait, les résultats s'avèrent contradictoires et nécessitent des éclaircissements expérimentaux et théoriques.

Le but de notre travail est d'étudier, théoriquement par des méthodes *ab initio* et expérimentalement par pulvérisation cathodique magnétron, les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du ZnO dopé au cobalt. La présentation de ces travaux va s'articuler en plusieurs chapitres.

**Le premier chapitre** est consacré à la présentation des applications les plus répandues de la spintronique et le problème lié à l'injection de courants polarisés en spin dans des semi-conducteurs et des différentes familles de semi-conducteurs magnétiques. Les différents types d'interactions magnétiques existants dans les DMS et les modèles établies pour expliquer le ferromagnétisme dans les DMS sont rappelés. Un état de l'art du ZnO dopé aux différents métaux de transition et spécialement le cobalt est ensuite présenté d'un point de vue expérimental et théorique. **Le second chapitre** présente les méthodes *ab initio* ayant permis l'étude de la structure électronique et des propriétés magnétiques du DMS : ZnO dopé au cobalt. La théorie de la fonctionnelle de densité et les différentes approximations utilisées dans cette thèse seront décrites. **Le troisième chapitre** expose les résultats de l'étude *ab initio* des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du ZnO dopé au cobalt et leurs interprétations. On l'abordera par l'étude des propriétés structurales et électroniques du ZnO. Puis, on détaillera dans un deuxième temps, les propriétés électroniques et magnétiques du  $Zn_{0,9815}Co_{0,0185}O$  et  $Zn_{0,963}Co_{0,037}O$ . Enfin, on présentera l'influence de la présence des défauts intrinsèques natifs sur les propriétés magnétiques. **Le quatrième chapitre** décrit le principe de la technique utilisé pour l'élaboration des films minces de  $Zn_{1-x}Co_xO$  : la pulvérisation

cathodique magnétron en condition réactive. On décrira alors les dispositifs expérimentaux mis en œuvre ainsi que les différentes techniques de caractérisation structurale, morphologique, électrique et magnétique utilisées. **Le cinquième chapitre** fera l'objet des résultats expérimentaux obtenus et leurs interprétations. Il comporte deux parties : une première partie consacrée à l'élaboration et à la caractérisation des couches minces de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  à basse pression. La deuxième est dédiée à l'élaboration et la caractérisation des couches minces de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  à haute pression sur des substrats chauds ( $T_{\text{substrat}} \approx 873 \text{ K}$ ). **La conclusion générale** reviendra sur les différents acquis de ce travail avec une confrontation entre les résultats expérimentaux et théoriques. Elle sera complétée d'un aperçu sur les perspectives à envisager.



# *Premier chapitre*



# Spintronique et semi-conducteurs magnétiques dilués

<b>I.1. L'électronique de spin</b> .....	<b>5</b>
I.1.1. La magnétorésistance géante (GMR) .....	5
I.1.2. La magnétorésistance tunnel (TMR) .....	6
I.1.3. Mémoires Magnétiques à Accès Aléatoires (MRAM) .....	8
<b>I.2. L'intégration de semi-conducteurs dans la spintronique</b> .....	<b>10</b>
<b>I.3. L'injection de spin</b> .....	<b>11</b>
<b>I.4. Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)</b> .....	<b>12</b>
I.4.1. Familles de semi-conducteurs magnétiques .....	13
I.4.1.1 Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique .....	13
I.4.1.2 Semi-conducteurs où les éléments magnétiques substituent aléatoirement les cations (DMS) .....	14
I.4.1.3. Les avantages des DMSs à base de semi-conducteurs III-V et II-VI.....	15
<b>I.5. Les interactions magnétiques</b> .....	<b>15</b>
I.5.1. Super-échange .....	16
I.5.2. Double échange .....	17
I.5.3. Le couplage Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY) .....	18
I.5.4. Modèle de Zener .....	19
I.5.5. Modèle de polarons magnétiques .....	20
<b>I.6. Les semi-conducteurs ferromagnétiques à haute température de Curie</b> .....	<b>21</b>
<b>I.7. Les semi-conducteurs magnétiques dilués II-VI à base de ZnO</b> .....	<b>22</b>
I.7.1. Les caractéristiques de ZnO .....	22
I.7.2. ZnO dopé aux différents métaux de transition .....	24
I.7.2.1. Approche expérimentale .....	24
I.7.2.2. Approche ab initio .....	26
I.7.3. ZnO dopé au cobalt .....	28
I.7.3.1. Approche expérimentale .....	28
I.7.3.2. Approche ab initio .....	31
<b>I.8. Conclusion</b> .....	<b>32</b>
<b>I.9. Références</b> .....	<b>34</b>





La recherche permanente sur les technologies actuelles en vue d'améliorer la miniaturisation ainsi que la rapidité des composants met aujourd'hui en évidence les limites de l'électronique classique. C'est pourquoi de plus en plus de projets étudient une nouvelle sorte d'électronique : la spintronique ou électronique de spin, qui utilise certaines propriétés du spin des électrons pour traiter ou stocker des informations.

L'électronique utilise les propriétés des électrons, particules élémentaires découvertes par Joseph John Thomson en 1897. L'électron est caractérisé par sa masse, sa charge et un spin. La notion de spin de l'électron fut découverte en 1921 grâce à l'expérience de Stern et Gerlach qui permit de quantifier la composante du moment magnétique d'un atome.

La spintronique se propose d'utiliser le spin de l'électron en plus de sa charge pour guider les électrons et créer des courants. Dans les années 30, sir Nevill Mott, prix Nobel de physique, a émis l'idée que le spin de l'électron intervient dans la conduction électrique.

Cette idée fut reprise par Albert Fert, directeur scientifique au CNRS/Thalès, dans les années 70. Il montra l'influence du spin sur la mobilité des électrons dans des métaux magnétiques comme le fer et le nickel.

Mais les chercheurs se heurtaient à un problème dans tels matériaux ; le spin de l'électron ne reste stable que sur une distance de l'ordre de  $0,1\mu\text{m}$  en moyenne et au-delà il s'inverse. Cette distance est appelée distance de relaxation du spin.

Il a donc fallu attendre l'essor des nanotechnologies et l'arrivée de techniques de dépôt sous ultravide comme l'épitaxie par jets moléculaires (MBE) au milieu des années 80 pour pouvoir mettre en évidence la spintronique. Il est désormais possible de faire passer des électrons au travers de couches minces de métal ayant une épaisseur de l'ordre du nanomètre sans que leur spin ne s'inverse.

Albert Fert et ses collaborateurs ont ainsi pu mettre en évidence la magnétorésistance géante (GMR) en 1988. Son utilisation a permis d'augmenter les capacités de stockage des disques durs des ordinateurs. Albert Fert et Peter Grünberg se sont ainsi vu décerner le prix Nobel de physique en 2007 pour leur découverte.

Aujourd'hui, l'électronique de spin est à la recherche de nouveaux matériaux permettant de répondre à un certain nombre de défis technologiques qui conditionnent la réalisation de nouveaux dispositifs. Parmi eux, les semi-conducteurs magnétiques dilués font désormais l'objet de nombreuses études.

## I.1. L'électronique de spin

La spintronique possède des applications importantes, les plus répandues étant la lecture des disques durs par la GMR, la magnétorésistance tunnel (TMR: Tunnel MagnetoResistance) et l'écriture des mémoires magnétiques (MRAM : Magnetoresistive Random Access Memories) dans nos ordinateurs.

### I.1.1. La magnétorésistance géante (GMR)

Le principe de fonctionnement d'une GMR est basé sur un empilement de multicouches métalliques, ferromagnétiques et non magnétiques, par exemple de Fe et Cr [1-2]. Un changement de résistance important est observé lorsque sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, les aimantations macroscopiques des couches magnétiques successives, basculent d'un état antiparallèle à un état parallèle aligné.

Afin d'illustrer le principe de fonctionnement de l'effet GMR, on considère deux configurations caractérisées par un empilement de deux couches ferromagnétiques à magnétisation parallèle (fig. I.1.a) et antiparallèle (fig. I.1.b) séparées par une couche conductrice non-magnétique [3]. Les électrons qui participent à la conduction électrique peuvent avoir un spin parallèle (majoritaire  $\uparrow$ ) ou opposé (minoritaire  $\downarrow$ ) par rapport à l'aimantation des couches. Les trajectoires des électrons sont déterminées par leur spin car les phénomènes de diffusion sont forts dans le cas d'un spin opposé à la magnétisation et plus faible dans le cas contraire. Dans la configuration avec des couches à magnétisation parallèle les électrons de spin majoritaire ( $e^{\text{up}}$ ) passent à travers la structure presque sans diffusion (flèche verte), tandis que les électrons de spin minoritaire ( $e^{\text{down}}$ ) sont plus fortement diffusés (flèche rouge). Dans la configuration antiparallèle, les électrons sont tous diffusés et donc la résistance de la structure est plus élevée.

Dans le cas d'absence de champ magnétique extérieur, les axes d'aimantation des couches ferromagnétiques successives sont opposés et la résistance est maximale alors qu'en présence d'un champ magnétique, les axes d'aimantation des couches ferromagnétiques s'alignent progressivement dans l'axe du champ magnétique appliqué et la résistance électrique de la structure diminue.

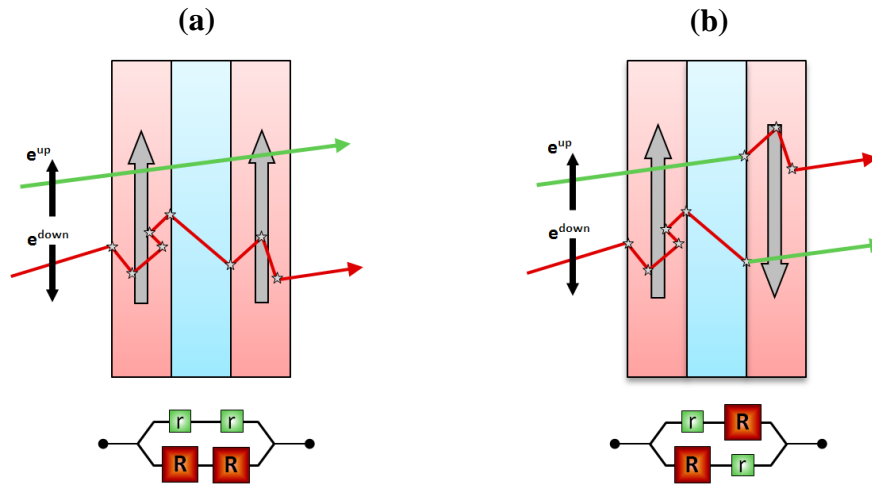


Figure I.1 : Principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante.  
 (a) Magnétisation parallèle et (b) Magnétisation antiparallèle.

### I.1.2. La magnétorésistance tunnel (TMR)

Un effet similaire à la magnétorésistance géante, appelé magnétorésistance tunnel (TMR) a été observé dans des systèmes constitués de deux électrodes ferromagnétiques (couche libre et couche piégée) séparées par une fine couche isolante (appelée barrière tunnel) dont l'épaisseur est de l'ordre du nanomètre. La couche piégée joue le rôle de couche de référence, son aimantation étant figée soit par couplage avec une couche fortement antiferromagnétique, soit du fait de son caractère magnétique plus dur (champ coercitif plus élevé). L'autre couche ferromagnétique conserve la possibilité de changer son orientation selon celle du champ magnétique appliqué.

En 1975, après les premières expériences de Tedrow et *al.* sur le transport tunnel dépendant du spin [4], Jullière [5] observe la magnétorésistance tunnel dans une tricouche Fe/GeO<sub>x</sub>/Co (GeO<sub>x</sub>; oxyde de germanium amorphe) à basse température. L'effet disparaît par application d'une faible tension ou par élévation de la température.

S'inspirant du travail de ses prédécesseurs, Jullière a développé un modèle basée sur deux hypothèses pour rendre compte de cette TMR. La première hypothèse est que le spin de l'électron est conservé lors du transport tunnel. La seconde est que la probabilité de transmission des électrons à travers la barrière est proportionnelle à la densité d'états au niveau de Fermi dans l'électrode réceptrice. Le nombre d'électrons candidats au passage est proportionnel à la densité d'états au niveau de Fermi dans l'électrode émettrice. Le courant pour chaque canal de spin est donc proportionnel au produit des densités d'états au niveau de Fermi des deux électrodes.

La figure I.2 est une représentation schématique du modèle de Jullière. les densités d'états des électrons de spins majoritaire et minoritaire ( $n_{\uparrow}$  et  $n_{\downarrow}$ ) sont représentées par des paraboles décalées en énergie. Ce décalage en énergie induit ce que Jullière définit comme la polarisation  $P$  des matériaux ferromagnétiques :

$$P = \frac{n_{\uparrow} - n_{\downarrow}}{n_{\uparrow} + n_{\downarrow}} \quad (\text{I.1})$$

Dans une configuration parallèle des aimantations des deux matériaux ferromagnétiques, la densité d'état au niveau de Fermi des électrons de spin majoritaire est importante dans l'électrode émettrice  $F_1$  et dans l'électrode réceptrice  $F_2$ . La résistance correspondante est donc faible  $r_{\uparrow}$  pour ce canal de spin, alors que la densité d'état au niveau de Fermi des électrons de spin minoritaire est faible dans les deux électrodes, la résistance tunnel  $R_{\downarrow}$  dans ce cas est importante. Par conséquent, le courant est principalement dû au canal de spin majoritaire. La résistance globale de la jonction tunnel magnétique dans l'état parallèle est donnée par :

$$R_{\uparrow\uparrow} = \frac{r_{\downarrow} R_{\uparrow}}{r_{\downarrow} + R_{\uparrow}} \quad (\text{I.2})$$

Dans la configuration d'aimantations antiparallèles, la densité d'état au niveau de Fermi des électrons de spin majoritaire ou minoritaire est faible soit dans l'électrode émettrice  $F_1$  soit dans l'électrode réceptrice  $F_2$ . Les deux canaux conduisent de façon équivalente et globalement plus faible que dans le cas d'aimantations parallèles. Par conséquent, les résistances tunnel des électrons de spins majoritaires  $R_{\uparrow}$  et spins mineurs  $R_{\downarrow}$  sont moyennes. La résistance totale de la jonction tunnel magnétique dans l'état antiparallèle est :

$$R_{\uparrow\downarrow} = \frac{R_{\downarrow} R_{\uparrow}}{R_{\downarrow} + R_{\uparrow}} \quad (\text{I.3})$$

La faible résistance  $r_{\uparrow}$  rend  $R_{\uparrow\uparrow}$  plus faible que  $R_{\uparrow\downarrow}$ . Un changement de configuration des aimantations d'un état parallèle vers un état antiparallèle entraîne donc un changement de courant électrique à travers la barrière tunnel.

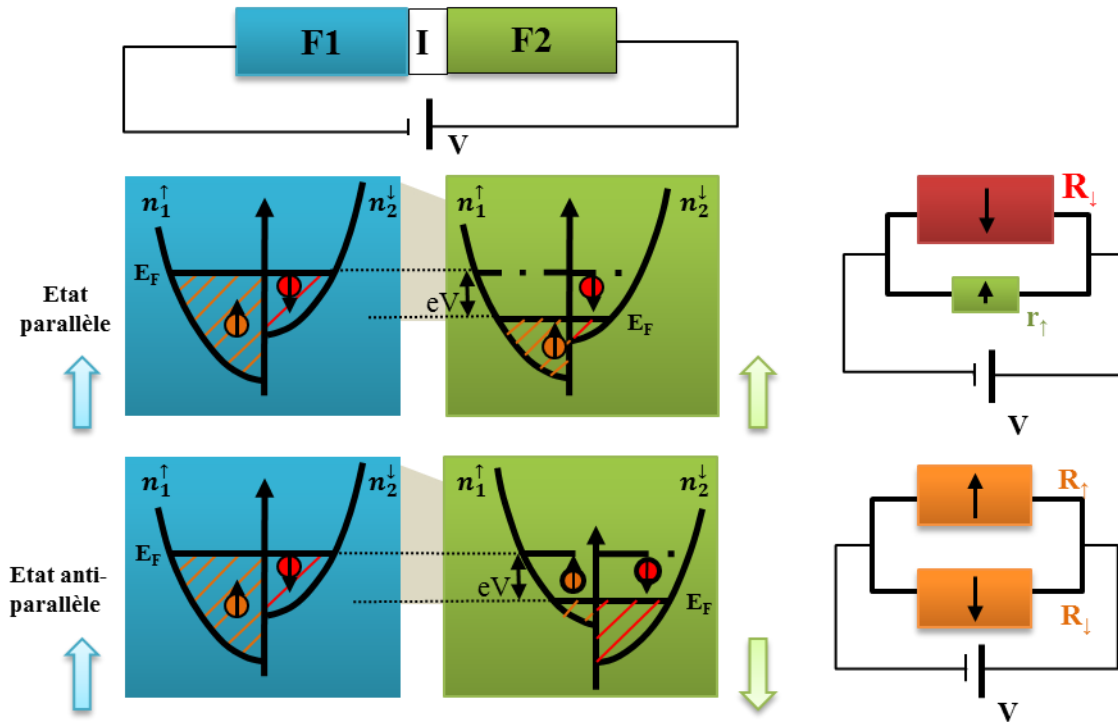


Figure I.2 : Effet tunnel entre deux couches ferromagnétiques F1 et F2 séparées par une barrière isolante I du potentiel rectangulaire déformée par l'application d'une tension V.

La magnétorésistance tunnel est définie comme la variation relative de la résistance du système entre ses deux valeurs extrêmes :

$$TMR = \frac{R_{\downarrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\uparrow}} = \frac{G_P - G_{AP}}{G_{AP}} = \frac{(n_1^\uparrow n_2^\uparrow + n_1^\downarrow n_2^\downarrow) - (n_1^\uparrow n_2^\downarrow + n_1^\downarrow n_2^\uparrow)}{n_1^\uparrow n_2^\downarrow + n_1^\downarrow n_2^\uparrow} = \frac{2P_1 P_2}{1 - P_1 P_2} \quad (I.4)$$

Où G est la conduction électrique de la jonction (G<sub>P</sub> : configuration d'aimantations parallèle et G<sub>AP</sub> : configuration d'aimantations antiparallèle), n<sub>i</sub><sup>↑</sup> et n<sub>i</sub><sup>↓</sup> avec i = 1 ou 2 représentent les densités d'états des électrons de spin majoritaire et minoritaire dans chaque électrode et P<sub>j</sub> avec j = 1 ou 2 est la polarisation du courant dans chacune des électrodes au niveau de Fermi. Cette quantité est sans dimension et s'exprime couramment en %.

Après plusieurs tentatives, ce n'est que vingt ans plus tard, en 1995 que Moodera et *al.* [6] ont pu observer une TMR conséquente à température ambiante mesurée sur une jonction de type CoFe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co ou NiFe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co. La TMR atteinte est 11.8% à 295 K.

### I.1.3. Mémoires Magnétiques à Accès Aléatoires (MRAM)

La magnétorésistance tunnel a rapidement trouvé des applications dans le stockage magnétique. Il est possible de fabriquer des matrices de jonctions (TMR) de taille

submicronique pour coder l'information par une série de 0 et de 1 : état « 0 » correspond à la configuration parallèle (résistance faible) et état « 1 » correspond à la configuration antiparallèle (résistance forte). En pratique, plus la différence entre les deux niveaux de résistance est élevée, plus la lecture de l'état est rapide. La non-volatilité de ces systèmes magnétiques et la démonstration d'écritures sub-nanoseconde permettent d'envisager leur utilisation en tant que mémoire de stockage d'une grande fiabilité et de support pour le traitement de données logiques. De tels systèmes sont appelés MRAM.

La figure I.3 représente l'architecture des MRAM: une jonction tunnel magnétique connectée en série avec un transistor de sélection, une ligne de bit et une ligne de mot. L'écriture est effectuée en fermant le transistor et en faisant passer des courants à travers la ligne de bit et la ligne de mot qui se croisent au niveau du point mémoire adressé. On crée ainsi deux champs magnétiques orthogonaux au niveau de la jonction. Ces deux champs sont suffisants pour changer l'orientation de la couche libre. Chaque champ magnétique pris indépendamment ne permet pas le renversement de l'aimantation de la couche libre car le champ magnétique créé à l'intersection des deux courants doit être supérieur au champ coercitif de la couche libre.

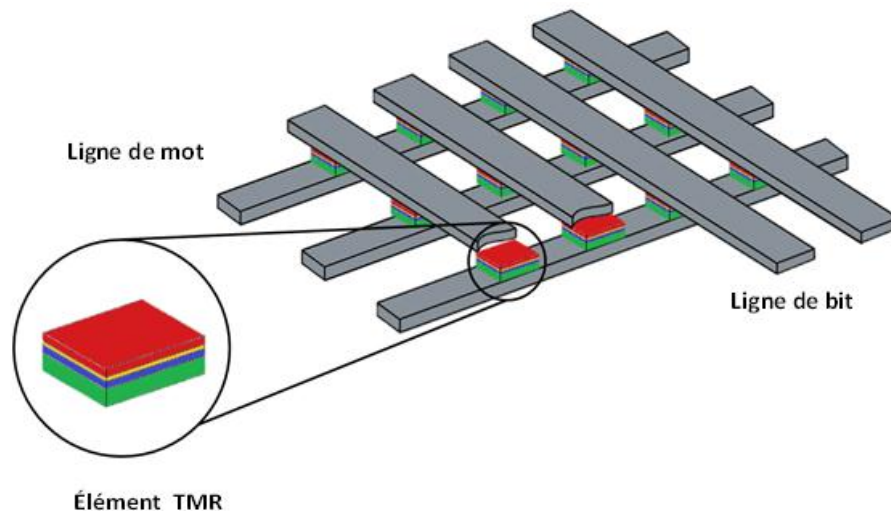


Figure I.3 : architecture d'une mémoire MRAM constituée d'une matrice de jonctions tunnels magnétiques [7].

Le principe de lecture d'un bit est de faire circuler un courant entre une ligne de mot et une ligne de bit. La mesure de la résistance ainsi obtenue correspond à l'état de résistance faible ou fort. Cependant, en appliquant une tension entre deux lignes, un ensemble de chemins possibles pour le courant traversant une ou plusieurs jonctions tunnel magnétiques se superposent. Pour éviter ce problème de lecture, un transistor en série a été ajouté avec chaque cellule pour pouvoir les adresser chacune individuellement lors de la lecture.

## **I.2. L'intégration de semi-conducteurs dans la spintronique**

La spintronique s'est largement développée, en particulier dans les domaines de l'enregistrement magnétique et des mémoires magnétiques intégrées. De nombreux chercheurs voient dans l'extension de la spintronique au domaine des semi-conducteurs un potentiel de développement encore plus prometteur. En effet, l'exploitation du spin de l'électron dans des structures hybrides métal/semi-conducteur ouvre un champ d'application totalement nouveau. La spintronique dans les semi-conducteurs a plusieurs intérêts : une longueur de cohérence de spin plus élevée par rapport aux métaux et en plus un seul composant pourrait combiner la détection de l'information (stockage dans une mémoire MRAM), son traitement (par manipulation des spins) et sa transmission (du magnétique vers optique).

Il s'ouvrira alors un vaste champ de possibilités, comme par exemple la réalisation d'un transistor de spin à effet de champ (SpinFET : Spin Field Effect Transistor), (fig. I.4) comme décrit par Datta et Das [8]. Ce dispositif est constitué d'une source et d'un drain en matériau ferromagnétique de moments magnétiques parallèles séparés par un canal constitué d'une hétéro-structure semi-conductrice formant un gaz d'électrons libres bidimensionnel. La source (injecteur de spin) injecte des électrons spin-polarisés dans le canal vers le drain (détecteur de spin). Une tension de grille crée dans le canal un champ électrique qui va provoquer ou non la rotation des spins électroniques par le phénomène de précession de Rashba. Cet effet rend ce dispositif particulièrement intéressant. En effet, Il est possible de faire précesser les spins jusqu'à ce qu'ils soient parallèles ou antiparallèles à la direction de l'aimantation de l'électrode de drain. Ainsi, si les spins des porteurs injectés restent orientés dans le sens de l'aimantation de la source et du drain, le courant passe (le transistor est ON), alors que dans le cas contraire le courant est plus faible (le transistor est OFF). Une oscillation du courant est ainsi observée en fonction de la tension de grille. Un tel dispositif n'a pas encore été réalisé expérimentalement et reste un des principaux challenges de la recherche en spintronique.



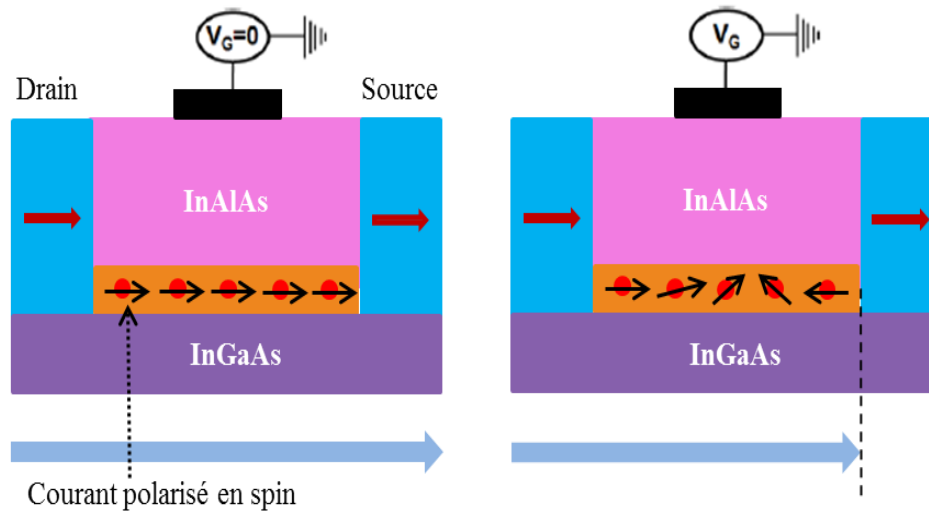


Figure I.4 : Représentation schématique du SpinFET.

Le transistor à spin, quoiqu'assez intéressant sur le plan théorique, pose de nombreux problèmes en terme de réalisation. L'un des obstacles et non des moindres est le problème de l'injection de spin dans le canal de conduction. En effet, il est extrêmement difficile d'injecter efficacement des courants polarisés en spin dans un semi-conducteur à partir d'un métal ferromagnétique. Les problèmes liés à l'injection de spin sont cruciaux pour la fabrication de dispositifs pour la spintronique basée sur les semi-conducteurs.

### I.3. L'injection de spin

Après les débuts de l'électronique de spin, la problématique de la création de courants polarisés en spin dans un semi-conducteur s'est imposée comme un point clé pour les développements futurs de la discipline. Pour générer un déséquilibre entre les populations de porteurs de spin minoritaire et majoritaire dans un semi-conducteur, deux approches peuvent être distinguées : l'injection par pompage optique et l'injection électrique.

Le pompage optique est une méthode de polarisation des porteurs dans un semi-conducteur, antérieure aux développements récents de la spintronique. Elle consiste à photo-exciter les électrons depuis la bande de valence vers la bande de conduction en utilisant une lumière polarisée circulairement. En 1968, G. Lampel a obtenu de cette façon des résultats très convaincants avec le silicium [9]. Cependant, l'injection optique ou pompage optique n'est pas une solution efficace si on souhaite créer des dispositifs industrialisables.

Il faut donc utiliser une injection directement électrique, c'est-à-dire utiliser un matériau dans lequel le courant est fortement polarisé (type semi-métal) et qu'on injecte dans un semi-conducteur. Malheureusement, l'expérience a montré des rendements de polarisation

extrêmement faibles. Le problème se situe dans le matériau qui possède un courant naturellement polarisé. En effet, les matériaux connus ayant ce genre de propriété (essentiellement les alliages de métaux de transitions) sont tous de très bons conducteurs. Or, il existe une grande différence de la densité d'état au niveau de Fermi entre l'électrode d'injection et le semi-conducteur (dans lequel on souhaite injecter les spins). Albert Fert [10] a montré notamment que cette différence menait à une forte accumulation de spins à l'interface, "tuant" ainsi la polarisation. Sachant que, l'efficacité de l'injection est directement liée au rapport des résistances des deux matériaux.

Deux solutions ont été envisagées pour contourner ce problème : séparer l'électrode et le semi-conducteur, ou augmenter la résistance de l'électrode. La première consiste à insérer entre l'électrode et le semi-conducteur un isolant suffisamment fin pour créer une barrière tunnel et ainsi laisser passer un faible courant polarisé. Cependant, même si des résultats encourageants ont été obtenus récemment (35% de polarisation dans le silicium avec une barrière d'alumine [11-12], l'étape d'épitaxie d'un amorphe ou d'un oxyde de quelques monocouches rend l'intégration industrielle de cette solution très difficile.

La deuxième solution consiste à utiliser des semi-conducteurs magnétiques. Dans ce cas, l'intérêt évident est la possibilité d'épitaxie directe de l'électrode sur le semi-conducteur. Le problème est alors de trouver un semi-conducteur magnétique dont la température de Curie est suffisamment haute pour permettre son utilisation dans des conditions normales de température (température ambiante).

#### **I.4. Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)**

Un semi-conducteur magnétique dilué est un semi-conducteur dans lequel une certaine quantité d'atomes du semi-conducteur hôte est substitué par des atomes portant un moment magnétique. La combinaison des propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs avec les propriétés magnétiques d'un matériau ferromagnétique donne naissance à la possibilité d'intégrer dans un seul dispositif des fonctionnalités optiques, électroniques et magnétiques. C'est une des thématiques en plein essor dans le domaine de l'électronique de spin.

### I.4.1. Familles de semi-conducteurs magnétiques

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

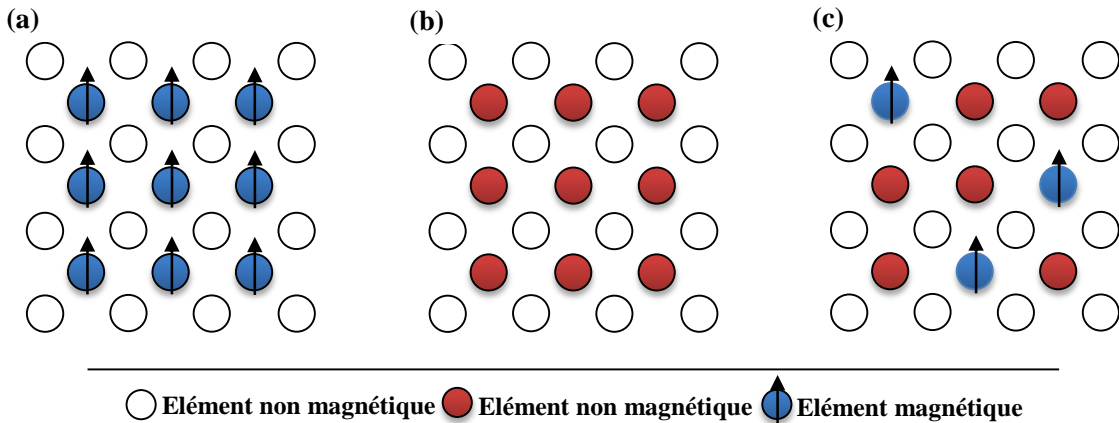


Figure I.5 : (a) Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique.  
 (b) Semi-conducteurs traditionnels sans éléments magnétiques  
 (c) Semi-conducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire.

#### I.4.1.1 Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique

Cette classe est constituée de matériaux semi-conducteurs dans lesquels une grande quantité d'éléments magnétiques (métaux de transitions ou terres rares) est introduite de sorte que les atomes magnétiques s'ordonnent sur un réseau périodique formant avec les atomes de la matrice un réseau cristallin défini (fig. I.5.a) et donc une phase parfaitement définie. Ces matériaux sont parfois appelés CMS (Concentrated Magnetic Semiconductors). Les principaux représentants de cette famille sont des chalcogénures ( $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$  [13-14],  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  [15],  $\text{EuO}$  [16]) et certaines manganites.

Cependant, la structure cristalline de ces matériaux est très différente des semi-conducteurs « traditionnels », ce qui rend leur intérêt d'intégration dans les filières existantes de la microélectronique (Si, GaAs) limité.

### I.4.1.2 Semi-conducteurs où les éléments magnétiques substituent aléatoirement les cations (DMS)

En fonction de la matrice semi-conductrice hôte nous distinguerons plusieurs types de DMS (fig. I.5.c) :

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

Les DMS II-VI, essentiellement tellurure et séléniure dopés au manganèse ( $A_{1-x}^{II}Mn_xB^{VI}$  où  $A^{II} = Zn, Cd, Hg$  et  $B^{VI} = Se, Te$ ), ont été intensivement étudiés au cours des années 70 et 80 [17]. Les propriétés magnétiques de ces matériaux sont dominées par les interactions de super-échange antiferromagnétiques entre les spins localisés. Ceci induit un caractère paramagnétique, antiferromagnétique ou verre de spin selon la concentration d'ions magnétiques incorporés. Les progrès des techniques de croissance et notamment le meilleur contrôle du dopage de ces semi-conducteurs ont permis de mettre en évidence une phase ferromagnétique induite par les porteurs (trous) itinérants [18-19]. Actuellement les études se concentrent prioritairement sur les propriétés magnétiques, électriques et optiques d'hétérostructures (par exemple puits quantiques, diodes p-i-n) et sur les semi-conducteurs ferromagnétiques à température ambiante ( $Zn_{1-x}Co_xO$ ,  $Zn_{1-x}Cr_xTe$ ) [20-21]. Dans les DMS II-VI ( $CdTe$ ,  $ZnSe$ , ...), les ions magnétiques sont isoélectriques. Donc, ils ne changent pas les propriétés électriques du semi-conducteur. Par conséquent, les propriétés magnétiques et le dopage sont alors découplés.

Les DMS III-V (essentiellement dopés au manganèse) font l'objet de nombreux travaux. Le premier composé étudié en couche mince fut l'arséniure d'indium dopé au Mn. Le groupe de H. Ohno a reporté en 1989 l'existence d'une phase homogène d' $In_{1-x}Mn_xAs$  ferromagnétique [22], puis ils ont montré en 1992 que le ferromagnétisme était induit par les trous [23]. Ces deux publications ont encouragé de nombreux groupes à étudier les semi-conducteurs III-V dopés au Mn et notamment le composé  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  qui fait l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques depuis 1996 [24]. Mais la température de Curie est la limitation majeure de ces DMS. En effet, la température observée la plus élevée

qui est celle du GaMnAs élaboré par épitaxie par jet moléculaire (MBE) n'est que de l'ordre de 173 K [25].

Dans les DMS III-V composés de manganèse, les ions magnétiques divalents  $Mn^{2+}$  sont accepteurs. Le couplage ferromagnétique véhiculé par les porteurs est dominant. Le caractère magnétique et le dopage sont totalement liés, ce qui constitue un inconvénient pour l'étude et la compréhension de ces systèmes.

#### **I.4.1.3. Les avantages des DMSs à base de semi-conducteurs III-V et II-VI**

Ces matériaux sont très présents dans les recherches sur l'électronique de spin car ils possèdent quelques avantages intrinsèques : grands temps de vie (jusqu'à 100 ns) des porteurs polarisés permettant leur transport sur plusieurs centaines de nanomètres ; forte efficacité dans la polarisation et l'injection de spins ; localisation des porteurs au sein d'hétérostructures dans des puits quantiques ou des boîtes quantiques. Ajoutons à cela toutes les possibilités qu'ouvre l'ingénierie de bande sur ces matériaux : ajustement du gap, du paramètre de maille et des contraintes, en fonction des besoins.

Ces matériaux ont également quelques propriétés magnétiques intéressantes :

- l'existence, au-delà de la température ambiante d'une phase ferromagnétique.
- l'importance de leur facteur de Landé, qui quantifie le couplage entre les propriétés de spin et le champ magnétique extérieur, assure un splitting Zeeman conséquent. Les propriétés dépendantes du spin, telles que la rotation de Faraday géante sont ainsi amplifiées et un champ magnétique assez faible peut suffire pour polariser totalement les porteurs au niveau de Fermi.

### **I.5. Les interactions magnétiques**

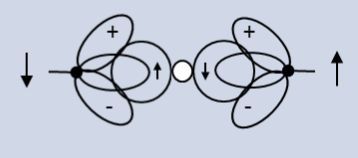
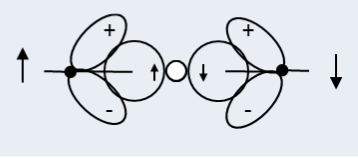
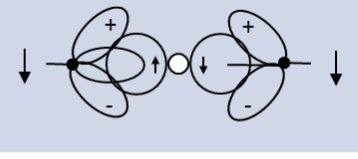
Les mécanismes les plus utilisés pour décrire les interactions magnétiques qui se manifestent dans les DMS sont essentiellement le super-échange, le double échange de Zener et l'interaction Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY). Ces interactions d'échange ont un caractère indirect où l'échange pouvant mener à une interaction ferromagnétique se fait en absence d'un recouvrement direct des orbitales les plus proches voisines (l'échange direct).

### I.5.1. Super-échange

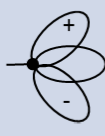
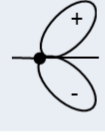
L'antiferromagnétisme par l'interaction de super-échange a été mis en évidence pour des cristaux de  $\text{LaMnO}_3$  [26]. C'est un processus indirect où deux ions magnétiques (cations), les plus proches voisins, interagissent via un ion d'oxygène (anion). Les spins des ions magnétiques sont corrélés par une interaction d'échange entre eux et la bande de valence  $p$ . Il n'y a pas dans ce cas de recouvrement orbital entre les ions magnétiques les plus proches voisins. Le super-échange ne nécessite pas la présence des porteurs de charges délocalisés.

Goodenough *et al.* [27] ont formalisé l'interaction de super-échange dans les matériaux isolants d'après la configuration des orbitales  $d$  des ions magnétiques et l'angle de la liaison (ion magnétique-oxygène-ion magnétique), ce qui a donné lieu aux règles de Goodenough-Kanamori. La figure I.6, donne les différentes configurations cation-anion-cation à  $180^\circ$ . Dans le cas où les deux cations ont une orbitale  $e_g$  à moitié pleine pointant dans la direction de l'anion, le couplage est direct par les règles de Hund et donne de l'antiferromagnétisme fort (cas 1). Le cas où les deux orbitales  $e_g$  sont vides (cas 2) donne également de l'antiferromagnétisme, mais faible. On peut imaginer que les électrons du cation ont une probabilité non nulle identique pour les deux cations de se trouver sur l'orbitale vide  $e_g$ . Ainsi, nous retrouvons le cas 1 mais uniquement pendant un temps très bref, ce qui explique pourquoi l'interaction est faible. Par contre, dans le cas 3, un des cations a une orbitale  $e_g$  à moitié pleine et l'autre vide. Dans ce cas, l'électron en question peut virtuellement passer d'un cation à l'autre à condition que les deux cations aient leurs spins parallèles. Ce passage virtuel donne naissance à l'interaction ferromagnétique faible.

Le champ cristallin dans ces trois cas est de symétrie octaédrique tandis que les ions cobalt, qui substituent ceux de zinc, dans le  $\text{ZnO}$  dopé au Co voient un champ cristallin de symétrie tétraédrique. Ceci mène à une position en énergie des orbitales  $e_g$  et  $t_{2g}$  inversée par rapport à ce premier cas, mais le même raisonnement sur l'ordre magnétique peut être toujours appliqué. Puisque la nature de couplage dépend de l'angle entre cations magnétiques et leurs concentrations, il est possible qu'il existe des cas où la concentration d'ions Co ainsi que l'angle entre eux donne une interaction ferromagnétique.

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

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

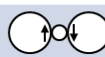
Anion	Description
	Orbitale $p\sigma$

Figure I.6 : Ordre magnétique en fonction du type d'orbitale des cations avoisinants. L'angle entre deux cations est fixé à  $180^\circ$  [27].

### I.5.2. Double échange

Le modèle de double échange a été introduit par Zener [28-29] en 1951 pour expliquer le ferromagnétisme dans les manganites (pérovskites de formule générale  $A^{III}_x B^{II}_{1-x} MnO_{3-\alpha}$ ) comme  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3-\alpha}$  [26]. Ce modèle fait intervenir les ions d'oxygène pour assurer le transport des électrons entre les cations manganèse d'états de charges différents (charges (III) et (IV)), qui sont séparés par une distance trop grande et pour lesquels l'échange direct (cation-cation) est nul.

En utilisant les règles de Hund, Zener a considéré que l'état fondamental devrait être caractérisé par l'alignement parallèle des spins des électrons localisés. L'électron devrait donc

se déplacer dans cet environnement de spins localisés parallèles conduisant ainsi à des interactions ferromagnétiques et, en même temps, à une délocalisation des électrons (fig. I.7). Cette interaction se distingue du super-échange par la présence des porteurs de charges libres. Ainsi, il est nécessaire que le composé soit métallique afin d'autoriser le transfert électronique d'un ion Mn vers l'autre.

La configuration du système, avant et après le transfert électronique, peut être décrite par les fonctions d'onde dégénérées :

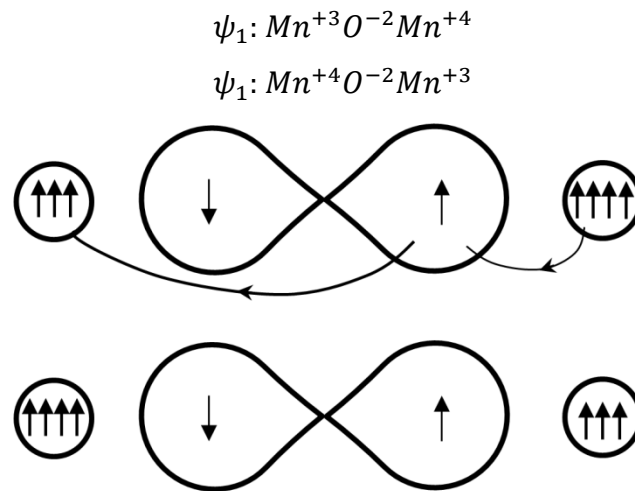


Figure I.7 : Double échange : cas de deux ions  $Mn^{4+}$  et  $Mn^{3+}$  séparés par un ion oxygène.

Au même moment où un électron de l'ion  $Mn^{4+}$  saute vers l'oxygène, celui-ci cède un électron vers l'autre ion Mn. Ceci n'est possible que si les deux ions de Mn ont leurs spins parallèles.

### I.5.3. Le couplage Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY)

L'interaction RKKY, réalisée par l'intermédiaire des électrons de la bande de conduction, est une interaction d'échange indirecte très forte entre les moments localisés portés par les orbitales d de la couche interne.

Un spin d'électron d interagit avec un électron de conduction, ce dernier interagit avec un autre spin d'électron d créant ainsi une corrélation d'énergie entre les deux spins. Le spin de l'électron de conduction s'oriente dans l'environnement de l'ion magnétique et sa polarisation décroît avec l'éloignement par rapport à l'ion magnétique de manière oscillante. Ainsi, le signe du couplage  $J$  dépend de la densité électronique dans le gaz d'électrons libres et de la distance entre deux ions magnétiques, il est alternativement ferromagnétique et antiferromagnétique (fig. I.8). Ce type d'interaction nécessite la présence de porteurs de charges libres (électrons itinérants ou trou).



Ce modèle a ensuite été appliqué pour expliquer le couplage ferromagnétique/antiferromagnétique entre deux couches minces d'un métal ferromagnétique séparées par une couche mince d'un métal non-magnétique. Selon l'épaisseur de la couche non-magnétique on a un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique entre les deux couches [30].

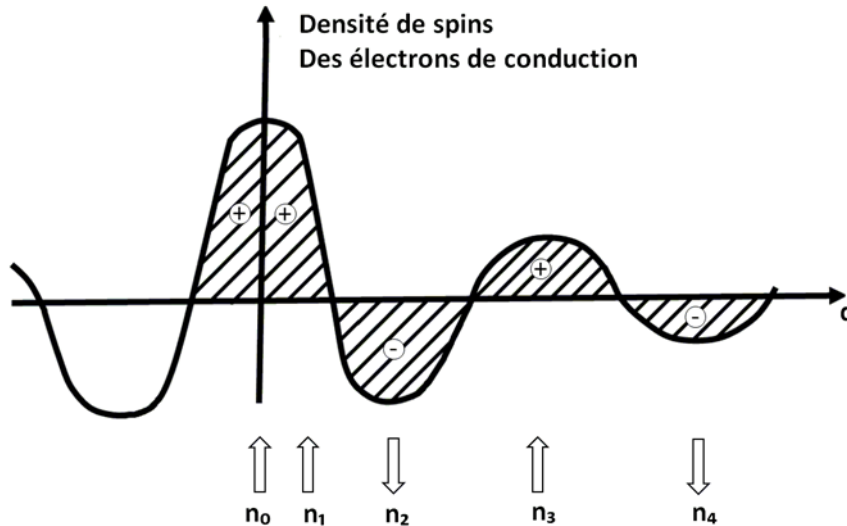


Figure I.8 : Représentation schématique de l'interaction d'échange indirect RKKY. (+) et (-) représentent la polarisation des électrons de conduction en fonction de l'éloignement  $d$  de l'ion magnétique situé en site  $n_0$ .  $\uparrow$  et  $\downarrow$  représentent l'orientation des moments magnétiques.

La théorie RKKY appliquée aux DMS, permet de calculer les interactions d'échange indirect entre les moments magnétiques localisés, véhiculé par les électrons et trous provenant des impuretés [31].

#### I.5.4. Modèle de Zener

Dietl *et al.* [32] se sont basés sur le modèle de Zener pour expliquer le ferromagnétisme observé notamment dans les composés III-V dopés Mn. L'incorporation du manganèse dans les semi-conducteurs III-V crée un dopage de type p. Il existe un couplage d'échange p-d entre les trous de la bande de valence (délocalisés) et les ions  $Mn^{2+}$  localisés. Cette interaction d'échange va coupler de façon antiferromagnétique les trous itinérants avec les ions  $Mn^{2+}$  (fig. I.9) et ainsi induire une phase ferromagnétique.

Ce modèle est parfaitement adapté aux semi-conducteurs III-V où la distance moyenne entre porteurs (les trous) est plus grande que la distance moyenne entre atomes de manganèse, c'est-à-dire lorsque la concentration de Mn est supérieure à celle des porteurs. Dans ce cas les modèles RKKY et Zener sont équivalents. Etant donné que les interactions

spin-orbite et porteurs-porteurs ne sont pas prises en compte dans le modèle RKKY, le modèle de Zener est alors utilisé pour décrire les propriétés magnétiques des semi-conducteurs ferromagnétiques [32-33].

La présence d'une phase ferromagnétique nécessite donc la présence de trous délocalisés. Pour les semi-conducteurs III-V, le manganèse introduit à la fois les porteurs et le spin alors que pour les semi-conducteurs II-VI, il est nécessaire de co-doper afin d'avoir une densité de trous suffisante. Cette origine du ferromagnétisme est bien établie pour les semi-conducteurs III-V dopés au Mn tels que le GaAs ou l'InAs que pour les tellurures II-VI.

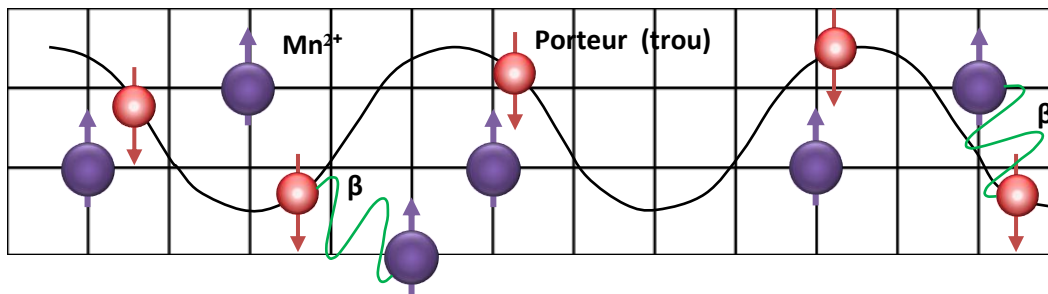


Figure I.9 : Moments magnétiques locaux  $Mn^{2+}$  de spin  $S = 5/2$  couplés de façon antiferromagnétique avec les porteurs itinérants de spin  $S = 1/2$

### I.5.5. Modèle de polarons magnétiques

Le modèle de Dietl *et al.* nécessite la présence de porteurs de charges libres de type p. Il n'est plus adapté dans le cas où les trous restent localisés autour des ions. L'interaction d'échange des porteurs localisés avec les impuretés magnétiques donne lieu à une formation de polarons magnétiques. Dans des systèmes où la concentration de trous est très faible comparativement à la densité d'ions magnétiques, un polaron magnétique est formé d'un trou localisé et d'un grand nombre d'impuretés magnétiques autour de ce trou (fig. I.10). Il existe alors des interactions antiferromagnétiques entre le trou localisé et les ions Mn et une interaction ferromagnétique entre les polarons. On peut définir un rayon effectif du polaron ( $R_p$ ) qui dépend de la température, de l'interaction d'échange entre le trou et l'ion Mn et d'une longueur caractéristique de la fonction d'onde du trou. Lorsque la température diminue,  $R_p$  augmente et pour des températures suffisamment basses, il y a un recouvrement des polarons (percolation). L'interaction ferromagnétique entre les polarons domine l'interaction antiferromagnétique entre les ions manganèse et une phase ferromagnétique s'établit.

En se basant sur les propriétés des polarons magnétiques, Coey *et al.* [34] ont développé un modèle pour expliquer le ferromagnétisme dans ZnCoO. Dans cet article, les auteurs montrent que l'existence d'une bande d'impuretés (due par exemple aux lacunes d'oxygène

ou aux sites interstitiels de Zn) proche de la bande de conduction et des niveaux 3d de Co est propice à la formation de polarons de rayon suffisamment grand pour assurer leur percolation. Les ions Co (ou autres ions TM) s'alignent au champ magnétique interne dû aux polarons magnétiques.

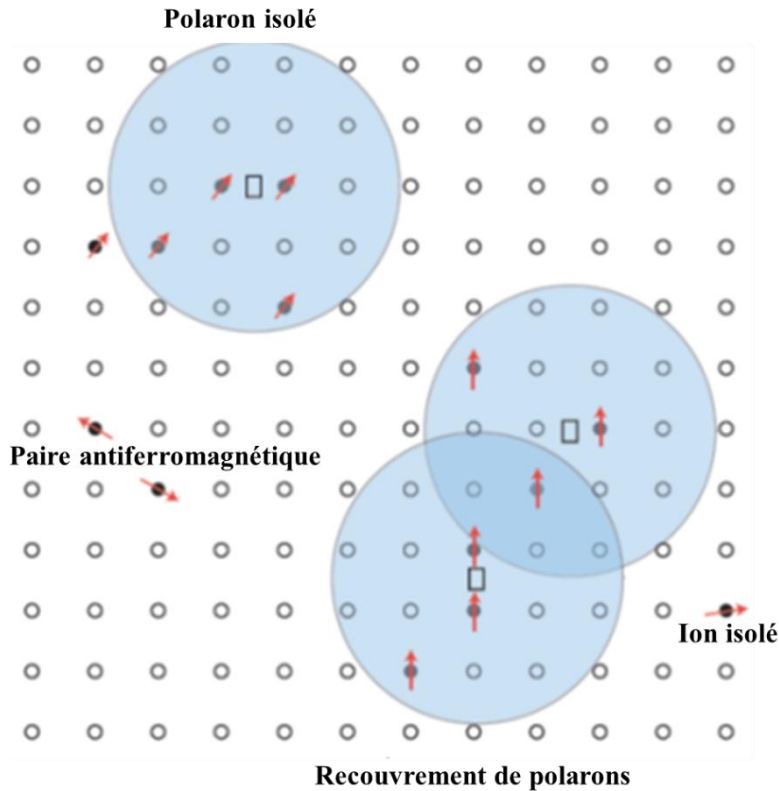


Figure I.10 : Polarons magnétiques. L'électron forme une orbite hydrogénoïde et se couple avec les ions magnétiques du système. [34]

## I.6. Les semi-conducteurs ferromagnétiques à haute température de Curie

Le modèle de Zener combiné à la théorie du champ moyen et à l'approximation du cristal virtuel, a été utilisé pour déterminer les températures de Curie ( $T_c$ ) des semi-conducteurs ferromagnétiques [32,35]. La valeur de  $T_c$  calculée est proportionnelle à:

$$T_c \propto p^{1/3} N_0 \beta^2 \rho_s \quad (I.5)$$

Où  $p$  est la densité de trous,  $N_0$  la concentration des sites cationiques,  $\beta$  est l'intégrale d'échange p-d et  $\rho_s$  est la densité d'états de spin. La figure I.11 représente les températures de Curie calculées pour des semi-conducteurs III-V et II-VI contenant 5% de manganèse et  $3,5 \times 10^{20}$  trous par  $\text{cm}^3$ .

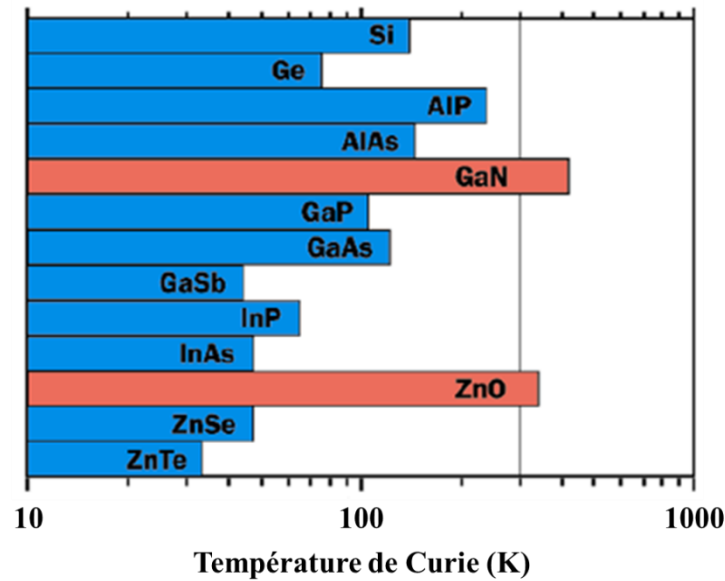


Figure I.11 : Température de Curie calculée pour différents semi-conducteurs avec un dopage 5 % de Mn et de  $3,5 \times 10^{20}$  trous  $\text{cm}^{-3}$  [32].

La  $T_c$  calculée pour le semi-conducteur II-VI, ZnO dopé au manganèse est supérieure à 300 K. Donc, d'après les études théoriques réalisées, le ZnO semble être une matrice intéressante pour l'élaboration de DMS ayant une température de Curie supérieure à la température ambiante. Par conséquent, de nombreuses études théoriques et expérimentales ont été réalisées sur le ZnO dopé avec les différents métaux de transition.

Notamment, le ZnO présente l'avantage d'une élaboration relativement facile en utilisant la pulvérisation cathodique par rapport au semi-conducteur III-V GaN, vu que la température de fusion du gallium est environ 303 K. De plus, Le cout de production du gallium est élevé puisqu'il est un sous-produit de l'industrie de l'aluminium et les réserves exploitables à la surface de la terre sont faibles.

## I.7. Les semi-conducteurs magnétiques dilués II-VI à base de ZnO

### I.7.1. Les caractéristiques de ZnO

L'oxyde de zinc (ZnO) que l'on trouve dans la nature est connu sous le nom de *Zincite*. Il cristallise généralement dans la phase hexagonale compacte B4 (wurtzite). Cependant il peut être synthétisé dans la phase cubique B3 (blende) lorsqu'il est déposé sur certains substrats de symétrie cubique. L'application d'une grande pression hydrostatique de  $10^{-15}$  GPa au ZnO de structure wurtzite, le transforme en phase B1 (rocksalt) qui est

métastable [36]. Dans tout ce travail, nous nous intéresserons uniquement au ZnO de structure wurtzite.

Cette structure présente des empilements hexagonaux compacts enchevêtrés de zinc et d'oxygène. La maille élémentaire comprend deux côtés  $a$  et  $b$  égaux séparés par un angle de  $120^\circ$  (fig. I.12). L'axe  $c$  est perpendiculaire au plan formé par les axes  $a$  et  $b$ . Les coordonnées du premier atome de la base sont  $(0,0,0)$  et celles du deuxième atome sont  $(2/3,1/3,1/2)$ . Cela signifie que, selon l'axe  $c$ , les atomes s'empilent "tous les  $\frac{1}{2} c$ ". La structure wurtzite contient deux atomes de zinc par maille. Le zinc est situé au centre d'un site tétraédrique dont les extrémités sont les oxygènes : il a donc une coordinence 4.

Le ZnO est un semi-conducteur II-VI présentant une large bande interdite de 3,44 eV à 300 K. Il est naturellement de type n en raison du dopage électronique introduit par le zinc en position interstitielle et les lacunes d'oxygène dans la matrice du ZnO. Les valeurs des paramètres de maille de ZnO à 300 K, ainsi que sa masse volumique  $\rho$  sont données dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Caractéristiques cristallographiques expérimentales de ZnO à 300 K [37].

$a$ (nm)	$c$ (nm)	$c/a$	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )
0,32495	0,52069	1,602	5,606

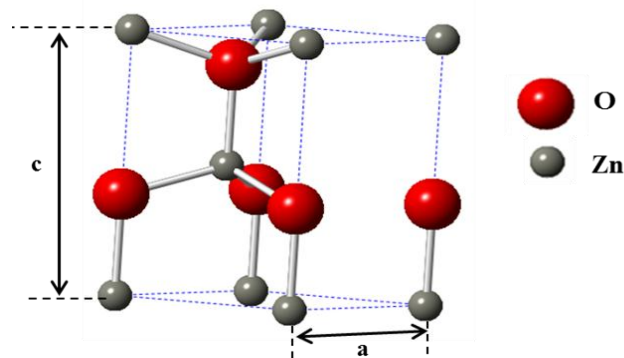


Figure I.12 : Maille élémentaire de la structure

Du point de vue des applications, le ZnO est particulièrement intéressant, car il est transparent à la lumière visible. La combinaison de ses propriétés optiques et magnétiques des métaux de transition utilisés comme éléments dopants lui confère des propriétés magnéto-optiques.

Les éléments de transition ont des électrons de valence correspondant à l'orbitale 4s et ont des orbitales 3d partiellement remplies. ZnO possède une structure wurtzite qui est formée par des liaisons tétraédriques ( $sp^3$ ). Généralement, les ions des métaux de transition 3d

substituent les cations du semi-conducteur hôte et les bandes d du métal de transition s'hybrident avec la bande de valence hôte (O-p) dans le ZnO pour former la liaison tétraédrique. Par exemple, le Cobalt amène ses électrons  $4s^2$  à la liaison  $sp^3$  et peut remplacer le Zn dans la liaison tétraédrique pour former l'état de charge  $Co^{2+}$ .

## I.7.2. ZnO dopé aux différents métaux de transition

### I.7.2.1. Approche expérimentale

Après la publication en 2000 du modèle de Dietl *et al.* [32] qui prédisait une température de Curie supérieure à la température ambiante pour le ZnO dopé avec 5% de Mn et  $3,5 \times 10^{20}$  trous  $cm^{-3}$ , ainsi que le calcul *ab initio* de Sato *et al.* [38] trouvant un état ferromagnétique pour le ZnO dopé avec V, Cr, Fe, Co et Ni, les premiers résultats expérimentaux ont été rapidement publiés par Ueda *et al.* [39] en 2001. Des films de ZnO dopés avec différents métaux de transition ( $Zn_{1-x}MT_xO$ ,  $x = 0,05-0,25$ , MT : Co, Mn, Cr et Ni) ont été réalisés par ablation laser pulsé (PLD : Pulsed Laser Deposition) sur des substrats de saphir. Seulement les films contenant du cobalt ont présenté du ferromagnétisme avec une température de Curie proche de 300 K (fig. I.13) et un moment de saturation  $M_s$  de l'ordre de  $2 \mu_B$  pour les films  $Zn_{0,85}Co_{0,15}O$ . Les auteurs soulignaient cependant que les résultats étaient peu reproductibles. Venkatesan *et al.* [40] ont trouvé que les films minces de ZnO dopés avec 5% de l'un des éléments suivants : Sc, Ti, V, Fe, Co et Ni déposés par PLD sur des substrats de r-saphire à 873 K présentent une phase ferromagnétique à température ambiante. Le moment magnétique est maximum pour les couches minces dopées au Co :  $1,9 \mu_B$  / atome de cobalt, alors que celle des couches minces dopées au Ti et V est autour de  $0,5 \mu_B$  / atome de métal de transition. Ils ont réalisé aussi des couches minces de ZnO dopées au Cr, Mn et Cu mais les moments magnétiques dans ces cas ne dépassent pas  $0,1 \mu_B$ .

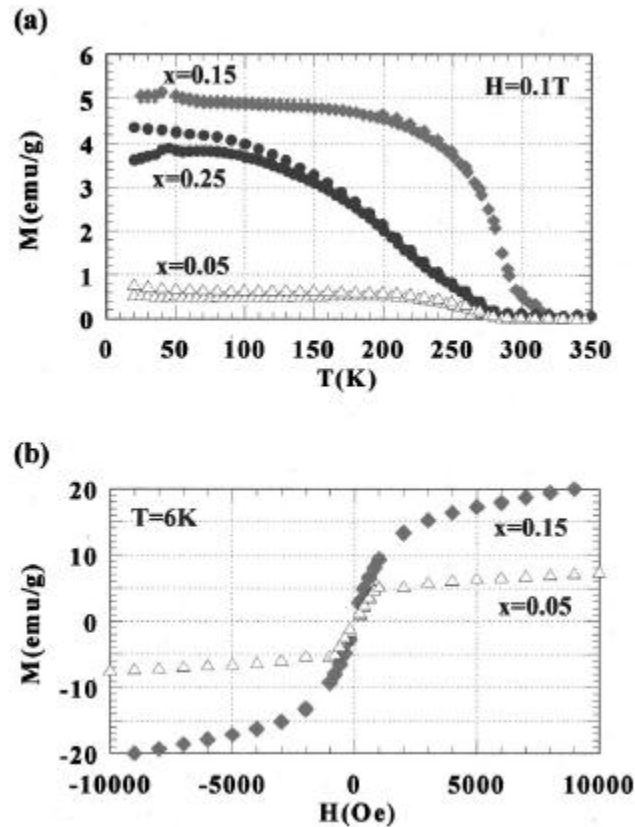


Figure I.13 : (a) courbe d'aimantation en fonction de la température sous l'effet d'un champ de 0,1 T (b) cycles d'hystérésis mesurés à 6 K pour des couches minces de  $Zn_{1-x}Co_xO$  avec  $x = 0,05, 0,15$  et  $0,25$  [39].

Depuis 2000, plusieurs groupes ont préparé des films de ZnO dopés avec différents MT, un grand nombre d'entre eux se sont concentrés sur les films de ZnO dopés au Co et Mn [41]. Il y a également différentes expériences qui ont été réalisées sur le ZnO dopé avec d'autres éléments comme Sc, Ti, V, Cr, Fe, Ni et Cu [41]. Les atomes MT ont différentes limites de solubilité dans ZnO. En général, les limites de solubilité de Co et Mn sont beaucoup plus élevées que celles de Ti, V, Cr, Fe, Ni et Cu. Contrairement à la solubilité de 15 at. % pour le Co dans le ZnO, des limites beaucoup plus faibles d'environ 5 at. % ont été rapportées pour V, Cr, Fe, Ni et Cu [41].

Quelques moments magnétiques mesurés à température ambiante pour des films de ZnO dopé avec 5 at. % de MT sont résumés dans la figure I.14 [41]. Les films ZnO dopés avec 5 at. % de Co montrent généralement une phase ferromagnétique à température ambiante beaucoup plus forte que le ZnO dopé avec d'autres éléments MT. Ceci est cohérent avec les résultats obtenus par Ueda *et al.* [39] et Venkatesan *et al.* [40].

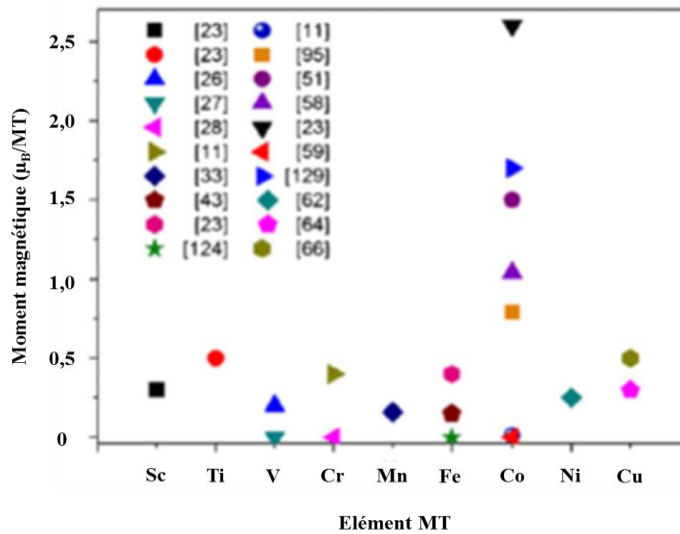


Figure I.14 : Moments magnétiques pour le ZnO dopé avec différents métaux de transition à température ambiante [41].

### I.7.2.2. Approche ab initio

Les études basées sur les calculs ab initio permettent de faire des prédictions et d'expliquer la structure électronique et la nature des interactions magnétiques dans le ZnO dopé avec des MT.

Pour simuler des concentrations de dopage proches des concentrations expérimentales, des supercellules formées d'un grand nombre d'atomes sont nécessaires. Les résultats de calcul pour ZnO dopé avec TM ont été obtenus en utilisant différentes implémentations de la structure électronique, généralement à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans laquelle l'énergie totale d'un système à N électrons est décrite comme une fonction de la densité électronique.

Sato et Katayama-Yoshida [38,42,43] ont étudié la stabilité de l'état ferromagnétique dans le ZnO dopé avec différents métaux de transition (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) en utilisant la DFT avec l'approximation de la densité locale avec polarisation du spin (LSDA). La distribution aléatoire des métaux de transition dans le réseau cristallin a été introduite dans le calcul par l'approximation du potentiel cohérent de Korringa-Kohn-Rostoker (CPA-KKR). La stabilité magnétique a été calculée en comparant l'énergie totale de l'état ferromagnétique à l'énergie totale de l'état verre de spin. Dans le cas de Mn, les résultats sont en accord avec les prédictions de Dietl [32] où l'état ferromagnétique est le plus stable avec un dopage de type p, tandis que sans dopage l'état verre de spin est le plus favorable. Cependant, pour les



impurétés V, Cr, Fe, Co et Ni l'état ferromagnétique est plus stable même sans dopage intentionnel (fig. I.15). Cet état s'avère néanmoins plus stable avec un dopage de type n.

L'origine du ferromagnétisme est liée à une interaction du type double-échange entre les ions des métaux de transition. Kang *et al* [44] ont utilisé la méthode PAW (Projector Augmented Wave) basée sur l'approximation du gradient généralisée (GGA) et l'approximation du gradient généralisée avec la correction du Hubbard (GGA+U) pour étudier la structure électronique du ZnO dopé au Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni et Cu. Les résultats ont montré que le ZnO dopé au Cu, Mn et Co sont des semi-conducteurs ferromagnétiques tandis que le ZnO dopé aux autres éléments magnétiques a une structure métallique. Le Mn a le plus grand moment magnétique ( $4,77 \mu_B$ ) dans les deux approximations GGA et GGA+U.

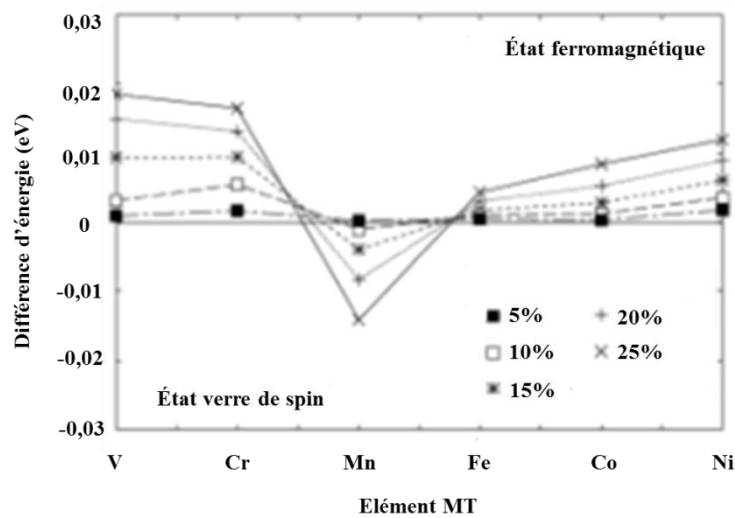


Figure I.15 : Comparaison entre l'état ferromagnétique et l'état de verre de spin pour ZnO dopé avec différentes concentrations de MT d'après [43].

Lee *et al.* [45] ont montré, en utilisant la méthode de l'onde plane augmentée linéarisée à potentiel complet (FLAPW), que l'état FM dans le ZnO dopé avec 12,5 at. % de Cu est plus stable par rapport à l'état AFM de 43 meV. Ainsi, le ZnO dopé au Cu dans son état favorisé a un moment magnétique de  $1 \mu_B/\text{Cu}$  et une température de Curie d'environ 380 K.

L'étude du bulk de ZnO dopé avec vanadium, en utilisant la méthode des pseudopotentiels avec l'approximation GGA, montre que différentes configurations magnétiques (FM, ferrimagnétique et AFM) sont presque dégénérées énergétiquement. Tandis que, la phase ferromagnétique du film mince  $\text{Zn}_{0,93}\text{V}_{0,07}\text{O}$  est énergétiquement l'état préféré.

Les résultats théoriques de cette étude indiquent que selon les méthodes expérimentales et la concentration de dopage, plusieurs couplages magnétiques intrinsèques peuvent exister dans le ZnO dopé au V [46].

Pour étudier l'effet du co-dopage et les défauts sur l'ordre magnétique dans ZnO dopé MT Glopal *et al.* [47] ont étudié quatre cas :

- substitution d'un atome de Zn par un seul atome MT (Cr, Mn, Fe, Co, Ni et Cu).
- substitution des ions magnétiques MT combinés avec des dopants Cu et Li.
- substitution des ions magnétiques MT combinés avec des sites vacants d'oxygène.
- paires d'ions magnétiques (Co et Fe ou Co et Mn).

Les résultats indiquent que l'ordre ferromagnétique n'est pas induit ni par les ions magnétiques en substitution ou incorporés, ni par les lacunes d'oxygènes. Cependant, l'incorporation de Li en site interstitiel ou en substitution est favorable pour le ferromagnétisme, il en est de même que pour les lacunes de zinc. Ceci est cohérent avec les résultats expérimentaux obtenus pour ZnO co-dopé avec (Co,Li).

### **I.7.3. ZnO dopé au cobalt**

Le ZnO dopé au Cobalt est un des systèmes les plus étudiés parmi les DMS à base de ZnO dans la littérature, non seulement en raison de la solubilité élevée du Co dans les films ZnO, mais aussi à cause de son moment magnétique élevé à température ambiante.

Les rapports disponibles sur la croissance et l'étude des couches minces de ZnO dopé au cobalt montrent que les résultats sont contradictoires concernant le comportement magnétique ainsi que le mécanisme responsable des interactions magnétiques.

#### **I.7.3.1. Approche expérimentale**

Les différentes méthodes utilisées pour l'élaboration de couches minces de ZnO dopées au cobalt sont : la méthode de sol gel [48-49], la déposition chimique en phase vapeur [50], l'épitaxie par jet moléculaire (MBE) [51], l'ablation laser pulsée (PLD) [52-54] et la pulvérisation cathodique [55-58]. Les observations et les résultats des films ZnCoO élaborés par ces différentes méthodes sont très variés et parfois contradictoires. Il y a tout d'abord les chercheurs, qui n'observent pas de signal ferromagnétique dans leurs couches minces [54,56,59,60-61]. Ensuite, parmi ceux qui en obtiennent, il y a les partisans du ferromagnétisme intrinsèque [45,50,51,53,55] et ceux qui attribuent le ferromagnétisme observé à une origine extrinsèque comme la présence des phases secondaires [60,62-63] c'est-

à-dire de clusters de Co ferromagnétiques ou d'impuretés magnétiques provenant du bâti de dépôt de couches minces [48].

Kaspar *et al.* [54] ont synthétisé des films minces de  $Zn_{1-x}Co_xO$  avec  $x = 0,04$  et  $x = 0,10$  par PLD sur des substrats de saphir. Les films montrent une bonne qualité cristalline. La spectrométrie d'absorption des rayons X confirme la substitution de  $Zn^{2+}$  par  $Co^{2+}$  dans le ZnO sans formation de phases secondaires ou de précipités. Des films très résistifs ont été obtenus par dépôt à haute pression d'oxygène. La résistivité peut être diminuée de plusieurs ordres de grandeurs par dépôt dans des conditions suivantes : faible teneur en oxygène ou sous vide, l'addition d'aluminium en tant que dopant de type n et/ou finalement par un traitement de recuit sous vide. Généralement, l'addition de Co donne des films plus résistifs en comparaison avec les films de ZnO pur déposés dans les mêmes conditions. Les aimantations à saturation à température ambiante des films ( $0,001 \mu_B/Co$  -  $0,060 \mu_B/Co$ ) sont très faibles, ce qui indique que le ferromagnétisme à température ambiante n'a pas été activé par l'introduction de porteurs de type n dans  $Zn_{1-x}Co_xO$ . Dans leurs travaux, il s'avère que les petites valeurs des moments ferromagnétiques observés sont proches de la limite de sensibilité du magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) et sont trop faibles pour attribuer ce faible ferromagnétisme définitivement aux films de ZnCoO.

Les signaux magnétiques absolus de ces échantillons montrent que les moments de saturation absolus sont inférieurs à  $5 \mu_{emu}$ . Ils peuvent facilement se produire à partir de sources extrinsèques telle que la contamination du substrat (comme le montre le moment non nul de ZnO pur déposé sur un substrat de saphir). L'absence de ferromagnétisme indique que les électrons itinérants de la bande de conduction ne sont pas suffisants pour induire le ferromagnétisme dans ZnCoO, même lorsque la concentration de porteurs est une fraction significative de la concentration des dopants magnétiques.

Ney *et al.* [61] ont déposé par PLD des films de  $Zn_{0,9}Co_{0,1}O$  sur des substrats de saphir à une pression d'oxygène de  $1,33 \times 10^{-2}$  Pa et une température de substrat d'environ 823 K. Des mesures d'aimantation à basse température ont montré que ni le ferromagnétisme, ni la température de blocage n'ont été observé et cela jusqu' à 5 K. L'étude comparative des propriétés magnétiques par Dichroïsme Magnétique Circulaire des Rayons X : XMCD et magnétométrie classique (SQUID) montrent systématiquement un comportement purement paramagnétique pour les dopants de Co isolés avec un moment magnétique de  $4,8 \mu_B$ . Cependant, l'aimantation totale réduite d'environ 30% démontre que les paires de configuration Co-O-Co sont couplées antiferromagnétiquement. Les auteurs ne trouvent

aucun signe d'interactions ferromagnétiques intrinsèques pour les dopants de Co isolés ou les paires des Co.

Kim et al .[60] ont élaboré des couches minces  $Zn_{1-x}Co_xO$  ( $x = 0,25$ ) par PLD sur des substrats de saphir en utilisant différentes conditions d'élaboration afin d'étudier les influences de ces paramètres sur les propriétés des films. La température de substrat ( $T_s$ ) a été variée entre 573 K et 973 K et la pression d' $O_2$  ( $P_{O_2}$ ) entre  $1,33 \times 10^{-4}$  et 13,33 Pa. Lorsque  $T_{\text{substrat}}$  est relativement faible ( $< 873$  K), des films homogènes avec une structure de ZnO wurtzite sont élaborés en montrant un comportement paramagnétique. Tandis que des films non homogènes de la phase wurtzite de ZnO mélangée avec la phase rocksalt de CoO et des phases hexagonales de Co se forment lorsque  $T_s$  est relativement élevée et  $P_{O_2}$  est assez faible. La présence des clusters de Co mène au ferromagnétisme à température ambiante. L'aimantation en fonction de la température des films homogène montre un comportement de verre de spin à des températures inférieures à 100 K et un comportement de Curie-Weiss à des températures supérieurs à 100 K avec des grandes valeurs négatives de la température de Curie-Weiss, indiquant un fort couplage d'échange antiferromagnétique entre les ions de Co.

Des films minces de  $Zn_{1-x}Co_xO$  ( $x = 0,003-0,07$ ) de haute qualité cristalline ont été synthétisés par MBE assistée par plasma [59]. Les films sont paramagnétiques même à 2 K pour toutes les concentrations de Co. Le film de  $Zn_{0,926}Co_{0,074}O$  a été co-dopé avec le Ga pour atteindre une concentration d'électrons de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  et qui a été confirmée par des mesures électriques. Le dopage de type n n'affecte pas considérablement les propriétés magnétiques de film  $Zn_{0,926}Co_{0,074}O$ . Les constantes d'échange entre les ions proches voisins sont antiferromagnétiques même avec un dopage de type n.

Parmi les méthodes citées précédemment, la pulvérisation cathodique magnétron est particulièrement intéressante pour l'élaboration des films de ZnO dopé au cobalt en raison du bon contrôle de la composition et la production de films uniformes et de bonne qualité cristalline même avec des substrats à haute température. En plus, c'est une technique qui respecte l'environnement.

Des films minces  $Zn_{1-x}Co_xO$  ( $x = 0,05$  et  $0,1$ ) ont été synthétisés par pulvérisation cathodique radiofréquence en condition réactive sur des substrats  $Al_2O_3$  [56]. Ils ont utilisé une cible sous forme de multicouche. La température de substrat est 753 K. Les mesures d'aimantation réalisées à différentes températures indiquent un comportement paramagnétique pour les films élaborés dans des conditions riches en oxygène alors que les films élaborés dans des conditions pauvres en oxygène sont ferromagnétiques.

Barla *et al* [57] ont étudié les propriétés structurales et magnétiques des couches minces de ZnCoO ( $x=0.1$  et  $0.25$ ) préparés par co-pulvérisation cathodique. Ces films montrent du ferromagnétisme avec une température de Curie supérieure à la température ambiante dans les mesures d'aimantation en utilisant le SQUID. A des températures inférieures à 50 K, une composante paramagnétique claire apparaît, qui domine aux plus basses températures. Les résultats de la spectrométrie d'absorption des rayons X indiquent que les atomes de Co sont dans un état divalent en coordination tétraédrique et ils substituent ainsi le Zn dans la structure wurtzite de ZnO. Cependant, le signal du XMCD du Co révèle que le sous-réseau de Co est paramagnétique à toutes les températures jusqu'à 2 K à la surface et dans le volume des films. Le moment magnétique de Co à température ambiante est considérablement plus petit que celui déduit de mesures d'aimantation par SQUID, ce qui suggère que les électrons 3d Co ne sont pas directement l'origine du ferromagnétisme observé. Ceci suggère que le sous-réseau des anions (les ions oxygène) pourrait être responsable du moment ferromagnétique observé dans  $Zn_{1-x}Co_xO$  (par exemple, par la présence de lacunes ou interstitiels).

Cependant, Yang *et al.* [58] ont élaboré des films de ZnO dopé au Co par pulvérisation cathodique sur des substrats de Si(001) avec des concentrations de Co variant entre 0,01 et 0,15. Ces films présentent une phase ferromagnétique à température ambiante. Les auteurs ont déduit que le ferromagnétisme est intrinsèque et résulte de la substitution du  $Zn^{2+}$  par du  $Co^{2+}$  dans la configuration tétraédrique.

### **I.7.3.2. Approche ab initio**

Dans le cas du ZnO dopé au Co comme d'autres métaux de transition, les calculs ab initio sont utilisés pour prévoir le type de magnétisme et déterminer la nature des interactions magnétiques mises en jeu. Les résultats des calculs se sont avérés souvent contradictoires. Des études ont prédit que le ZnO à base de DMS est ferromagnétique (FM) à température ambiante [38,42,43,64] tandis que d'autres calculs effectués au moyen de grandes super cellules ont montré que les états antiferromagnétique ou verre de spin devraient être plus stables que l'état ferromagnétique [65-67].

Lee *et al.* [65] ont calculé la différence d'énergie entre les alignements parallèles et antiparallèles de spins des deux atomes de Co en position substitutionnelle dans le ZnO en utilisant l'approximation GGA pour les super cellules de  $2 \times 2 \times 1$ ,  $2 \times 1 \times 2$  et  $4 \times 1 \times 1$  qui permettent de considérer différentes distances Co-Co. La différence d'énergie entre les états FM et AFM est inférieure à 3 meV par atome de Co, ce qui indique qu'il y a une compétition

entre le couplage FM et AFM dans le ZnO dopé au Cobalt. Cependant, des concentrations élevées d'ions de Co et des électrons (dopage de type n) sont nécessaires pour atteindre le ferromagnétisme.

Spaldin *et al.* [66] ont étudié les propriétés magnétiques du (Zn, Co) O et (Zn, Mn) O en utilisant la DFT avec l'approximation LSDA. Ceci est réalisé pour une super cellule de 32 atomes contenant deux ions dopants dans différents arrangements de position: une configuration «proche» dans laquelle les atomes MT ont été séparés par un seul ion O et une configuration «séparée» dans laquelle ils étaient reliés par une liaison O-Zn-O. Les calculs montrent que la différence d'énergie entre les alignements AFM et FM de spin est environ de quelques meV, produisant un comportement paramagnétique en absence de porteurs libres.

Avec la LSDA, Sluiter *et al.* [64] trouvent une phase ferromagnétique pour ZnCoO et ZnMnO et attribuent les interactions ferromagnétiques aux défauts donneurs tels que des lacunes d'oxygène. Ils montrent également des résultats expérimentaux pour des échantillons de poudre de ZnCoO avec un co-dopage intentionnel de Li.

Chanier *et al.* [68] ont étudié le couplage d'échange entre deux ions magnétiques premiers voisins. Cette étude montre l'insuffisance de la LSDA pour décrire l'état fondamental des DMS. Elle conduit à une compétition entre interactions ferromagnétique et antiferromagnétique dans le ZnO:Co. Grâce à la LSDA+*U*, qui prend en compte la corrélation forte entre électrons des couches 3*d* des métaux de transition par l'ajout d'une correction de type Hubbard, on obtient des constantes d'échange *d-d* antiferromagnétiques de l'ordre de quelques meV pour les composés ZnO:Co et ZnO:Mn (non-dopés électriquement). Le dopage de type p permet d'obtenir des températures de Curie ferromagnétiques de l'ordre de 100 K.

## I.8. Conclusion

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) sont sous le feu des projecteurs de la communauté scientifique depuis le début des années 90. L'intérêt pour ces matériaux est stimulé par leurs applications dans l'électronique de spin. En effet, Le couplage semi-conducteur / ferromagnétique nous laisse envisager un fort potentiel en spintronique et les applications seraient assez variées. Elles s'orientent vers les transistors de spin à effet de champ, la logique et des mémoire ultra dense non volatile et des émetteurs de lumière à spin polarisée.

La description des comportements magnétiques des DMS est basée sur des modèles dans lesquels les moments magnétiques sont supposés interagir avec les autres via le double

échange de Zener, l'interaction RKKY, le modèle de Zener ou le modèle des polarons magnétiques pour établir une phase ferromagnétique et via les interactions de super-échange pour une établir une phase antiferromagnétique.

Trouver un semi-conducteur dilué ferromagnétique à température ambiante et comprendre les mécanismes fondamentaux responsables de l'apparition de ce type de magnétisme est un défi majeur à soulever. Au vu des différentes possibilités de matériaux susceptibles d'être ferromagnétiques à température ambiante, le ZnO dopé au cobalt semble être un candidat prometteur à cause de la solubilité élevée du Co dans les films ZnO et son moment magnétique élevé à température ambiante. Cependant, les résultats des différentes études théoriques et expérimentales réalisées jusque-là restent souvent contradictoires et non reproductibles. Le ferromagnétisme, lorsqu'il est observé dans ce matériau, pourrait être lié soit aux interactions intrinsèques entre les ions magnétiques soit à la formation des clusters de cobalt métallique ou l'oxyde de cobalt. D'autre part, ce matériau pourrait présenter d'autres phases magnétiques comme par exemple l'antiferromagnétisme ou l'état verre de spin.

## I.9. Références

- [1] M.N. Baibich, J. M. Broto , A. Fert , F. N.Van dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet A. Friederich, J. Chazelas, “Giant magnetoresistance of (001)fe/(001)Cr magnetic superlattices”, *Phys. Rev. Lett.* **61** 21 (1988), 2472-2475.
- [2] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, “Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange”. *Phys. Rev. B* **39** 7 (1989), 4828-4830.
- [3] Maria marins de castro suza, “Commutation précessionnelle de mémoire magnétique avec polariseur à anisotropie perpendiculaire”, Thèse de doctorat, Université de Grenoble (2011).
- [4] P.M. Tedrow, R. Meservey, “Spin-dependent tunnelling into ferromagnetic nickel”, *Phys. Rev. Lett.* **26** (1971), 192-195.
- [5] M. Julliere. “Tunneling between ferromagnetic films”, *Phys. Lett. A*, **54** 3 (1975), 225-226.
- [6] J.S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, R. Meservey, “Large magnetoresistance at room temperature in ferromagnetic thin film tunnel junctions”, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995), 3273-3276.
- [7] W.J. Gallagher and S. P. P. Parkin, “Development of the magnetic tunnel junction MRAM at IBM: From first junctions to a 16-Mb MRAM demonstrator chip”, *IBM J. Res. & Dev.* **50** (2006), 1-5.
- [8] S. Datta, B. Das, “Electronic analog of the electro-optic modulator”, *App. Phys. Lett.* **56** (1990), 665-667.
- [9] G. Lampel,” Nuclear dynamic polarization by optical electronic saturation and optical pumping in semiconductors”, *Phys. Rev. Lett.* **20** 10 (1968), 491-493.
- [10] A. Fert, H. Jaffrès, “Conditions for efficient spin injection from a ferromagnetic metal into a semiconductor”, *Phys. Rev. B* **64** 18 (2001), 184420-184428.
- [11] I. Appelbaum, B. Huang, D.J. Monsma, “Electronic measurement and control of spin transport in silicon”, *Nature* **447** (2007), 295-298.
- [12] B. Huang, L. Zhao, D.J. Monsma, I. Appelbaum, “35% magnetocurrent with spin transport through Si”, *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007), 052501-052503.
- [13] 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** (2002), 1471-1473.



- [14] R. Goswami, G. Kioseoglou, A.T. Hanbicki, B.T. Jonker, G. Spanos, "Interfacial phase formation during growth of ferromagnetic  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$  on AlGaAs and ZnSe/AlGaAs", *Acta Materialia* **55** (2007), 4625-4634.
- [15] V. Zestrea, V.Y. Kodash, V. Felea, P. Petrenco, D.V. Quach, Joanna R. Groza, Vladimir Tsurkan, "Structural and magnetic properties of  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  spinel prepared by field-activated sintering and conventional solid-state synthesis", *J Mater Sci* **43** (2008), 660-664
- [16] 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** (2002), 047201-047204.
- [17] J. Kossut, W. Dobrowolski, "Diluted Magnetic Semiconductors", *Handbook of Magnetic Materials* **7** (1993), 231-305
- [18] A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, T. Dietl, Y.M. D'aubigne, S. Tatarenko, "Observation of ferromagnetic transition induced by two dimensionnal hole gas in modulation doped CdMnTe quantum wells", *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997), 511-514.
- [19] D. Ferrand, J. Cibert, A. Wasiela, C. Bourgognon, S. Tatarenko, G. Fishman, T. Andrearczyk, J. Jaroszynski, T. Dietl, B. Barbara, D. Dufeu, "Carrier-induced ferromagnetism in p- $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ", *Phys. Rev. B* **63** (2001), 085201-085213.
- [20] D. Soundararajan, D.Mangalaraj, D.Nataraj, L.Dorosinskii, J.Santoyo-Salazar, M.J.Riley, "Magnetic and magneto-optical studies on  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$  ( $x = 0.05$ ) films grown on glass substrate", *J. Magn. Magn. Mater.* **321** (2009) 4108-4114.
- [21] Yu-hong Huang, Wan-qi Jie, Gang-qiang Zha "First principle study on the electronic and magnetic properties in  $\text{Zn}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{M}$  (M=S, Se, Te) semiconductors", *J. Alloys. Compd* . **539** (2012), 271-275.
- [22] H. Munekata, H. Ohno, S. Von Molnar, A. Segmuller, L.L. Chang, L. Esaki, "Diluted magnetic III-V semiconductors", *Phys. Rev. Lett.* **63** (1989), 1849-1852.
- [23] H. Ohno, H. Munekata, T. Penny, S. Von Molnar, L.L. Chang, "Magnetotransport Properties of p-type (In,Mn)As Diluted Magnetic III-V semiconductors", *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992), 2664- 2667.
- [24] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, Y. Iye, "(Ga,Mn)As : A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs", *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996), 363-365.

- [25] T. Jungwirth, K.Y. Wang, J. Masek, K.W. Edmonds, Jurgen Konig, Jairo Sinova, M. Polini, N.A. Goncharuk, A.H. MacDonald, M. Sawicki, R.P. Campion, L.X. Zhao, C.T. Foxon, B.L. Gallagher, "Prospects for high temperature ferromagnetism in (Ga,Mn)As semiconductors", *Phys. Rev. B* **72** (2005), 165204-165216.
- [26] G. Jonker et J. Van Santen, "Ferromagnetic compounds with manganese and perovskites structure", *Physica* **16** 3 (1950), 337-349.
- [27] J.B. Goodenough, A. Wold, R.J. Arnot, N. Menyuk, "Relationship Between Crystal Symmetry and Magnetic Properties of Ionic Compounds Containing  $Mn^{3+}$ ", *Phys.Rev.* **124** (1961), 373-384.
- [28] C. Zener, "Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure", *Phys. Rev.* **82** (1951), 403-405.
- [29] C. Zener, "Interaction between the d shells in the transition metals", *Phys. Rev.* **81** (1951), 440-444.
- [30] P. Bruno, C. Chappert, "Oscillatory coupling between ferromagnetic layers separated by a nonmagnetic metal spacer", *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991), 2592-2592.
- [31] R. Skomski, J. Zhou, J. Zhang, and D. J. Sellmyer, "Indirect exchange in dilute magnetic semiconductors". *J. Appl. Phys.* **99** (2006), 08D504.1-08D504.3.
- [32] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, "Zener model description of ferromagnetism in Zinc-blende magnetic semiconductors" *Science* **287** (2000), 1019-1022.
- [33] R.R. Dos Santos, L.E. Oliveira, J.D'Albuquerque E Castro, "Hole concentration in a diluted ferromagnetic semiconductor", *J. Phys. : Condens. Matter* **14** (2002), 3751-3757.
- [34] J. Coey, M. Venkatesan, C. Fitzgerald, "Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides", *Nature Materials* **4** (2005), 173-179.
- [35] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, "Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors", *Phys. Rev. B* **63** (2001), 195205-195229.
- [36] B. Amrani, I. Chiboub, S. Hiadsi, T. Benmessabih, N. Hamdadou, "Structural and electronic properties of ZnO under high pressures", *Solid State Communications* **137** (2006) 395-399.
- [37] S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, Y.W. Heo, T. Steiner, "Recent progress in processing and properties of ZnO", *Prog. Mater. Sci.* **50** (2005), 293-340.
- [38] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, "Ferromagnetism in a transition metal atom doped ZnO", *Physica E* **10** (2001), 251-255.
- [39] K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai, "Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films", *Appl. Phys. Lett.* **79** 7 (2001), 988-990.

- [40] M. Venkatesan, C.B. Fitzgerald, J.G. Lunney, J.M.D. Coey, “Anisotropic Ferromagnetism in Substituted Zinc Oxide” *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004), 177206.1-177206.4.
- [41] F. Pan, C. Song, X.J. Liu, Y.C. Yang, F. Zeng, “Ferromagnetism and possible application in spintronics of transition-metal-doped ZnO films”, *Materials Science and Engineering R* **62** (2008), 1-35.
- [42] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, “First principles materials design for semiconductor spintronics”, *Semicond. Sci. Technol.* **17** (2002), 367-376.
- [43] H. Katayama-Yoshida, K. Sato, “Spin and charge control method of ternary II–VI and III–V magnetic semiconductors for spintronics: theory vs. experiment”, *J. Phys. Chem. Solids.* **64** (2003), 1447-1452.
- [44] Chang-Hong Chien, Shan Haw Chiou, G.Y. Guo, Yeong-Der Yao, “Electronic structure and magnetic moments of 3d transition metal-doped ZnO”, *J. Magn. Magn. Mater.* **282** (2004) 275-278.
- [45] Lin-Hui Ye, A.J. Freeman, and B. Delley, “Half-metallic ferromagnetism in Cu-doped ZnO: Density functional calculations”, *Phys. Rev. B* **73** (2006), 033203-033206.
- [46] Q. Wang, Q. Sun, P. Jena, Z. Hu, R. Note, Y. Kawazoe, “First-principles study of magnetic properties in V-doped ZnO”, *Appl. Phys. Lett* **91** (2007), 063116.1-063116.3.
- [47] P. Gopal, N.A. Spaldin, “Magnetic interactions in transition-metal-doped ZnO: An ab initio study”, *Phy. Rev. B* **74** (2006), 094418.1-094418.9.
- [48] Y. Belghazi, G. Schmerber, S. Colis, J.L. Rehspringer, A. Berrada, A. Dinia, “Room-temperature ferromagnetism in Co-doped ZnO thin films prepared by sol–gel method”, *J. Magn. Magn. Mater.* **310** (2007), 2092–2094.
- [49] Hyeon-Jun Lee, Se-Young Jeong, “Study of diluted magnetic semiconductor: Co-doped ZnO”, *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002), 4020 - 4022.
- [50] Anna Zukova, Arunas Teiserskis, V. Kazlauskiene, Y.K. Gun’ko, Sebastiaan van Dijken, “Structural and magnetic properties of Co-doped ZnO films grown by pulse-injection MOCVD”, *J. Magn. Magn. Mater.* **316** (2007), e203–e206.
- [51] K. Nielsen, S. Bauer, M. Lübbe, S.T.B. Goennenwein, M. Opel, J. Simon, W. Mader, R. Gross, “Ferromagnetism in epitaxial Zn<sub>0.95</sub>Co<sub>0.05</sub>O films grown on ZnO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”, *Phys. Stat. Sol. A.* **203** (2006), 3581-3596.
- [52] Shengqiang Zhou, K. Potzger, Qingyu Xu, G. Talut, M. Lorenz, W. Skorupa, M. Helm, J. Fassbender, M. Grundmann, H. Schmidt, “Ferromagnetic transition metal implanted ZnO: A diluted magnetic semiconductor”. *Vacuum* **83**, (2009) S13–S19.

- [53] C.B. Fitzgerald, M. Venkatesan, J.G. Lunney, L.S. Dorneles, J.M.D. Coey, “Cobalt-doped ZnO—a room temperature dilute magnetic semiconductor”, *Applied Surface Science* **247** (2005), 493-496.
- [54] T.C. Kaspar, T. Droubay, S.M Heald, P. Nachimuthu, C.M. Wang, V. Shutthanandan, C.A. Johnson, D.R. Gamelin and S.A. Chambers, “Lack of ferromagnetism in n-type cobalt-doped ZnO epitaxial thin films”, *New Journal of Physics* **10** (2008), 055010.
- [55] C. Song, F. Zeng, K.W. Geng, X.B. Wang, Y.X. Shen, F. Pan, “The magnetic properties of Co doped ZnO diluted magnetic insulator films prepared by direct current reactive magnetron co sputtering”, *J. Magn. Mater.* **309** (2007), 25–30.
- [56] M. Fonin, G. Mayer, E. Biegger, N. Janben, M. Beyer, T. Thomay, R. Bratschitsch, Y.S. Dedkov, U. Rudiger, “Defect induced ferromagnetism in Co-doped ZnO thin films”, *Journal of Physics: Conference Series*, **100** (2008) 042034.1-042034.4.
- [57] A. Barla, G. Schmerber, E. Beaurepaire, A. Dinia, H. Bieber, S. Colis, F. Scheurer, J.-P. Kappler, P. Imperia, F. Nolting, F. Wilhelm, A. Rogalev, D. Muller, and J.J. Grob, “Paramagnetism of the Co sublattice in ferromagnetic  $Zn_{1-x}Co_xO$  films”, *Phys. Rev. B* **76** (2007), 125201.1-125201.5.
- [58] J.H. Yang, Y. Cheng, Y. Liu, X. Ding, Y.X. Wang, Y.J. Zhang, H.L. Liu, “Structure and room-temperature ferromagnetism of Co-doped ZnO DMS films”, *Solid State Communications* **149** (2009), 1164-1167.
- [59] P. Sati, C. Deparis, C. Morhain, S. Schäfer, and A. Stepanov, “Antiferromagnetic Interactions in Single Crystalline  $Zn_{1-x}Co_xO$  Thin Films”, *Phys. Rev. Lett.* **98** (2007), 37204.1-137204.4.
- [60] J.H. Kim, H. Kim, D. Kim, Y.E. Ihm, W. K. Choo, “Magnetic properties of epitaxially grown semiconducting  $Zn_{1-x}Co_xO$  thin films by pulsed laser deposition”, *J. Appl. Phys.* **92** (2002), 6066-6071.
- [61] A. Ney, K. Ollefs, S. Ye, T. Kammermeier, V. Ney, T. C. Kaspar, S.A. Chambers, F. Wilhelm, A. Rogalev, “Absence of Intrinsic Ferromagnetic Interactions of Isolated and Paired Co Dopant Atoms in  $Zn_{1-x}Co_xO$  with High Structural Perfection”, *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 157201, 157201.1-157201.4.
- [62] Maureen Tay, Yihong Wu, Gu Chang Han, Tow Chong Chong, Yuan Kai Zheng, Shi Jie Wang, Yanbin Chen, and Xiaoqing Pan, “Ferromagnetism in inhomogeneous  $Zn_{1-x}Co_xO$  thin films”, *J. App. Phys.* **100** (2006), 063910.1-063910.9.

- [63] L.S. Dorneles, M. Venkatesan, R. Gunning, P. Stamenov, J. Alaria, M. Rooney, J.G. Lunney, J.M.D. Coey, “Magnetic and structural properties of Co-doped ZnO thin films”, *J. Magn. Magn. Mater.* **310** (2007) 2087–2088.
- [64] M.H.F. Sluiter, Y. Kawazoe, P. Sharma, A. Inoue, A. R. Raju, C. Rout et U.V. Waghmare, “First principles based design and experimental evidence for a ZnO-based ferromagnet at room temperature”, *Phys. Rev. Lett.* **94** (2005), 187204.1-187204.4.
- [65] E.-C. Lee, K.J. Chang, “Ferromagnetic versus antiferromagnetic interaction in Codoped ZnO”, *Phys. Rev. B*, **69** 8 (2004), 085205.1-085205.5.
- [66] N. A. Spaldin, “Search for ferromagnetism in transition-metal-doped piezoelectric ZnO”, *Phys. Rev. B* **69** 12 (2004), 1251201.1-125201.7.
- [67] S. Lardjane, G. Merad, N. Fenineche, A. Billard, H.I. Faraoun, “Ab initio study of ZnCoO diluted magnetic semiconductor and its magnetic properties”, *J. Alloys. Compd.* **551** (2013) 306-311.
- [68] T. Chanier, M. Sargolzaei, I. Opahle, R. Hayn, and K. Koepnik, “LSDA+U versus LSDA: Towards a better description of the magnetic nearest-neighbor exchange coupling in Co- and Mn-doped ZnO”, *Phys. Rev. B* **73** (2006), 134418.1-134418.7.

## *Deuxième chapitre*



# La théorie de la fonctionnelle de la densité et les pseudopotentiels

<b>II.1. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) .....</b>	<b>40</b>
II.1.1. Introduction : un problème à N-corps .....	40
II.1.2. L'approximation de Born-Oppenheimer .....	41
II.1.3. Théorèmes de Hohenberg et Kohn .....	42
II.1.4. Les équations de Kohn-Sham .....	43
II.1.5. La fonctionnelle d'échange-corrélation .....	44
II.1.5.1. L'approximation de la densité locale (LDA) .....	45
II.1.5.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) .....	46
II.1.5.3. Les approximations de la densité locale (LSDA) et du gradient généralisé (GGA) avec polarisation du spin .....	47
II.1.5.4. Les approximations de la densité locale et du gradient généralisé avec la correction de Hubbard (LDA+U et GGA+U) .....	47
II.1.6. Résolution des équations de Kohn-Sham .....	48
II.1.7. Le théorème de Bloch et les ondes planes .....	50
<b>II.2. Les pseudopotentiels .....</b>	<b>51</b>
II.2.1. Introduction .....	51
II.2.2. Fondements .....	52
II.2.3. Exemple de pseudopotentiels .....	54
II.2.3.1. Pseudopotentiel à norme conservée .....	54
II.2.3.2. Pseudopotentiel ultra-doux (USPP) .....	55
II.2.3.3. Le formalisme PAW .....	55
<b>II.3. Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) .....</b>	<b>56</b>
<b>II.4. Conclusion .....</b>	<b>57</b>
<b>II.5. Références .....</b>	<b>58</b>





La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une des méthodes quantiques les plus couramment employées dans les domaines de la physique du solide et de la chimie quantique pour la détermination des grandeurs physiques et quantiques d'un système (et particulièrement les systèmes contenant un grand nombre d'électrons), telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation ... etc. C'est une méthode dite de premier principe. En effet, elle repose sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre limité de données d'entrées. Pour un système donné à plusieurs corps, elle permet de résoudre l'équation de Schrödinger sans l'introduction de paramètres ajustés par l'expérience.

Les méthodes *ab initio* qui reposent sur la DFT permettent de modéliser les matériaux de manière fiable et quantitative et de traiter des systèmes de taille importante. Elles autorisent de ce fait la comparaison avec les résultats expérimentaux.

Dans ce chapitre, nous exposerons les bases sur lesquels repose la DFT, en discutant les différents niveaux d'approximations nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger. Dans la suite, les approximations utilisées pour le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation seront présentées. Enfin, les fondements et différents exemples de l'approximation des pseudopotentiels seront décrits.

## II.1. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Contrairement à la méthode de Hartree-Fock [1] où l'énergie du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde  $\Psi$ , la DFT exprime l'énergie comme une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho$ . Cette méthode permet une grande simplification de la résolution de l'équation de Schrödinger (équation II.1). Ici, les  $N$  électrons ( $3N$  coordonnées spatiales) sont remplacés par la densité électronique totale qui ne dépend que de 3 variables spatiales. Le principe de la DFT consiste à reformuler un problème quantique à  $N$  corps, en un problème monocorps (fonction du spin) avec la densité électronique comme variable.

### II.1.1. Introduction : un problème à N-corps

La compréhension des propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques des matériaux consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant qui le constitue. Malheureusement la résolution de l'équation de Schrödinger (II.1) pour un tel système est extrêmement difficile, comme l'a déclaré Dirac en 1929 [2].

$$\hat{H}\psi = E\psi \tag{II.1}$$

Où  $\hat{H}$  est l'opérateur hamiltonien,  $\psi$  est la fonction d'onde et  $E$  est l'énergie totale du système.

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

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (\text{II.2})$$

Où  $(\hat{T}_e, \hat{T}_n)$  sont les énergies cinétiques des électrons et des noyaux,  $\hat{V}_{nn}$  l'énergie potentielle d'interaction noyaux-noyaux,  $\hat{V}_{ne}$  l'énergie potentielle d'interaction électrons-noyaux et  $\hat{V}_{ee}$  l'énergie potentielle d'interaction électron-électron.

Les valeurs propres de l'équation (II.1) ne peuvent être calculées de façon exacte que dans le cas des systèmes hydrogénoïdes. Dans le cas d'un système polyélectronique, à cause des interactions électroniques, il n'existe pas de solution analytique exacte de l'équation de Schrödinger. Afin de trouver des états propres approximés acceptables, nous avons besoin de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer [3].

### II.1.2. L'approximation de Born-Oppenheimer

Toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger reposent sur cette approximation, dans laquelle ses auteurs (Born et Oppenheimer) supposent qu'il y a une grande différence de masse entre les noyaux et les électrons et une différence d'échelle de temps entre les mouvements électroniques et nucléaires. De ce fait, il est possible de découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons et d'écrire la fonction d'onde comme le produit de deux fonctions d'onde, l'une nucléaire et l'autre électronique :

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_{nucl}(\vec{R}) \psi_{elec}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II.3})$$

Où  $\psi_{nucl}(\vec{R})$  est la fonction d'onde associé aux noyaux et  $\psi_{elec}(\vec{r}, \vec{R})$  est la fonction d'onde associée aux électrons avec noyaux fixés dans la position  $\vec{R}$ . L'énergie totale s'écrit alors comme la somme d'une contribution nucléaire et électronique :

$$E = E_{nucl}(\vec{R}) + E_{elec}(\vec{R}) \quad (\text{II.4})$$

Cette approximation est connue sous le nom de l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer.

La position des noyaux devient alors un paramètre et le problème consiste à résoudre l'équation de Schrödinger électronique dans le champ des noyaux supposés fixes.

$$\hat{H}_{elec} \psi_{elec}(\vec{r}, \vec{R}) = E_{elec}(\vec{R}) \psi_{elec}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II.5})$$

$$[T_e + V_{ee}(\vec{r}) + V_{nn}(\vec{r}) + V_{ne}(\vec{r}, \vec{R})] \psi_{elec}(\vec{r}, \vec{R}) = E_{elec}(\vec{R}) \psi_{elec}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II.6})$$

Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (II.6). Les premières sont celles de Hartree-Fock [1] basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont très utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides. La DFT s'avère être une méthode plus moderne et probablement plus puissante. Son histoire revient à la première trentaine du 20<sup>ème</sup> siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [4]. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique  $\rho(\vec{r})$  au lieu de sa fonction d'onde.

### II.1.3. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La DFT est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [4] suivantes:

1. La densité électronique  $\rho_0(\vec{r})$ , associée au niveau fondamental d'un système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur  $V_{ext}(\vec{r})$ , détermine de façon unique (à une constante près) ce potentiel. De ce fait, toutes les propriétés du système et en particulier l'énergie totale de l'état fondamental sont déterminées à partir de  $\rho_0(\vec{r})$ . La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II.7})$$

Où  $\int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}$  représente l'interaction noyaux-électrons,  $F[\rho(\vec{r})]$  est une fonctionnelle de la densité  $\rho(\vec{r})$  indépendante du potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$ ; elle contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie :

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{Hartree}[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.8})$$

Où  $T[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie cinétique du système électronique et  $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$  est le terme d'interaction électrons-électrons qui comprend l'énergie de Hartree  $E_{Hartree}[\rho(\vec{r})]$  (la répulsion coulombienne électron-électron) et l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ .

Cette fonctionnelle n'est pas connue de façon exacte car les expressions de l'énergie cinétique  $T[\rho(\vec{r})]$  et l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  ne sont pas connues exactement.

2. Pour un potentiel extérieur donné et un nombre d'électrons fixé, l'état fondamental du système est le minimum global de la fonctionnelle  $E[\rho(\vec{r})]$  et la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité de l'état fondamental  $\rho_0(\vec{r})$ .

$$\left[ \frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \right]_{\rho(\vec{r})=\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (\text{II.9})$$

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

#### II.1.4. Les équations de Kohn-Sham

La théorie de Kohn-Sham [5] est basée sur l'hypothèse qu'il est possible de reproduire la densité de l'état fondamental d'un système de  $N$  particules en interaction par un système auxiliaire constitué de particules indépendantes. Le système réel constitué d'électrons en interaction est remplacé par un ensemble de particules fictives et indépendantes évoluant dans un potentiel effectif. Toutes les interactions à  $N$  corps étant contenues dans une fonctionnelle d'échange et de corrélation dépendant de la densité électronique donné par

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.10})$$

Ils ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle  $E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})]$ . Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie  $E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})]$  s'écrit sous la forme :

$$E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.11})$$

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

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_H(\rho(\vec{r})) + V_{xc}(\rho(\vec{r})) + V_{ext}(\rho(\vec{r})) \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}), \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{II.12})$$

Où le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}(\rho(\vec{r})) = \frac{\partial V_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.13})$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, l'ensemble des équations (II.12), appelés équations de Kohn-Sham. La somme des trois termes  $V_H + V_{xc} + V_{ext}$  constitue un potentiel effectif  $V_{eff}$  qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que de  $r$ . Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite l'introduction de certaines approximations.

### II.1.5. La fonctionnelle d'échange-corrélation

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes.

Trois catégories d'effets résultent des interactions entre les électrons :

1. L'effet d'échange, encore appelé corrélation de Fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron.

L'approximation de Hartree-Fock le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde  $\Psi$ .

2. La corrélation de coulomb est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en  $1/|r-r'|$ . Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.
3. Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de 'self-interaction', qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

L'approche de Kohn-Sham impose au terme d'échange-corrélation de prendre en charge, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde.

Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

### II.1.5.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

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

La fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  est ainsi remplacée par celui d'un gaz homogène d'électrons de densité  $\rho(\vec{r})$  :

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

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

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

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] + E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.15})$$

Avec  $E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3}$  d'après la fonctionnelle d'échange de Dirac [2]

Les calculs Monte-Carlo quantiques de Ceperley et Alder [6] ont par ailleurs permis d'obtenir des valeurs précises du  $E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ . Ces valeurs ont été ensuite interpolées par Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [7] et par Perdew et Zunger [8] pour aboutir à une forme analytique de  $E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ .

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

### II.1.5.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA :Generalized Gradient Approximations) [9-10] apporte une amélioration par rapport à la LDA. Dans l'approximation locale, le potentiel d'échange et corrélation ne dépend que de la densité  $\rho(\vec{r})$  alors que dans l'approximation GGA, le potentiel s'exprime en fonction de la densité électronique locale  $\rho(\vec{r})$  et de son gradient  $\nabla\rho(\vec{r})$

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\rho(\vec{r}) \quad (\text{II.16})$$

$f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$  étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient.

Il existe plusieurs versions de la GGA les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Perdew et Wang (PW91) [11-12] et Perdew, Burke et Ernzerhof [13-14].

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



### II.1.5.3. Les approximations de la densité locale (LSDA) et du gradient généralisé (GGA) avec polarisation du spin

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

$$E_{xc}^{LDA}[\rho^\sigma, \rho^{-\sigma}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II.17})$$

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\sigma, \rho^{-\sigma}] = \int \rho(\vec{r}) f[\rho^\sigma(r), \rho^{-\sigma}(r), \nabla\rho^\sigma(r), \nabla\rho^{-\sigma}(r)] d\vec{r} \quad (\text{II.18})$$

### II.1.5.4. Les approximations de la densité locale et du gradient généralisé avec la correction de Hubbard (LDA+U et GGA+U)

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

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

Les fortes interactions coulombiennes intra-site écrantées entre électrons d ont été introduites selon l'approche désignée sous le nom de méthode DFT+U qui combine la méthode DFT (LSDA ou GGA avec polarisation du spin) avec un Hamiltonien de Hubbard,  $\hat{H}_{Hubbard}$  [15-18]. Ainsi, nous avons utilisé une version de DFT+U simple, proposée par Dudarev *et al.* [17], basée sur un Hamiltonien de la forme :

$$\hat{H}_{Hubbard} = \frac{U}{2} \sum_{m,m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',-\sigma} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m \neq m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',\sigma} \quad (\text{II.19})$$

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

L'Hamiltonien de Mott-Hubbard contient les contributions de l'énergie déjà comptabilisées par la fonctionnelle DFT. Après soustraction des termes comptés deux fois à l'énergie donnée par la méthode DFT classique, l'énergie de la fonctionnelle DFT+U en polarisation de spin de Dudarev *et al.* [17-18] est obtenue :

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m\sigma} (\hat{n}_{m,\sigma} - \hat{n}_{m\sigma}^2) \quad (\text{II.20})$$

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

### II.1.6. Résolution des équations de Kohn-Sham

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour représenter la densité électronique  $\rho(r)$ , le potentiel  $V(r)$  et les orbitales de Kohn-Sham  $\varphi_i$ .

La résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent. Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) = 0 \quad (\text{II.21})$$

Où  $H$  représente la matrice hamiltonienne et  $S$  la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1-\alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (II.22)$$

$i$  représente la  $i^{ème}$  itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée (tests de convergence sur l'énergie et/ou les charges). Lorsque la convergence est atteinte, on accède à l'énergie de l'état fondamental du système. L'ensemble de cette procédure est représentée sur la figure II.1

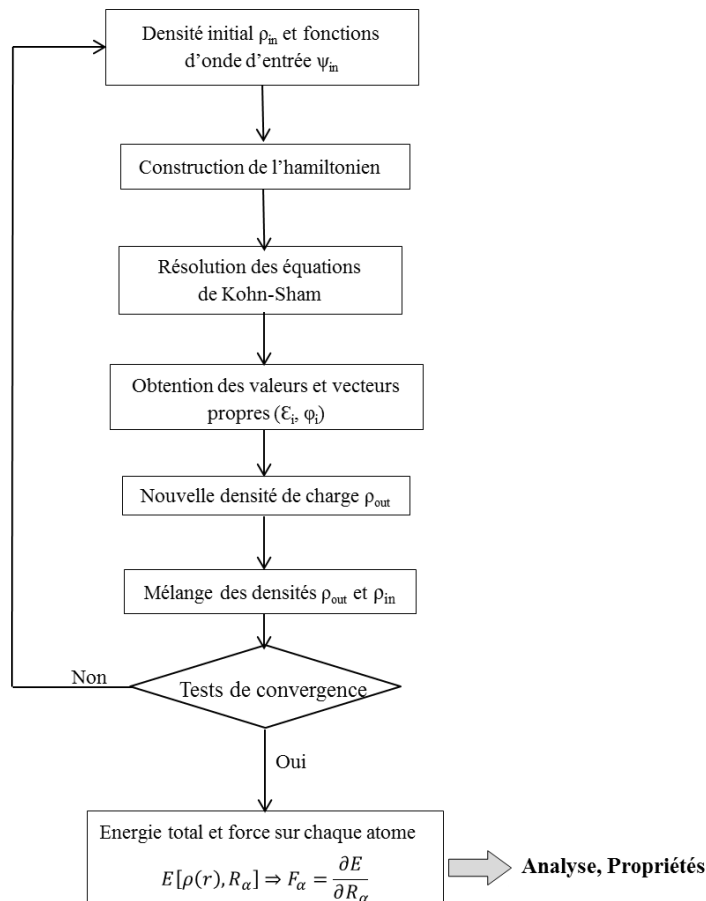


Figure II.1 : Représentation du cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham.

L'algorithme précédent permet de calculer l'énergie et la densité électronique à l'état fondamental de la configuration atomique avec une géométrie (forme et volume) fixée. Si

l'ensemble atomique n'est pas à l'équilibre mécanique, des forces sont exercées sur les atomes. Elles peuvent être calculées à partir du théorème de Hellmann-Feynman [19].

De manière pratique, il suffit de récupérer la valeur des forces sur les atomes à la fin de chaque cycle électronique auto-cohérent et d'utiliser des algorithmes de gradients conjugués, ou de Verlet pour minimiser l'énergie et déterminer la géométrie optimale ou encore effectuer des calculs de dynamique moléculaire.

### II.1.7. Le théorème de Bloch et les ondes planes

L'une des caractéristiques fondamentales d'un cristal est la symétrie de translation. Dans un cristal les ions sont arrangés de telle façon que la structure cristalline se répète périodiquement et de façon infinie dans l'espace. Le système de taille infinie pourra donc être décrit de manière finie grâce à la notion de périodicité. Si  $\vec{L}$  désigne un vecteur du réseau cristallin, le potentiel  $V_{eff}(\vec{r})$ , la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  et les fonctions d'ondes  $\psi(\vec{r})$  obéissent à :

$$\begin{aligned} V_{eff}(\vec{r} + \vec{L}) &= V_{eff}(\vec{r}) \\ \rho(\vec{r} + \vec{L}) &= \rho(\vec{r}) \\ \psi(\vec{r} + \vec{L}) &= \psi(\vec{r}) \end{aligned}$$

L'application de cette condition d'invariance par symétrie de translation aux solutions des équations de Kohn-Sham permet d'écrire les fonctions d'ondes  $\psi_i$  sous forme de fonction de Bloch [20-21] :

$$\psi_i(\vec{r}) = f(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (\text{II.23})$$

Où  $\vec{k}$  est un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin. La fonction périodique  $f(\vec{r})$  peut être décomposée par transformée de Fourier sur une base d'onde planes de vecteurs d'ondes  $\vec{G}$  du réseau réciproque :

$$f_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i,\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (\text{II.24})$$

On peut alors écrire la fonction d'onde  $\psi_i$  comme une somme d'ondes planes :

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (\text{II.25})$$

Pour décrire exactement une fonction d'onde mono-électronique, il faudrait théoriquement un nombre infini d'ondes planes, ce qui est irréalisable numériquement. En pratique, le nombre d'onde est limité par une énergie de coupure  $E_{cut}$ , telle que :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 < E_{cut} \quad (\text{II.26})$$

Où  $m$  est la masse de l'électron. Plus  $E_{cut}$  est grande et plus la base d'ondes planes permettant d'écrire les états propres est étendue. Les grandes valeurs de  $E_{cut}$  augmentent donc la précision du calcul mais le rendent également plus couteux en terme de ressources informatiques. Le théorème de Bloch permet donc de réduire le système infini à la première zone de Brillouin, avec un nombre d'ondes planes dépendant de l'énergie de coupure choisie. Cette base d'ondes planes reste néanmoins continue et doit être échantillonnée plus ou moins finement selon la précision du calcul recherchée. En pratique, le choix du maillage en points  $k$  est un point crucial du calcul. La taille du réseau réciproque est inversement proportionnelle au réseau direct. Ainsi, si on réduit le système à sa maille élémentaire, le nombre de points  $k$  devra compenser cette réduction pour obtenir une description suffisamment convergée des fonctions  $f_i(\vec{r})$ .

La méthode d'échantillonnage la plus répandue est celle proposée par Monkhorst et Pack [22] qui permet d'obtenir une grille uniforme de point  $k$  de dimension choisie.

## II.2. Les pseudopotentiels

### II.2.1. Introduction

La DFT est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Cependant, il est important de faire le choix convenable d'une base de fonctions d'onde pour la résolution des équations de Khon-Sham. Il existe plusieurs méthodes qui permettent de résoudre l'équation de Schrödinger. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. Parmi elle les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [23], permettent de traiter les métaux de transition. Les méthodes des ondes planes orthogonalisées (OPW) et leurs dérivées [23-24] applicables aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples. Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [25]. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [26] : ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «muffin-tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de

calcul. La méthode ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [27].

La majeure partie des propriétés physiques et chimiques d'un atome sont dues aux recouvrements des fonctions d'onde des électrons les moins localisées, essentiellement les électrons situés dans la bande de valence. Par contre, les électrons les plus proches du noyau, appelés électrons du « cœur », extrêmement localisées, ne participent pas aux liaisons chimiques et sont faiblement perturbés par le potentiel effectif de Kohn-Sham. Ces électrons sont décrits par des fonctions d'ondes ayant de grandes variations d'amplitude, nécessitant un grand nombre d'ondes planes et donc des ressources informatiques importantes. De ce fait on va considérer que les électrons de cœur restent dans leur état fondamental, comme dans l'atome isolé. L'approximation des pseudopotentiels consiste à considérer que les électrons de valence sont en interaction avec le potentiel créé par le noyau et les électrons de cœur.

## II.2.2. Fondements

L'approche du pseudopotentiel dans sa formulation initiale [28] prend ses origines dans la méthode OPW, dans laquelle les fonctions d'onde de valence exactes sont développées en utilisant une base d'ondes planes orthogonalisées avec les états du cœur :

$$\psi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) = \phi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) - \sum_c \langle \psi_{\vec{k}}^c | \phi_{\vec{k}}^v \rangle \psi_{\vec{k}}^c(\vec{r}) \quad (\text{II.27})$$

La somme est sur toutes les fonctions d'onde de cœur  $\psi_{\vec{k}}^c(\vec{r})$ .  $\phi_{\vec{k}}^v$  est la partie onde plane de ce développement :

$$\phi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}} \cdot e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (\text{II.28})$$

$\vec{G}$  désigne les vecteurs translation du réseau réciproque.

La fonction de valence exacte  $\psi_{\vec{k}}^v$  est une solution de l'équation de Schrödinger pour la valeur propre  $\varepsilon_{\vec{k}}^v$  :

$$\hat{H} \psi_{\vec{k}}^v = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right) \cdot \psi_{\vec{k}}^v = \varepsilon_{\vec{k}}^v \cdot \psi_{\vec{k}}^v \quad (\text{II.29})$$

En substituant la fonction d'onde (II.27) dans l'équation (II.29), on obtient :

$$\hat{H}\phi_{\vec{k}}^v - \sum_c \langle \psi_{\vec{k}}^c | \phi_{\vec{k}}^v \rangle \hat{H}\psi_{\vec{k}}^c = \varepsilon_{\vec{k}}^v (\phi_{\vec{k}}^v - \sum_c \langle \psi_{\vec{k}}^c | \phi_{\vec{k}}^v \rangle \psi_{\vec{k}}^c) \quad (\text{II.30})$$

En désignant par  $\varepsilon_{\vec{k}}^c$  les valeurs propres des fonctions de cœur solutions exactes de l'équation de Schrödinger  $\hat{H}\psi_{\vec{k}}^c = \varepsilon_{\vec{k}}^c \psi_{\vec{k}}^c$ , l'équation (II.30) peut alors s'écrire sous la forme d'une équation de Schrödinger effective à laquelle doit satisfaire  $\phi_{\vec{k}}^v$ , la partie de la fonction de Bloch qui peut être approximée par une combinaison linéaire d'ondes planes :

$$(\hat{H} + \hat{V}^R)\phi_{\vec{k}}^v = \varepsilon_{\vec{k}}^v \phi_{\vec{k}}^v \quad (\text{II.31})$$

L'opérateur  $\hat{V}^R$  contient les termes associés aux fonctions de cœur centrées sur le site atomique  $\vec{R}$  :

$$\hat{V}^R\psi_{\vec{k}} = \sum_c (\varepsilon_{\vec{k}}^v - \varepsilon_{\vec{k}}^c) \langle \psi_{\vec{k}}^c | \psi_{\vec{k}} \rangle \psi_{\vec{k}}^c \quad (\text{II.32})$$

Le pseudopotentiel est alors défini comme la somme du potentiel cristallin périodique  $V_{\text{eff}}$  et de  $\hat{V}_R$ :

$$\hat{H} + \hat{V}^R = \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \right) \nabla + V^{\text{pseudo}} \quad (\text{II.33})$$

Les énergies des états de valence étant supérieures à celles des états de cœur ( $\varepsilon_{\vec{k}}^v - \varepsilon_{\vec{k}}^c > 0$ ). Ajouter  $V^R$  à  $V_{\text{eff}}$  conduit donc à supprimer partiellement, la partie très attractive de  $V_{\text{eff}}$  dans la région du cœur et à obtenir un pseudopotentiel à variation beaucoup plus douce, c'est tout l'intérêt de la théorie des pseudopotentiels. L'équation à résoudre s'écrit donc :

$$\left( \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \right) \nabla + V^{\text{pseudo}} \right) \phi_{\vec{k}}^v = \varepsilon_{\vec{k}}^v \phi_{\vec{k}}^v \quad (\text{II.34})$$

L'expression (II.32) montre bien que  $V^R$  et donc  $V^{\text{pseudo}}$  ne dépendent pas uniquement de la position  $\vec{r}$  mais aussi de l'énergie des états considérés. Ces potentiels sont dits non-locaux.

La résolution de l'équation monoélectronique (II.29) est donc remplacée par la résolution de l'équation (II.34), où le potentiel  $V_{\text{eff}}$  a été remplacé par le pseudopotentiel non-local  $V^{\text{pseudo}}$ .

Les valeurs propres  $\varepsilon_{\vec{k}}^v$  doivent être identiques dans les deux équations. La pseudofonction d'onde  $\phi_{\vec{k}}^v$  peut-être développée sur une base d'ondes planes, elle doit être identique à  $\psi_{\vec{k}}^v$  dans la région interstitielle, au-delà d'un rayon de coupure  $R_c$ . Dans la région de cœur, la

pseudofonction varie de façon beaucoup plus douce et ne présente plus les fortes oscillations de  $\psi_k^v$ .

## II.2.3. Exemple de pseudopotentiels

### II.2.3.1. Pseudopotentiel à norme conservée

Les caractéristiques nécessaires à la construction d'un pseudopotentiel à norme conservée ont été proposées par Hamann *et al.* en 1979 [29]. Ce pseudopotentiel doit satisfaire quatre propriétés :

1. Les valeurs propres de valence dans les deux types de calculs : calcul avec tous les électrons et calcul avec le pseudopotentiel correspondent à la même valeur propre de la configuration atomique de référence.
2. La fonction d'onde exacte et la pseudo-fonction d'onde doivent être identiques au-delà du rayon de coupure  $R_c$  (fig. II.2) :

$$\psi_k^v(\vec{r}) = \phi_k^v(\vec{r}) \text{ pour } r > R_c \quad (\text{II.35})$$

3. Les dérivées logarithmiques au rayon  $R_c$  des deux types de fonctions d'onde : exacte et pseudisée doivent être identiques :

$$\left. \frac{\partial \ln \psi^v(\vec{r}, \varepsilon^v)}{\partial r} \right|_{r=R_c} = \left. \frac{\partial \ln \phi^v(\vec{r}, \varepsilon^v)}{\partial r} \right|_{r=R_c} \quad (\text{II.36})$$

4. Propriété de la conservation de la norme :

$$\left\langle \phi_k^v(\vec{r}) \left| \phi_k^v(\vec{r}) \right\rangle = \left\langle \psi_k^v(\vec{r}) \left| \psi_k^v(\vec{r}) \right\rangle \quad (\text{II.37})$$

Donc l'intégrale de la densité électronique dans la sphère de rayon  $R_c$  pour les deux fonctions d'onde est la même.



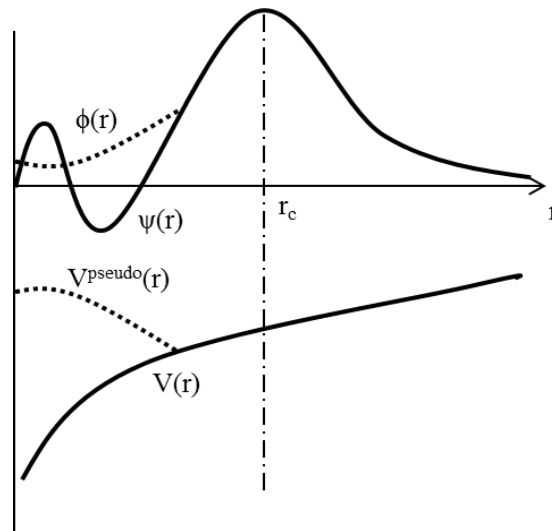


Figure II.2 : Représentation du remplacement d'une fonction d'onde exacte  $\psi(r)$  tous électrons et du potentiel associé  $V(r)$  par une pseudo-fonction d'onde  $\phi(r)$  et un pseudopotentiel  $V^{pseudo}(r)$  [30]

### II.2.3.2. Pseudopotentiel ultra-doux (USPP)

La conservation de la norme trouve ses limites dans la représentation des orbitales de valence localisées où plusieurs ondes planes sont nécessaires pour les décrire au voisinage du noyau. Il existe un autre formalisme de pseudopotentiels, dits ultra-doux (ultrasoft), qui diffère par la suppression de la contrainte de conservation de la charge dans la région de cœur. La première génération de pseudopotentiels ultra-doux a été proposée par Vanderbilt [31]. Leur intérêt principal réside dans la convergence plus rapide par rapport aux pseudopotentiels à norme conservée avec un nombre d'onde plane inférieur et une énergie de coupure également inférieure.

### II.2.3.3. Le formalisme PAW

Une autre méthode permettant de générer des pseudopotentiels ultra doux est la méthode PAW ( Projected Augmented Wave) introduite par Blöchl [32]. Cette méthode permet de générer des pseudopotentiels ultra-doux mais pour lesquels la grille utilisée pour reconstituer la fonction d'onde autour de chaque atome est radiale. Ces pseudopotentiels sont plus performants, notamment pour les systèmes magnétiques [33]. Cette efficacité provient du fait que la fonction d'onde de valence reconstruite par les pseudopotentiels PAW est exacte, avec tous les noeuds dans la région de coeur et ceci pour de faibles rayons de coupure.

La fonction d'onde est réécrite de la façon suivante :

$$|\psi\rangle = |\psi^{ps}\rangle - \sum_i |\phi_i^{ps}\rangle c_i + \sum_i |\phi_i\rangle c_i \quad (\text{II.38})$$

Où  $\sum_i |\phi_i^{ps}\rangle c_i$  est le développement du  $|\psi^{ps}\rangle$  sur une base de pseudo ondes partielles et  $\sum_i |\phi_i\rangle c_i$  est le développement du  $|\psi\rangle$  sur une base d'ondes partielles, à l'intérieur des sphères de volume  $\Omega_{\vec{R}}$  autour des sites atomiques repérés par  $\vec{R}$ . Les coefficients  $c_i$  sont des produits scalaires des pseudo-fonctions d'onde et de fonctions de projection localisées dans la région  $\Omega_{\vec{R}}$  :

$$c_i = \langle p_i | \phi_i^{ps} \rangle \quad (\text{II.39})$$

Au final la fonction d'onde exacte  $|\psi\rangle$  s'exprime en fonction de la pseudo-fonction  $|\psi^{ps}\rangle$  par :

$$|\psi\rangle = |\psi^{ps}\rangle - \sum_i (|\phi_i\rangle - |\phi_i^{ps}\rangle) \langle p_i | \phi_i^{ps} \rangle \quad (\text{II.40})$$

On ne travaille ici qu'avec trois objets :

1. les ondes partielles  $|\phi_i\rangle$ , obtenues par intégration radiale de l'équation de Schrödinger pour les énergies atomiques  $\varepsilon_i$  et qui sont orthogonales aux fonctions du coeur.
2. La pseudo onde partielle  $|\phi_i^{ps}\rangle$  qui coïncide avec l'onde partielle exacte à l'extérieur de la région du cœur
3. La fonction de projection  $|p_i\rangle$  de chaque onde partielle, localisée dans la région  $\Omega_{\vec{R}}$  et qui satisfait à la relation  $\langle p_i | \phi_i^{ps} \rangle = \delta_{ij}$

### II.3. Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)

Dans nos travaux nous avons utilisé le code VASP [33-35] pour étudier les propriétés électroniques et les interactions magnétiques entre les atomes de cobalt qui substituent les atomes de zinc dans la matrice du ZnO et prédire la phase magnétique la plus stable dans le cadre de la DFT. Il est réputé pour sa bonne parallélisation ce qui autorise le calcul sur des systèmes de plus d'une centaine d'atomes. Il offre une précision et efficacité pour la simulation numérique ab initio et pour cette raison il est devenu un code largement utilisé.

Le VASP utilise des fonctions d'onde qui sont développées sur une base d'ondes planes adaptée aux calculs périodiques et présentent l'avantage d'être facilement mises en œuvre avec des calculs utilisant de USPP de Vanderbilt [31] et ceux de PAW [32]. Blöchl [32] et Kresse *et al.* [33] ont montré que la méthode PAW est particulièrement bonne pour les

oxydes de métaux de transition, lanthanides et actinides et les systèmes magnétiques. Nous avons donc utilisé la méthode PAW pour l'ensemble de nos travaux. Dans la bibliothèque fournie avec le code, pour décrire les noyaux atomiques, on trouve les pseudopotentiels de type PAW.

Les fonctions d'onde développées dans l'espace réciproque sont définies pour un nombre infini de points  $k$  de la zone de Brillouin, chaque point contribuant au potentiel électronique. Afin de pouvoir évaluer numériquement les intégrales portant sur les états occupés de chacun des points, le calcul est effectué avec une grille de points  $k$  de taille finie. Pour générer automatiquement cette grille de points  $k$  dans le VASP, la méthode de Monkhorst et Pack [22] est utilisée.

L'intégration des états occupés peut être réalisée par la méthode des tétraèdres (Jepsen *et al.* [36]), avec les corrections de Blöchl *et al.* [37].

Le code VASP fait appel à des algorithmes de type gradient conjugué pour relaxer les structures. Dans la pratique, pour relaxer une structure atomique, on minimise les forces d'Hellmann-Feynman jusqu'à ce que les forces résiduelles sur chaque atome deviennent inférieures à  $0,08 \text{ eV/\text{Å}}$ .

Nous avons utilisé la GGA (PW91) [11-12] et la GGA+U (approche de Dudarev) [15-18] avec polarisation de spin comme approximations pour le terme d'échange et de corrélation.

## II.4. Conclusion

Ce chapitre présente les principaux fondements de la DFT et les différentes approximations utilisées pour le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation. La DFT utilise les équations de la mécanique quantique pour développer un modèle auto-cohérent de résolution de l'équation de Schrödinger à l'état fondamentale. Dans cette étude, les calculs DFT ont été réalisés à l'aide d'une approche de type pseudopotentiel. Ses fondements et ses différents exemples ont été décrits. Enfin, le code VASP qui est capable de calculer certaines propriétés physiques d'un système atomique fini a été présenté.

## II.5. Références

- [1] D.R. Hartree, “The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field : parts I, II, III”, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **24** (1928), 89, 111, 426.
- [2] P.M.A. Dirac, “Quantum Mechanics of Many-Electron Systems”, *Proc. Roy. Soc (Londres)* **123** (1929), 714-733.
- [3] M. Born, J.R. Oppenheimer, “Zur Quantentheorie der Molekeln”, *Ann. Phys.* **87** (1927), 457-484.
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas”, *Phys. Rev.* **136** (1964), B864-B871.
- [5] W. Kohn, L.J. Sham “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”, *Phys. Rev.* **140** (1965), A1133-A1138.
- [6] D.M. Ceperly, B. J. Alder, “Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method”, *Phys. Rev. Lett.* **45** (1980), 566-569.
- [7] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, “Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis”, *Can. J. Phy.*, **58** (1980), 1200-1211.
- [8] J.P. Perdew, A. Zunger, “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems”, *Phys. Rev. B* **23** (1981), 5048-5079.
- [9] J.P. Perdew, P. John, “Accurate density functional for the energy: real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole”, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985), 1665–1668.
- [10] J.P. Perdew, “Generalized gradient approximations for exchange and correlation-A look backward and forward”, *Physica B* **172** (1991), 1-6.
- [11] J.P. Perdew , J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, “Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation”, *Phys. Rev. B* **46** (1992), 6671-6687.
- [12] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais. “Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation”. *Phys. Rev. B* **48** (1993) 4978-4978.
- [13] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996), 3865-3868.
- [14] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. “Erratum: Generalized gradient approximation made simple”. *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997), 1396-1397.

- [15] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, “Band theory and Mott insulators : Hubbard U instead of Stoner I”, *Phys. Rev. B* **44** (3) (1991), 943-954.
- [16] A.I. Liechtenstein, V.I. Anisimov, J. Zaanen, “Density-functional theory and strong interactions: orbital ordering in Mott-Hubbard insulators”, *Phys. Rev. B* **52** (1995), 5467-5470.
- [17] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton, “Electron energy loss spectra and the structural stability of nickel oxide : An LSDA+U study”, *Phys. Rev. B* (57) (1998), 1505-1509.
- [18] S.L. Dudarev, A.I. Liechtenstein, M.R. Castell, G.A.D. Briggs, A.P. Sutton, “Surface states on NiO (100) and the origin of the contrast reversal in atomically resolved scanning tunneling microscope images”, *Phys. Rev. B* **56** (1997), 4900-4908.
- [19] R.P. Feynman, “Forces in molecules”, *Phys. Rev.* **56** (1939) 340-343.
- [20] O. Gunnarsson, M. Jonson, B.I. Lundqvist, “Descriptions of exchange and correlation effects in inhomogeneous electron systems”, *Phys. Rev. B* **20** (1979), 3136-3164.
- [21] Y. Quéré, “Physique des matériaux”, Palaiseau Ecole Polytechnique (1984).
- [22] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, “Special points for Brillouin-zone integrations”, *Phys. Rev. B* **13** (1976), 5188-5192.
- [23] J.C. Slater, “Quantum Theory of Molecules and Solids Symmetry & Energy Bands in Crystals”, *Volume 2*, Ch. **8** (1965).
- [24] C. Herring, “A new method for calculating wave functions in crystals”, *Phys. Rev.* **57** (1940), 1169-1177.
- [25] J.C. Slater, “Wave Functions in a Periodic Potential”, *Phys. Rev.* **51** (1937), 846-851.
- [26] O.K. Andersen, “Linear methods in band theory”, *Phys. Rev. B* **12** (1975), 3060-3083.
- [27] D.R. Hamann, “Semiconductor Charge Densities with Hard-Core and Soft-Core Pseudopotentials”, *Phys. Rev. Lett.* **42** (1979), 662-665.
- [28] J.C. Phillips, L. Kleinman, “New method for calculating wave functions in crystals and molecules”, *Phys. Rev.* **116** (1959), 287-294.
- [29] D.R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, “Norm-Conserving Pseudopotentials”, *Phys. Rev. Lett.* **43** (1979), 1494-1497.
- [30] M. Payne, M. Teter, D. Allan, T. Arias, J. Joannopoulos, “Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients”, *Rev. Mod. Phys.* **64** (1992) 1045-1097.
- [31] D. Vanderbilt, “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism”, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 7892-7895.

- [32] P.E. Blöchl, “Projector augmented-wave method”, *Phys. Rev. B* **50** (1994), 17953-17979.
- [33] G. Kresse, D. Joubert, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method”, *Phys. Rev. B* **59** (1999), 1758-1775.
- [34] G. Kresse, J. Furthmüller, “Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set”, *Comput. Mater. Sci.* **6** (1996) 15-50.
- [35] G. Kresse, J. Furthmüller, “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set”, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 11169-11186.
- [36] O. Jepsen, O.K. Andersen, “The electronic structure of h.c.p. Ytterbium”, *Solid St. Commun.* **9** (1971), 1763-1767.
- [37] P.E. Blöchl, O. Jepsen, O.K. Andersen, “Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations”, *Phys. Rev. B.* **49** (1994), 16223-16233.



## *Troisième chapitre*





# Etude ab initio des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du ZnO dopé au cobalt ( $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ )

<b>III.1. Etude de l'oxyde de zinc</b> .....	<b>61</b>
III.1.1. Détails de calcul .....	61
III.1.2. Propriétés structurales .....	62
III.1.3. Propriétés électroniques.....	64
<b>III.2. Etude du semi-conducteur magnétique dilué ZnO dopé au Cobalt (<math>\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}</math>)</b> .....	<b>66</b>
III.2.1. Détails de calcul .....	66
III.2.2. Propriétés électroniques et magnétiques du $\text{Zn}_{0,9815}\text{Co}_{0,0185}\text{O}$ .....	67
III.2.3. Propriétés électroniques et magnétiques du $\text{Zn}_{0,963}\text{Co}_{0,037}\text{O}$ .....	73
<b>III.3. Etude de l'effet des défauts intrinsèques natifs sur le magnétisme de <math>\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}</math></b> .....	<b>79</b>
III.3.1. Les lacunes d'oxygène .....	79
III.3.2. Les lacunes de zinc .....	83
III.3.3. Les sites interstitiels de zinc .....	87
<b>III.4. Conclusion</b> .....	<b>90</b>
<b>III.5. Références</b> .....	<b>91</b>



La phase magnétique et la nature des interactions magnétiques dans le ZnO restent controversées. A l'aide de la DFT, une étude prédictive des propriétés électroniques et magnétiques du ZnO dopé avec différentes concentrations et configurations de positions de cobalt est possible. Aussi, par l'intermédiaire de grandeurs aisément accessibles par la simulation telles que le couplage d'échange magnétique et la densité d'états électroniques (DOS), on arrive à comprendre davantage les résultats expérimentaux obtenus. Enfin, on pourra voir aussi l'effet de certains défauts, comme les lacunes d'oxygène et de zinc et les sites interstitiels de zinc, sur la phase magnétique de ce matériau.

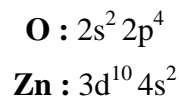
## **III.1. Etude de l'oxyde de zinc**

### **III.1.1. Détails de calcul**

La méthode PAW [1], implémentée dans le code VASP [2-3], a été utilisée dans les calculs de la structure électronique et les propriétés magnétiques du ZnO dopé Co. Ces calculs ont été réalisés sur une base d'ondes planes avec une énergie de coupure de 500 eV. L'échantillonnage de la zone de Brillouin est basé sur une grille de 6×6×6 points k gamma centrée suivant la méthode de Monkhorst et Pack [4]. Le critère de convergence de l'énergie a été fixé à 10<sup>-4</sup> eV. L'optimisation de la structure a été réalisée avec la condition que toutes les forces résiduelles soient inférieures à 0,08 eV/Å.

Pour approximer le terme d'échange et de corrélation, on utilisera la GGA et la GGA+U avec polarisation du spin [5]. Dans l'approximation GGA+U, le potentiel GGA est augmenté d'un terme d'Hubbard pour décrire les fortes interactions coulombiennes intra-site écrantées entre les électrons d. Le paramètre U<sub>eff</sub> (U<sub>eff</sub> = U-J) a été fixé à 9 eV pour les états 3d de Zn, le paramètre d'échange J a été fixé à 1 eV.

Les pseudopotentiels utilisés dans cette partie correspondent aux configurations de valence suivantes :



Avec des rayons de cœur respectivement de 1,52 Å et 2,3 Å.

Dans les conditions normales de température et de pression, l'oxyde de zinc cristallise dans la phase wurtzite (B4) de groupe d'espace P6<sub>3</sub>mc N° 186. La cellule unité contient 4 atomes positionnés à (0,0,0) et (2/3,1/3,1/2) pour les atomes du 1<sup>er</sup> type (Zn) et (0,0,u) et

(2/3,1/3,1/2+*u*) pour les atomes du 2<sup>ème</sup> type (O), avec *u* le paramètre interne qui est l'emplacement de l'anion par rapport au cation le long de l'axe *c* (fig. III.1).

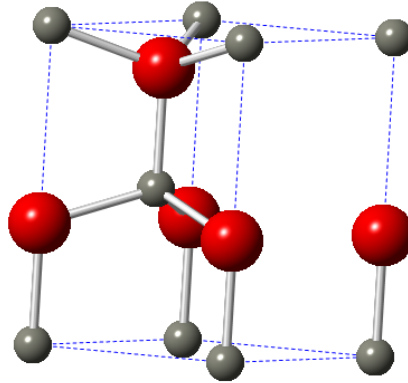


Figure III.1 : Maille élémentaire de ZnO en phase wurtzite (Zn : sphères grises, O : sphères rouges)

### III.1.2. Propriétés structurales

La détermination des paramètres de la structure d'équilibre constitue l'étape première et fondamentale. Pour cela, la maille élémentaire du ZnO (fig. III.1) de paramètre  $a = 3,25 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,22 \text{ \AA}$  et  $u = 0,38 \text{ \AA}$  [6] a été employée. L'énergie totale a été calculée en variant le volume *V* dans le but de déterminer les paramètres d'équilibre du réseau et le module de compressibilité. Les courbes obtenues ont été ajustées par l'équation d'état de Murnaghan [7] :

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

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

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

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

L'optimisation structurale s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction des trois variables  $u$ ,  $c/a$  et  $V$ .

La figure (III.2) montre les courbes de variation de l'énergie totale en fonction du volume calculées par la GGA et la GGA+U.

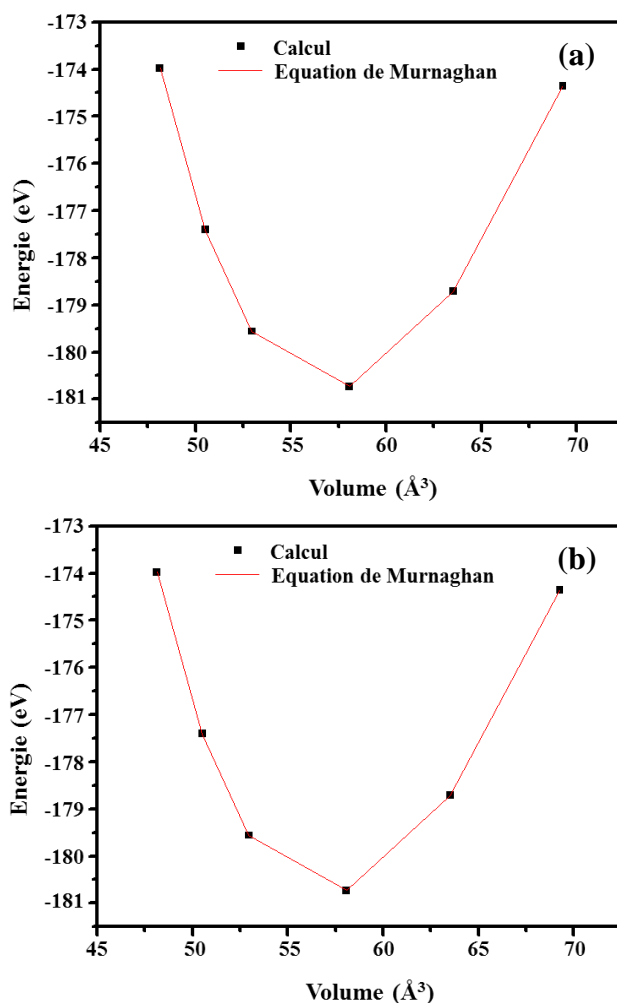


Figure III.2 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume : (a) GGA (b) GGA+U

Les valeurs calculées des paramètres de réseau ( $a$  et  $c$ ), le paramètre interne  $u$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée première par rapport à la pression  $B'$  obtenus par la GGA et la GGA+U sont données dans le tableau III.1. Les résultats sont comparés à d'autres valeurs théoriques [8-10] et données expérimentales [6,11-12].

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

	a (Å)	c (Å)	u	B (Gpa)	B'
GGA	3,28	5,30	0,37	160	4,44
GGA +U	3,28	5,30	0,37	160	4,44
Expérimentaux	3,25 <sup>a</sup> , 3,24 <sup>b</sup> , 3,24 <sup>c</sup>	5,22 <sup>a</sup> 5,20 <sup>b</sup> , 5,20 <sup>c</sup>	0,38 <sup>a</sup> , 0,38 <sup>b</sup>	181 <sup>a</sup> , 183 <sup>b</sup>	4 <sup>a</sup> , 4 <sup>b</sup>
Autres calculs	3,29 <sup>d</sup> , 3,19 <sup>e</sup> , 3,28 <sup>f</sup>	5,29 <sup>d</sup> 5,16 <sup>e</sup> , 5,30 <sup>f</sup>	0,38 <sup>d</sup> , 0,37 <sup>e</sup> , 0,37 <sup>f</sup>	133,7 <sup>d</sup> , 159,5 <sup>e</sup> , 131,5 <sup>f</sup>	3,8 <sup>d</sup> , 4,5 <sup>e</sup> , 4,2 <sup>f</sup>

<sup>a</sup> [6]

<sup>b</sup> [11]

<sup>c</sup> [12]

<sup>d</sup> LCAO: GGA [8]

<sup>e</sup> Pseudopotentiels : LDA [9]

<sup>f</sup> Pseudopotentiels : GGA [10]

Les deux approximations GGA et GGA+U surestiment par rapport aux valeurs expérimentales les paramètres de maille a et c d'environ 1,23 % et 1,92 % respectivement, alors que le paramètre interne u est sous-estimé de 2,63 %. Le module de compression B quant à lui, il est sous-estimé d'environ 12,58%.

Les résultats obtenus restent en bon accord avec les autres travaux théoriques [8-10].

### III.1.3. Propriétés électroniques

Les densités d'états (DOS) totales de ZnO et les densités partielles des états 3d de Zn et les états 2p d'O de spin majoritaire et de spin minoritaire projetés entre -10 eV et 8 eV en utilisant respectivement la GGA et la GGA+U sont représentées par la figure III.3. Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies ( $E_f = 0$ ).

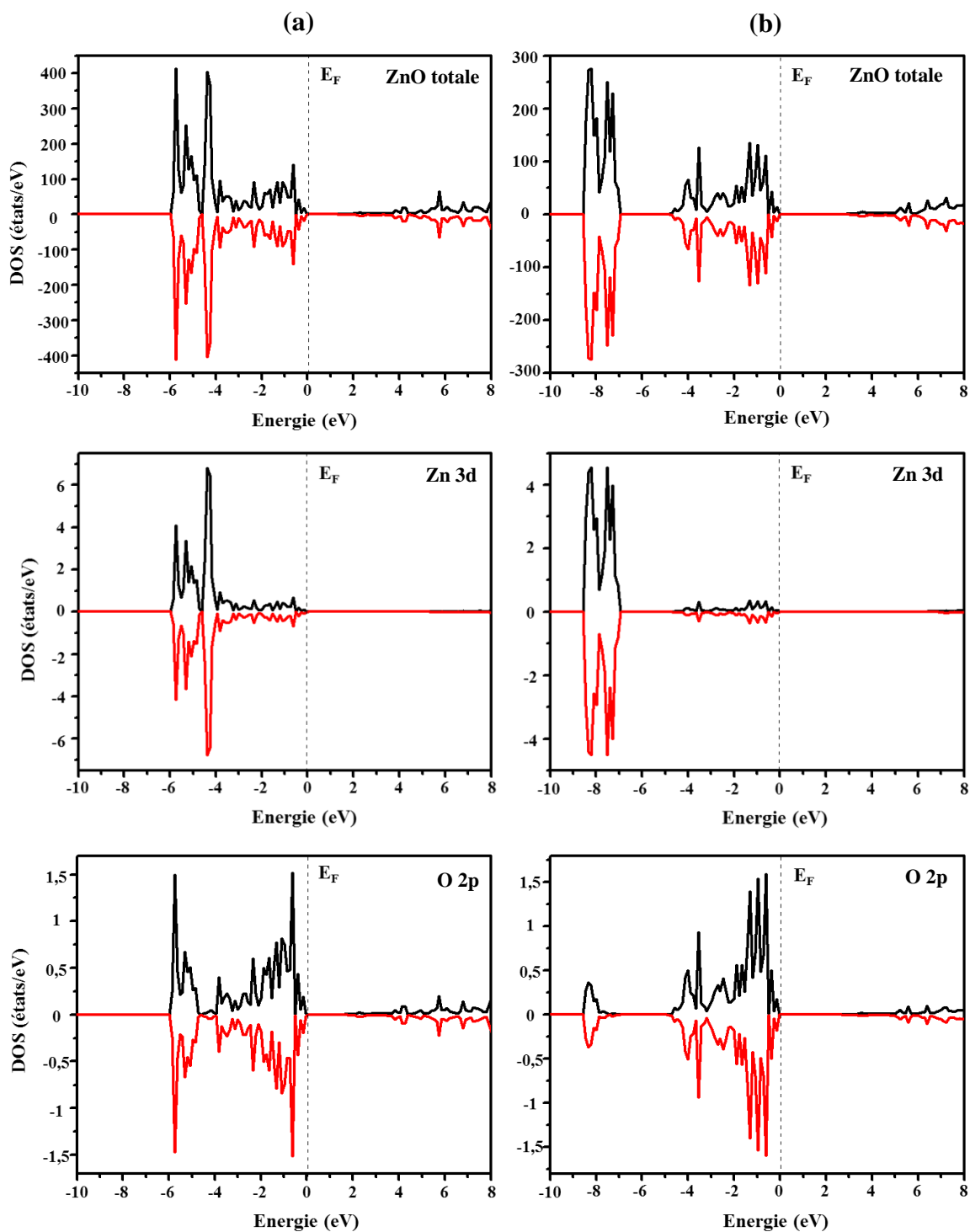


Figure III.3 : Densités d'états totales et partielles du ZnO obtenues par (a) la GGA et (b) la GGA+U



En utilisant la GGA, la densité d'état totale présente deux régions dans la bande de valence : une région comprise entre -6 eV et -4 eV dominée par les états 3d des cations Zn et le haut de la bande de valence, qui est au-dessus de -4 eV, constituée par les états 2p des anions O. Il y a une forte hybridation entre les états 3d de Zn et les états 2p d'O.

L'introduction du terme de corrélation  $U_{\text{eff}}$  (fig. III.3.b), conduit à un déplacement des états 3d de Zn vers des énergies de liaison plus élevées situées entre -8,5 eV et -7 eV, ce qui est plus proche de la position expérimentale qui est de l'ordre de -7,5 eV [13-14].

Le minimum de la bande de conduction dans les deux approximations est constitué principalement par les états 4s du cation Zn.

Les valeurs des énergies des bandes interdites (gap) sont listées dans le tableau III.2. La GGA+U améliore de façon significative la valeur de la largeur de bande interdite, mais elle reste toujours sous-estimée par rapport à la valeur expérimentale qui est de 3,44 eV. Les résultats sont en bon accord avec ceux de Karazhanov *et al.* [15], Usuda *et al.* [16] Amrani *et al.* [17] et Azam Soltani Mohammadi *et al.* [14].

Tableau III.2 : Valeurs de l'énergie du gap du ZnO

	GGA	GGA+U	Expérimentale	Autres calculs					
$E_g$ (eV)	0,85	2,22	3,44 <sup>a</sup>	0,7442 <sup>b</sup> , 0,8044 <sup>b</sup> , 1,9884 <sup>b</sup> , 0,77 <sup>c</sup> , 0,81 <sup>d</sup> , 0,68 <sup>e</sup> ,	0,75 <sup>e</sup> , 1,53 <sup>e</sup> , 1,61 <sup>e</sup> , 2,11 <sup>e</sup> , 2,22 <sup>e</sup>				

<sup>a</sup> [18]

<sup>b</sup> Pseudopotentiels: LDA, GGA, LDA+U [15]

<sup>c</sup> LAPW: LDA [16]

<sup>c</sup> FPLAPW: LDA [17]

<sup>e</sup> FPLAPW: LDA, GGA, LDA+U, GGA+U, LDA+U<sub>p</sub>+U<sub>d</sub>, GGA+U<sub>p</sub>+U<sub>d</sub> [14]

## III.2. Etude du semi-conducteur magnétique dilué ZnO dopé au Cobalt (Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O)

Afin de voir l'influence du dopage de Co sur les propriétés électroniques et magnétiques du ZnO, en considérant le Co en position substitutionnelle du Zn, différents arrangements pour les positions des atomes de Co ont été adoptés. Ceci permet d'étudier l'effet de la distance entre ces atomes sur l'intensité de l'interaction magnétique.

### III.2.1. Détails de calcul

Comme pour le ZnO pur, l'énergie totale a été calculée avec la méthode PAW sur une base d'ondes planes avec une énergie de coupure de 500 eV. L'échantillonnage de la zone de

Brillouin a été réalisé avec une grille de  $2 \times 2 \times 2$  points k gamma centrée suivant la méthode de Monkhorst et Pack [4]. L'énergie est calculée avec une précision de  $10^{-4}$  eV. La convergence a été obtenue avec une relaxation des ions et du volume sans modification de la forme de la cellule en utilisant l'algorithme du gradient conjugué jusqu'à ce que les forces agissant sur les ions convergent à moins de 0,08 eV/Å.

Dans l'approximation GGA+U, le paramètre  $U_{\text{eff}}$  ( $U_{\text{eff}} = U - J$ ) a été fixé à 9,0 eV pour les états 3d de Zn et à 5 eV [19] pour les états 3d du Co.

En plus des pseudopotentiels utilisés dans la partie III.1, on a intégré le pseudopotentiel qui correspond à la configuration de valence  $3d^7 4s^2$  du cobalt avec un rayon de cœur de 2,3 Å. Les paramètres de réseaux optimisés de la cellule élémentaire du ZnO pur dans la structure wurtzite ;  $a = 3,28$  Å,  $c = 5,30$  Å et le paramètre interne  $u = 0,37$  ont été utilisés pour la construction d'une supercellule ( $3 \times 3 \times 3$ ) contenant 108 atomes (fig. III.4).

La taille de la supercellule est assez grande pour permettre une étude détaillée de différentes configurations des dopants. Deux niveaux de dopage ont été considérés : 1,85 at. % et 3,70 at. %. Dans le premier cas,  $Zn_{0,9815}Co_{0,0185}O$ , un seul atome de Zn a été substitué par un atome de Co, alors que dans le deuxième cas ( $x = 0,037$ ), deux atomes de Zn ont été substitués ce qui correspond aux configurations :  $Zn_{53}Co_1O_{54}$  et  $Zn_{52}Co_2O_{54}$ , respectivement.

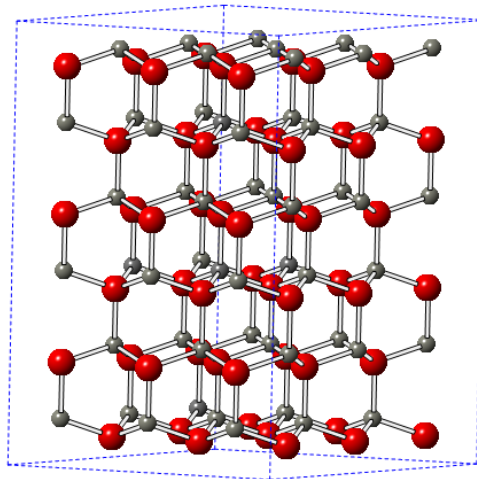


Figure III.4 : Supercellule ( $3 \times 3 \times 3$ ) de ZnO contenant 108 atomes (Zn : sphères grises, O sphères rouges)

### **III.2.2. Propriétés électroniques et magnétiques du $Zn_{0,9815}Co_{0,0185}O$**

Afin de comparer les énergies totales des états magnétiques et non magnétiques, des calculs avec spins polarisés et non polarisés ont été effectués en utilisant la configuration où

un seul atome de Zn a été substitué par un atome de Co correspondant à un dopage de 1,85 at. % (fig. III.5).

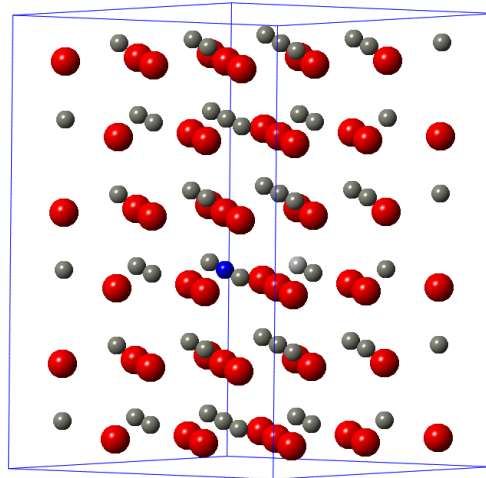


Figure III.5 : Supercellule de Zn<sub>0,9815</sub>Co<sub>0,0185</sub>O (Zn : sphères grises, O : sphères rouges)

Les énergies totales des états de spins polarisés ( $E_{sp}$ ) et de spins non polarisés ( $E_{nsp}$ ) et les différences d'énergie totales obtenues dans les deux approximations GGA et GGA+U sont données dans le tableau III.3. L'état magnétique est favorisé par rapport à l'état non magnétique avec une différence d'énergie importante de 1,387 eV et 3,321 eV en utilisant la GGA et la GGA+U, respectivement.

Tableau III.3 : Les énergies totales calculées des états spin polarisé  $E_{sp}$  et spin non polarisé  $E_{nsp}$  et la valeur absolue des différences d'énergie totale  $|E_{sp}-E_{nsp}|$ .

	$E_{nsp}$ (eV)	$E_{sp}$ (eV)	$ E_{sp}-E_{nsp} $ (eV)
GGA	-490,75153	-492,139	1,387
GGA+U	-487,36633	-490,68789	3,321

Le moment magnétique total obtenu pour la supercellule de Zn<sub>0,9815</sub>Co<sub>0,0185</sub>O dans l'approximation GGA est de 2,906  $\mu_B$  ; il est proche de la valeur de 3  $\mu_B$  prévue pour l'ion Co<sup>2+</sup> dans l'état de spin haut. Le moment magnétique est localisé principalement au niveau de l'atome de Cobalt avec une valeur 2,508  $\mu_B$  alors que les atomes proches voisins d'oxygène possèdent des moments magnétiques négligeable de 0,092  $\mu_B$  pour les atomes de la base du tétraèdre et 0,089  $\mu_B$  pour l'atome du sommet du tétraèdre (fig. III.6). Ces résultats sont résumés dans le tableau III.4.

Le moment magnétique du Co obtenu par l'approximation GGA+U est plus grand que celui obtenu par la GGA de 0,278  $\mu_B$ , tandis que les moments magnétiques des atomes de la

base et du sommet du tétraèdre sont plus petits de  $0,054 \mu_B$ . Les moments magnétiques totaux sont presque identiques dans les deux cas.

Tableau III.4 : Moments magnétiques totaux de la supercellule ( $M_{total}$ ) et partiels des atomes Co ( $M_{Co}$ ) et les atomes O ( $M_O$ ) pour  $Zn_{0,9815}Co_{0,0185}O$ .

	Moments magnétiques			
	GGA		GGA+U	
$M_{total} (\mu_B)$	2,906		2,905	
$M_{Co} (\mu_B)$	2,508		2,723	
$M_O (\mu_B)$	3O	0,092	3O	0,038
	1O	0,089	1O	0,035

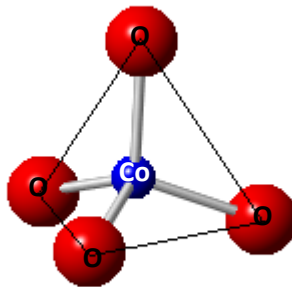


Figure III.6 : L'impureté de Co entourée de trois atomes d'oxygène dans la base du tétraèdre et d'un autre au sommet (extrait de la figure III.5)

Les densités d'états totales du  $Zn_{0,9815}Co_{0,0185}O$  et les densités partielles des états 3d du Co et les états 2p d'O, pour les électrons de spin majoritaire et minoritaire, à l'état ferromagnétique calculées par la GGA et la GGA+U sont illustrées sur les figures III.7 et III.8.

Dans l'approximation GGA, les états 3d du Co de spin majoritaire et de spin minoritaire sont situés principalement dans le gap entre la bande de valence composée en grande partie des états 2p de l'oxygène qui sont distribués entre -5 et -1 eV et la bande de conduction constituée des états 4s-4p de Zn. Cependant, les états Zn 3d sont situés environ entre -7 eV et -5 eV par rapport au sommet de la bande de valence (profondément en dessous de niveau de Fermi). Il existe une petite hybridation entre les états 3d à spin minoritaire du Co et la bande de conduction, ce qui donne une structure électronique semi-métallique.

Les états 3d de l'ion de cobalt  $Co^{2+}$  subissent une levée de dégénérescence due au champ cristallin de symétrie tétraédrique : les cinq orbitales d se répartissent en deux niveaux notés  $e_g$ , pour les orbitales  $d_x^2 - y^2$  et  $d_z^2$  et  $t_{2g}$  pour les trois autres  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  séparées par une énergie de 0,5 eV. Les résultats de la densité d'états partielle des états 3d du cobalt montrent

aussi qu'il y'a une levée de dégénérescence induite par les interactions d'échange entre les états 3d de spin majoritaire et les états 3d spin de minoritaire qui vaut environ 2 eV et qui est plus grande que celle induite par le champ cristallin, ce qui conduit à une configuration à spin haut:  $e(\uparrow)^2$ ,  $t_2(\uparrow)^3$ ,  $e(\downarrow)^2$  et  $t_2(\downarrow)^0$ . Les états 3d de spin majoritaire sont pleinement occupés, mais les états 3d de spin minoritaire sont partiellement occupés. Dans la structure wurtzite réelle, ce tétraèdre est légèrement déformé (élongation du tétraèdre suivant l'axe c). Cela implique une déformation trigonale qui induit une levée de dégénérescence du niveau  $t_{2g}$  en un niveau  $a_1$  non-dégénéré et  $e_g$  doublement dégénéré séparés par environ 0,15 eV. Les résultats obtenus sont similaires à ceux réalisés par des calculs dans l'approximation LSDA et GGA [20-25].

L'introduction du terme de corrélation  $U_{\text{eff}}$  pour les états 3d du cobalt change complètement la structure électronique du Zn<sub>0,9815</sub>Co<sub>0,0185</sub>O. Les états 3d du Co non occupés sont repoussés vers l'intérieur de la bande de conduction et les états 3d du Co occupés vers l'intérieur de la bande de valence. La levée de dégénérescence due aux interactions d'échange est augmentée jusqu'à environ 4 eV et celle due au champ cristallin tétraédrique augmente à environ 1eV.

Les états 3d du Co de spin minoritaire, qui apparaissent dans la bande interdite du semi-conducteur dans l'approximation GGA, sont maintenant déplacés vers les plus basses énergies et à environ 2,6 eV du minimum de la bande de conduction et s'hybrident fortement avec les états 2p d'O. Ainsi, la structure électronique du ZnCoO est isolante et il n'y a pas des états 3d de Co au niveau de Fermi. Les états 3d du Co de spin majoritaire occupés présentent une forte hybridation avec les états de valence 2p de l'O, mais il y a un large pic qui apparaît à environ - 4 eV. Les états 3d de Zn qui sont situés immédiatement au-dessous de la bande de valence dans la GGA montrent un déplacement vers les énergies de liaison plus élevées, en utilisant la GGA+U, ce qui est en accord avec l'expérience [13-14].

Ces résultats sont en accord avec ceux qui ont été obtenus en utilisant la méthode LCAO (combinaison linéaire d'orbitales atomiques) avec l'approximation LSDA+U par Chanier *et al.* [26], la méthode PAW avec la LSDA+U par Gopal *et al.* [24] et ceux réalisés en utilisant la méthode pseudopotentiel avec correction d'auto interaction (pseudo-SIC) par Toyoda *et al.* [27].

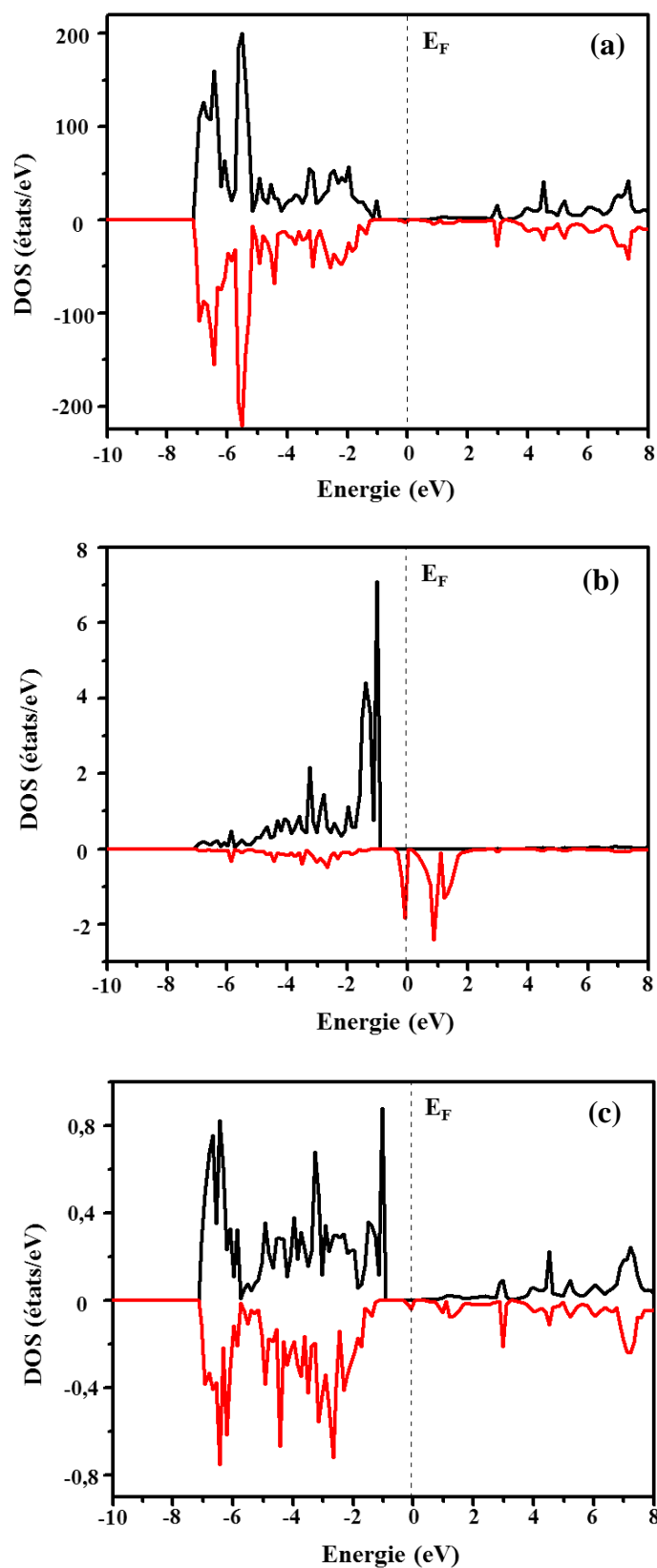


Figure III.7 : Densités d'états des électrons de spin majoritaire et minoritaire du  $Zn_{0,9815}Co_{0,0185}O$  par la GGA. (a) totale (b) partielle des états 3d du Co (c) partielle des états 2p d'O

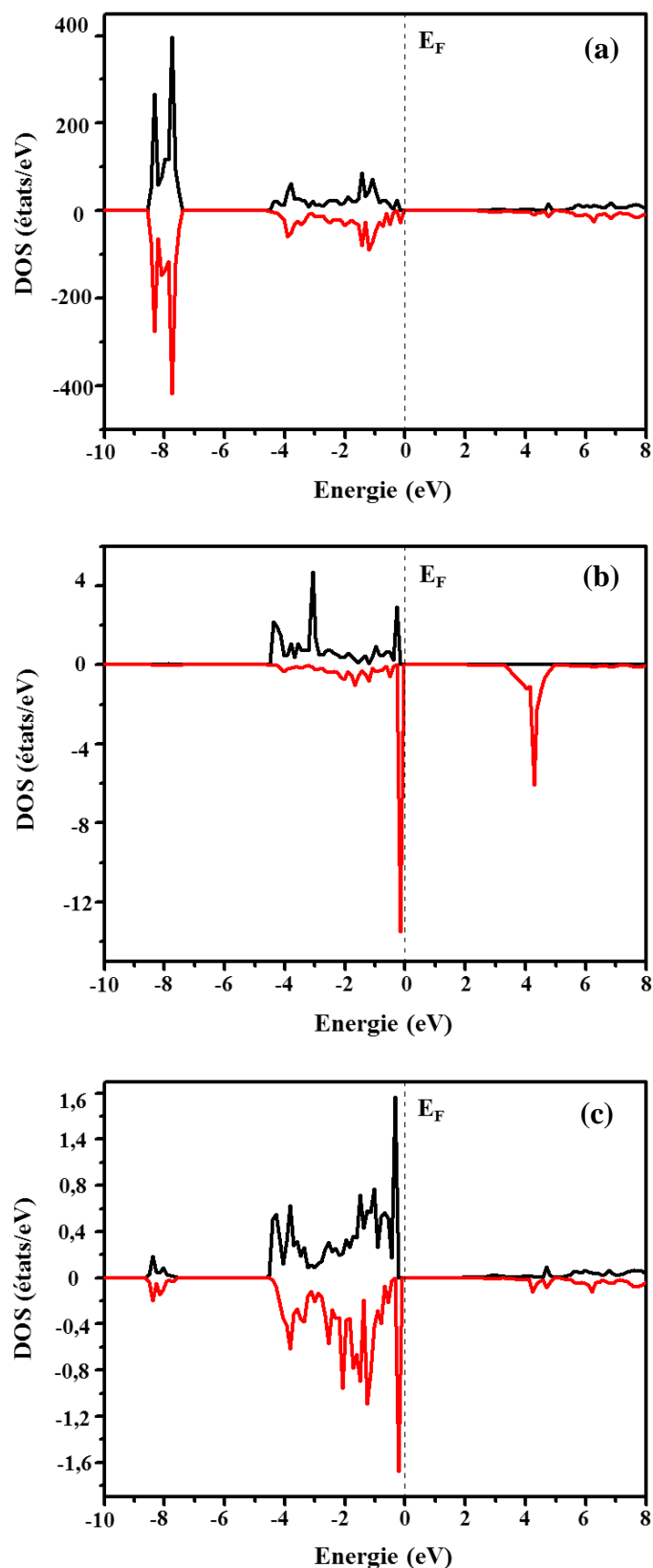


Figure III.8 : Densités d'états des électrons de spin majoritaire et minoritaire du  $Zn_{0,9815}Co_{0,0185}O$  par la GGA+U. (a) totale (b) partielle des états 3d du Co (c) partielle des états 2p d'O

### III.2.3. Propriétés électroniques et magnétiques du Zn<sub>0,963</sub>Co<sub>0,037</sub>O

Le cas où deux atomes de Zn sont remplacés par deux atomes de Co dans des différents sites correspond à une concentration de Co de 3,70 at. %. Afin de prévoir l'état magnétique du Zn<sub>0,963</sub>Co<sub>0,037</sub>O (ferromagnétique ou antiferromagnétique) et étudier l'effet de la distance interatomique sur l'interaction magnétique entre les ions de Co, on adoptera neuf configurations pour les positions des atomes de Co : A1, A2, B1, B2, B3, B4, B5, C1 et C2 (Fig. III.9).

Les deux impuretés de Cobalt Co sont premiers proches voisins dans A1 et A2, deuxièmes proches voisins dans B1, B2, B3, B4 et B5 et troisièmes proches voisins dans C1 et C2. Elles se trouvent dans le même plan Zn perpendiculaire à l'axe hexagonal c dans A1 et B1 et sur les deux plans adjacents dans A2, B2 et B3. Alors qu'elles se situent sur deux plans séparés par un plan de Zn dans B4, B5 et C1 respectivement et par deux plans dans C2. Les deux ions de Co sont séparés par un ion d'oxygène dans les configurations premières proches voisines A1 et A2, ils sont connectés par la liaison O-Zn-O dans B1, B2, B3, B4 et B5 et par la liaison O-Zn-O-Zn-O dans C1 et C2. Les distances qui séparent les deux atomes de Co sont : 3,282 Å, 3,259 Å, 5,684 Å, 4,625 Å, 5,671 Å, 5,303 Å, 6,236 Å, 7,774 Å et 8,177 Å pour les configurations A1, A2, B1, B2, B3, B4, B5, C1 et C2 respectivement.

Les énergies relatives aux alignements des spins ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM) ont été calculées pour les neuf configurations. Le couplage d'échange entre les ions magnétiques  $J$  est obtenu à partir de la différence d'énergie totale des arrangements ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM) :  $\Delta E$

Selon Chanier *et al.* [26] l'Hamiltonien de Heisenberg pour une paire isolée d'ions magnétiques est :

$$H = -2JS_iS_j \quad (\text{III.3})$$

Alors, les énergies pour des alignements des spins ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM) sont :

$$E_{FM} = -J[S_T(S_T + 1) - 2S(S + 1)] \quad (\text{III.4})$$

$$E_{AFM} = J[2S(S + 1)] \quad (\text{III.5})$$

Correspondant à une différence d'énergie totale des arrangements ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM) de la forme :

$$\Delta E = \frac{E_{FM} - E_{AFM}}{2} = -\frac{J}{2} S_T(S_T + 1) \quad (\text{III.6})$$



Où  $S_T$  est le spin total de deux spins  $S$  alignées parallèlement, pour le cobalt ( $S_T=2S=3$ ).

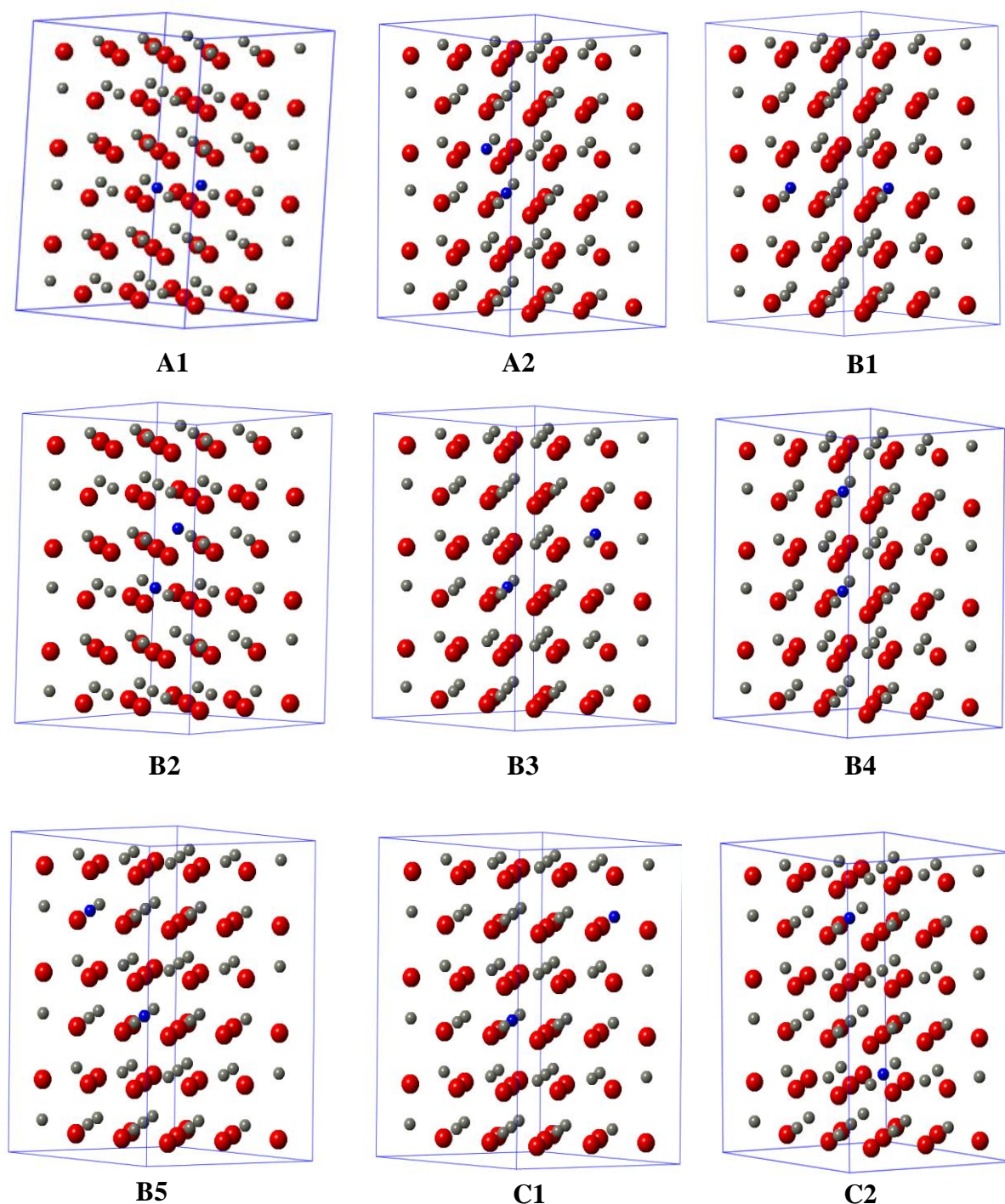


Figure III.9 : Les différentes configurations pour les positions des atomes de Co dans la supercellule  $Zn_{52}Co_2O_{54}$  (Zn : sphères grises, Co : sphères bleues, O : sphères rouges).

Le tableau III.5 donne, pour toutes les configurations, le couplage d'échange magnétique ( $J$ ), les énergies totales des états FM et AFM, le moment magnétique du cobalt et les moments magnétiques totaux et absolus (qui représentent la somme des valeurs absolues des moments magnétiques du Co).

En utilisant la GGA les résultats révèlent que l'état AFM est plus favorable énergétiquement que l'état FM dans la configuration A1 d'environ 48,69 meV, tandis que, dans la configuration A2, l'état FM est plus élevé en énergie que l'état AFM de 7,65 meV.

Cependant, les calculs par la GGA+U indiquent que l'arrangement AFM de spins est énergétiquement plus stable que l'arrangement FM d'environ 21,73 meV et 11,91 meV dans les configurations A1 et A2, respectivement. Ces résultats sont conformes aux résultats de la littérature présentés dans le tableau III.6, où les différences d'énergies ont été converties en couplage d'échange. Les configurations A et B correspondent aux configurations A1 et A2 [21,23,26,28,29].

Les configurations séparées B1, B2, B3, B4, B5, C1 et C2 dans l'approximation GGA, favorisent l'état AFM de -15,34 meV, -28,43 meV, -13,35 meV, -11,3 meV, -14,56 meV, -14,46 meV et -35,31 meV respectivement.

La GGA+U montre que l'état AFM est plus stable pour les configurations B1 et B4 tandis que l'état FM est plus stable pour les configurations B2, B3, B5, C1 et C2 avec une différence d'énergie très faible entre les deux états. La valeur absolue des différences d'énergie totales entre les états FM et AFM pour ces configurations (B1, B2, B3, B4, B5, C1 et C2) est inférieure à 5 meV. Elle est presque indépendante de la configuration Co-Co. Ces résultats indiquent que l'interaction magnétique entre deux ions de Co est négligeable pour des distances plus grandes que 3,282 Å.

Les forces de couplage d'échange magnétique absolues des configurations séparées (B1, B2, B3, B4, B5, C1 et C2) sont inférieures à celles des configurations avec deux ions de Co plus proches voisins (A1 et A2) de 0,98 meV à 1,46 meV. Par conséquent, l'interaction d'échange entre les deux ions de Co plus proches voisins est forte par rapport aux configurations séparées ce qui suggère que l'ordre de l'interaction magnétique est court dans le  $Zn_{1-x}Co_xO$  [30]. Ceci est lié à l'interaction de super-échange antiferromagnétique entre les atomes plus proches voisins de Co.

Le couplage entre les états 3d du Co relativement localisée est possible par l'intermédiaire des orbitales p de l'O, qui peuvent faciliter les interactions de super-échange. Lorsque la distance entre les ions de Co augmente au-delà des premiers proches voisins, l'interaction magnétique est négligeable. En conséquence, un comportement paramagnétique est prévu pour le système  $Zn_{1-x}Co_xO$ .

L'ordre énergétique dans l'approximation GGA+U est en accord avec les résultats des calculs de DFT précédents [21,26,31] et expérimentaux [32-34].

Tableau III.5 : Les moments magnétiques totaux, absolus et partiels du Co, les énergies totales des états FM et AFM et les couplages d'échange magnétique, pour les différentes configurations A1, A2, B1, B2, B3, B4, B5, C1 et C2

Configuration	Distance Co-Co (Å)	Moment magnétique total ( $\mu_B$ )	Moment magnétique absolu ( $\mu_B$ )		Moment magnétique Co ( $\mu_B$ )		E <sub>FM</sub> (eV)	E <sub>AFM</sub> (eV)	E <sub>AFM</sub> -E <sub>FM</sub> (meV)	J (meV)		
			FM	AFM	FM	AFM						
			FM	AFM	FM	AFM						
A1 FN	GGA	3,282	5,798	0	5,062	4,981	2,532	2,491	-496,13083	-496,17952	-48,69	-4,0575
	GGA+U		5,810	0	5,45	5,432	2,725	2,716	-493,1358	-493,15753	-21,73	-1,8108
A2 FN	GGA	3,259	5,838	0	5,107	4,998	2,555	2,497	-496,16876	-496,16111	7,65	0,6375
	GGA+U		5,811	0	5,45	5,439	2,725	2,720	-493,1498	-493,16171	-11,91	-0,9925
B1 SN	GGA	5,684	5,816	0	5,105	5,064	2,572	2,532	-496,09649	-496,11183	-15,34	-1,278
	GGA+U		5,810	0	5,45	5,449	2,726	2,724	-493,15625	-493,16088	-4,63	-0,3558
B2 SN	GGA	4,625	5,814	0	5,093	5,067	2,616	2,534	-496,08532	-496,11375	-28,43	-2,3691
	GGA+U		5,810	0	5,447	5,446	2,723	2,723	-493,15454	-493,15449	0,05	0,0041
B3 SN	GGA	5,671	5,825	0	5,068	5,116	2,662	2,534	-496,09820	-496,11155	-13,35	-1,1125
	GGA+U		5,810	0	5,446	5,446	2,724	2,723	-493,15500	-493,15387	1,13	0,0941
B4 SN	GGA	5,303	5,832	0	5,118	5,061	2,547	2,531	-496,10278	-496,11408	-11,3	-0,9416
	GGA+U		5,810	0	5,449	5,447	2,724	2,723	-493,1577	-493,15889	-1,19	-0,0991
B5 SN	GGA	6,236	5,807	0	5,073	5,061	2,595	2,530	-496,10082	-496,11538	-14,56	-1,2133
	GGA+U		5,810	0	5,446	5,446	2,723	2,723	-493,15115	-493,15101	0,14	0,0116
C1 TN	GGA	7,774	5,796	0	5,053	5,065	2,549	2,532	-496,09904	-496,11350	-14,46	-1,205
	GGA+U		5,810	0	5,446	5,446	2,723	2,723	-493,15361	-493,15313	0,48	0,04
C2 TN	GGA	8,177	5,875	0	5,224	4,986	2,614	2,493	-496,10492	-496,14023	-35,31	-2,9425
	GGA+U		5,810	0	5,446	5,446	2,723	2,723	-493,15485	-493,15363	1,22	0,1016

FN : Co-Co premiers proches voisins, SN : Co-Co deuxièmes proches voisins, TN : Co-Co troisièmes proches voisins

Tableau III.6 : Résultats disponibles dans la littérature du couplage d'échange magnétique.

Références	J (meV)	
	configuration A	Configuration B
[26]	-2,6 <sup>a</sup> , -2 <sup>b</sup> , -1,4 <sup>b</sup>	2,4 <sup>a</sup> , -0,7 <sup>b</sup> , -0,4 <sup>b</sup>
[23]	-3,5 <sup>c</sup>	0,2 <sup>c</sup>
[21]	-3,3 <sup>b</sup>	2,5 <sup>b</sup>
[28]	-3,54 <sup>c</sup> , -3,77 <sup>d</sup>	-0,06 <sup>c</sup> , -1,22 <sup>d</sup>
[29]	-1,87 <sup>a</sup>	3,33 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> LSDA

<sup>b</sup> LSDA+U

<sup>c</sup> GGA

<sup>d</sup> GGA+U

Les couplages magnétiques des configurations A1 et A2, en utilisant la GGA, montrent une compétition ferromagnétique et antiferromagnétique. Chanier [26] a expliqué cette compétition à l'aide d'une représentation schématique de l'hybridation entre les niveaux 3d de deux ions de Co premiers proches voisins (fig. III.10).

Il faut noter que le super-échange est généralement expliqué par un couplage magnétique transféré par des orbitales p des anions. Dans les DMS, la situation est considérablement simplifiée en prenant les niveaux des impuretés (Co) comme des unités élémentaires qui s'hybrident avec les autres niveaux d'impuretés (Co) et transfèrent le couplage. Ces niveaux sont des hybridations entre les états d des impuretés et les états p des anions, mais pour comprendre le couplage ceci est d'une importance secondaire [35].

Des orbitales hybrides liantes et antiliantes d'énergie ( $E_i - \Delta E_i$ ) et ( $E_i + \Delta E_i$ ), pour chaque niveau 3d du cobalt, sont formées lorsque deux ions de Co s'approchent l'un de l'autre. Une interaction de super-échange antiferromagnétique permet un gain d'énergie lorsque les états liants et antiliants ( $e_g$  et  $t_{2g}$ ) sont partiellement occupés (fig. III.10.a et .b). Alors que l'interaction de super-échange ferromagnétique entre des états  $e_g$  de spin minoritaire n'apporte pas de gain d'énergie, ceci est dû au remplissage total des états  $e_g$  liants et antiliants (fig. III.10.d). Dans ce cas, un gain d'énergie n'est possible que par le croisement des états  $e_g$  de spin minoritaire antiliants occupés et les états  $t_{2g}$  liants non-occupés (fig. III.10.c).

Dans le cas de GGA, la compétition entre les gains en énergie AFM (fig. III.10.a) et FM (fig. III.10.c) n'est pas identique pour les configurations A1, où les paires d'ions magnétiques sont premiers proche voisins dans le même plan Zn perpendiculaire à l'axe hexagonal c, et A2 où ils sont sur les deux plans adjacents, ce qui conduit à des signes différents des couplages d'échange. La solution FM pourrait être plus basse en énergie que la solution AFM, puisque l'écart entre les deux états  $e_g$  antiliants et les états  $t_{2g}$  liants est faible dans la GGA. Il semble que c'est le cas de la configuration A1. Pour A2, la solution AFM est plus basse en énergie, il n'y a pas de croisement des états.

La différence dans la stabilité des états magnétiques entre les deux alignements (FM) et (AFM) en utilisant la GGA dans les configurations A1 et A2 qui résulte de la symétrie hexagonale de la structure wurtzite est cohérente avec d'autres études [23,35].

Dans le cas de GGA+U, l'introduction du paramètre de Hubbard conduit à une augmentation de la distance entre les états de spin minoritaire occupés et inoccupés, les états  $t_{2g}$  inoccupés sont plus hauts en énergie que les états  $e_g$  occupés. Par conséquent, il n'y a pas de gain d'énergie possible pour un arrangement FM vu que le croisement des états  $e_g$  et  $t_{2g}$  de

spin minoritaire n'est pas possible. Par conséquent, le couplage de super-échange AFM dans  $Zn_{1-x}Co_xO$  est indépendant de la configuration géométrique (A1 et A2).

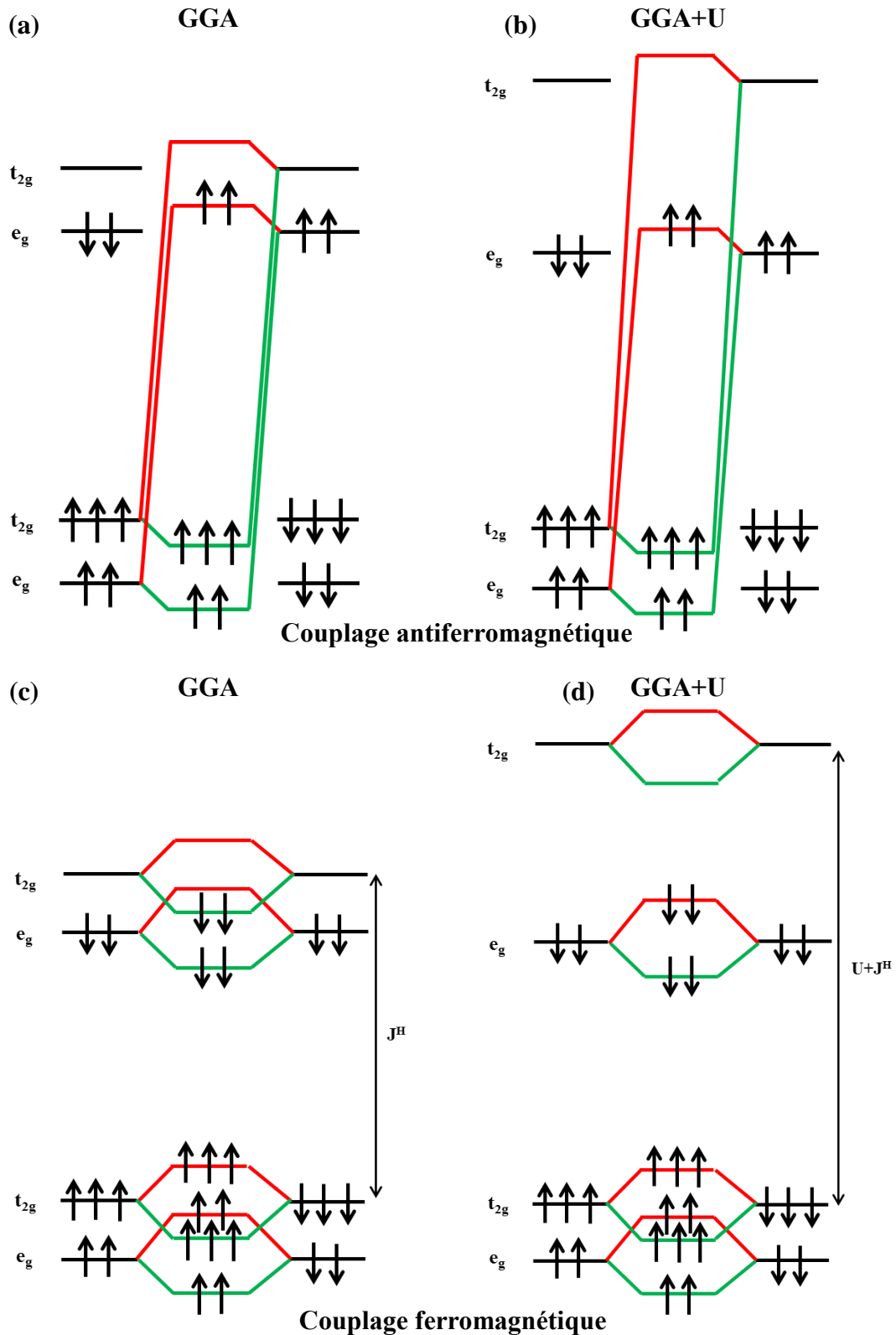


Figure III.10 : L'hybridation entre les niveaux 3d de deux Co premiers proche voisins (configurations A1 et A2) couplés FM et AFM dans le cas de la GGA et la GGA+U.  $J^H$  est le couplage de Hund [26].

### **III.3. Etude de l'effet des défauts intrinsèques natifs sur le magnétisme de Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O**

Plusieurs défauts ou complexes de défaut peuvent se former pendant la croissance du Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O. Parmi eux, les défauts donneurs les plus courants : les lacunes d'oxygène et les zincs interstitiels qui conduisent à un dopage de type n de Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O. D'autres défauts pourraient être rencontrés : les lacunes de Zn et les oxygènes interstitiels ce qui donne un matériau de type P. Cependant, en fonction des conditions de croissance, les défauts prédominants peuvent être les Zn interstitiels (Zn<sub>i</sub>) et/ou les lacunes d'oxygène (V<sub>O</sub>) ou les lacunes de zinc (V<sub>Zn</sub>).

Nous étudierons l'effet de la distribution de ces défauts sur le couplage magnétique dans Zn<sub>0,963</sub>Co<sub>0,037</sub>O, dans les configurations A1 et A2 où les interactions magnétiques sont fortes.

Les lacunes V<sub>O</sub> ont été créées en enlevant un atome d'O sur des sites différents, ce qui donne plusieurs configurations : O11, O12 et O13 (dans A1) et O21, O22 et O23 (dans A2) (fig. III.11). De la même façon, un atome de Zn est enlevé pour générer des lacunes (V<sub>Zn</sub>) correspondant ainsi aux configurations suivantes : Z11, Z12 et Z13 (dans A1) et Z21, Z22 et Z23 (dans A2) (fig. III.13). Les interstitiels de Zn (Zn<sub>i</sub>) ont été simulés en ajoutant un atome de Zn dans un site octaédrique. Deux configurations sont adoptés : Zn<sub>i1</sub> et Zn<sub>i2</sub> dans A1 et A2 respectivement (fig. III.15).

Pour cela, nous avons gardé les mêmes paramètres de calcul utilisés pour le Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O : 2×2×2 points k gamma centrée, une énergie de coupure de 500 eV et un critère de convergence de l'énergie de 10<sup>-4</sup> eV. Les calculs ont été effectués en utilisant l'approximation du gradient généralisé avec la correction de Hubbard GGA+U (avec U<sub>eff</sub> = 9,0 eV et 5,0 eV pour les états 3d de Zn et 3d de Co). Une relaxation des ions et de volume sans modification de la forme de la cellule a été effectuée pour toutes les configurations étudiées.

#### **III.3.1. Les lacunes d'oxygène**

Différentes configurations, correspondant à une concentration de lacune d'oxygène (V<sub>O</sub>) de 1,85 at. %, ont été adoptées pour ce type de défaut. Dans les configurations O11 et O12, l'atome d'oxygène enlevé est relié directement à deux atomes de cobalt. Pour les configurations, O12 et O22, il est relié directement à un seul atome de Co et enfin pour O13 et O23, il est relié par une liaison Zn-O (fig. III.11).

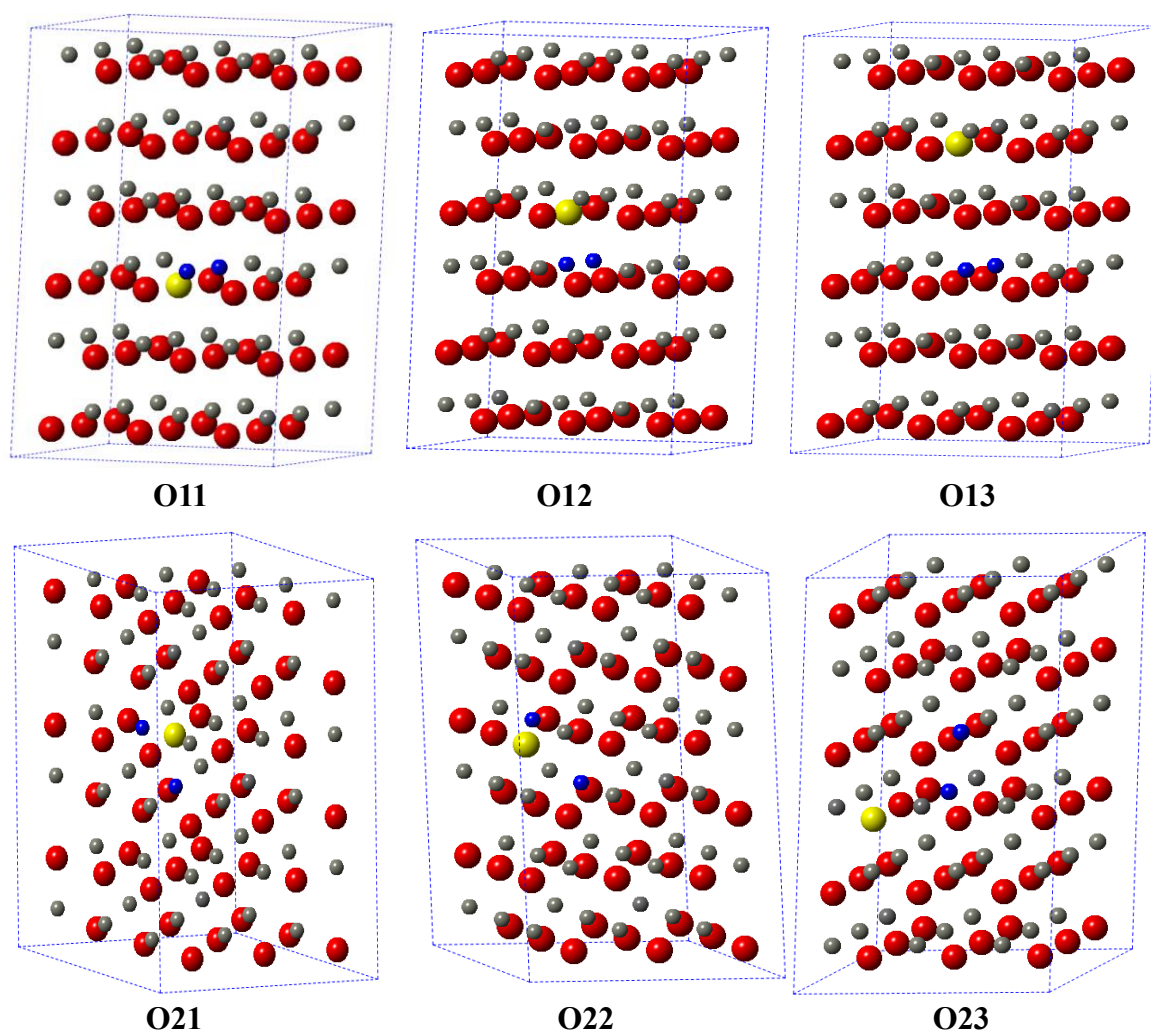


Figure III.11: Configurations des lacunes d'oxygène dans la supercellule  $Zn_{0,963}Co_{0,037}O$  (Zn : sphères grises, O : sphères rouges, Co : sphères bleues). Les sites vacants d'oxygène : sphères jaunes.

Les énergies des états FM et AFM et le couplage d'échange entre les atomes de Co ont été étudiés en suivant la même procédure utilisée pour la supercellule  $Zn_{0,963}Co_{0,037}O$ . Les résultats sont donnés dans le tableau III.7.

Tableau III.7 : Les énergies totales des états FM et AFM et le couplage d'échange magnétique pour les différentes configurations des lacunes d'oxygène dans la supercellule  $Zn_{0,963}Co_{0,037}O$  avec la GGA+U

	Configuration	$E_{FM}$	$E_{AFM}$	$E_{AFM}-E_{FM}$ (meV)	J (meV)
A1	Sans défaut	-493,1358	-493,15753	-21,73	-1,8108
	O11	-483,38701	-483,39311	-6,1	-0,5083
	O12	-483,21722	-483,2381	-20,88	-1,74
	O13	-483,04914	-483,07866	-29,52	-2,46
A2	Sans défaut	-493,1498	-493,16171	-11,91	-0,9925
	O21	-483,41644	-483,41111	5,33	0,44
	O22	-483,19721	-483,20384	-6,63	-0,5525
	O23	-483,03960	-483,04595	-6,35	-0,5291

Le couplage antiferromagnétique entre les atomes de Co se transforme en interaction FM avec une différence d'énergie de 5,33 meV lorsque la lacune d'oxygène est plus proche des atomes de Co (configuration O21). Mais ces interactions ferromagnétiques ne sont pas assez fortes pour établir une phase FM à température ambiante dans un système d'origine antiferromagnétique. Cependant, dans les configurations O22 et O23, les deux ions de Co préfèrent l'arrangement AFM de 6,63 meV et 6,35 meV respectivement. L'état AFM est également plus stable de 6,1 meV, 20,88 meV et 29,52 meV dans les configurations O11, O12 et O13 respectivement.

L'effet principal de  $V_o$  sur les densités d'états (fig. III.12), se traduit par le déplacement des états 3d de Co de spin majoritaire vers les énergies de liaison les plus élevées. Les états 3d de spin minoritaire de Co inoccupés sont aussi remontés vers le niveau de Fermi.  $V_o$  introduit des niveaux doublement occupés dans le gap à 1,3 eV au-dessus de la bande de valence. C'est un donneur double, mais ses deux électrons occupent des états de défauts localisés. Il y a une petite hybridation entre ces états et les états 3d du Co. Les états Co- $V_o$  hybridés conservent le caractère localisé du  $V_o$ , ils sont divisés par des interactions d'échange en états de spin majoritaire et spin minoritaire d'environ 0,3 eV (fig. III.12.c). Les résultats obtenus sont cohérents avec d'autres résultats théoriques (tab. III.8) [24,29,33,36].



Tableau III.8 : Résultats disponibles dans la littérature du couplage d'échange magnétique en présence d'une lacune d'oxygène.

Références	J (meV)
[24]	-2
[33]	-0,083
[36]	-0,083, 0,833, -8,58

[24] LSDA+U

[33] LSDA

[36] Approximate self-interaction correction (ASIC)

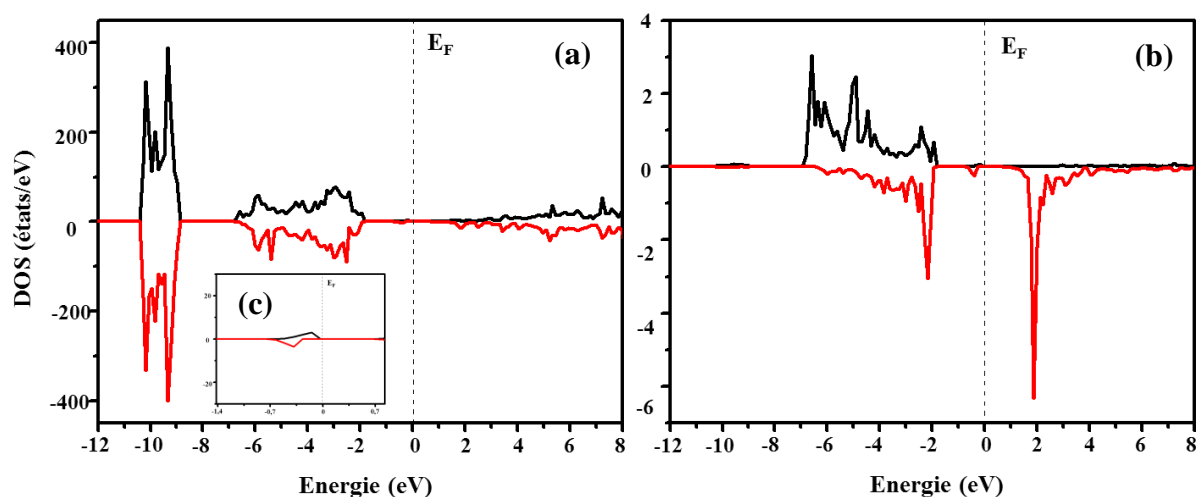


Figure III.12 : Densité d'états des électrons de spin majoritaire et minoritaire du  $Zn_{0,963}Co_{0,037}O$  en présence d'une lacune d'oxygène par la GGA+U (a) totale (b) partielle des états 3d du Co. (c) les états de défauts introduits dans le gap.

Les moments magnétiques des atomes de Co calculés pour les configurations avec défauts sont comparables à ceux des configurations sans défauts (tab. III.9). Ceci qui suggère que l'interaction entre les ions de Co et les niveaux de défauts introduits est faible.

Tableau III.9 : les moments magnétiques totaux, absolus et des atomes de Co du Zn<sub>0,963</sub>Co<sub>0,037</sub>O en présence des lacunes d'oxygène avec la GGA+U.

Configuration	Moment magnétique total ( $\mu_B$ )		Moment magnétique absolu ( $\mu_B$ )		Moment magnétique Co ( $\mu_B$ )		
	FM	AFM	FM	AFM	FM	AFM	
A1	Sans défaut	5,810	0	5,45	5,432	2,725	2,716
	O11	5,764	0	5,399	5,362	2,703	2,678
	O12	5,787	0	5,419	5,398	2,727	2,714
	O13	5,807	0	5,444	5,424	2,722	2,712
A2	Sans défaut	5,811	0	5,45	5,439	2,725	2,720
	O21	5,766	0	5,401	5,367	2,702	2,685
	O22	5,787	0	5,419	5,405	2,726	2,719
	O23	5,811	0	5,449	5,437	2,726	2,720

### III.3.2. Les lacunes de zinc

Les défauts liés à l'enlèvement d'un atome de Zn sont étudiés en considérant leur influence sur les propriétés électroniques et magnétiques de Zn<sub>0,963</sub>Co<sub>0,037</sub>O dans les deux configurations A1 et A2. Ce qui conduit à une configuration Zn<sub>51</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>54</sub> et une concentration de lacunes de Zn ( $V_{Zn}$ ) de 1,85 at. %.

Les  $V_{Zn}$  générées sur différents sites correspondent aux configurations Z11, Z12, Z13 dans A1 et Z21, Z22, Z23 dans A2 (fig. III.13).

Dans Z11 et Z21,  $V_{Zn}$  est relié aux deux atomes de cobalt par un atome d'oxygène, dans Z12 et Z22, il est relié à chaque atome de cobalt par un atome d'oxygène et enfin dans Z13 et Z23 il est relié à chaque atome de cobalt par la liaison O-Zn-O-Zn (fig. III.13).

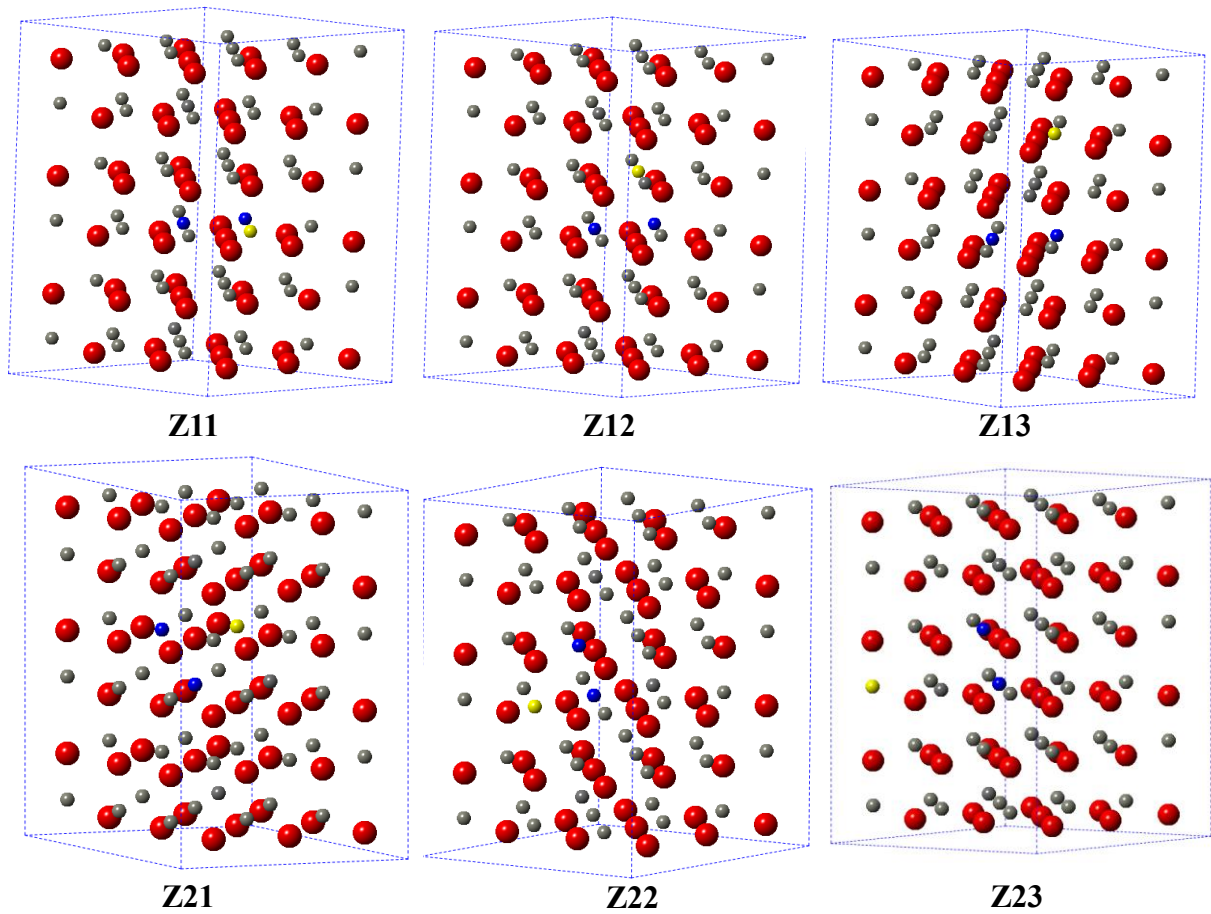


Figure III.13 : Configurations des lacunes de zinc dans la supercellule  $Zn_{0,963}Co_{0,037}O$  (Zn : sphères grises, O : sphères rouges, Co : sphères bleues).  
Les sites vacants de zinc : sphères jaunes.

Le tableau III.10 représente les énergies des états FM et AFM et le couplage d'échange entre les atomes de Co en présence des défauts  $V_{Zn}$  dans les configurations Z11, Z12, Z13, Z21, Z22 et Z23.

L'état AFM est toujours favorisé par rapport à l'état FM. Les résultats montrent clairement que les lacunes de Zn stabilisent le couplage AFM et conduisent même à une forte interaction AFM entre les deux ions de Co. La différence d'énergie entre les états FM et AFM a changé de -21,73 meV à -112 meV, -634,23 meV et -461,1 meV pour les configurations Z11, Z12 et Z13 respectivement. Cette différence passe de -11,91 meV à -61,81 meV, -178,22 meV et -678,6 meV pour les configurations Z21, Z22 et Z23 respectivement.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux de wang *et al.* [37] qui ont étudié l'effet des sites vacants de Zn dans les couches minces du  $Zn_{1-x}Co_xO$ .

Tableau III.10 : Les énergies totales des états FM et AFM et le couplage d'échange magnétique dans la supercellule Zn<sub>0,963</sub>Co<sub>0,037</sub>O avec des lacunes de zinc en utilisant la GGA+U.

	Configuration	E <sub>FM</sub>	E <sub>AFM</sub>	E <sub>AFM</sub> -E <sub>FM</sub> (meV)	J (meV)
A1	Sans défaut	-493,1358	-493,15753	-21,73	-1,8108
	Z11	-486,81860	-486,93060	-112	-9,33
	Z12	-486,08728	-486,72151	-634,23	-52,85
	Z13	-486,0172	-485,55614	-461,1	-38,425
A2	Sans défaut	-493,1498	-493,16171	-11,91	-0,9925
	Z21	-486,78259	-486,84440	-61,81	-5,15
	Z22	-486,92060	-487,09882	-178,22	-14,85
	Z23	-486,92256	-487,60116	-678,6	-56,55

Les densités d'états totales et partielles des états 3d du Co dans Zn<sub>51</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>54</sub> en présence de V<sub>Zn</sub> sont représentées dans la figure III.14. Lorsque V<sub>Zn</sub> est créé, les états de défauts de spin minoritaire sont introduits juste au-dessus de la bande de valence, autour du niveau de Fermi, ils s'hybrident partiellement avec les états 3d-e<sub>g</sub> de spin minoritaire du Co. Les états 3d-t<sub>2g</sub> de spin minoritaire inoccupés de Co sont déplacés aussi vers le niveau de Fermi. Ces résultats sont cohérents avec ceux de Janotti *et al.* [38] et Pemmaraju *et al.* [36], où ils ont montrés que dans le ZnO la lacune de zinc introduit des états partiellement occupés dans le gap. Ces états, qui se retrouvent à proximité de la bande de valence, sont dérivés des liaisons rompues des quatre atomes d'oxygène plus proches voisins qui entourent le site vacant. Ainsi, ils sont formés des états 2p partiellement remplis.

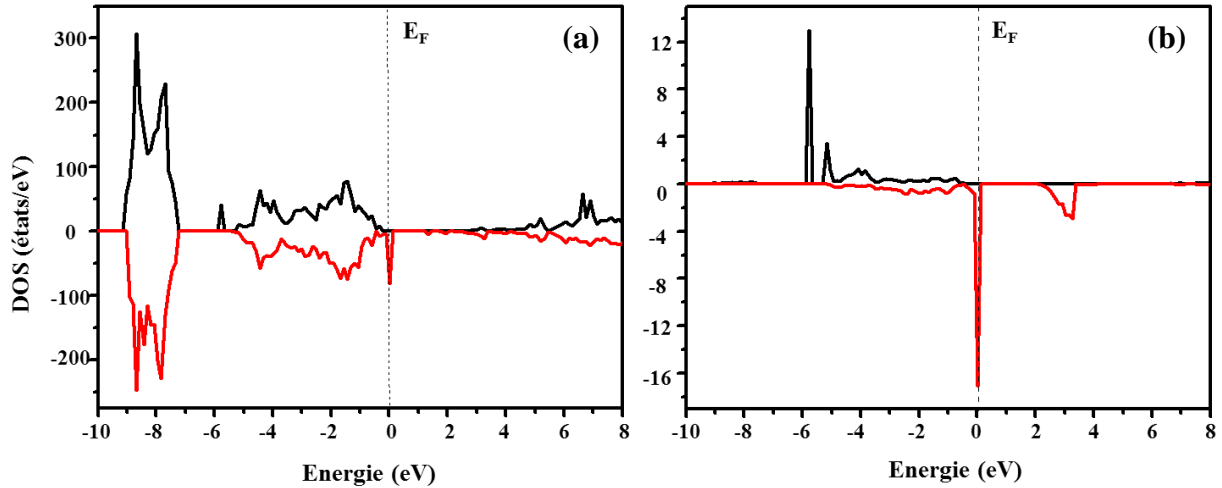


Figure III.14 : Densité d'états des électrons de spin majoritaire et minoritaire du  $Zn_{0,963}Co_{0,037}O$  en présence d'une lacune de zinc par la GGA+U. (a) totale et (b) partielle des états 3d du Co

On remarque qu'il y a un transfert de charge important entre les défauts et les ions  $Co^{2+}$  ce qui conduit à l'inoccupation des niveaux  $e_g$  mineurs du Co et par conséquent une augmentation du moment magnétique de Co par environ 12,7 % (tab. III.11). Les moments magnétiques des atomes d'oxygène (tab. III.12) entourant les deux atomes de Co sont de  $0,140 \mu_B$ ,  $0,136 \mu_B$  et  $0,279 \mu_B$  pour le premier atome de Co et de  $-0,284 \mu_B$ ,  $-0,135 \mu_B$  et  $-0,117 \mu_B$  pour le deuxième atome dans la configuration antiferromagnétique. Ces résultats suggèrent une forte interaction antiferromagnétique entre les atomes de Co et le défaut.

Tableau III.11 : les moments magnétiques totaux, absolus et des atomes de Co du  $Zn_{0,963}Co_{0,037}O$  avec des lacunes de zinc.

Configuration	Moment magnétique total ( $\mu_B$ )		Moment magnétique absolu ( $\mu_B$ )		Moment magnétique Co ( $\mu_B$ )		
	FM	AFM	FM	AFM	FM	AFM	
A1	Sans défaut	5,810	0	5,45	5,432	2,725	2,716
	Z11	7,709	0	6,212	6,122	3,106	3,061
	Z12	7,648	0	6,114	6,138	3,051	3,057
	Z13	7,515	0	5,41	5,141	2,912	2,572
A2	Sans défaut	5,811	0	5,45	5,439	2,725	2,720
	Z21	5,900	0	5,812	6,121	3,072	3,066
	Z22	7,648	0	5,922	6,138	3,051	3,069
	Z23	7,552	0	5,872	5,594	3,356	3,278

Tableau III.12 : les moments magnétiques des atomes d'oxygène entourant les deux atomes de Co dans la configuration AFM

	Premier atome de Co	Deuxième atome de Co
Moment magnétique d'oxygène ( $\mu_B$ )	0,140, 0,136, 0,279	-0,284, -0,135, -0,117

### III.3.3. Les sites interstitiels de zinc

Afin de déterminer si la situation est différente en présence d'un autre défaut donneur de type n, nous avons étudié la structure électronique et les propriétés magnétiques du  $Zn_{0,963}Co_{0,037}O$  en présence d'un atome de Zn en site interstitiel ( $Zn_i$ ) pour lequel il existe deux sites possibles, un site octaédrique et un site tétraédrique. Mais, pour des considérations de taille, on s'attend à ce que seul le site octaédrique soit stable [38].

Les configurations de défauts considérées sont données dans la figure III.15;  $Zn_{i1}$  et  $Zn_{i2}$  où le  $Zn_i$  est plus proche voisin des deux atomes de Co dans la configuration A1 et A2, respectivement.

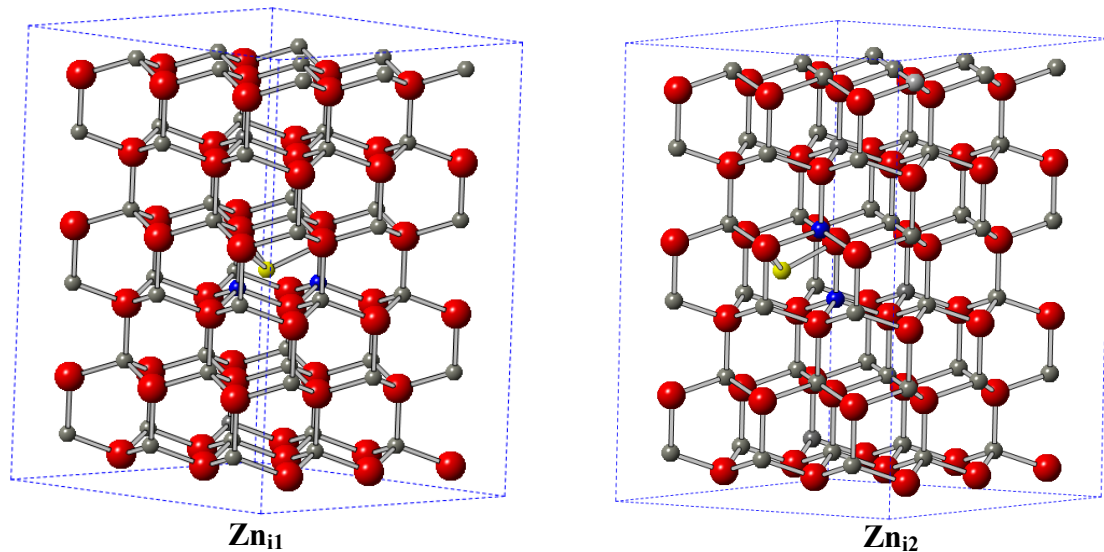


Figure III.15 : Configurations de Zn en site interstitiel dans la supercellule  $Zn_{0,963}Co_{0,037}O$ .  
(Zn : sphères grises, O : sphères rouges, Co : sphères bleues).  
Les atomes de zinc insérés : sphères jaunes.

Les différences d'énergies entre les états FM et AFM et le couplage d'échange magnétique entre les ions de Co ont été calculés en utilisant la GGA+U (tab. III.13).

Lorsqu'un atome de Zn est en site interstitiel, la différence d'énergie  $\Delta E$  est considérablement augmentée. Le couplage AFM se transforme en une interaction FM avec

une plus grande différence d'énergie  $\Delta E = 337,94$  meV dans la configuration Zn<sub>i2</sub> comparativement à celle dans la configuration Zn<sub>i1</sub> qui est de 13,72 meV.

Tableau III.13 : Les énergies totales des états FM et AFM et le couplage d'échange magnétique dans la supercellule Zn<sub>0,963</sub>Co<sub>0,037</sub>O pour les deux configurations de Zn<sub>i</sub>.

Configuration	E <sub>FM</sub>	E <sub>AFM</sub>	E <sub>AFM</sub> -E <sub>FM</sub> (meV)	J (meV)
A1 Zn <sub>i1</sub>	-489,70767	-489,69395	13,72	1,14
A2 Zn <sub>i2</sub>	-490,08074	-489,742803	337,94	28,16

Les densités d'états totales et partielles des états 3d du Co dans la configuration Zn<sub>i2</sub> sont représentées dans la figure III.16.

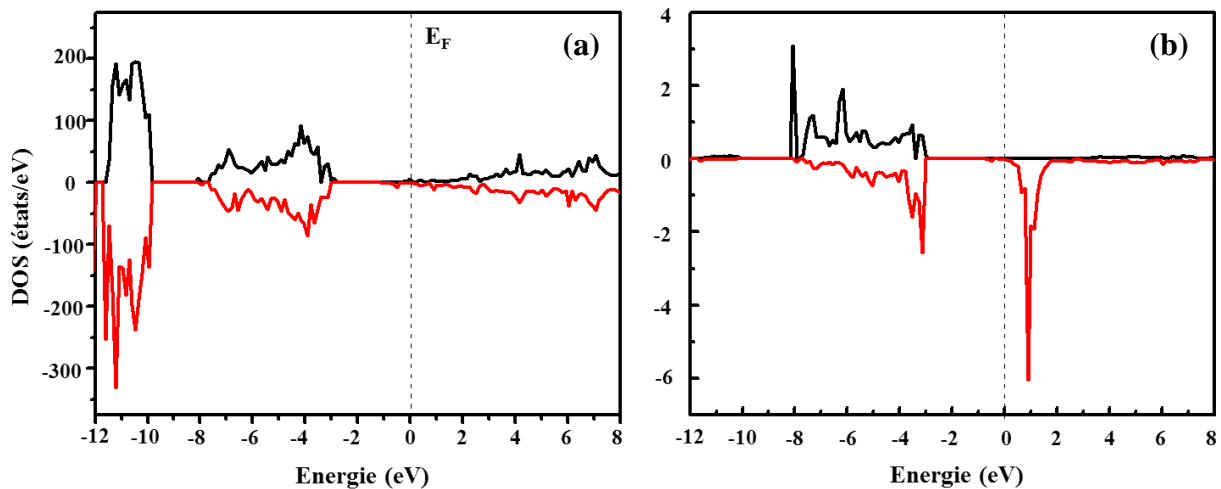


Figure III.16 : Densité d'états des électrons de spin majoritaire et minoritaire du Zn<sub>0,963</sub>Co<sub>0,037</sub>O en présence de zinc en site interstitiel par la GGA+U (a) totale et (b) partielle des états 3d du Co.

Le Zn<sub>i</sub> est un défaut donneur un peu profond et ses électrons délocalisés participent à la conductivité de type n dans ZnO. D'après la figure III.16, la bande de valence formée d'une hybridation des états p de l'O et des états 3d de spin majoritaire et spin minoritaire de Co, est déplacée vers les énergies les plus élevées à environ -2,85 eV. Le Zn<sub>i</sub> forme des niveaux occupés après une hybridation des états 4s de Zn interstitiel avec le minimum de la bande de conduction qui est principalement constitué par les états 4s de Zn. Ces niveaux donneurs sont assez proches des niveaux 3d-t<sub>2g</sub> de spin minoritaire inoccupés du Co. Par conséquent, il y a un transfert de charge des défauts à l'ion Co<sup>2+</sup> ce qui conduit à une réduction des moments magnétiques.

Les moments magnétiques totaux, absolus et des atomes de Co sont listés dans le tableau III.14. Ces résultats montrent que le moment magnétique du Co dans Zn<sub>51</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>54</sub> avec un atome de Zn en site interstitiel a diminué de 9 % et 5,6 % pour les configurations Zn<sub>i1</sub> et Zn<sub>i2</sub> respectivement.

Tableau III.14 : les moments magnétiques totaux, absolues et des atomes de Co du Zn<sub>0,963</sub>Co<sub>0,037</sub>O avec un atome de Zn en site intersitiel.

Configuration	Moment magnétique total ( $\mu_B$ )		Moment magnétique absolu ( $\mu_B$ )		Moment magnétique Co ( $\mu_B$ )		
	FM	AFM	FM	AFM	FM	AFM	
A1	Sans défaut	5,810	0	5,45	5,432	2,725	2,716
	Zn <sub>i1</sub>	5,466	0	5,186	5,178	2,479	2,499
A2	Sans défaut	5,811	0	5,45	5,439	2,725	2,720
	Zn <sub>i2</sub>	5,261	0	5,042	5,131	2,522	2,568

Oba *et al.* [39] ont calculé l'énergie de formation des défauts dans ZnO. Une valeur relativement élevée de l'énergie de formation de Zn<sub>i</sub> (~ 4 eV) a été trouvée même à une limite pauvre en O (riche en Zn), sous des conditions de type n où le niveau de Fermi est proche de la bande de conduction. Par conséquent, la concentration du Zn interstitiel devrait être très faible dans le ZnO de type n sous équilibre thermique.

Janotti *et al.* [38] ont montré aussi que les Zn<sub>i</sub> ont une énergie de formation élevée (~ 6 eV) même dans des conditions riches en Zn. Les Zn<sub>i</sub> sont donc potentiellement responsables de la conductivité de type n non intentionnelle, car ils seront présents en très faibles concentrations dans ZnO de type n.

Il est reconnu que l'énergie de formation de V<sub>O</sub> est la plus faible parmi les énergies de formation de défauts de type donneurs natifs, dans la plupart des positions de niveau de Fermi. En particulier, sous des conditions de type n, il est énergétiquement préférable aux autres défauts [39].

L'énergie de formation de V<sub>Zn</sub> est plus faible dans la limite riche en O, parce que le V<sub>Zn</sub> est associé à une carence en zinc. A la limite pauvre en O, l'énergie de formation est assez élevée (~ 4 eV) lorsque le niveau de Fermi est proche de la bande de conduction. Par conséquent, sous des conditions pauvres en O, V<sub>Zn</sub> est peu probable de se former avec une densité importante, ce qui implique l'absence de compensation d'électrons significative par les sites vacants de Zn de type accepteur [39].



### **III.4. Conclusion**

L'étude du ZnO pur, dopé au cobalt et en présence de défauts lacunaires et interstitiels a permis d'avoir une vue détaillée et critique sur ce matériau. Ainsi, les propriétés structurales et électroniques du ZnO pur ont été abordées en utilisant les deux approximations GGA et GGA+U pour le terme d'échange et de corrélation. Il s'avère que la GGA+U par rapport à la GGA, permet d'une part d'évaluer de manière rapprochée les énergies des états 3d de Zn et d'autre part de bien estimer la valeur de la bande interdite.

La structure électronique du  $Zn_{0,9815}Co_{0,0185}O$  obtenue en utilisant la GGA+U est de nature isolante, en contraste avec le caractère semi-métallique prévu par la GGA. La valeur du moment magnétique du cobalt obtenue par les deux approximations est proche de la valeur théorique  $3 \mu_B$  prévue pour l'ion  $Co^{2+}$ , il est à noter que cette valeur est plus grande par la GGA+U.

L'ensemble des calculs obtenus par la GGA+U sont en accord avec d'autres calculs théoriques basés sur la DFT et cela pour différentes configurations adoptées pour deux atomes de Co dans  $Zn_{0,963}Co_{0,037}O$ .

Les résultats obtenus lors de l'étude de l'effet des défauts sur l'interaction magnétique du  $Zn_{1-x}Co_xO$ , suggèrent que les lacunes d'oxygène ne peuvent pas être à l'origine du ferromagnétisme dans le  $Zn_{1-x}Co_xO$  et que les lacunes de Zn stabilisent le couplage AFM et conduisent à une forte interaction AFM entre les ions de Co.

### III.5. Références

- [1] G. Kresse, D. Joubert, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method”, *Phys. Rev. B* **59** (3) (1999), 1758-1775.
- [2] G. Kresse, J. Furthmuller, “Efficiency of ab initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set”, *Comput. Mat. Sci.* **6** (1996), 15-50.
- [3] G. Kresse, J. Furthmuller, “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using plane-wave basis set”, *Phys. Rev. B.* **54** (1996), 11169-11186.
- [4] H.J. Monkhorst, D.J. Parck, “Special points for Brillouin-zone integrations”, *Phys. Rev. B.* **13** (1976), 5188-5192.
- [5] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, “Atoms, molecules, solids, and surfaces : applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation”, *Phys. Rev. B* **46** (1992), 6671-6687.
- [6] F. Decremps. F. Datchi. A.M. Saitta, A. Polian. “Local structure of condensed zinc oxide”. *Phys. Rev. B* **68** (2003), 104101.1-104101.10.
- [7] B. Amrani, Rashid Ahmed, F. El Haj Hassan, “Structural. electronic and thermodynamic properties of wide band gap Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O alloy”, *Computational Materials Science* **40** (2007), 66-72.
- [8] J.E. Jaffe. J.A. Snyder. Z. Lin, A.C. Hess, “LDA and GGA calculations for high-pressure phase transitions in ZnO and MgO”, *Phys. Rev. B* **62** (2000), 1660-1665.
- [9] J. Serrano, A.H. Romero, F.J. Manjón, R. Lauck, M. Cardona, A. Rubio, “Pressure dependence of the lattice dynamics of ZnO: An ab initio approach”, *Phys. Rev. B* **69** (2004), 094306.1-094306.14.
- [10] A. Schleife, F. Fuchs, J. Furthmüller, F. Bechstedt, “First-principles studies of ground- and excited-state properties of MgO ZnO and CdO polymorphs”, *Phys. Rev. B* **73** (2006) 245212.1-245212.14.
- [11] H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G.M. Kalvius, D.W. Mitchell, T.P. Das, P. Blaha, K. Schwartz, M.P. Pasternak, “Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures”, *Phys. Rev. B* **53** (1996), 11425-11438.
- [12] R.K. Singhal, Arvind Samariya, Y.T. Xing, Sudhish Kumar, S.N. Dolia, U.P. Deshpande, T. Shripathi, B. Elisa, “Saitovitch. Electronic and magnetic properties of Co-doped ZnO diluted magnetic semiconductor”, *J. Alloys Compd.* **496** (2010), 324-330.

- [13] R.A. Powell, W.E. Spicer, J.C. McMennamin, “Location of the Zn 3d States in ZnO”, *Phys. Rev. Lett.* **27** (1971), 97-100.
- [14] Azam Soltani Mohammadi, Seyed. Mahdy Baizae, Hamdollah salehi, “Density Functional Approach to Study Electronic Structure of ZnO Single Crystal”, *World Applied Sciences Journal* **14** (10) (2011), 1530-1536.
- [15] S.Zh. Karazhanov, P. Ravindran, A. Kjekhus, H. Fjellvag, U. Grossner, B.G. Svensson, “Electronic structure and band parameters for ZnX (X=O,S,Se,Te)”, *Journal of Crystal Growth* **287** (2006), 162-168.
- [16] M. Usuda, N. Hamada, Takao Kotani, Mark van Schilfgaarde, “All-electron GW calculation based on the LAPW method: application to wurtzite ZnO”, *Phys. Rev. B.* **66** (2002), 125101.1-125101.8
- [17] B. Amrani, I. Chiboub, S. Hiadsi, T. Benmessabih, N. Hamdadou, “Structural and electronic properties of ZnO under high pressures”, *Solid State Communications* **137** (2006), 395-399.
- [18] A. Mang, K. Reimann, S. Rubenacke, “Band gaps, crystal-field splitting, spin-orbit coupling, and exciton binding energies in ZnO under hydrostatic pressure”, *Solid State Communications* **94** (1995), 251-254.
- [19] En-Zuo Liu, J. Z. Jiang, “O-vacancy-mediated spin-spin interaction in Co-doped ZnO: First principles total-energy calculations”, *J. Appl. Phys.* **107** (2010), 023909-023909.4.
- [20] N.A. Spaldin, “Search for ferromagnetism in transition-metal-doped piezoelectric ZnO”, *Phys. Rev. B* **69** (2004), 1251201.1-125201.7.
- [21] M.H.F. Sluiter, Y. Kawazoe, P. Sharma, A. Inoue, A.R. Raju, C. Rout, U.V. Waghmare, “First Principles Based Design and Experimental Evidence for a ZnO-Based Ferromagnet at Room Temperature”, *Phys. Rev. Lett.* **94** (2005), 187204.1-187204.4.
- [22] W.A. Adeagbo, G Fischer, A Ernst, W Hergert, “Magnetic effects of defect pair formation in ZnO”, *J. Phys. Condens. Matter* **22** (2010), 436002.1-436002.9.
- [23] E.-C. Lee, K. J. Chang, “Ferromagnetic versus antiferromagnetic interaction in Co-doped ZnO”, *Phys. Rev. B* **69** (2004) 085205.1-085205.5.
- [24] P. Gopal, N. A. Spaldin. “Magnetic interactions in transition-metal-doped ZnO: An ab initio study”. *Phys. Rev. B* **74** (2006), 094418.1-094418.9.
- [25] Q. Y. Wu, Z. G. Chen, R. Wu, G. G. Xu, Z. G. Huang, F. M. ZHANG, Y. W. Du, “First-principles and Monte Carlo combinational study on  $Zn_{1-x}Co_xO$  diluted magnetic semiconductor”, *Solid state communications* **142** (2007), 242-246.

- [26] T. Chanier, M. Sargolzaei, I. Opahle, R. Hayn, K. Koepernik, “LSDA+U versus LSDA: Towards a better description of the magnetic nearest-neighbor exchange coupling in Co- and Mn-doped ZnO”, *Phys. Rev. B* **73** (2006), 134418.1-134418.7.
- [27] M. Toyoda, H. Akai, K. Sato, H. Katayama-Yoshida, “Electronic structures of (Zn, TM) O (TM: V, Cr, Mn, Fe, Co, and Ni) in the self-interaction-corrected calculations”, *Physica B* **376-377** (2006), 647-650.
- [28] N. N. Lathiotakis, Antonis N. Andriotis, Madhu Menon, “Codoping : A possible pathway for inducing ferromagnetism in ZnO”, *Phys. Rev. B* **78** (2008). 193311.1-193311.4.
- [29] Chaitanya Das Pemmaraju, Thomas Archer, Ruairi Hanafin, Stefano Sanvito, “Investigation of n-type donor defects in Co-doped ZnO”, *J. Magn. Magn. Mater.* **316** (2007) e185–e187.
- [30] S. Lardjane, G. Merad, N. Fenineche, A. Billard, H.I. Faraoun, “Ab initio study of ZnCoO diluted magnetic semiconductor and its magnetic properties”, *J. Alloys. Compd.* **551** (2013) 306-311.
- [31] Aron Walsh, Juarez L. F. Da Silva, Su-Huai Wei, “Theoretical Description of Carrier Mediated Magnetism in Cobalt Doped ZnO”, *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008), 256401.1-256401.4.
- [32] M. Bouloudenine, N. Viart, S. Colis, J. Kortus, A. Dinia, “Antiferromagnetism in bulk  $Zn_{1-x}Co_xO$  magnetic semiconductors prepared by the coprecipitation technique”, *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 52501.1-52501.3.
- [33] A. S. Risbud, N. A. Spaldin, Z. Q. Chen, S. Stemmer, Ram Seshadri, “Magnetism in polycrystalline cobalt-substituted zinc oxide”, *Phys. Rev. B* **68** (2003), 205202.1-205202.7.
- [34] M. Venkatesan, C. B. Fitzgerald, J. G. Lunney, J. M. D. Coey, “Anisotropic Ferromagnetism in Substituted Zinc Oxide”, *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004), 177206.1-177206.4.
- [35] K. Sato, L. Bergqvist, J. Kudrnovský, P. H. Dederichs, O. Eriksson, I. Turek, B. Sanyal, G. Bouzerar, H. Katayama-Yoshida, V. A. Dinh, T. Fukushima, H. Kizaki, R. Zeller, “First-principles theory of dilute magnetic semiconductors”, *Rev. Mod. Phys.* **82** (2010), 1633-1690.
- [36] C. D. Pemmaraju, R. Hanafin, T. Archer, H. B. Braun, S. Sanvito, “Impurity-ion pair induced high-temperature ferromagnetism in Co-doped ZnO”, *Phys. Rev. B* **78** (2008), 054428.1-054428.10.
- [37] Qian Wang, Qiang Sun, Puru Jena, “First-principles study of the effect of vacancies on magnetic properties of  $Zn_{1-x}Co_xO$  thin films”, *J. Phys.: Condens. Matter* **22** (2010), 076002.1-076002.7.

[38] A. Janotti, C. G. Van de Walle, “Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor”. *Rep. Prog. Phys.* **72** (2009), 26501.1-126501.29.

[39] F. Oba, M. Choi, A. Togo, I. Tanaka, “Point defects in ZnO: an approach from first principles”, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **12** (2011), 034302.1-034302.14.

## *Quatrième chapitre*



# Techniques expérimentales et de caractérisation

<b>IV.1. Procédés de dépôt PVD.....</b>	<b>95</b>
IV.1.1. Principe de la pulvérisation cathodique.....	95
IV.1.2. La pulvérisation cathodique magnétron .....	97
IV.1.3. La pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive .....	98
IV.1.3.1. Instabilité électrique.....	98
IV.1.3.2. Instabilité du régime de pulvérisation .....	100
<b>IV.2. Les dispositifs expérimentaux et la nature des substrats utilisés.....</b>	<b>101</b>
IV.2.1. Enceinte de pulvérisation Alcatel SCM 450 .....	102
IV.2.2. Enceinte de pulvérisation Alcatel SCM 604 .....	103
IV.2.3. Substrats utilisés .....	103
<b>IV.3. Techniques d'analyses et de caractérisation.....</b>	<b>104</b>
IV.3.1. La profilométrie tactile.....	104
IV.3.2. Diffraction des rayons X .....	104
IV.3.3. La microscopie électronique à balayage.....	105
IV.3.4. La spectroscopie de photoélectrons par rayon X (XPS) .....	106
IV.3.5. Magnétomètre SQUID .....	107
IV.3.6. La méthode des quatre pointes .....	108
IV.3.7. Mesures de Hall.....	109
<b>IV.4. Conclusion .....</b>	<b>111</b>
<b>IV.5. Références.....</b>	<b>112</b>





La pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive est un procédé de dépôt en phase vapeur appelé PVD (Physical Vapor Deposition) qui a été utilisée au cours de cette thèse pour réaliser des couches minces de ZnO dopé avec différents concentrations de Co ( $Zn_{1-x}Co_xO$ ). La première partie de ce chapitre sera consacré à la description de la pulvérisation et les différents dispositifs expérimentaux employés. La seconde partie traite les différentes techniques de caractérisation, qui nous ont permis d'analyser la structure, la composition et la morphologie des films obtenus tels que la Diffraction des Rayons X (DRX), la spectroscopie de photoélectrons X (XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy) et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie des photons X (EDS : Energy Dispersive Spectroscopy). Les propriétés magnétiques et électriques des films ont été étudiées respectivement à l'aide d'un magnétomètre SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) et avec la méthode des quatre pointes et par effet Hall.

## **IV.1. Procédés de dépôt PVD**

Les techniques PVD regroupent principalement l'évaporation et la pulvérisation cathodique sous toutes formes. La synthèse d'un film par ces procédés se déroule en trois étapes majeures : la création d'une vapeur métallique à partir d'une source solide, le transport des espèces pulvérisées sous forme de vapeur vers le substrat et enfin la condensation de cette vapeur au niveau du substrat et la formation du film.

La pulvérisation cathodique est une méthode d'élaboration intéressante car elle permet d'obtenir par voie sèche tous types de matériaux : métalliques ou céramiques en le déposant sur n'importe quel substrat qu'il soit isolant ou conducteur qui peut supporter la température d'environ 373 K . En faisant varier les conditions d'élaboration telles que la nature de la cible de pulvérisation, la composition et la pression du gaz plasmagène, la puissance de la décharge électrique ou la température du substrat, il est possible de déposer un matériau aux propriétés variées et parfaitement contrôlées. Les phénomènes de pulvérisation cathodiques ont été observés et étudiés en premier lieu sur des systèmes diode.

### **IV.1.1. Principe de la pulvérisation cathodique**

La pulvérisation cathodique est connue depuis la fin du XIX<sup>e</sup> siècle. Ce phénomène a été découvert par Sir William Robert Grove en 1852 [1]. Lors d'une application d'une décharge électrique entre deux électrodes placées dans une enceinte à basse pression de gaz

inerte, il a observé qu'une fine couche mince est formée à la surface de l'anode. Cette couche est le constituant présent sur la cathode au début de la pulvérisation.

Une décharge luminescente anormale est produite par l'application d'une différence de potentiel de l'ordre de 1 à 3 KV entre la cathode (la cible) et l'anode (qui peut être le substrat ou les parois du réacteur), en présence d'une atmosphère raréfiée de l'argon à une pression réduite généralement comprise entre 1 et 10 Pa. Ainsi, un plasma constitué d'électrons, d'ions et des atomes neutres est créé entre les deux électrodes.

Les ions positifs (ions  $Ar^+$ ) créés dans la décharge sont accélérés vers la surface de la cathode sous l'effet d'un champ électrique local. Ils acquièrent ainsi de l'énergie qu'ils libèrent lors de leur impact à la surface de la cible. Plusieurs mécanismes peuvent se produire avec les atomes de la surface de la cible :

- l'éjection d'un atome par transfert de quantité de mouvement.
- l'implantation de l'ion incident.
- la réflexion de l'ion incident neutralisé par transfert de charge.
- l'émission d'électrons secondaires qui assurent l'auto-entretien de la décharge.

L'éjection d'atomes de la cible suite au bombardement de la surface de la cible par des ions positifs (ions  $Ar^+$ ) présents dans le plasma constitue le phénomène de pulvérisation cathodique [2]. Une représentation schématique d'une enceinte de pulvérisation cathodique est donnée sur la figure IV.1. Plusieurs paramètres influencent la qualité des films synthétisés [3,4], particulièrement le vide limite de l'enceinte, l'énergie des espèces présentes dans le plasma et la nature des gaz utilisés.

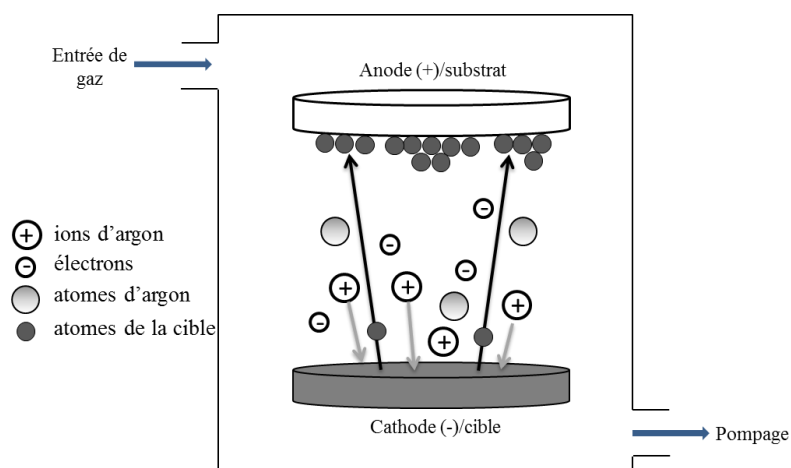


Figure IV.1 : Principe de la pulvérisation cathodique

### IV.1.2. La pulvérisation cathodique magnétron

L'inconvénient de la pulvérisation cathodique qui utilise le procédé diode est lié à la nécessité d'utiliser une valeur élevée de la pression pour entretenir une décharge stable. En effet, à une forte pression de travail, une quantité non négligeable d'impuretés qui vient principalement du gaz de bombardement ou de l'atmosphère résiduelle est présente dans les films déposés [3]. Le second problème inhérent à ce type de méthode est le faible taux d'ionisation de la décharge qui conduit à des faibles vitesses de dépôt d'environ  $10^{-2} \mu\text{m.h}^{-1}$ [5]. Pour remédier aux inconvénients évoqués précédemment, les cathodes sont équipées d'un dispositif magnétron.

Dans le dispositif de pulvérisation cathodique magnétron (fig. IV.2), le champ magnétique généré par les aimants permanents de polarité inverse disposés à l'arrière de la cible est concentré au voisinage de la cible, parallèle à celle-ci et perpendiculaire au champ électrique. La combinaison de ces deux champs permet de créer des lignes de champ qui se referment au sein de la phase gazeuse. Les électrons secondaires émis sous l'effet de l'impact des ions sont piégés devant la cible. Ils se déplacent avec une trajectoire cycloïdale et acquièrent une énergie plus grande et par conséquent parcourent de plus grandes distances. Ainsi, ces électrons augmentent considérablement la densité ionique de la zone de plasma située devant le matériau à pulvériser. Cela permet d'augmenter la vitesse de dépôt de l'ordre de 5 à  $10 \mu\text{m.h}^{-1}$  [5-6], de maintenir la stabilité de décharge à des faibles pressions de travail (de l'ordre de 0,1 Pa) et ainsi d'obtenir des dépôts de plus grande pureté.

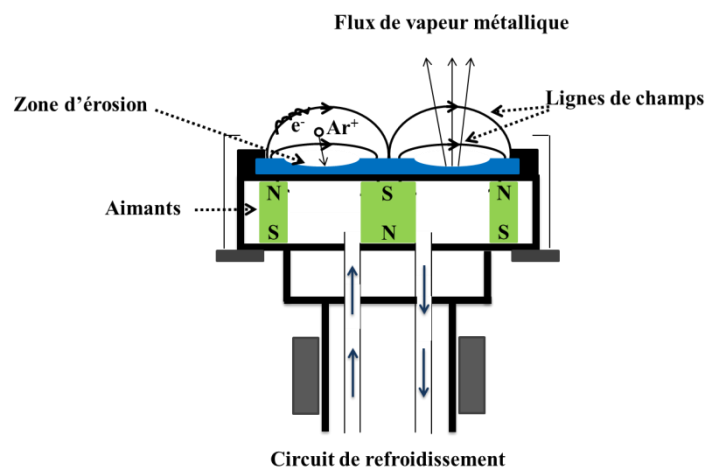


Figure IV.2 : Schéma d'un dispositif magnétron [7].

La pulvérisation se fait préférentiellement au niveau de l'entrefers des aimants placés sous la cible, c'est la zone d'érosion. A cet endroit, la densité du plasma non uniforme est localisée et les lignes de champs sont confinées. Afin d'éviter l'échauffement du matériau de la cible et

l'endommagement des aimants à cause du bombardement important des ions plasmagènes, un système de refroidissement est utilisé.

### **IV.1.3. La pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive**

La pulvérisation réactive, communément utilisée pour sa possibilité de mieux contrôler le procédé, consiste à introduire un gaz réactif dans la chambre de pulvérisation. Ce gaz réactif dépendra bien évidemment du matériau que l'on désire déposer à partir du matériau cible utilisé. Par exemple, les gaz  $N_2$  et  $NH_3$  sont utilisés pour déposer des nitrures et  $O_2$  pour des oxydes. Les électrons du plasma jouent un rôle important dans la dissociation, l'excitation et l'ionisation de ces gaz.

Ce mode de travail induit des phénomènes d'instabilité électrique et/ou instabilité de régime de pulvérisation à cause de l'interaction du gaz réactif avec la surface de la cible.

#### **IV.1.3.1. Instabilité électrique**

L'interaction entre le gaz réactif et la cible conduit à la formation d'une couche de contamination diélectrique qui empoisonne la cible dans les zones où le flux de métal est le plus faible (à la périphérie de la cible et dans la zone centrale). Les charges positives du plasma (ions  $Ar^+$ ) s'accumulent à la surface de la cible lors de leur impact et ne peuvent pas se dissiper seules, ce qui amène à une rupture du diélectrique et projection de débris. Lorsque ces débris atteignent le substrat, des sites de germination de défauts de croissance se constituent. Des micro-arcs peuvent se former aussi sous l'effet de la différence de potentiel résultante de cette accumulation de charges positives entre le diélectrique et une surface métallique voisine. Ceci conduit à la projection de microgouttelettes sur la pièce à revêtir nuisant à la qualité du revêtement [8]. Afin d'éviter les instabilités électriques, Il existe plusieurs solutions [5,9] :

- Utilisation d'un cache pour masquer toute la surface de la cible sauf la zone d'érosion dans le but de limiter l'accumulation d'espèces positives sur la cible et protéger la surface susceptible d'être contaminée.
- La création d'un plasma mobile, qui peut balayer la surface totale de la cible, en utilisant des bobines défectrices limitant la formation de la couche de contamination [5].

- L'utilisation d'un courant continu pulsé à moyenne fréquence (10 à 100 kHz) reste la solution la plus fréquemment utilisée. Pendant le temps de polarisation ( $t_{on}$ ), les charges positives s'accumulent à la surface des zones non pulvérisées ou contaminées de la cible polarisée négativement. Ensuite, pendant l'arrêt de l'application de la tension négative ( $t_{off}$ ), les électrons au voisinage de la cible neutralisent les espèces positives présentes à la surface contaminée. La phase de polarisation ( $t_{on}$ ) ne doit pas dépasser le temps nécessaire pour créer un arc électrique de l'ordre d'une dizaine de microsecondes. La neutralisation complète de la surface de la cible dure également une dizaine de microsecondes, donc  $t_{off}$  doit être de l'ordre de ce temps. [5]

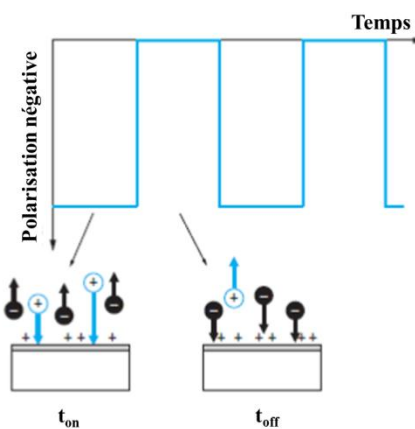


Figure IV.3 : Exemple de signal issu d'un générateur DC pulsé à moyennes fréquences [5]

- L'utilisation d'un générateur radiofréquence est parmi les solutions proposées pour résoudre le problème d'instabilité électriques. Mais ceci conduit à une efficacité de pulvérisation réduite et par conséquent une diminution de la vitesse de dépôt par rapport à celle que l'on obtient avec un générateur de courant continu. En outre, les difficultés d'accord d'impédance pour les différents types de charges à traiter rendent le contrôle du procédé plus difficile et moins reproductible. Le principe d'un générateur radiofréquence et d'un générateur DC pulsé est similaire. Pour un générateur radiofréquence, le signal de la polarisation négative en fonction du temps est une courbe sinusoïdale avec une faible longueur d'onde en comparaison avec celle de la figure IV.3. La fréquence normalisée autorisée pour un générateur radiofréquence est 13,56 kHz.

### IV.1.3.2. Instabilité du régime de pulvérisation

L'introduction de gaz réactifs ( $N_2$ ,  $O_2$ , ...) dans l'enceinte modifie les grandeurs caractéristiques du procédé et deux phénomènes peuvent se produire : un système stable, avec une courbe caractéristique débit-pression réversible, ou un système instable, avec un phénomène d'hystérésis qui a été largement étudié dans la littérature [9,8,10-14].

La figure IV.4 représente l'évolution de la pression partielle du gaz réactif en fonction de la quantité du gaz réactif introduit. Deux types de courbes bien différentes sont observés. En l'absence de décharge électrique, l'introduction d'un gaz dans une enceinte sous vide se traduit par une évolution linéaire de la pression en fonction du débit du gaz introduit; cette droite est nommée sans décharge. La deuxième courbe montre le phénomène d'hystérésis en présence d'un plasma réactif.

Pour les faibles débits de gaz réactif, le système se trouve en Régime de Pulvérisation Élémentaire (RPE) jusqu'au point 1. Le gaz réactif est majoritairement consommé par effet getter au niveau des parois du réacteur avec une faible interaction avec la surface de la cible. L'évolution de la pression partielle du gaz réactif reste faible et la surface de la cible demeure essentiellement métallique. Ce régime est caractérisé par une vitesse de dépôt importante mais les composés obtenus sont métalliques.

Lorsque le débit de gaz réactif augmente au-dessus d'une valeur critique ( $D_{E-R}$ ), une contamination très importante de la cible par le gaz réactif apparaît. La surface de la cible est saturée au-delà du point 2 et on peut voir une augmentation de la pression partielle, une baisse de la vitesse de dépôt et une évolution importante de la tension de décharge (point 2). Au-delà de ce point le système bascule en Régime de Pulvérisation de Composé (RPC) où un composé isolant à la surface de la cible est formé puisque la pression partielle du gaz réactif introduit est élevée. Ce qui entraîne une diminution du taux de pulvérisation et de la vitesse de dépôt. L'évolution de la pression partielle du gaz réactif pour des débits de gaz réactif croissants est alors parallèle à la droite sans décharge. La différence entre les courbes d'évolution de la pression partielle du gaz réactif avec et sans décharge représente la quantité de gaz consommée par la cible et le dépôt.

Enfin, lorsque le débit de gaz réactif diminue à partir du RPC, une évolution instable vers le régime de pulvérisation élémentaire se produit pour un débit de gaz réactif critique (point 3 au point 4) inférieur au précédent (mettant en évidence le phénomène d'hystérésis).

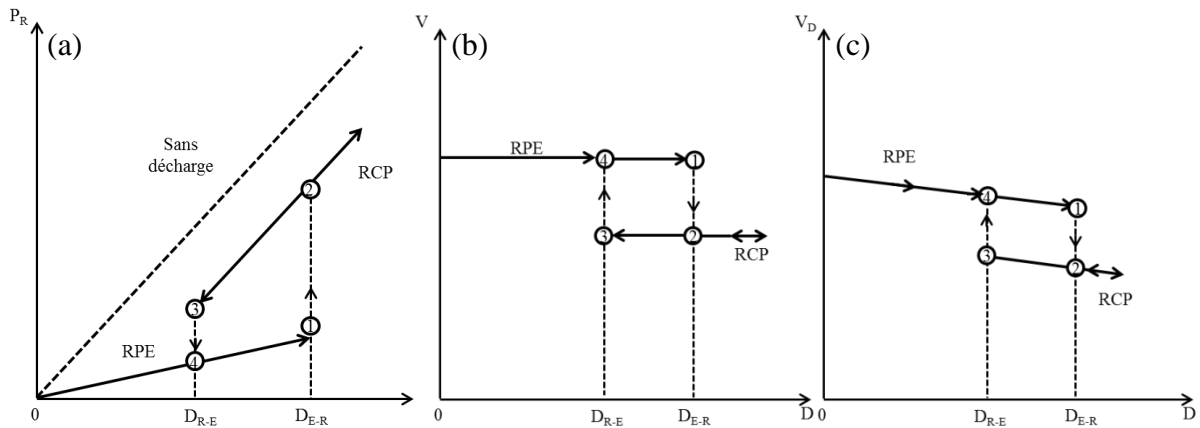


Figure IV.4 : Evolution de la pression partielle de gaz réactif (a), de la tension de décharge (b) et la vitesse de dépôt (c) en fonction du débit du gaz réactif introduit [7].

Ces phénomènes d'instabilité peuvent être contournées par :

- L'augmentation de la température de la cible.
- Le choix des paramètres électriques adéquats pour piloter et contrôler le système [5].
- L'augmentation de la vitesse de pompage ou la diminution de l'aire des parois (de façon artificielle) afin de diminuer la largeur de l'hystérésis.
- L'introduction du gaz réactif au niveau du substrat
- Le contrôle en boucle fermée de l'un des paramètres de la décharge, par exemple, pour maîtriser le débit de gaz réactif introduit durant la phase de dépôt, il suffit de maintenir une intensité optique constante sur une raie caractéristique du plasma. Ceci est réalisé grâce à l'asservissement du débitmètre via un ordinateur et un spectromètre optique. Dans cette condition, l'obtention d'un film céramique stoechiométrique est possible sans passer en RPC [5,9,15].

## IV.2. Les dispositifs expérimentaux et la nature des substrats utilisés

Au cours de cette thèse, les films minces de  $Zn_{1-x}Co_xO$  ont été réalisés par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive à partir des cibles métalliques. Pour cela, nous avons utilisé deux réacteurs de dépôt conçus et commercialisés par la société Alcatel : SCM 450, SCM 605 (figure IV.5). Ces réacteurs se composent principalement d'une enceinte reliée à un système de pompage, d'un générateur pour permettre la création d'un plasma et différents éléments complémentaires permettant le contrôle du procédé du dépôt.



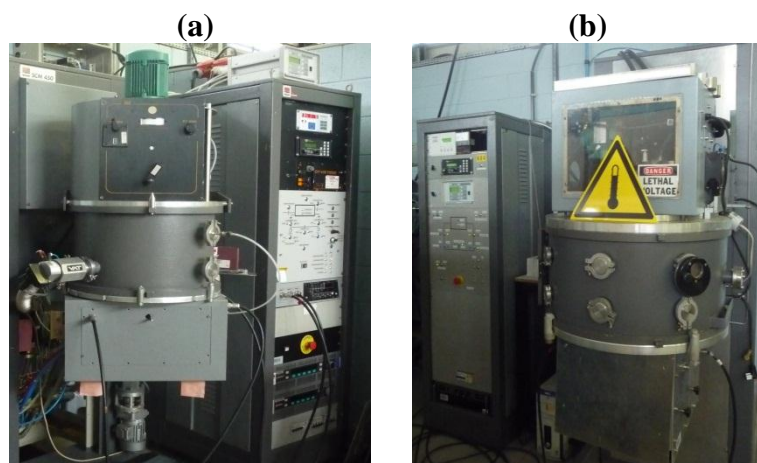


Figure IV.5 : Vue externe des dispositifs de pulvérisation (a) SCM450 (b) SCM 604

### IV.2.1. Enceinte de pulvérisation Alcatel SCM 450

Le premier réacteur utilisé pour réaliser des dépôts de  $Zn_{1-x}Co_xO$  à basse pression (0,6 Pa) est un appareil mis au point et commercialisé par Alcatel (fig. IV.5.a). L'enceinte de dépôt est formée d'une chambre en acier cylindrique, d'un diamètre intérieur de 44 cm et d'une hauteur de 30 cm donnant un volume d'environ 45 litres.

Cette enceinte permet la mise en place de 3 cibles de diamètre de 150 mm. Dans notre étude, deux types de cibles sont utilisées : une cible en Co (diamètre 150 mm, épaisseur 2 mm) et une cible de Zn (diamètre 150 mm, épaisseur 5 mm). Ces cibles sont placées à une distance de 70 mm du porte substrat mis en rotation par un moteur électrique à une vitesse de 60 rpm. Un cache amovible peut être interposé entre la cible et le porte-substrat pendant la pré-pulvérisation pour éviter la pollution des surfaces à revêtir.

Le système pompage constitué d'une pompe à palette Alcatel (vide primaire) et d'une pompe turbo-moléculaire Alcatel (vide secondaire) permet d'atteindre un vide avoisinant  $10^{-4}$  Pa. Une jauge Edwards WRG à large gamme pouvant mesurer des pressions allant de l'atmosphère à  $10^{-7}$  Pa a été utilisée pour mesurer la pression absolue dans l'enceinte.

Les débits des différents types de gaz précurseurs purs à 99,995 % qui peuvent être injectés dans la chambre de réaction (Ar,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ ,...) sont contrôlés par des débitmètres massiques Brooks. Dans notre cas, deux gaz purs sont injectés dans l'enceinte :  $O_2$  et Ar. Le suivi de la pression de travail à l'intérieur de l'enceinte est assuré par une jauge MKS Baratron.

Un générateur de courant continu pulsé (Advanced Energie Pinnacle Series) avec deux voies a été utilisé pour pulvériser les deux cibles de Zn et de Co. Ce générateur délivre un

signal qui peut être réglé aussi bien en puissance  $P(W)$  qu'en tension  $V(V)$  ou en courant  $I(A)$ .

### **IV.2.2. Enceinte de pulvérisation Alcatel SCM 604**

Les revêtements de  $Zn_{1-x}Co_xO$  déposés à haute pression (10 Pa) sur substrats chauds ( $\approx 873 K$ ) ont été élaborés dans un réacteur Alcatel SCM 604 de taille industrielle d'un volume de 90 litres avec possibilité de mettre 4 cibles de diamètre 50 mm (fig. IV.5.b). Un vide limite de l'ordre de  $10^{-4}$  Pa est atteint à l'aide d'un groupe de pompage composé d'une pompe primaire et d'une pompe turbo-moléculaire. Les débits d'oxygène et d'argon introduits dans l'enceinte sont contrôlés par des régulateurs de débits massiques Brooks. Le dispositif est équipé d'une jauge de pression de type MKS Baratron pour un meilleur contrôle du procédé. Les deux cibles métalliques de Zn (50 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur) et de Co (50 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur) sont montées sur deux magnétrons distants de 120 mm. La cible de Zn est alimentée par un générateur continu pulsé (Advanced Energy Pinnacle Series) tandis que la cible de Co est alimentée par un générateur continu (Pinnacle MDX 500). Le porte échantillon rotatif est chauffé par effet radiatif. La température atteinte est pilotée par une interface informatique développée sous Labview au sein du laboratoire. La distance entre chaque cible et le porte échantillon peut être modifié indépendamment.

### **IV.2.3. Substrats utilisés**

Les films sont déposés sur plusieurs types de substrats, dont la nature est liée au type de caractérisation. Des lames de verres de dimensions  $76 \times 26 \times 1 \text{ mm}^3$  sont utilisées pour les mesures d'épaisseur. Les propriétés structurales et électriques sont testées sur des pastilles d'alumine (Keral99) avec un diamètre de 16 mm et une épaisseur de 0,63 mm. Alors que d'autres pastilles d'alumine (Keral99) de dimensions différentes (diamètre de 6 mm et une épaisseur de 0,5 mm) ont été utilisées pour les propriétés magnétiques. Ces substrats sont simplement nettoyés à l'alcool et à l'eau savonneuse pour enlever tous les éléments qui pourraient altérer la qualité de l'adhérence des films, puis rincés avant d'être séchés avec un papier et placés dans l'enceinte de dépôt. Des wafers de silicium (fabriqués par Silonix) dopés au bore ont aussi été utilisés pour effectuer des analyses par XPS.

### IV.3. Techniques d'analyses et de caractérisation

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées durant cette étude. Nous proposons dans ce qui suit de rappeler brièvement le principe de fonctionnement des principaux d'entre eux.

L'épaisseur des films a été déterminée à l'aide d'un profilomètre tactile. Les analyses structurales, microstructurales et les compositions chimiques des films ont été effectuées par DRX, MEB couplé à l'EDS et par XPS. Enfin, des caractérisations magnétiques et électriques ont été réalisées respectivement avec un magnétomètre SQUID, la méthode des quatre pointes et par effet Hall.

#### IV.3.1. La profilométrie tactile

La mesure de l'épaisseur a été effectuée à l'aide d'un profilomètre Altisurf 500 produit par la société Altimet. Dans le cas des films minces, la hauteur est obtenue par l'utilisation d'un palpeur micro-force en tungstène, avec une précision de l'ordre de 20 nm. Avant la mesure, l'appareil est étalonné avec un échantillon de référence (numéro 787569) accrédité par le CETIM.

#### IV.3.2. Diffraction des rayons X

La Diffraction des rayons X est une technique d'analyse qui permet de remonter à la structure cristalline du matériau formant la couche mince et de déterminer la présence éventuelle des phases secondaires, la taille moyenne des cristallites et les paramètres de maille. Un diffractomètre Bruker D8 focus équipé d'un détecteur linéaire Lynxeye et d'une anticathode en cobalt ( $\lambda_{\text{K}\alpha\text{Co}} = 0,178897$  nm) a été utilisé pour caractériser nos échantillons. Les diagrammes de diffraction sont collectés en configuration Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) sous air pendant 12 minutes sur une plage angulaire allant de  $20^\circ$  à  $120^\circ$  par pas de  $0,019^\circ$ .

Le principe de la méthode est basé sur la loi de Bragg qui établit la relation entre la distance des plans inter-réticulaires de mêmes indices de Miller (indices (hkl)), l'angle d'incidence, la longueur d'onde du rayonnement X et l'ordre de diffraction. Cette relation est illustrée par l'équation suivante :

$$2 d_{hkl} \sin(\theta) = n \lambda \quad (\text{IV.1})$$

$d_{hkl}$  : la distance inter-réticulaire (la distance séparant les plans cristallins d'indices (hkl)).

$\theta$  : l'angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

$n$  : l'ordre de la diffraction.

$\lambda$  : la longueur d'onde du faisceau des rayons X.

A partir du cliché de diffraction obtenu en configuration Bragg- Brentano, la mesure de la largeur à mi-hauteur et l'application de la relation de Scherrer (IV.2) permet d'estimer la taille des cristallites des films.

$$t = \frac{k \lambda}{b \times \cos(\theta_{(hkl)})} \quad (IV.2)$$

$t$  : la taille moyenne des cristallites.

$K$  : facteur de forme. Ce facteur vaut 0,9 pour des cristallites de forme isotrope ou quasi-isotrope.

$\lambda$  : la longueur d'onde incidente ( $\lambda = 0,178897$  nm) .

$b$  : la largeur à mi-hauteur du pic (hkl) considéré.

$\theta_{(hkl)}$  : l'angle de Bragg de diffraction.

Grâce aux pics caractéristiques des diagrammes de diffraction, les paramètres de maille peuvent être calculés par cette équation

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4(h^2+k^2+hk)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (IV.3)$$

Où  $h$ ,  $k$  et  $l$  sont les indices de Miller du pic et  $d$  est la distance interréticulaire.

### IV.3.3. La microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour observer la surface et la morphologie des films élaborés. C'est une technique d'imagerie non destructive. Le principe consiste en un faisceau d'électrons finement focalisé et dévié à travers des lentilles électromagnétiques qui balaie la surface d'un échantillon. L'interaction électrons-matière donne naissance, en tous points de la surface balayée aux émissions suivantes : électrons secondaires, rétrodiffusés, photons lumineux et rayonnement X. L'exploitation de ces émissions permet d'observer la morphologie, la topographie et la microstructure d'un film et la détection qualitative et quantitative des éléments atomiques présents.

Le MEB utilisé dans nos travaux est un microscope JEOL JSM-5800 LV associé à un dispositif de microanalyse par spectrométrie dispersive de rayons X sélective (EDS) permettant la détermination des compositions chimiques des revêtements synthétisés. Le grandissement maximum de ce dispositif est de 50000 et sa résolution latérale de 100 nm. La tension d'accélération des électrons varie entre 10 et 30 kV.

L'analyse quantitative par EDS est limitée aux éléments du tableau périodique dont le numéro atomique est supérieur à celui du sodium.

La microscopie électronique à balayage peut également être utilisée pour la détermination des épaisseurs de films.

#### **IV.3.4. La spectroscopie de photoélectrons par rayon X (XPS)**

La spectroscopie de photoélectrons par rayon X est une technique d'analyse qui fournit des informations sur les éléments présents à la surface de l'échantillon, leur environnement, leur état d'oxydation, la nature des liaisons chimiques et la composition chimique d'une couche (analyse semi-quantitative).

L'échantillon est irradié par un faisceau de photons X dans un environnement ultra vide. Si l'énergie du photon X est supérieure à la liaison d'un électron du cœur de l'atome à analyser, le photon X est absorbé et un électron d'atome est alors éjecté (c'est l'effet photoélectrique). Les photoélectrons émis sont collectés et comptés en fonction de leur énergie cinétique. Il en résulte un spectre donnant l'intensité du signal en fonction de l'énergie. Les valeurs de l'énergie cinétique ( $E_c$ ) sont converties en énergie de liaison de l'électron sur l'orbital atomique L ( $E_L$ ) par la relation d'Einstein :

$$E_L = h\nu - E_c$$

où le terme  $h\nu$  est l'énergie des photons incidents ( $h$  est la constante de Planck et  $\nu$  est la fréquence du rayonnement X). L'énergie de photons utilisés dans notre cas est de 1253,6 eV correspondant au rayonnement  $K\alpha$  de Mg.

Le spectre en énergie obtenu présente les pics caractéristiques de niveaux atomiques dont la position permet d'identifier l'élément concerné, ainsi que les modifications de son environnement immédiat liées à des petits déplacements en énergie.

### IV.3.5. Magnétomètre SQUID

Afin de caractériser une substance du point de vue magnétique, son aimantation est mesurée en utilisant principalement deux stratégies : la mesure de l'aimantation à température constante en variant le champ appliqué ou la mesure à champ constant en variant la température. Dans le cadre de notre étude, un magnétomètre à SQUID a été utilisé pour réaliser les mesures nécessaires.

Ce dernier est principalement constitué de 5 parties:

- Un aimant supraconducteur avec son alimentation permettant de produire un champ magnétique intense autour de l'échantillon entre 0 et 7 Tesla.
- Un système de contrôle de la température permettant de réaliser des mesures entre 2 K et 300 K.
- Un ensemble de détection utilisant un amplificateur à SQUID supraconducteur qui constitue le cœur du système qui donne la mesure de l'aimantation.
- Un système de gestion et manipulation des échantillons
- Un ensemble informatique gérant les fonctions de base de manière aussi automatisée que possible.

En utilisant le SQUID, la mesure d'aimantation d'un échantillon est réalisée par la détection d'une variation de flux magnétique dans une boucle de courant. En fait, Il est constitué d'un anneau supraconducteur fermé par une jonction Josephson et lié par des fils supraconducteurs à une série de quatre boucles de courant qui agissent comme un gradiomètre (fig. IV.6). C'est la bobine détectrice qui est un instrument très sensible pour la détection de très faibles changements de flux magnétiques.

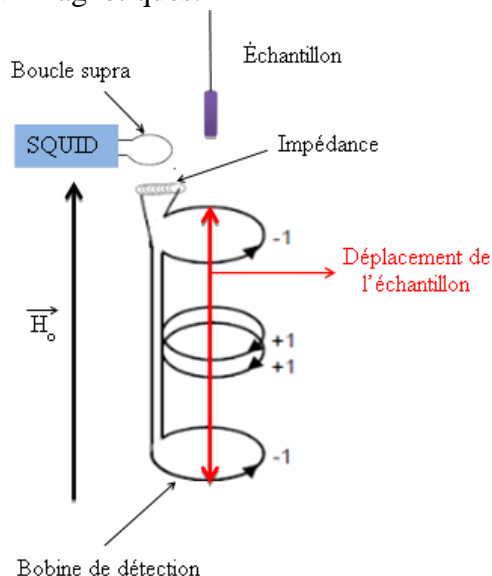


Figure IV.6 : Schéma du magnétomètre à SQUID

Une variation du flux magnétique est créée dans ces boucles de courant lorsqu'un échantillon porteur d'une aimantation les traverse induisant ainsi une force électromotrice dans la bobine détectrice. La tension proportionnelle à cette force électromotrice et donc proportionnelle à l'aimantation de l'échantillon est récupérée par le détecteur à SQUID qui est un convertisseur linéaire courant – tension.

Une procédure de centrage de l'échantillon par rapport aux boucles du gradiomètre est nécessaire avant chaque mesure ; un champ magnétique est appliqué et ensuite l'échantillon est déplacé sur toute la longueur accessible à l'intérieur des boucles du gradiomètre. La valeur maximale obtenue nous indique la position idéale de l'échantillon. Une fois l'échantillon centré, pour chaque point de mesure, il est déplacé sur seulement 4 cm et plusieurs balayages sont effectués afin d'obtenir un signal moyen et d'évaluer sa variance. L'extraction de la valeur de l'aimantation en chaque point de mesure se fait par l'ajustement d'une courbe théorique sur le signal brut fourni par le SQUID.

L'ensemble du supraconducteur de l'anneau du SQUID, des boucles du gradiomètre et des fils de connexion sont immergés dans un cryostat contenant de l'hélium liquide afin d'assurer les conditions nécessaires au bon fonctionnement et maintenir l'état de tout l'ensemble. Dans les couches minces, le signal émanant est très faible à cause de la faible quantité de matière déposée. La sensibilité de cet appareil peut ainsi atteindre  $10^{-8}$  emu et par conséquent le SQUID est plus adapté pour l'étude du magnétisme dilué dans les films minces.

Le magnétomètre à SQUID de l'Institut Jean Lamour, qui est un appareil commercial de type Quantum Design (modèle MPMS), a été utilisé pour caractériser les propriétés magnétiques de nos dépôts.

### IV.3.6. La méthode des quatre pointes

La méthode des 4 pointes est utilisée pour réaliser des mesures de résistivité. C'est une technique simple, rapide et relativement fiable à condition de connaître précisément les épaisseurs des revêtements dont on désire mesurer la résistivité et que le substrat soit isolant.

Cette technique est basée sur l'application de quatre pointes métalliques alignées sur la surface de l'échantillon à analyser. Les 2 pointes externes servent à conduire le courant et les deux autres pointes servent de prise de potentiel (fig. IV.7). Le rapport  $\frac{V}{I}$  est ainsi déterminé où I et V sont le courant injecté et la tension mesurée respectivement. Ce rapport est relié à la

résistivité du matériau, constituant la couche mince. Si la taille de l'échantillon analysé est très supérieure à l'espacement entre les pointes, on a la relation suivante :

$$\rho = 4,417t \frac{V}{I}$$

$\rho$  est la résistivité en [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]

$t$  est l'épaisseur de la couche mince en [ $\text{cm}$ ].

Les mesures de résistivité par la technique des quatre pointes présentées dans cette thèse ont été réalisées sur un système Jandel (multi height probe) à température ambiante.

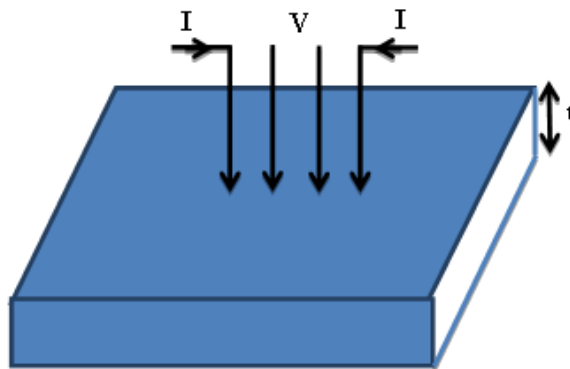


Figure IV.7 : Schéma de principe de la méthode des 4 pointes

### IV.3.7. Mesures de Hall

Lors de l'étude des propriétés de transport de nos couches, l'effet Hall a constitué une source d'information importante en ce qui concerne la mobilité et le signe des porteurs de charge en présence.

L'effet hall consiste à appliquer un champ magnétique  $H$  perpendiculairement à un échantillon parcouru par un courant  $I$  (fig. IV. 8). Les particules chargées sont alors soumises à une force de Lorentz qui les déplace dans la direction perpendiculaire au plan formé par  $I$  et  $H$ . Les charges ne peuvent pas s'échapper dans cette direction. Ils s'accumulent sur les parois de l'échantillon. La distribution de charge sur les faces avant et arrière de l'échantillon donne naissance à une différence de potentiel, dite tension de Hall  $U_H$  qui compense exactement la force due au champ magnétique.

La tension de Hall vaut :

$$U_H = \frac{E_H}{l} = \frac{I \cdot B}{n \cdot e \cdot q}$$



$E_H$  est le champ magnétique de Hall.

$l$  est la largeur de l'échantillon.

$I$  est le courant traversant l'échantillon.

$B$  est le champ magnétique induit.

$n$  est la concentration en porteurs de charge.

$q$  est la charge élémentaire.

$e$  est l'épaisseur de la couche de matière.

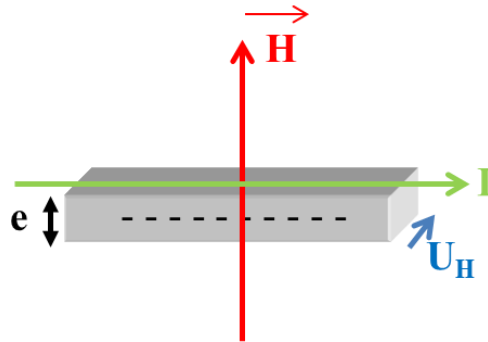


Figure IV. 8 : Principe de l'effet Hall dans un semi-conducteur de type P

Les mesures de résistivité électrique DC, de mobilité Hall et de concentration en porteurs de charge ont été effectuées dans la gamme de températures allant de 300 K à 473 K sur des films déposés sur des substrats d'alumine. Les mesures ont été réalisées avec un banc « ad hoc » mettant en oeuvre la méthode de van der Pauw. Le comportement Ohmique des 4 contacts a été vérifié en traçant systématiquement les caractéristiques I-V (évolution linéaire) pour toutes les combinaisons de van der Pauw. Deux cycles de températures ont été réalisés sur chaque échantillon. Le premier cycle a commencé à 300 K et l'échantillon a été chauffé jusqu'à 473 K avec une rampe de deux degré par minute, suivi d'un palier de 10 minutes à 473 K. Ensuite, la température a été abaissée avec la même rampe jusqu'à la température initiale de 300 K et le second cycle a démarré selon le même profil de températures que le premier cycle. Pour les mesures de mobilité Hall et de concentration en porteurs, un champ magnétique de 0,8 Tesla a été appliqué perpendiculairement à la surface de l'échantillon.

## **IV.4. Conclusion**

Dans ce chapitre, les principes fondamentaux de la pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive ont été présentés, ainsi que les dispositifs expérimentaux que nous avons utilisés pour l'élaboration des films minces de  $Zn_{1-x}Co_xO$ .

Les différentes techniques usuelles de caractérisations structurale et microstructurale y compris : DRX, XPS, MEB ont été brièvement expliquées.

Une attention particulière a été portée aux mesures magnétiques (SQUID) et électriques (la méthode des quatre pointes et les mesures par effet Hall). Le chapitre suivant sera consacré à l'étude structurale, magnétique et électrique des films minces de ZnCoO en fonction des différentes concentrations de cobalt à différentes conditions de dépôt.

## IV.5. Références

- [1] W.R. Grove, “On the electro-chemical polarity of gases”, *Philosophical Transactions of the Royal Society*, **142** (1852), 87-101.
- [2] S. Audisio, M. Caillet, A. Galerie, H. Mazille, “Revêtements et traitements de surface”, ISBN 2- 88074-405-9 (1998), 355-379.
- [3] Y.M. Jiang, “Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur”, Thèse de doctorat, Université de Paris –Sud Centre d’Orsay (1992), Paris.
- [4] A. Cornet, J.P. Deville, “Physiques et Ingénierie des Surfaces”, ISBN 2-86883-352-7 (1998), 272-278.
- [5] A. Billard, F. Perry, “Pulvérisation cathodique magnétron”, *Techniques de l’Ingénieur* (2005), M 1654-1-M1654-17.
- [6] B. Chapman, “Glow Discharge Processes”, ISBN 0-471-07828-X, (1980), 178-179, 268-270.
- [7] M. Arab Pour Yazdi, “Synthèse par pulvérisation cathodique et caractérisation d’électrolytes conducteurs protoniques pour les piles à combustible de type PCFC”, Thèse de doctorat, Université de Technologie Belfort - Montbéliard, (2009).
- [8] W.D. Sproul, D.J. Christie, D.C. Carter, “Control of reactive sputtering processes”, *Thin Solid Films* **491** (2005), 1-17.
- [9] A. Billard, C. Frantz, “Low-frequecy modulation of pulsed d.c. or r.f. discharges for controlling the reactive magnetron sputtering process”, *Surf. Coat. Technol.* **86-87** (1996), 722-727.
- [10] E. Kusano, “An Investigation of Hysteresis Effects as a Function of Pumping Speed, Sputtering Current, and O<sub>2</sub>/Ar ratio, in Ti-O<sub>2</sub> Reactive Sputtering Processes”, *J. Appl. Phys.* **70** (11) (1991), 7089-7096.
- [11] H. Barankova, S. Berg, P. Carlsson, C. Nender, “Hysteresis effects in the sputtering process using two reactive gases”, *Thin Solid Films* **260** (1995), 181-186.
- [12] D. Mercks, F. Lapostolle, F. Perry, A. Billard, C. Frantz, “Enhanced Deposition Rate of High Quality Stoichiometric Ceramic Compounds Reactively Sputtered Deposited at Low Pressure by Modulating the Discharge Current at Low Frequency”. *Surf. Coat. Technol.* **116-119** (1999) 916-921.
- [13] J. Musil, P. Baroch, J. Vlcek, K.H. Nam, J.G. Han, “Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends”, *Thin Solid Films* **475** (2005) 208-218.

[14] T. Nyberg, O. Kappertz, T. Kubart, S. Berg, D. Severin, M. Wuttig, “State of the art in reactive magnetron sputtering”, *MIICS 2006, Mikkeli International Industrial Coating Seminar*, 16-18 Mars 2006, Mikkeli, Finlande.

[15] F. Lapostolle, “Caractérisation de revêtements  $\text{TiO}_x$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) élaborés sur métal ou sur verre par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive”, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, (2001).



## *Cinquième chapitre*



# Elaboration et caractérisation de couches minces de $Zn_{1-x}Co_xO$

<b>V.1. Elaboration et caractérisation de couches minces de <math>Zn_{1-x}Co_xO</math> à basse pression</b> .....	<b>114</b>
V.1.1. Conditions d'élaboration .....	114
V.1.2. Analyse par diffraction des rayons X .....	116
V.1.3. Observations morphologiques des films .....	119
V.1.4. Mesures par XPS .....	120
V.1.5. Caractérisations électriques .....	122
V.1.6. Mesures magnétiques par SQUID .....	122
V.1.6.1. Variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué .....	123
V.1.6.2. Evolution de l'aimantation en fonction de la température.....	125
<b>V.2. Elaboration et caractérisation de films minces de <math>Zn_{1-x}Co_xO</math> à haute pression sur les substrats chauds (<math>T_{\text{substrat}} \approx 873</math> K)</b> .....	<b>129</b>
V.2.1. Conditions d'élaboration .....	129
V.2.2. Analyses par diffraction des rayons X.....	131
V.2.3. Caractérisation morphologique des films .....	134
V.2.4. Les propriétés électriques des films mesurés par la technique de l'effet Hall .....	135
V.2.5. Mesures magnétiques par SQUID .....	138
V.2.5.1. Variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué .....	138
V.2.5.2. Evolution de l'aimantation en fonction de la température.....	140
<b>V.3. Conclusion</b> .....	<b>143</b>
<b>V.4. Références</b> .....	<b>145</b>





Des dépôts d'oxyde de zinc avec différentes concentrations de cobalt ( $Zn_{1-x}Co_xO$ ) ont été élaborés par co-pulvérisation cathodique de deux cibles métalliques (Zn et Co) en présence d'une atmosphère réactive d'argon-oxygène. Différentes analyses et caractérisations ont été réalisées sur ces films: DRX, MEB, XPS ainsi que des mesures électriques par la technique des quatre pointes et celle de l'effet Hall et enfin les mesures magnétiques sont réalisées par la méthode SQUID.

Dans un premier temps, nous détaillerons les conditions d'élaboration des films de  $Zn_{1-x}Co_xO$  sur des substrats non chauffés à basse pression. Les caractéristiques structurales et microstructurales vont nous permettre de vérifier la présence d'éventuelles phases secondaires (parasites comme l'oxyde de cobalt ou le cobalt métallique) et de s'assurer de l'insertion et de la position substitutionnelle ou non des atomes de cobalt. Les mesures électriques vont nous informer sur la nature isolante ou conductrice des films élaborés. Les mesures magnétiques sont primordiales pour connaître les signatures magnétiques de chacun de nos couches et les confronter aux nombreuses expériences sur le magnétisme de ces matériaux dans la littérature.

Dans un second temps, des films minces de  $Zn_{1-x}Co_xO$  ont été élaborés à haute pression sur des substrats chauffés à environ 873 K afin d'obtenir des films conducteurs de  $Zn_{1-x}Co_xO$  et étudier l'influence de la présence des porteurs de charges libres sur leurs propriétés magnétiques. Les conditions d'élaboration, les propriétés structurales, électriques et magnétiques des films vont être discutées.

## **V.1. Elaboration et caractérisation de couches minces de $Zn_{1-x}Co_xO$ à basse pression**

### **V.1.1. Conditions d'élaboration**

Le tableau V.1 résume les conditions expérimentales employées dans la synthèse des films  $Zn_{1-x}Co_xO$  en utilisant la machine Alcatel 450. Ces films ont été élaborés à une pression totale de 0,6 Pa. Afin d'obtenir des films de différentes concentrations de cobalt, l'intensité appliquée sur la cible de Zn est fixée à 1 A, pulsée à 50 kHz ( $T_{off} = 5 \mu s$ ), tandis que l'intensité sur la cible de Co varie de 0,2 à 0,8 A, pulsée à 50 kHz ( $T_{off} = 5 \mu s$ ). Les films sont déposés sur les substrats non chauffés pendant 3 h.

Tableau V.1 : Conditions d'élaboration des films  $Zn_{1-x}Co_xO$  sur les substrats non chauffés à basse pression.

Débit d'argon (sccm)	30	Intensité de la cible <b>Zn</b> (A)	1
Débit d'oxygène (sccm)	20	Fréquence (kHz)	50
Pression totale (Pa)	0,6	Temps mort ( $\mu$ s)	5
Temps de dépôt (h)	3	Puissance (W)	331-283
Substrat chaud	Non	Intensité de la cible <b>Co</b> (A)	0,2→0,8
Distance de tir ( $D_{c-s}$ ) (mm)	70	Fréquence (kHz)	50
		Temps mort ( $\mu$ s)	5
		Puissance (W)	34-223

L'analyse EDS a été utilisée pour déterminer la composition chimique des dépôts. Cependant, cette technique ne permet pas de quantifier la composition des films  $Zn_{1-x}Co_xO$  avec une bonne précision en raison de la grande incertitude sur la composition des éléments légers comme l'oxygène dans notre cas. C'est pour ces raisons que nous avons déterminé le rapport en éléments métalliques  $x = [(\text{at. \% Co} / \text{at. \% (Zn+Co)})]$  qui peut nous permettre d'avoir une bonne estimation de la composition des films.

La figure V.1 montre l'évolution du rapport en éléments métalliques obtenu par l'analyse EDS de la composition des films ( $x = 0,023, 0,083, 0,103, 0,143$ ) en fonction du rapport de la puissance appliquée sur la cible de Co par rapport à la puissance appliquée sur la cible de Zn ( $P_{Co}/P_{Zn}$ ). La teneur en Co dans les films augmente quasi linéairement avec le rapport  $P_{Co}/P_{Zn}$ .

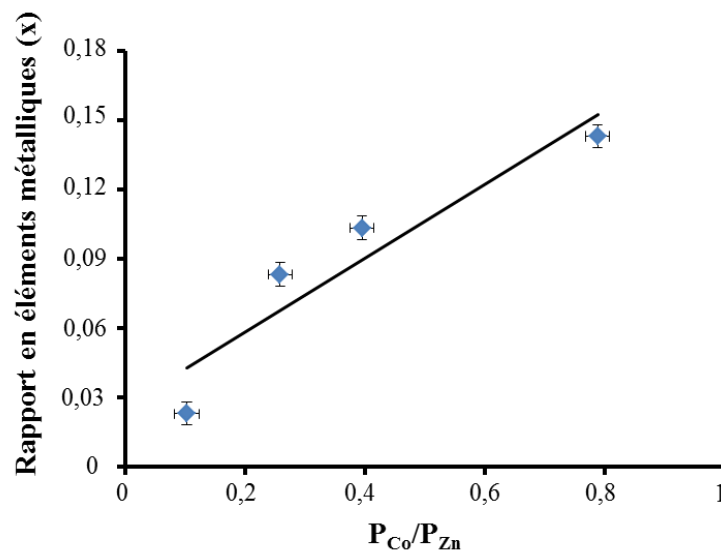


Figure V.1 : Evolution du rapport en éléments métalliques ( $x$ ) des films  $Zn_{1-x}Co_xO$  en fonction du rapport de la puissance appliquée sur la cible de Co par rapport à la puissance appliquée sur la cible de Zn ( $P_{Co}/P_{Zn}$ ).

Par ailleurs, l'évolution de l'épaisseur des films  $Zn_{1-x}Co_xO$  déterminée à l'aide d'un profilomètre tactile en fonction du rapport  $P_{Co}/P_{Zn}$  est représentée sur la figure V.2. Cette figure montre que l'épaisseur des films  $Zn_{1-x}Co_xO$  augmente avec le rapport  $P_{Co}/P_{Zn}$ .

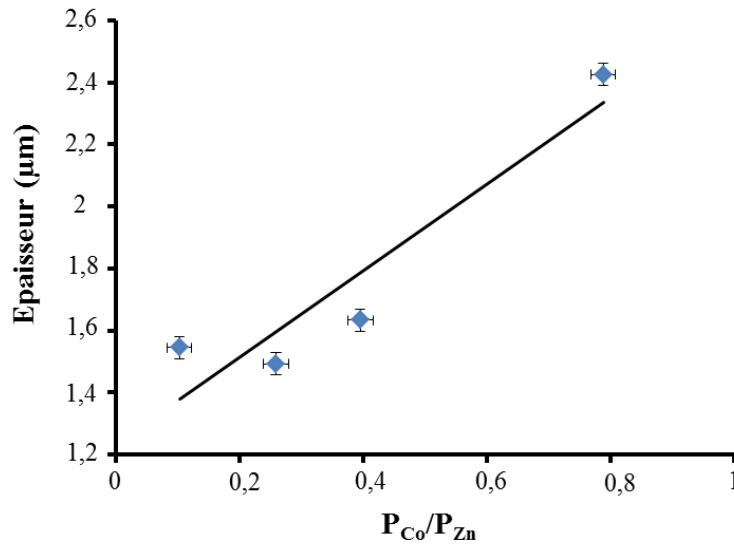


Figure V.2 : Evolution de l'épaisseur des films  $Zn_{1-x}Co_xO$  en fonction du rapport de la puissance appliquée sur la cible de Co par rapport à la puissance appliquée sur la cible de Zn ( $P_{Co}/P_{Zn}$ ).

### V.1.2. Analyse par diffraction des rayons X

Des diffractogrammes des rayons X ont été réalisés sur les films de  $Zn_{1-x}Co_xO$  ( $x$  allant de 0,023 à 0,143) déposés sur des substrats en Si.

Ces diagrammes présentent un pic autour de l'angle  $2\theta \approx 39,9^\circ$  (fig. V.3); ce pic est attribué aux plans (002) de la structure hexagonale wurtzite du ZnO (jcpds 089-0510). Le pic (004) n'est pas visible à cause du pic très intense du substrat Si (400) (jcpds 089-2749). Cependant, ce pic a été détecté dans les diagrammes réalisés sur des lames de verre. Les films minces sont bien texturés avec une croissance directionnelle selon l'axe cristallographique  $c$ .

Aucun pic supplémentaire excepté ceux correspondants aux directions (002) et (004) de la structure wurtzite n'a été détecté. Ainsi, aucune phase secondaire telle que le cobalt métallique ou l'oxyde de cobalt n'a pu être détecté dans les limites de détection des mesures DRX.

Ces résultats sont cohérents avec ceux recueillis dans la littérature par des équipes qui ont utilisé la pulvérisation cathodique magnétron pour l'élaboration de ce type de matériaux. [1,2].

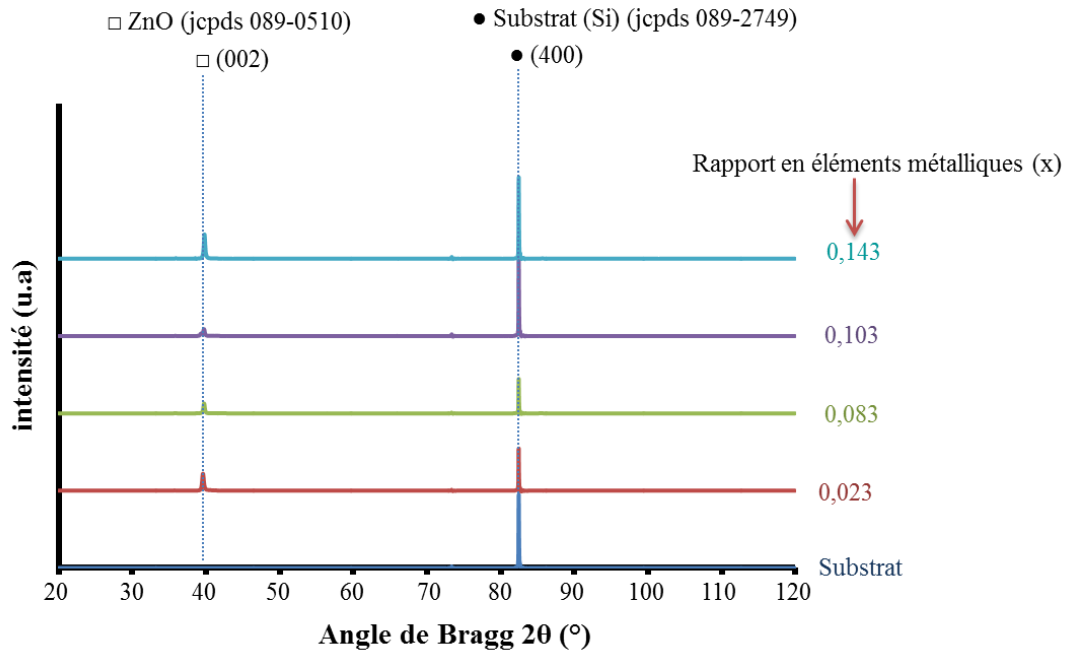


Figure V.3 : Diffractogrammes des rayons X obtenus en configuration Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) des films  $Zn_{1-x}Co_xO$  déposés sur les substrats de Si en fonction des rapports en éléments métalliques (x).

La figure V.4 représente un zoom de l'évolution du pic de diffraction le plus intense (002) des films déposés sur les substrats de Si en fonction du rapport (x). L'ajout du cobalt dans les dépôts entraîne un décalage du pic (002) vers les plus grands angles traduisant une diminution du paramètre de maille c.

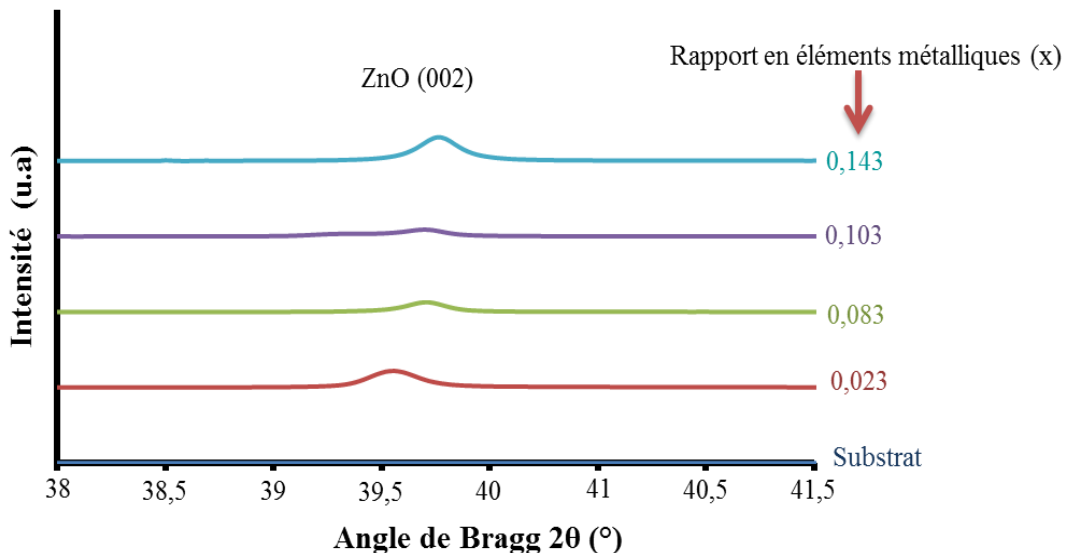


Figure V.4 : Evolution du pic de diffraction (002) des films  $Zn_{1-x}Co_xO$  déposés sur les substrats de Si en fonction du rapport en éléments métalliques (x).

Le paramètre de maille a été calculé (équation IV.3) pour chacune des concentrations en cobalt (fig. V.5). La valeur de ce paramètre diminue linéairement avec l'augmentation du rapport (x) et semble suivre la loi de Vegard qui prévoit une diminution des paramètres cristallins lors de la substitution dans la maille d'un élément par un autre élément de rayon plus petit (fig. V.5). Ceci pourrait être expliqué par le fait que le rayon ionique de  $Co^{+2}$  (0,058 nm) en configuration spin haut dans un environnement tétraédrique est légèrement inférieur à celui du  $Zn^{+2}$  (0,060 nm) dans la même configuration et le même environnement [3]. Le déplacement des raies de diffraction suggère fortement que les atomes de Co sont substitués avec succès dans la structure de ZnO sur les sites de Zn. La diminution du paramètre de maille en fonction de l'augmentation de la teneur en cobalt a déjà été observée par d'autres chercheurs [4].

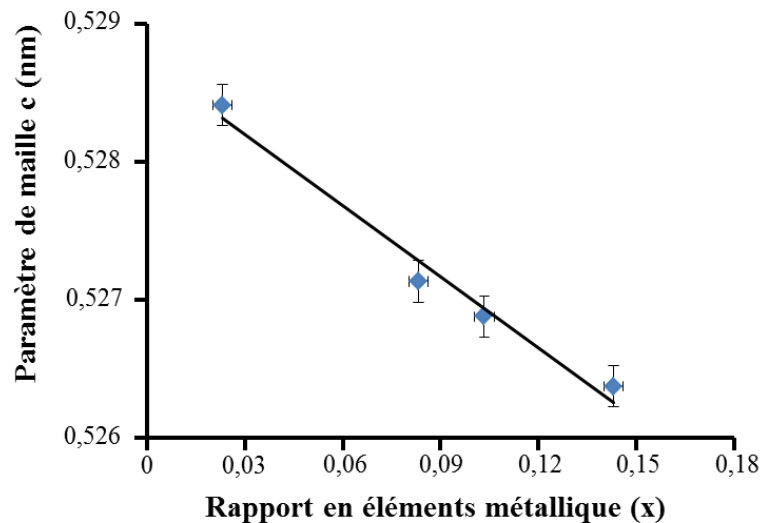


Figure V.5 : Evolution du paramètre du maille c en fonction du rapport en éléments métalliques (x).

La taille des cristallites des films  $Zn_{1-x}Co_xO$  estimée à partir de la formule de Scherrer (équation IV.2) en considérant la largeur à mi-hauteur du pic principal (002) varie entre 36 nm et 45 nm (tab. V.2). Cependant, aucune tendance ne peut être dégagée dans l'évolution de la taille de cristallites en fonction de la concentration en cobalt.

Tableau V.2 : La taille des cristallites des films  $Zn_{1-x}Co_xO$  déposés à basse pression sur les substrats non chauffés.

Rapport en éléments métalliques (x)	0,023	0,083	0,103	0,143
Taille des cristallites (nm)	36,6	44,6	36,1	44,4

### V.1.3. Observations morphologiques des films

L'étude de la morphologie des dépôts a été réalisée par microscopie électronique à balayage en surface (fig. V.6) et sur des faciès de rupture (fig. V.7) des films avec  $x = 0,023, 0,083, 0,103$  et  $0,143$  déposés sur les substrats en Si. L'observation au MEB de la surface des dépôts (fig. V.6) montrent que ces films ont une morphologie granulaire, couvrante et uniforme. La morphologie des films n'est pas significativement affectée par l'augmentation de la concentration en cobalt dans le dépôt.

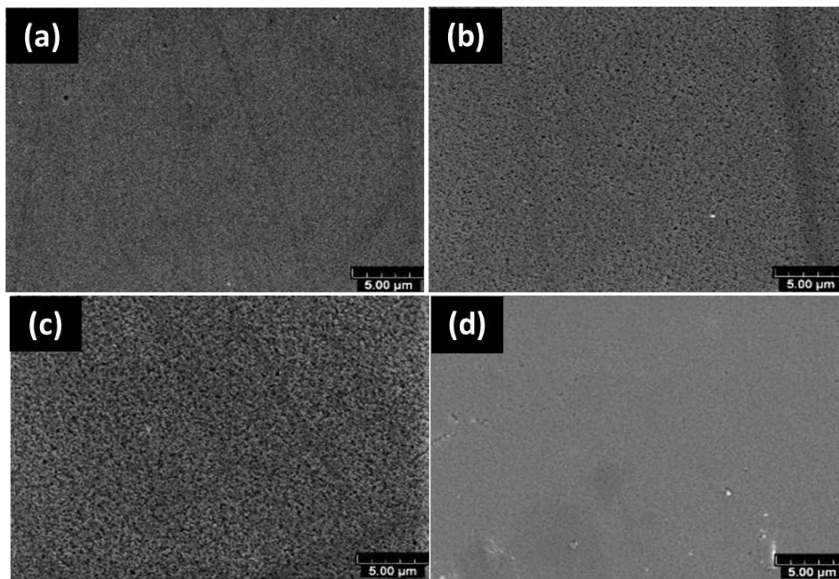


Figure V.6 : Observations au MEB de la surface des dépôts  $Zn_{1-x}Co_xO$  avec  $x = 0,023$  (a)  $0,083$  (b)  $0,103$  (c)  $0,143$  (d) réalisés sur les substrats en Si.

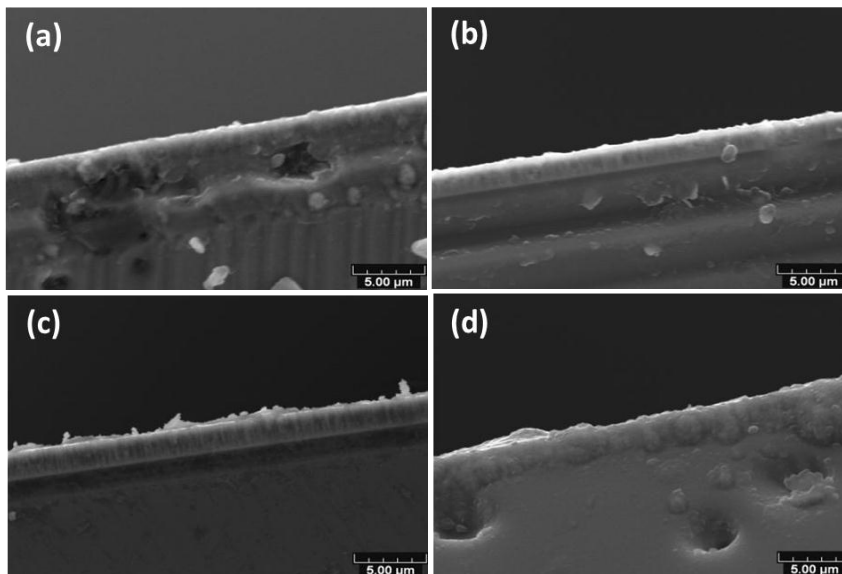


Figure V.7 : Observations au MEB du faciès de rupture des dépôts  $Zn_{1-x}Co_xO$  avec  $x = 0,023$  (a)  $0,083$  (b)  $0,103$  (c)  $0,143$  (d) réalisés sur les substrats en Si.

L'observation au MEB des faciès de rupture (fig. V.7) montrent que quelle que soit la concentration en cobalt, les dépôts semblent denses, homogènes avec un aspect légèrement colonnaire. Ces figures montrent aussi une bonne adhérence de ces dépôts sur le substrat de Si et une absence des fissures.

### V.1.4. Mesures par XPS

Pour mettre en évidence une éventuelle oxydation du Co dans les couches minces de  $Zn_{1-x}Co_xO$ , des caractérisations XPS ont été réalisées sur l'un de nos films de composition  $Zn_{0,917}Co_{0,083}O$ . La figure V.8 montre le spectre XPS complet de ce film. Les spectres centrés autour des énergies de liaison correspondantes aux niveaux 2p de Co et de Zn sont présentés sur la figure V.9.

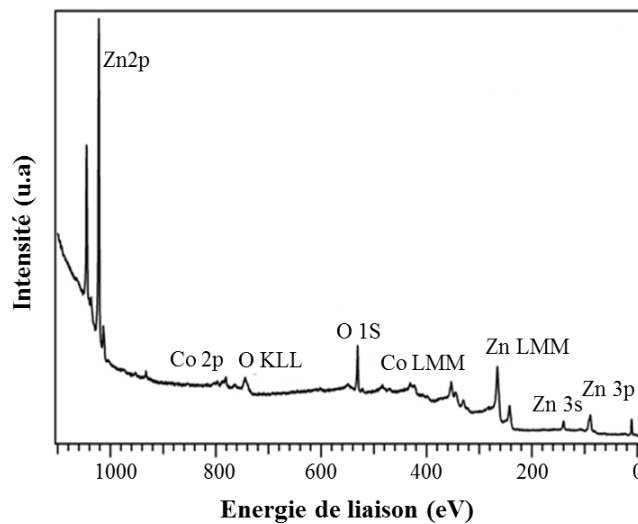


Figure V.8 : Spectre XPS complet de la couche mince  $Zn_{0,917}Co_{0,083}O$ .

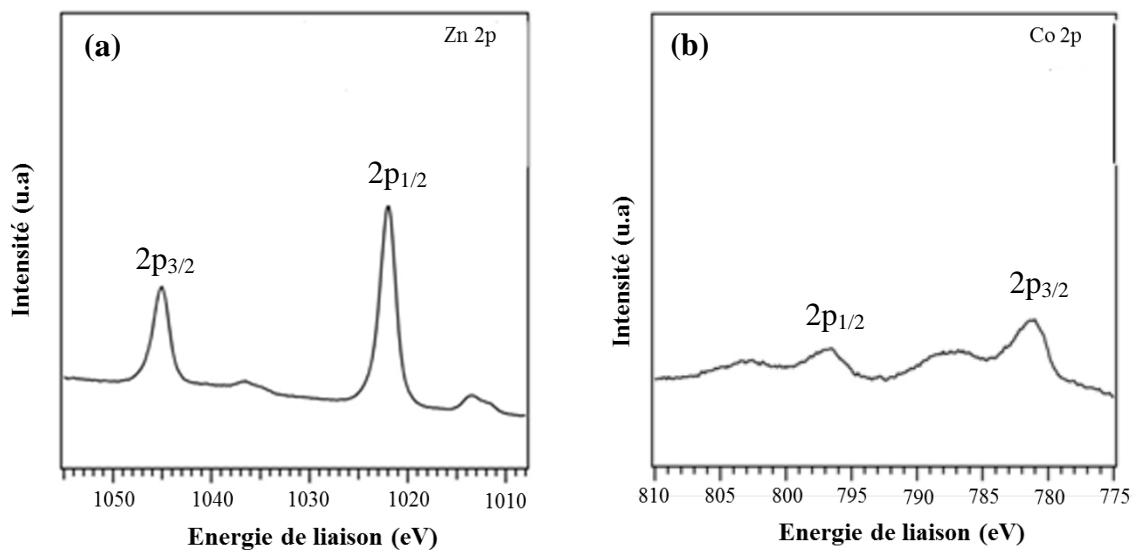


Figure V.9 : Spectre XPS du niveau 2p du Zn (a) et 2p du Co pour la couche mince de  $Zn_{0,917}Co_{0,083}O$ .



Le spectre du niveau 2p du Zn révèle que les pics 2p sont très nets et les énergies de liaison du Zn 2p<sub>1/2</sub> et Zn 2p<sub>3/2</sub> sont situées autour de 1021,6 eV et 1045 eV respectivement. Ce qui indique que le Zn est en configuration +2 [5].

Le spectre du niveau 2p du Co est caractérisé par la présence de quatre pics, le doublet Co2p<sub>1/2</sub> et Co2p<sub>3/2</sub> et les satellites de ces deux pics à des énergies de liaison plus élevées. Ces satellites sont liés au transfert de charge des orbitales 2p de l'oxygène vers les états 3d du Co [6,7].

Le pic le plus intense Co2p<sub>3/2</sub> et le pic Co2p<sub>1/2</sub> se situent à 781,2 et 797 eV, respectivement. La différence d'énergie entre ces deux pics vaut 15,8 eV. Cette différence d'énergie exclut la formation de cluster de Co métallique. Si le cobalt existe en tant que cluster, la différence d'énergie de Co2p<sub>1/2</sub> et Co2p<sub>3/2</sub> devrait être de 15,05 eV [8]. Notamment, cette différence de 15,8 eV observée pour la couche mince Zn<sub>0,917</sub>Co<sub>0,083</sub>O est proche de la différence d'énergie de 15,5 eV correspondant au Co en configuration +2 dans CoO [9].

Ces résultats rejoignent ceux obtenus pour les films ZnCoO élaborés par pulvérisation cathodique [10,11], par ablation laser pulsé [5] et du ZnCoO massif [12] et confirment l'absence d'agrégats métalliques. Parmi les oxydes de cobalt, seul l'état d'oxydation +2 est à l'origine des satellites significatifs. L'état +3 dans Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ne donne que des satellites très faibles et le métal n'en donne aucun [13,14]. La figure V.9.b montre que les deux satellites ont une intensité relativement forte, ce qui indique la présence d'ions Co divalents en configuration haut spin [13,14].

La figure V.10 présente les profils en profondeur de la composition de la couche mince Zn<sub>0,917</sub>Co<sub>0,083</sub>O en fonction du temps de pulvérisation et montre que les ions de Co sont distribués de façon homogène.

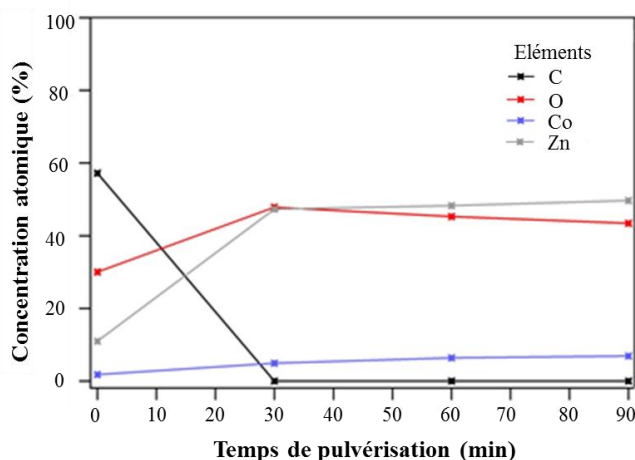


Figure V.10 : Profils en profondeur de la composition de la couche mince Zn<sub>0,917</sub>Co<sub>0,083</sub>O en fonction du temps de pulvérisation.

La composition de la couche mince  $Zn_{0,917}Co_{0,083}O$  calculée à partir des mesures XPS est donnée dans le tableau V.3. La valeur du rapport en élément métallique  $x$  estimée par EDS est plus faible que la valeur calculée à partir des mesures XPS avec un écart d'environ 10 %.

Tableau V.3 : La composition de la couche mince  $Zn_{0,917}Co_{0,083}O$  mesurée à partir des analyses XPS.

	O at. %	Co at. %	Zn at. %	$x = \frac{\text{Co at. \%}}{\text{Co at. \%} + \text{Zn at. \%}}$
Compositions après 30 min de pulvérisation ionique (1kV)	47,8	4,9	47,3	0,093

En conclusion, les analyses XPS donnent des informations complémentaires à celles de la diffraction des RX pour affirmer l'absence des clusters de Co dans la matrice de ZnO.

### V.1.5. Caractérisations électriques

La résistance des couches minces de ZnO dopées au cobalt déposées sur des pastilles d'alumine a été mesurée par la technique des quatre pointes. Les films  $Zn_{1-x}Co_xO$  présentent une très forte résistivité (un caractère isolant). La valeur de la résistivité varie entre  $1,3 \times 10^{+5} \Omega \cdot \text{cm}$  et  $1,55 \times 10^{+5} \Omega \cdot \text{cm}$  pour les films avec un rapport en éléments métalliques variant de 0,023 à 0,143, respectivement. Venkatesan *et al.* [15] ont travaillé sur les couches minces de ZnCoO déposées par ablation laser avec une concentration en cobalt de 5 at.%. Ces films sont isolants avec une résistivité supérieure à  $10^3 \Omega \cdot \text{m}$  pour une pression supérieure à 10 Pa. Une valeur de résistivité très élevée (environ  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  à 473 K) a été obtenue aussi par Song *et al.* [1] dans un film ZnCoO avec une concentration en cobalt de 4 at.% élaboré par co-pulvérisation cathodique magnétron.

Dans un premier temps, des mesures électriques par effet Hall ont été réalisées dans le but de déterminer le type de nos couches et les porteurs de charge majoritaires. Cependant, comme les films sont très résistifs, nous avons donc opté pour la méthode des quatre pointes.

### V.1.6. Mesures magnétiques par SQUID

Après avoir déterminé les propriétés structurales et électriques des films de ZnO dopés au cobalt élaborés à basse pression, ces résultats vont être confrontés aux propriétés

magnétiques. Les cycles d'aimantation ont été mesurés en fonction du champ magnétique appliqué de 2 K à 300 K par SQUID sur l'ensemble des échantillons.

### V.1.6.1. Variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué

Les mesures d'aimantation des films  $Zn_{1-x}Co_xO$  avec  $x = 0,023, 0,083, 0,103$  et  $0,143$  déposés sur des pastilles d'alumine ont été mesurés aux températures de 2 K, 3 K, 5 K, 10 K et 300 K sous un champ magnétique externe appliqué perpendiculairement au plan du substrat.

Ces données ont été systématiquement corrigées de la contribution du substrat. Le signal du substrat présente une contribution diamagnétique, qui suit une loi linéaire en fonction du champ, et une contribution paramagnétique due aux impuretés magnétiques, qui semble suivre la loi de Langevin. Comme le montre la figure V.11. Les données expérimentales ont été ajustées grâce à la fonction :

$$M = \chi_{Dia} \cdot H + \mu \cdot \left[ \coth\left(\frac{\mu_B B}{K_B T}\right) - \frac{K_B T}{\mu_B B} \right] \quad (V.1)$$

Où  $M$  est l'aimantation,  $B$  le champ magnétique,  $T$  la température,  $K_B$  étant la constante de Boltzman et  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr.  $\chi_{Dia}$  est la susceptibilité diamagnétique.

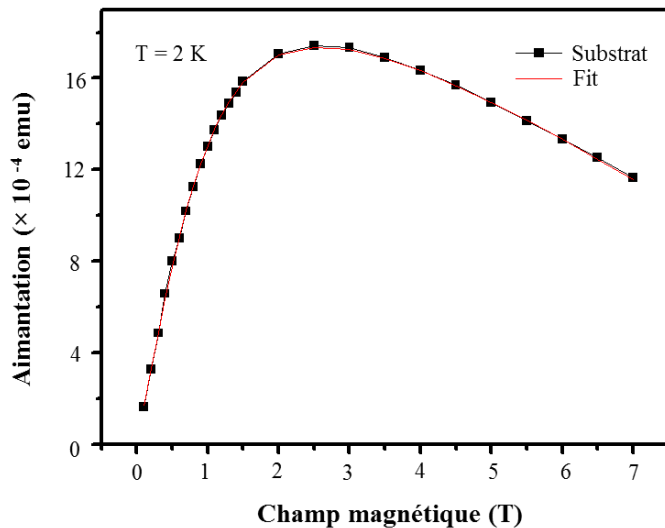


Figure V.11 : cycle d'aimantation mesuré à 2 K pour le substrat en pastille d'alumine et ajustement en utilisant l'équation (V.1).

Les cycles d'aimantation bruts et corrigés du film  $Zn_{0,857}Co_{0,143}O$  en considérant l'aimantation du substrat mesurées à 2 K sont représentés à titre d'exemple sur la figure V.12. Le signal des films est largement dominé par le signal magnétique du substrat.

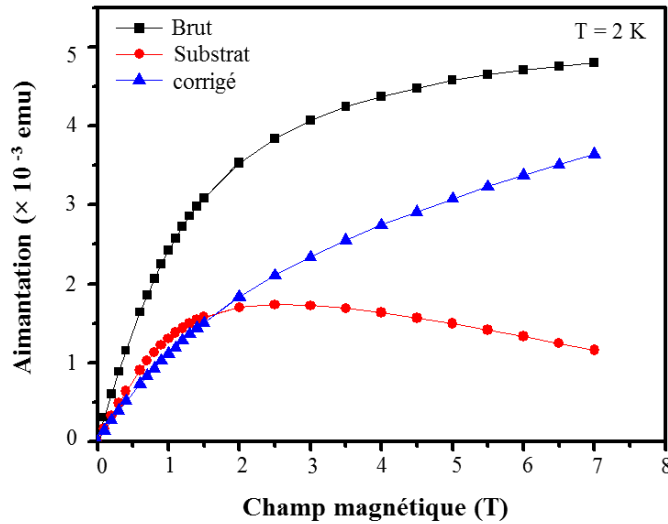


Figure V.12 : Les cycles d'aimantation mesurés à 2 K pour le substrat et le film  $Zn_{0,857}Co_{0,143}O$  brut et corrigé.

Les cycles d'aimantation des films  $Zn_{1-x}Co_xO$  réalisés à différentes températures (2 K, 3 K, 5 K, 10 K et 300 K) et corrigés en considérant l'aimantation de substrat sont représentés sur la figure V.13.

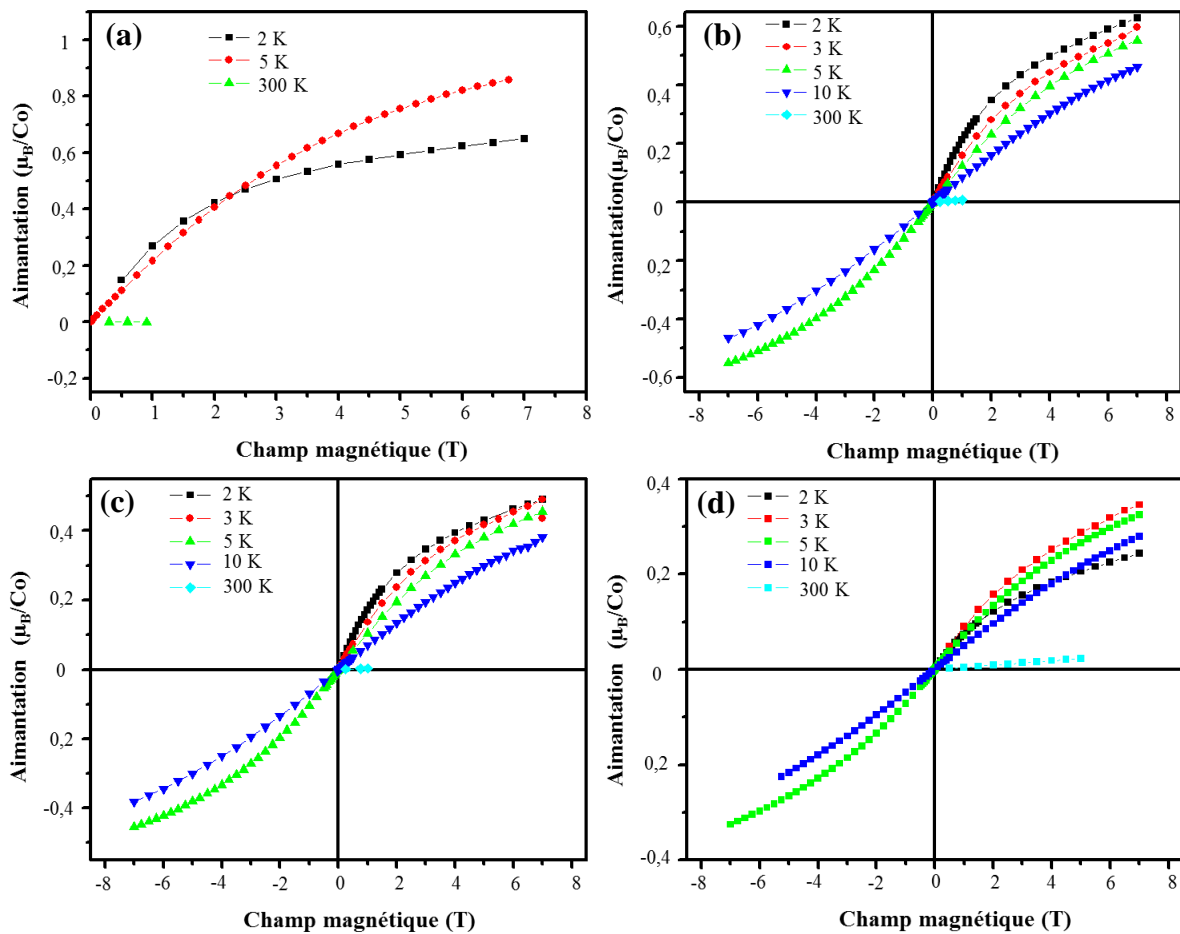


Figure V.13 : Cycles d'aimantation pour les films  $Zn_{1-x}Co_xO$  avec  $x = 0,023$  (a),  $x = 0,083$  (b),  $x = 0,103$  (c),  $x = 0,143$  (d) réalisés à des températures de 2 K, 3 K, 5 K, 10 K et 300 K

Ces courbes ne montrent aucune hystérésis ou rémanence indiquant l'absence de ferromagnétisme même à basses températures (2 K) et présentent une caractéristique d'échantillons paramagnétiques.

Ce signal paramagnétique a été observé par Sati *et al.* [16] sur des couches minces de ZnO dopé au cobalt monocristallines avec une concentration de Cobalt variant entre 3 at.% et 14 at.% et sur des poudres de ZnCoO par Yoon *et al.* [17] et Bouloudenine *et al.* [18]. Ce paramagnétisme a été observé aussi sur du ZnCoO à l'état massif [12,19-23] et même sur les poudres de ZnCoO co-dopé avec de l'aluminium [24].

Ces résultats semblent cependant contredire le caractère ferromagnétique des couches minces élaborées par pulvérisation cathodique magnétron [10,25] et par d'autres méthodes d'élaboration [8,26-29]. L'origine de cette incohérence n'est toujours pas claire, mais il y a des hypothèses selon lesquelles le ferromagnétisme serait sensible aux méthodes et conditions d'élaboration du ZnCoO [4].

#### V.1.6.2. Evolution de l'aimantation en fonction de la température

Les mesures de l'aimantation en fonction de la température ont été réalisées sous un champ magnétique constant de 0,5 T. Les résultats ont été corrigés de la contribution du substrat selon l'équation V.2 (le signal du substrat est la somme d'un signal diamagnétique indépendant de la température et d'un signal paramagnétique dû aux impuretés magnétiques qui suit la loi de Curie) :

$$M = \frac{C}{T} + K \quad (V.2)$$

Où C est une constante de Curie et K la constante représentant la contribution diamagnétique.

La figure (V.14) représente le signal du substrat et son ajustement en utilisant l'équation (V.2) et la figure (V.15) représente à titre d'exemple l'aimantation en fonction de la température du film  $Zn_{0,977}Co_{0,023}O$  brute et corrigée.

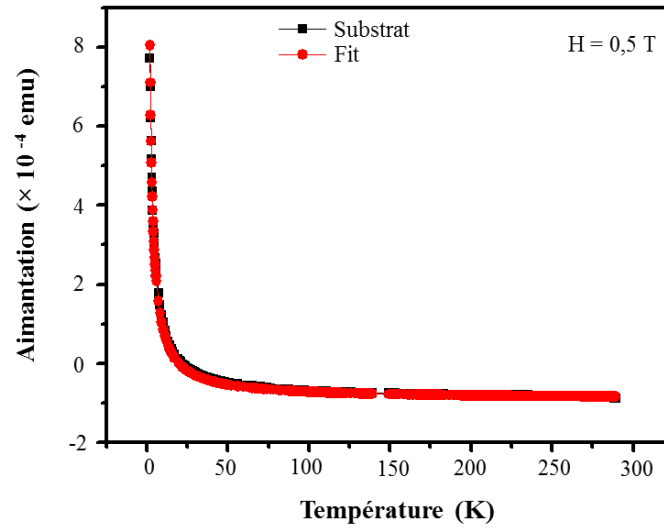


Figure V.14 : Aimantation en fonction de la température pour le substrat (pastille d'alumine) et ajustement en utilisant l'équation (V.2) avec un champ appliqué de 0,5 T.

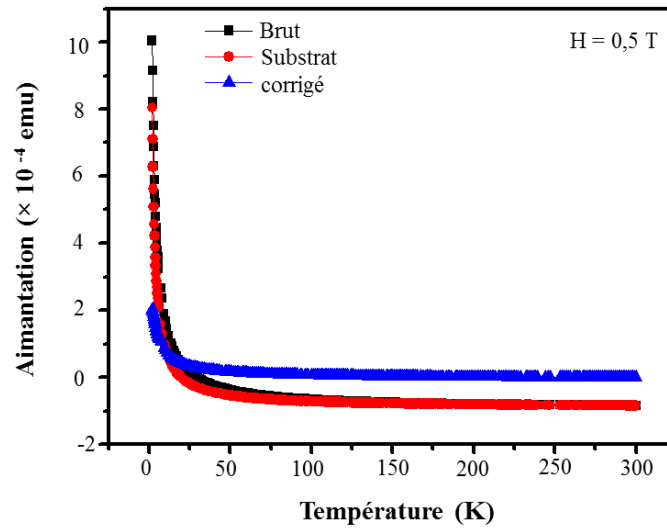


Figure V.15 : Aimantation en fonction de la température du film  $Zn_{0,977}Co_{0,023}O$  avec un champ appliqué de 0,5 T ; brute et corrigée.

Les mesures de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température obtenus à 0,5 T pour les films  $Zn_{1-x}Co_xO$  avec  $x = 0,083, 0,103$  et  $0,143$  sont présentés sur la figure V.16.

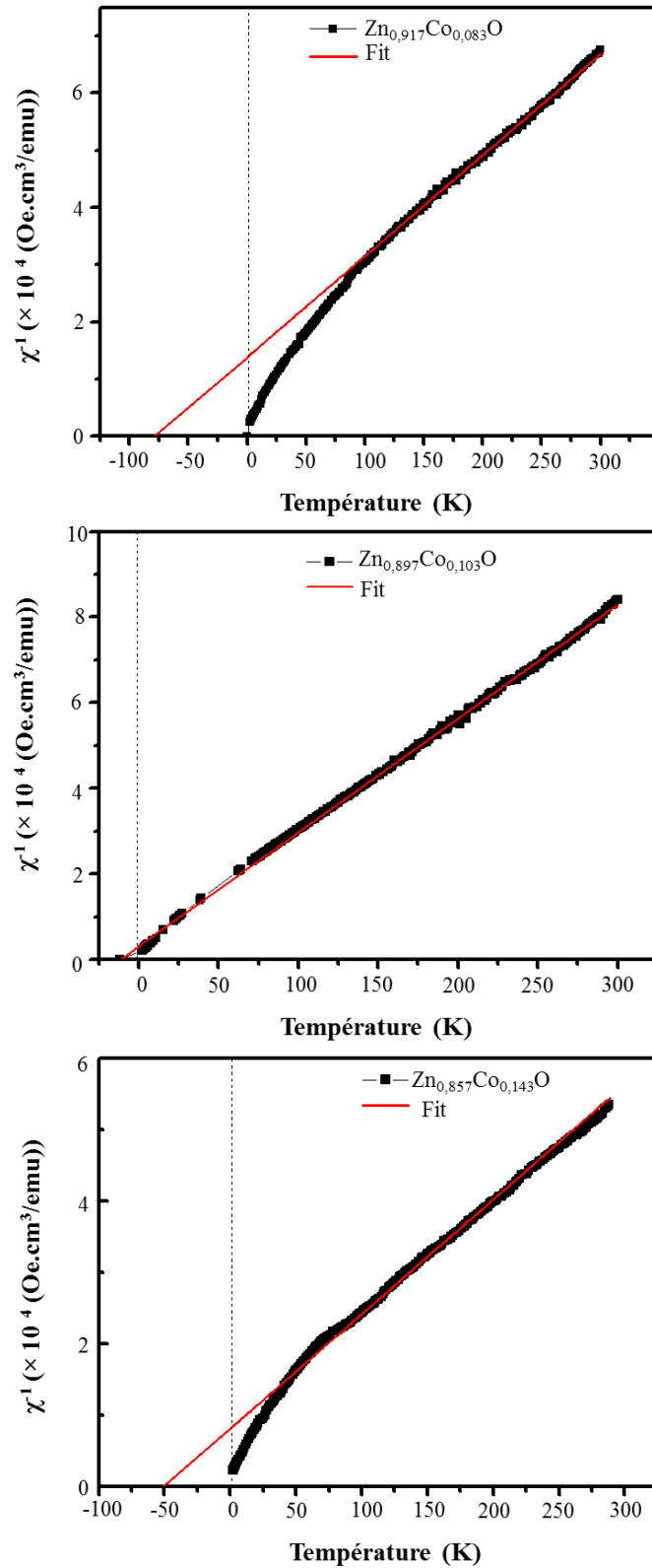


Figure V.16 : Mesures en température pour les films  $Zn_{1-x}Co_xO$  avec  $x = 0,083, 0,103$  et  $0,143$  pour un champ appliqué de  $0,5$  T.

Ces courbes montrent un comportement caractéristique déjà observé sur d'autres échantillons de ZnO dopé au Co [30-31] : un régime pour les températures  $T > 150$  K qui

semble être quasi linéaire, suivi par une courbure à des températures plus faibles. Ces deux régimes correspondent à deux contributions magnétiques qui se superposent dans nos films : une contribution antiferromagnétique et un signal paramagnétique provenant des ions  $Co^{+2}$  distribués dans la matrice ZnO.

Un ajustement linéaire de l'inverse de la susceptibilité pour des températures  $T > 150$  K modélisant le comportement de Curie-Weiss a été réalisé (fig. V.16), en utilisant cette équation :

$$\chi = \frac{C}{T-\theta} \quad (V.3)$$

Où  $\theta$  est la température de Curie-Weiss et C la constante de Curie.

Les valeurs de la constante de Curie C et la température de Curie  $\theta$  estimées à partir de l'ajustement avec la loi de Curie-Weiss ont été résumées dans le tableau V.4. Les valeurs négatives de  $\theta$  indiquent l'existence des interactions antiferromagnétiques [16,18]. Certaines paires d'ions de cobalt sont couplées antiferromagnétiquement par interaction de super-échange à travers des anions d'oxygène. Des résultats similaires ont été signalés par Sati *et al.* [16] et Bouloudenine *et al.* [18]

Tableau V.4 : Résultats de l'analyse Curie-Weiss de l'inverse de la susceptibilité pour des températures supérieures à 150 K. C est la constante de curie et  $\theta$  la température de Curie-Weiss.

	$\theta$ (K)	C (emu.k/cm <sup>3</sup> .Oe)
$Zn_{0,917}Co_{0,083}O$	-78,24	$6,23 \times 10^{-3}$
$Zn_{0,897}Co_{0,103}O$	-16,86	$3,85 \times 10^{-3}$
$Zn_{0,857}Co_{0,143}O$	-50,49	$5,66 \times 10^{-3}$

L'inverse de la susceptibilité du film avec la plus faible concentration de Co ( $x = 0,023$ ) n'est pas représenté sur la figure V.16. Cette mesure est quasiment inexploitable en raison du faible signal magnétique de ce film et de la forte contribution diamagnétique du substrat. Elle ne permet pas de tirer des conclusions claires et quantitatives sur la contribution antiferromagnétique si elle existe.

Pour conclure, le signal ferromagnétique est absent pour les couches minces isolantes présentant une résistivité supérieure à  $10^5$   $\Omega$ .cm. Ces films présentent une contribution



paramagnétique des ions  $Co^{2+}$  dans la matrice ZnO et une contribution antiferromagnétique provenant des paires de Co se couplant de manière antiferromagnétique par super-échange.

Le ferromagnétisme dans les DMS pourrait avoir pour origine l'interaction d'échange entre les porteurs libres délocalisés (trous ou électrons de la bande de valence) et les spins d localisées des ions de Co. Par conséquent, la présence des porteurs libres serait nécessaire à l'apparition du ferromagnétisme [18,32]. Ces porteurs libres peuvent être induits soit par dopage soit par des défauts.

## **V.2. Elaboration et caractérisation de films minces de $Zn_{1-x}Co_xO$ à haute pression sur les substrats chauds ( $T_{\text{substrat}} \approx 873$ K)**

Les films  $Zn_{1-x}Co_xO$  ( $x = 0,023 - 0,143$ ) déposés sur des substrats non chauffés à basse pression sont très résistifs et aucun comportement ferromagnétique n'a été observé. La question qui se pose alors est de savoir si la conduction dans les couches minces  $Zn_{1-x}Co_xO$  est nécessaire pour l'obtention d'une phase ferromagnétique intrinsèque. Dans cette optique, des dépôts ont été réalisés à haute pression sur des substrats chauds ( $T_{\text{substrat}} \approx 873$  K) afin d'obtenir des films conducteurs.

### **V.2.1. Conditions d'élaboration**

Les principales conditions expérimentales utilisées pour la réalisation des films  $Zn_{1-x}Co_xO$  sont les suivantes : un débit d'oxygène de 10 sccm, un débit d'argon qui a été ajusté pour assurer une haute pression de 10 Pa et un temps de dépôt de 2 heures. Le substrat a été chauffé jusqu'à environ 873 K pendant le processus d'élaboration des dépôts. Une puissance DC a été appliquée à la cible de Co tandis qu'une puissance DC pulsée a été appliquée à 70 kHz ( $T_{\text{off}} = 5 \mu\text{s}$ ) sur la cible de Zn. La procédure de dépôt consiste à fixer à 0,5 A le courant de décharge dissipé sur la cible de Zn et à varier le courant de décharge appliqué sur la cible en Co entre 0 A et 0,15A pour élaborer des échantillons  $Zn_{1-x}Co_xO$  avec différentes valeurs du rapport en éléments métalliques. Les conditions de dépôt utilisées dans cette partie sont présentées dans le tableau V.5.

Tableau V.5 : Principaux paramètres de pulvérisation utilisés pour l'élaboration des films  $Zn_{1-x}Co_xO$ .

Débit d'argon (sccm)	ajusté	Intensité de la cible <b>Co</b> (A)	0-0,15
Débit d'oxygène	~ 10	Puissance (W)	0-43
Pression totale (Pa)	10	Intensité de la cible <b>Zn</b> (A)	0,5
Temps de dépôt (h)	2	Fréquence (kHz)	70
Distance de tir (Dc-s) (mm)	60	Temps mort ( $T_{off}$ ) ( $\mu s$ )	5
		Puissance (W)	118-119
		Température du substrat (K)	~ 873

Pour quantifier la quantité de cobalt dans la matrice ZnO, nous avons effectué des analyses EDS sur les films minces de  $Zn_{1-x}Co_xO$ .

L'évolution du rapport en éléments métalliques  $x$  en fonction du rapport  $P_{Co}/P_{Zn}$  est illustrée sur la figure V.17. Cette figure montre que, dans ces conditions, le rapport en éléments métalliques ( $x = 0, 0,01, 0,025, 0,05, 0,086$  et  $0,146$ ) augmente de manière parabolique avec le rapport  $P_{Co}/P_{Zn}$ .

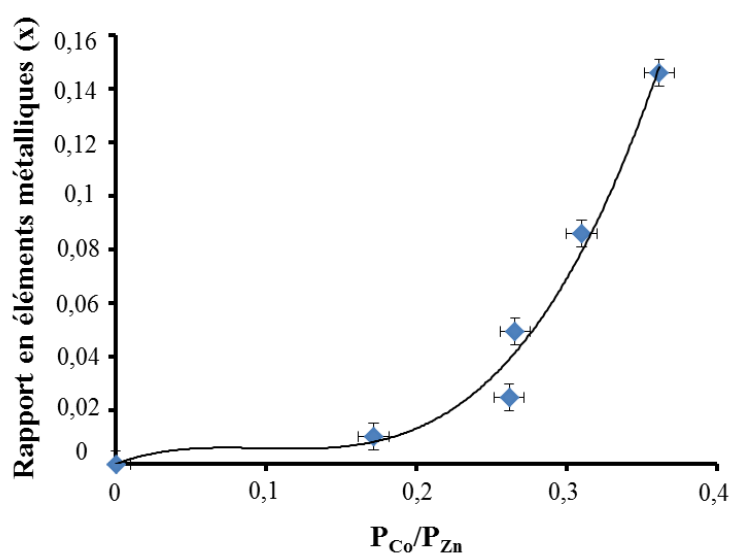


Figure V.17 : Evolution du rapport en éléments métalliques ( $x$ ) des films  $Zn_{1-x}Co_xO$  en fonction du rapport de la puissance appliquée sur la cible de Co par rapport à la puissance appliquée sur la cible de Zn ( $P_{Co}/P_{Zn}$ )

La figure V.18 présente l'évolution de l'épaisseur des films  $Zn_{1-x}Co_xO$  en fonction du rapport  $P_{Co}/P_{Zn}$ . Cette épaisseur varie entre  $1,16 \mu m$  et  $2,54 \mu m$  d'une manière quasi linéaire avec le rapport  $P_{Co}/P_{Zn}$ .

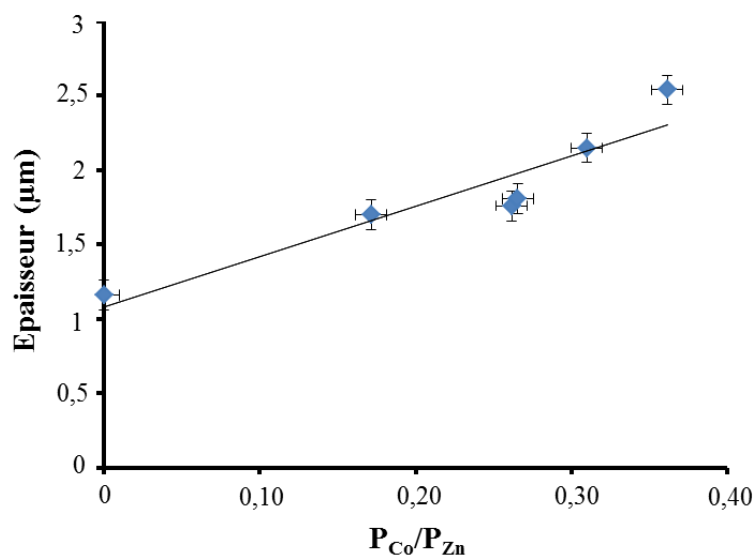


Figure V.18 : Evolution de l'épaisseur des films de  $Zn_{1-x}Co_xO$  en fonction du rapport de la puissance appliquée sur la cible de Co par rapport à la puissance appliquée sur la cible de Zn ( $P_{Co}/P_{Zn}$ ).

### V.2.2. Analyses par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des rayons X réalisés sur des films  $Zn_{1-x}Co_xO$  pour des rapports en éléments métalliques allant de 0 à 0,146 déposés sur des substrats en Si à une température d'environ 873 K sont présentés sur la figure V.19. Les résultats DRX indiquent que les films présentent un pic principal intense à  $2\theta \approx 40,2^\circ$  et deux pics avec une faible intensité à  $2\theta \approx 37^\circ$  et  $2\theta \approx 86,7^\circ$  qui correspondent respectivement aux plans (002), (100) et (004) de la structure hexagonale wurtzite du ZnO (jcpds 089-0510). Aucun pic correspondant à des phases secondaires, tels que le cobalt métallique ou les oxydes de cobalt, n'a été détecté. Le pic (002) très intense révèle ainsi une direction préférentielle forte de croissance selon l'axe cristallographique c.

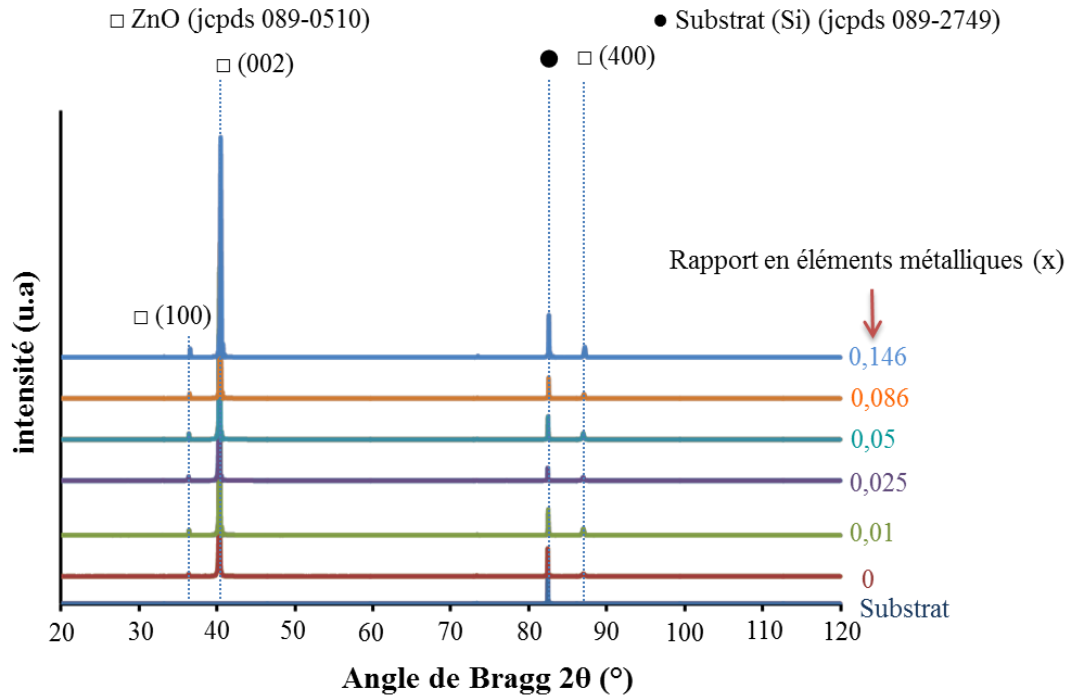


Figure V.19 : Diffractogrammes des rayons X réalisés sur des films  $Zn_{1-x}Co_xO$  déposés sur des substrats en Si en fonction des rapports en éléments métalliques.

Le déplacement de la raie de diffraction la plus intense (002) en fonction du rapport en éléments métalliques est représentée sur la figure V.20. Le pic (002) se déplace vers les grands angles de diffraction à mesure que la concentration en cobalt augmente.

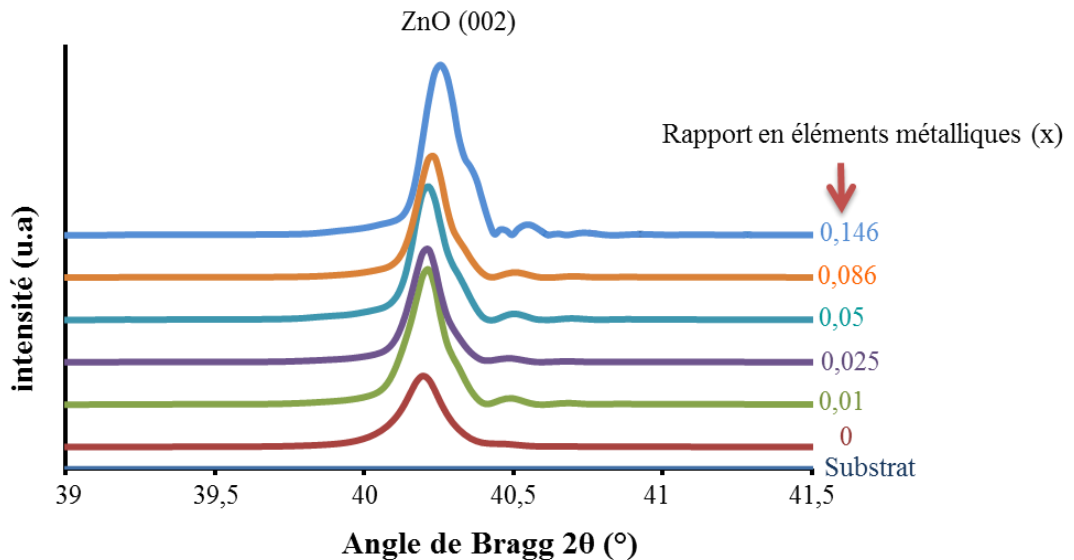


Figure V.20 : Evolution du pic de diffraction (002) des diffractogrammes réalisé sur les films  $Zn_{1-x}Co_xO$  déposés sur les substrats en Si en fonction des rapports en éléments métalliques.

La figure V.21 montre l'évolution du paramètre de maille c en fonction du rapport en éléments métalliques. Le paramètre de maille diminue de façon linéaire lorsque le rapport en

éléments métalliques augmente. Cependant, les paramètres de maille de  $Zn_{1-x}Co_xO$  restent proches de celui du ZnO pur. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que le rayon ionique de  $Co^{+2}$  (0,058 nm) en configuration haut spin dans un environnement tétraédrique n'est que légèrement inférieur à celui du  $Zn^{+2}$  (0,60 nm) dans la même configuration et le même environnement. La loi de Végard qui prévoit une diminution des paramètres cristallins lors de la substitution dans la maille d'un élément par un autre élément plus petit s'applique au paramètre de maille c dans notre cas. Le cobalt semble donc bien inséré en substitution du Zn. Ces résultats indiquent aussi l'absence du Co divalent octaédrique qui induit une augmentation significative du paramètre de maille en raison de son rayon ionique compris entre 0,650 Å (configuration à bas spin) et 0,745 Å (configuration à haut spin) [18].

Zhulaing *et al.* [25] ont remarqué que le paramètre de maille des films  $Zn_{1-x}Co_xO$  ( $x = 0,08-0,31$ ) élaborés par co-pulvérisation cathodique magnétron à 773 K diminue par rapport à celui de la structure du ZnO. Deux raisons ont été proposées par les auteurs pour expliquer ce phénomène : les ions  $Co^{2+}$  qui ont un rayon ionique plus petit que le  $Zn^{+2}$  diffusent dans le réseau de ZnO et substituent l'ensemble des ions  $Zn^{+2}$ , et d'autre part, en raison de la présence des lacunes d'oxygène qui peuvent être générées durant la pulvérisation qui est un environnement de déficience en oxygène.

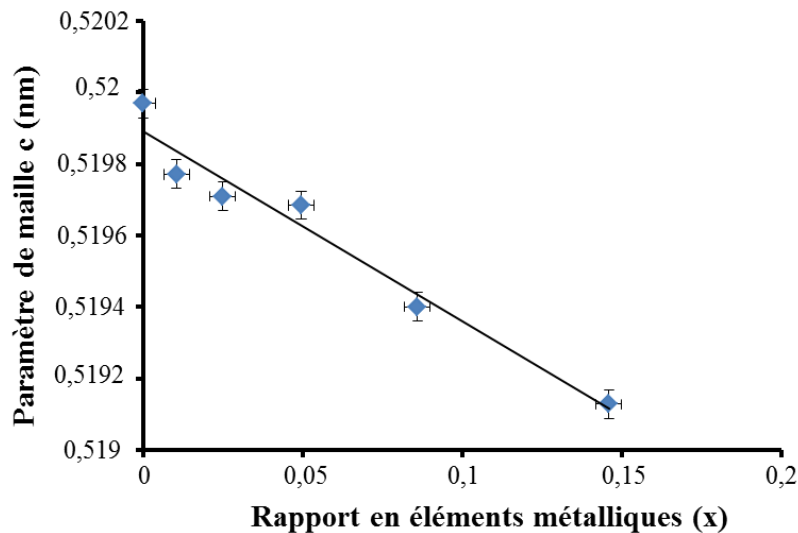


Figure V.21 : Evolution du paramètre de maille c en fonction du rapport en éléments métalliques (x).

La taille des cristallites estimée à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction principale (002) et la formule de Scherrer pour des films  $Zn_{1-x}Co_xO$  avec des rapports en éléments métalliques allant de 0 jusqu'au 0,146 varie entre 65 et 82 nm sans montrer de tendance bien définie (tab. V.6).

Tableau V.6 : La taille des cristallites des films  $Zn_{1-x}Co_xO$  élaborés sur les substrats chauds à haute pression.

$\frac{Co \text{ at. \%}}{Co \text{ at. \%} + Zn \text{ at. \%}}$	0	0,01	0,025	0,05	0,086	0,146
Taille des cristallites (nm)	65	76,7	81,2	79,8	82,5	70,6

### V.2.3. Caractérisation morphologique des films

La figure V.22 présente les observations MEB de la surface des dépôts  $Zn_{1-x}Co_xO$  avec  $x = 0-0,146$  réalisés sur les substrats chauds en Si. Tous les films montrent une très bonne couverture avec une morphologie granulaire. Lorsque la concentration en Co augmente, la morphologie des films n'est pas affectée de manière significative. En dépit du fait que les dépôts aient été réalisés à haute température et à haute pression, aucune fissure n'a pu être observée sur la surface des films.

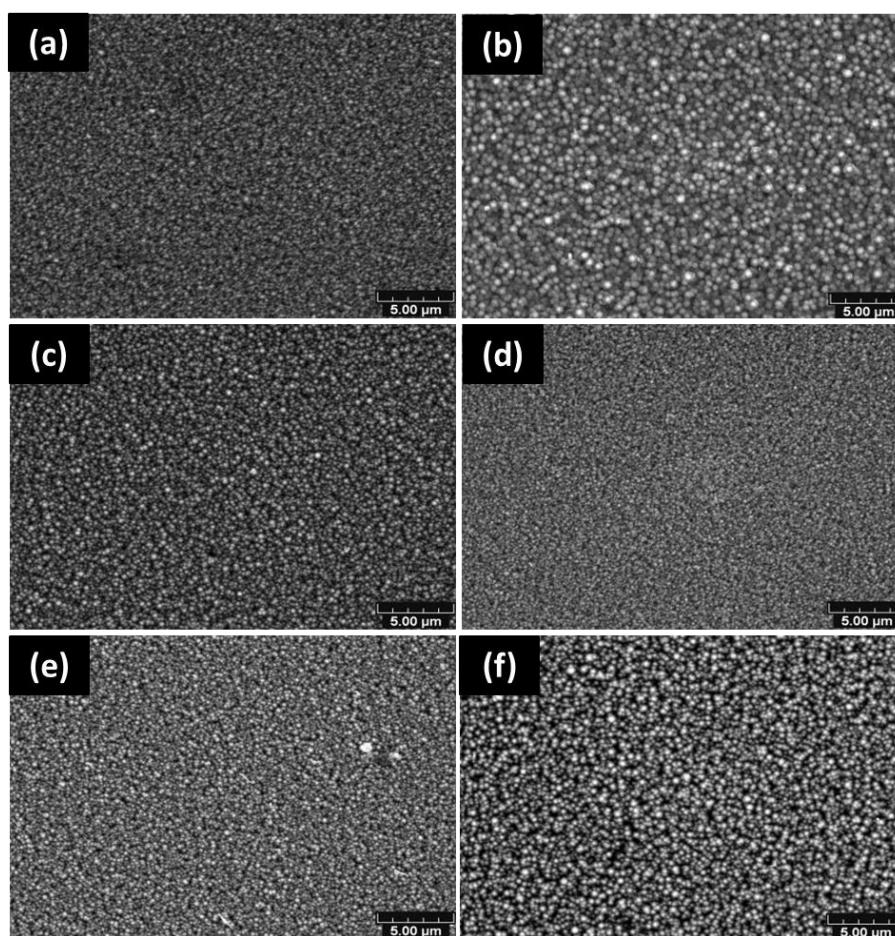


Figure V.22 : Observation au MEB de la surface des dépôts  $Zn_{1-x}Co_xO$  réalisés sur des substrats en Si avec des rapports en éléments métalliques : 0 (a) 0,01 (b) 0,025 (c) 0,05 (d) 0,086 (e) 0,146 (f)

L'observation au MEB du faciès de rupture de ces dépôts (fig. V.23) montre une structure colonnaire, avec une bonne adhérence et une très bonne continuité entre les dépôts et les substrats. La structure colonnaire confirme que les films ont une forte orientation selon l'axe c perpendiculaire au substrat [33]

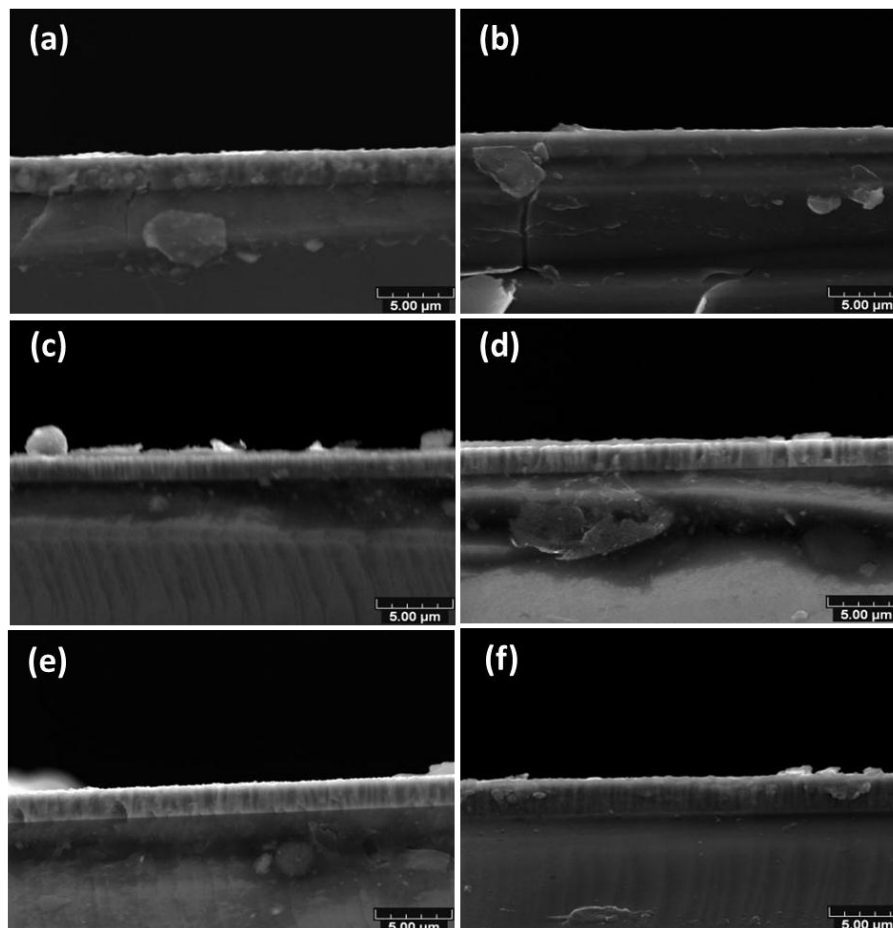


Figure V.23 : Observation au MEB du faciès de rupture des dépôts  $Zn_{1-x}Co_xO$  réalisés sur des substrats en Si en fonction des rapports en éléments métalliques ; 0 (a) 0,01 (b) 0,025 (c) 0,05 (d) 0,086 (e) 0,146 (f)

#### V.2.4. Les propriétés électriques des films mesurés par la technique de l'effet Hall

Des mesures par effet Hall en mode Van Der Pauw ont été réalisées sur des films de  $Zn_{1-x}Co_xO$  avec des rapports en éléments métalliques variant de 0 à 0,146 sur des substrats d'alumine. Les films ont une conductivité de type n, qui est due à la présence des défauts intrinsèques telles que des lacunes d'oxygène.

La figure V.24 représente la résistivité des films de  $Zn_{1-x}Co_xO$  en fonction de la température et le rapport en éléments métalliques. La résistivité des films à température

ambiante ( $T \approx 300$  K) augmente de  $4,43 \times 10^{-3} \Omega.cm$  jusqu'à  $4,25 \times 10^2 \Omega.cm$  pour les films de  $Zn_{1-x}Co_xO$  avec  $x$  allant de 0 jusqu'à 0,146, respectivement. Van *et al.* [34] ont relevé une résistivité de  $3,359 \times 10^1 (\Omega.cm)$  à température ambiante pour un film de ZnCoO avec une concentration en Co de 10 % déposée par ablation laser sur un substrat chauffé à 873 K. L'augmentation de la résistivité avec la concentration en cobalt a été observée aussi par d'autres équipes de chercheurs [1,2,8,26,35].

La résistivité des films  $Zn_{1-x}Co_xO$  (avec  $x$  variant de 0,01 à 0,146) diminue quand la température augmente de 300 K jusqu'à environ 475 K (fig. V.24). En effet, il est bien connu que la résistivité des semi-conducteurs diminue avec l'augmentation de la température. Nos résultats sont en bon accord avec d'autres études [35-36].

L'augmentation de résistivité observée en fonction de la teneur en Co serait liée à une diminution de la concentration des porteurs de charge. En effet, cette concentration à température ambiante ( $T \approx 300$  K) diminue de  $2,5 \times 10^{19} (cm^{-3})$  jusqu'à  $1,43 \times 10^{13} (cm^{-3})$  pour les films de  $Zn_{1-x}Co_xO$  avec  $x = 0$  à 0,146 respectivement (fig. V.25).

Comme on peut le constater sur la figure V.25, la concentration des porteurs de charge du film de ZnO non dopé est pratiquement indépendante de la température. Cependant, pour les films de  $Zn_{1-x}Co_xO$  avec une faible concentration de porteurs (comparée à celle du ZnO non dopé), l'augmentation de la température induit une légère amélioration dans la concentration de porteurs de charges. Pour  $x = 0,146$ , la concentration des porteurs à 300 K est fortement diminuée par rapport à celle du ZnO non dopé mais la température induit dans ce cas une forte amélioration dans la concentration de porteurs de charges.

La figure V.26 montre que la mobilité des porteurs de charge des films  $Zn_{1-x}Co_xO$  ( $x$  variant de 0,01 jusqu'à 0,086) diminue par rapport à celle du film ZnO non dopé à température ambiante, alors que la mobilité des porteurs pour le film avec  $x = 0,146$  est supérieure de deux ordre de grandeur par rapport à celle du ZnO non dopé.

La mobilité des porteurs pour des films  $Zn_{1-x}Co_xO$  jusqu'à  $x = 0,025$  augmente de façon quasi linéaire avec la température. Cependant, pour des films avec un rapport en éléments métalliques plus élevé la mobilité des porteurs diminue avec l'augmentation de la température.

Les propriétés électroniques du ZnO dopé au Co ont été calculées dans le chapitre 4 en utilisant la méthode de pseudopotentiels avec les deux approximations GGA et GGA+U [37]. Dans l'approximation GGA, les cinq électrons d de spin majoritaire du Co sont délocalisés dans la bande de valence de la matrice ZnO tandis que les électrons d de spin minoritaire sont



localisés juste au-dessus de la bande de valence du ZnO. Les états 3d du Co, en utilisant l'approximation GGA+U, sont situés dans la bande de valence, bien séparée de la bande de conduction, ce qui pourrait être la raison de l'augmentation de la résistivité des films dopés au cobalt. En effet, une augmentation de la résistivité pourrait être reliée aux niveaux d'impuretés profonds formés par l'ion  $Co^{+2}$  [8]. Dans ce cas, les électrons disponibles à partir des niveaux donneurs (lacunes d'oxygène) sont piégés par les ions divalents de  $Co^{+2}$ , ce qui entraîne une diminution de la concentration des donneur de type n et donc une augmentation de la résistivité [8,33,36,38].

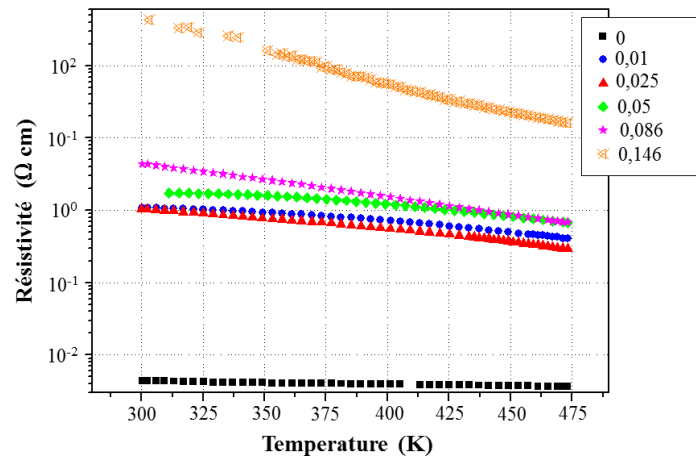


Figure V.24 : Mesure de la résistivité par effet Hall des films  $Zn_{1-x}Co_xO$  avec  $x = 0, 0,01, 0,025, 0,05, 0,086$  et  $0,146$  déposés sur les substrats d'alumine.

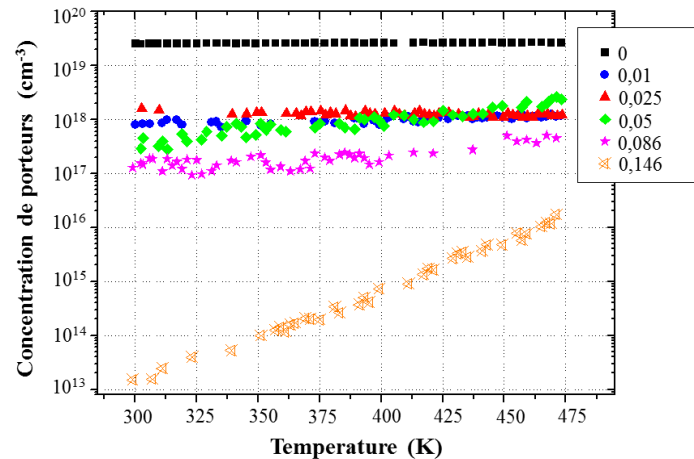


Figure V.25 : Evolution de la concentration en porteurs de charge des films  $Zn_{1-x}Co_xO$  avec  $x = 0, 0,01, 0,025, 0,05, 0,086$  et  $0,146$  déposés sur les substrats d'alumine

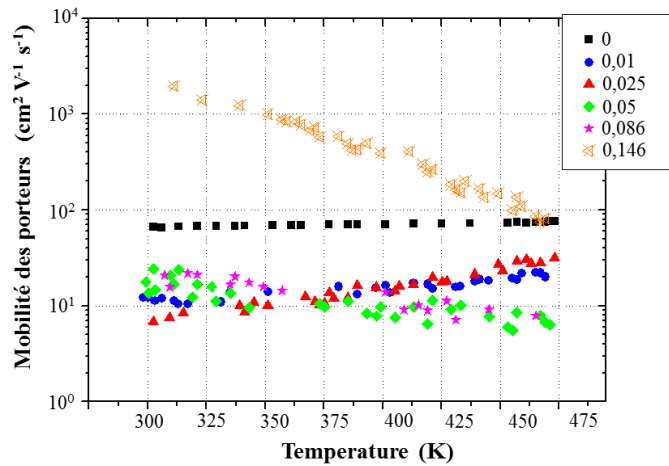


Figure V.26 : Evolution de la mobilité des porteurs de charge des films  $Zn_{1-x}Co_xO$  avec  $x = 0, 0,01, 0,025, 0,05, 0,086$  et  $0,146$  déposés sur les substrats d'alumine.

## V.2.5. Mesures magnétiques par SQUID

Dans la suite de ce travail, les propriétés magnétiques des films  $Zn_{1-x}Co_xO$  avec un rapport en éléments métalliques allant de 0,01 à 0,146 élaborés à haute pression et à haute température ont été étudiées en fonction du champ magnétique appliqué et de la température en vue de mettre en évidence l'influence des porteurs de charge libres présents dans les films sur ces propriétés magnétiques.

### V.2.5.1. Variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué

Des courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué perpendiculairement au plan du substrat ont été mesurées à 2 K, 3 K, 5 K, 7 K, 10 K et 300 K. Le signal des films  $Zn_{1-x}Co_xO$  a été corrigé en utilisant le cycle d'aimantation du substrat qui a été ajusté en utilisant l'équation (V.1). Les cycles d'aimantation bruts et corrigés du film  $Zn_{0,854}Co_{0,146}O$  et du substrat mesuré à 2 K sont représentés à titre d'exemple sur la figure V.27.

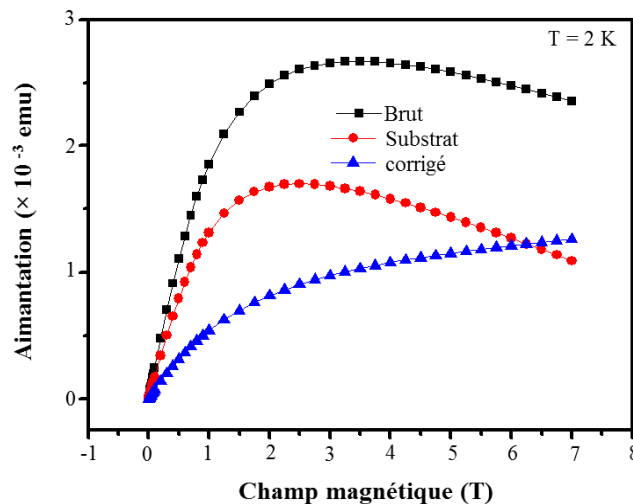


Figure V.27 : cycles d'aimantation bruts et corrigés du film  $Zn_{0,854}Co_{0,146}O$  mesurés à 2 K.

La figure V.28 représente les cycles d'aimantation corrigés des films  $Zn_{1-x}Co_xO$  réalisés à différentes températures (2 K, 3 K, 5 K, 7 K, 10 K et 300 K).

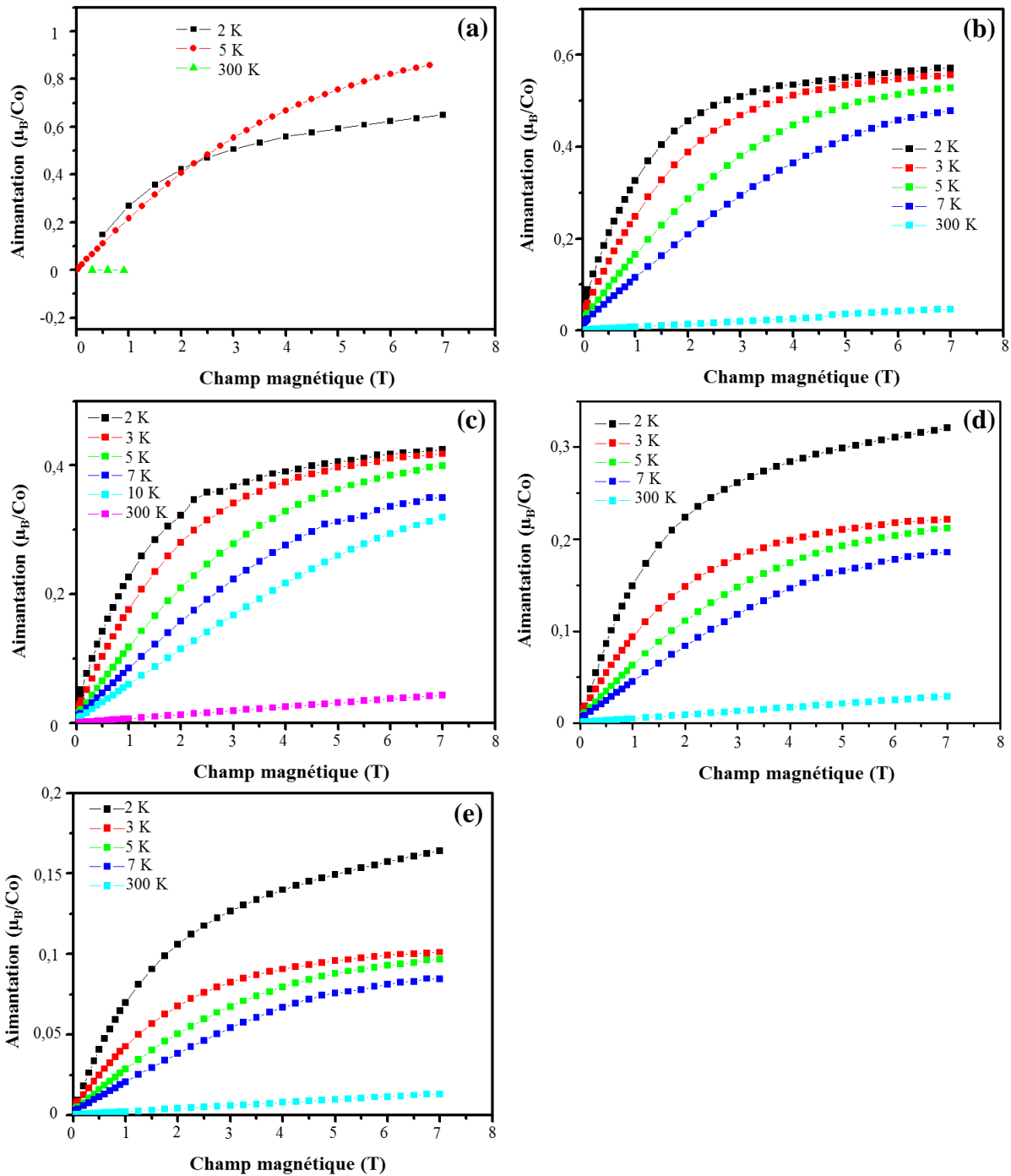


Figure V.28 : Cycles d'aimantation pour les films  $Zn_{1-x}Co_xO$  avec les rapports en éléments métalliques de  $x = 0,01$  (a)  $0,025$  (b),  $0,05$  (c),  $0,083$  (d),  $0,146$  (e) mesurés à 2 K, 3 K, 5 K, 7 K, 10 K et 300 K.

Les films présentent un comportement paramagnétique et une absence de tout signal ferromagnétique même à basses températures 2 K. Ce même comportement a déjà été

constaté pour les films  $Zn_{1-x}Co_xO$  isolants élaborés à basse pression sur des substrats non chauffés.

### V.2.5.2. Evolution de l'aimantation en fonction de la température

Les cycles d'aimantation en fonction de la température des films  $Zn_{1-x}Co_xO$  ( $x = 0,01-0,146$ ) sont corrigés de la contribution du substrat en ajustant le signal de ces derniers par l'équation V.2. La figure V.29 montre à titre d'exemple l'aimantation en fonction de la température du film  $Zn_{0,99}Co_{0,01}O$  brute et corrigée sous un champ magnétique de 0,5 T appliqué perpendiculairement au plan du substrat.

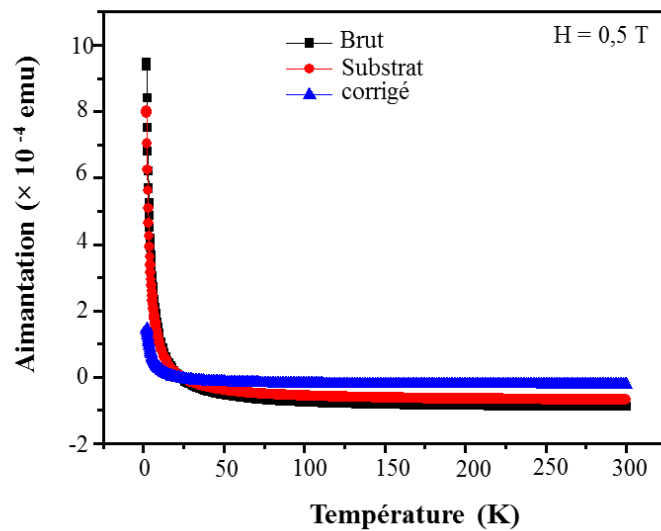


Figure V.29 : Mesures en température brut, corrigé du film  $Zn_{0,99}Co_{0,01}O$  et du substrat sous un champ appliqué de 0,5 T.

Les mesures de l'inverse de la susceptibilité obtenues à 0,5 T en fonction de la température pour des films  $Zn_{1-x}Co_xO$  sont montrées sur la figure V.30.

Ces courbes présentent un comportement similaire à celui des films  $Zn_{1-x}Co_xO$  isolants élaborés sous basse pression et à température ambiante : un régime à des températures supérieures à 150 K qui semble être quasi linéaire et une courbure à des températures plus faibles. Ce comportement serait la somme d'un comportement antiferromagnétique provenant des paires de Co qui vient se superposer à un comportement paramagnétique provenant des ions  $Co^{+2}$  distribués dans la matrice ZnO.

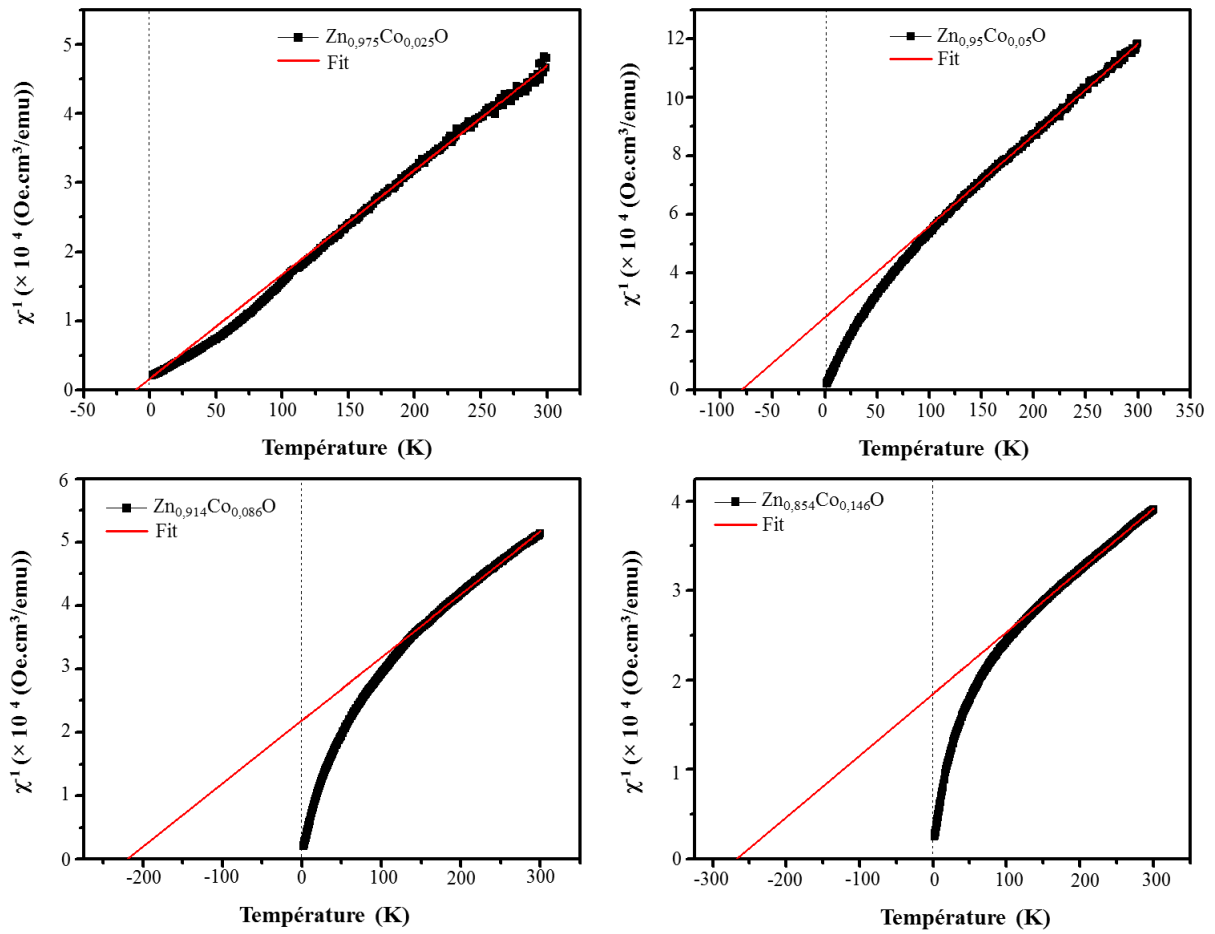


Figure V.30 : Mesures en température de l'inverse de susceptibilité pour des films  $Zn_{1-x}Co_xO$  avec  $x=0,025, 0,05, 0,086$  et  $0,146$  pour un champ appliqué de  $0,5$  T.

L'inverse de la susceptibilité à des températures  $T > 150$  K a été ajusté par l'équation V.3 représentant le comportement de Curie-Weiss. Les résultats de cette analyse (la constante de curie  $C$  et la température de Curie-Weiss  $\theta$ ) sont donnés dans le tableau V.7.

Tableau V.7 : Résultats de l'analyse Curie-Weiss pour l'inverse de la susceptibilité à des températures supérieures à  $150$  K.  $C$  est la constante de Curie et  $\theta$  est la température de Curie-Weiss.

	$\theta$ (K)	$C$ (emu.K/cm <sup>3</sup> .Oe)
$Zn_{0,975}Co_{0,025}O$	-11	$6 \times 10^{-5}$
$Zn_{0,95}Co_{0,05}O$	-80	$4 \times 10^{-5}$
$Zn_{0,914}Co_{0,086}O$	-220	$4,54 \times 10^{-3}$
$Zn_{0,854}Co_{0,146}O$	-268	$5,41 \times 10^{-3}$

Le film de  $Zn_{0,99}Co_{0,01}O$  n'est pas indiqué dans figure V.30. Le faible signal magnétique inexploitable de ce film est similaire à celui du film  $Zn_{0,977}Co_{0,023}O$  élaboré à basse pression sur des substrats non chauffés.

La température négative de Curie-Weiss suggère que les interactions magnétiques entre les ions Co proches voisins sont de type antiferromagnétique, par l'intermédiaire d'un mécanisme de super-échange.

En dépit du fait que nos échantillons présentent une concentration en porteurs de charges libres, ces concentrations ne seront pas suffisantes pour changer l'interaction entre les atomes de Co en une interaction ferromagnétique et par conséquent, n'induisent pas de ferromagnétisme à température ambiante.

Kaspar *et al.* [39] ont élaboré des films de ZnO dopés à 4 at. % et 10 at. % de Co par ablation laser pulsé. Une large gamme de conductivité de type n ( $10^{-4}$ - $10^5 \Omega$  cm) est obtenue en contrôlant les conditions de dépôt : recuit sous vide et/ou addition d'aluminium. Aucune phase ferromagnétique significative à température ambiante n'a été observée quelles que soient les conditions de traitement. L'absence du ferromagnétisme dans  $Zn_{1-x}Co_xO$  de type n montre que l'alignement FM des spins du Co n'est pas assuré par un couplage avec les électrons donneurs. Il semble ainsi que la présence de défauts structuraux appropriés soit nécessaire pour faciliter les interactions entre les ions de Co et les électrons itinérants dans la bande de conduction et stabiliser potentiellement une phase ferromagnétique [39].

D'après les calculs ab initio de la structure électronique du  $Zn_{1-x}Co_xO$  en utilisant la GGA+U [37], il n'y aurait pas de population de spin au niveau de Fermi, le  $Zn_{1-x}Co_xO$  serait donc un isolant en contraste avec le caractère semi-métallique prévu par la GGA. Le couplage d'échange  $J$  entre les ions de Co en substitution du Zn dans différentes configurations a été calculé en utilisant la GGA+U. Les résultats montrent que l'ordre de l'interaction magnétique est court dans le  $Zn_{1-x}Co_xO$  en raison d'une forte interaction d'échange antiferromagnétique entre les deux ions de Co plus proches voisins.

L'interaction magnétique est négligeable lorsque la distance entre ces ions augmente au-delà des premiers proches voisins suggérant un comportement paramagnétique dans ce cas pour le système  $Zn_{1-x}Co_xO$ . Ces résultats sont cohérents avec les résultats de nos études de caractérisations électroniques et magnétiques présentés dans ce chapitre. En effet, les films de  $Zn_{1-x}Co_xO$  élaborés à basse pression sur des substrats froids sont très résistifs. Le signal magnétique de ces films est composé d'une contribution paramagnétique des ions  $Co^{2+}$  et d'une contribution antiferromagnétique résultant du couplage de super-échange des paires de

Co. En conséquence, aucune phase ferromagnétique n'a été constatée. Le même comportement magnétique a été observé dans les films  $Zn_{1-x}Co_xO$  élaborés à haute pression sur des substrats chauds même avec une conductivité de type n de ces films qui pourrait être due aux défauts intrinsèques présents telles que des lacunes d'oxygène.

Nos calculs ab initio montrent que les lacunes d'oxygène ne peuvent être à l'origine du ferromagnétisme dans le  $Zn_{1-x}Co_xO$  en raison de la faible interaction entre ces lacunes et les ions de cobalt. Les sites interstitiels de Zn dans certaines configurations peuvent transformer l'interaction AFM en une interaction FM. Néanmoins, l'énergie de formation de  $Zn_i$  reste élevée même sous des conditions riches en Zn alors que l'énergie de formation de  $V_O$  est la plus faible parmi les énergies de formation de défauts de type donneurs natifs. Jannoti *et al.* [40] ont déduit que les  $Zn_i$  seront présents en très faibles concentrations dans le ZnO de type n. Ceci pourrait être l'origine de l'absence du caractère ferromagnétique dans nos films conducteurs de type n de  $Zn_{1-x}Co_xO$ .

### V.3. Conclusion

Des films de  $Zn_{1-x}Co_xO$  ont été synthétisés par co-pulvérisation cathodique magnétron avec des cibles métalliques de Zn et de Co en présence d'une atmosphère réactive d'argon et d'oxygène. L'influence de la température du substrat et celle de la pression de travail ont été étudiées afin d'obtenir des films conducteurs et ferromagnétiques et établir une relation entre les porteurs de charges présents dans l'échantillon et le caractère ferromagnétique.

Dans un premier temps, des films  $Zn_{1-x}Co_xO$  avec  $x = 0,023 - 0,143$  ont été élaborés à basse pression et sur des substrats non chauffés (température du substrat  $< 373$  K). La caractérisation structurale a montré que ces films sont bien cristallisés dans la phase wurtzite avec un paramètre de maille qui diminue avec l'augmentation de la concentration en cobalt. Les ions  $Co^{+2}$  sont bien insérés en position substitutionnelle des ions  $Zn^{+2}$ . Les techniques usuelles de caractérisation telle que DRX et XPS n'ont pas révélé la présence de cobalt métallique ou de l'oxyde de cobalt. À partir des mesures électriques, les films présentent un caractère isolant avec une résistivité qui varie entre  $1,3 \times 10^{+5} \Omega.cm$  et  $1,55 \times 10^{+5} \Omega.cm$  pour (x) allant de 0,023 jusqu'à 0,143. L'étude des propriétés magnétiques des films  $Zn_{1-x}Co_xO$  a montré l'existence de deux phases : Une contribution paramagnétique liées aux ions  $Co^{2+}$  et une contribution antiferromagnétique liée aux paires de Co se couplant de manière antiferromagnétique par couplage de super-échange. Ces résultats confirment ceux obtenus par nos calculs ab initio présentés dans chapitre 4. En effet, les calculs du couplage d'échange

entre deux atomes de cobalt, en utilisant l'approximation du GGA+U, montrent qu'il y a une forte interaction d'échange antiferromagnétique entre les ions plus proches voisins due aux interactions de super-échange antiferromagnétique. L'absence du caractère ferromagnétique dans ces films pourrait être liée à l'absence des porteurs de charges libres et au caractère isolant de ces échantillons.

Afin de vérifier cette hypothèse, des films  $Zn_{1-x}Co_xO$  ont été élaborés à haute pression sur les substrats chauds ( $T_{\text{substrat}} \approx 873$  K) dans le but de créer des porteurs de charges libres dans ces films et d'augmenter la conductivité.

Les films sont texturés et orientés suivant l'axe cristallographique  $c$ . La diminution du paramètre de maille  $c$  observé en augmentant la concentration du cobalt confirme l'insertion des ions  $Co^{+2}$  en position substitutionnelle des ions  $Zn^{+2}$ . Les résultats des mesures par effet Hall indiquent que les films ont une résistivité qui varie à température ambiante entre  $4,43 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  et  $4,25 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$  pour les films avec un rapport en éléments métalliques allant de 0 à 0,146 respectivement. La concentration en porteur de charges diminue avec l'augmentation en cobalt et par conséquent la résistivité augmente. Les mesures magnétiques montrent que les films conducteurs sont paramagnétiques même à 2 K avec une contribution antiferromagnétique qui aurait pour origine les interactions de super-échange entre les ions de  $Co^{2+}$ . En dépit de la présence de porteurs de charge due aux défauts intrinsèques (lacunes d'oxygène), aucune phase ferromagnétique n'a été observée, ce qui suggère que la concentration de ces porteurs reste insuffisante. Ces résultats sont cohérents avec nos calculs *ab initio* qui montrent que l'interaction entre les lacunes d'oxygène et les atomes de cobalt est très faible et ne peut être à l'origine du ferromagnétisme dans le  $Zn_{1-x}Co_xO$ .



## V.4. Références

- [1] C. Song, F. Zeng, K.W. Geng, X.B. Wang, Y.X. Shen, F. Pan, “The magnetic properties of Co-doped ZnO diluted magnetic insulator films prepared by direct current reactive magnetron co-sputtering”, *J. Magn. Magn. Mater.* **309** (2007), 25-30.
- [2] L. El Mir, Z. Ben Ayadi, H. Rahmouni, J. El Ghoul, K. Djessas, H.J. von Bardeleben, “Elaboration and characterization of Co doped, conductive ZnO thin films deposited by radio-frequency magnetron sputtering at room temperature”, *Thin Solid Films* **517** (2009), 6007-6011.
- [3] Y.-Z. Yoo, T. Fukumura, Zhengwu Jin, K. Hasegawa, M. Kawasak, P. Ahmet, T. Chikyow, H. Koinuma, “ZnO–CoO solid solution thin films”, *J. Appl. Phys.* **90** (2001), 4246-4250.
- [4] R.K. Singhal, Arvind Samariya, Y.T. Xing, Sudhish Kumar, S.N. Dolia, U.P. Deshpande, T. Shripathi, Elisa B. Saitovitch, “Electronic and magnetic properties of Co-doped ZnO diluted magnetic semiconductor”, *J. Alloys. Compd.* **496** (2010) 324–330.
- [5] C.C. Wang, M. Liu, B.Y. Man, C.S. Chen, S.Z. Jiang, S.Y. Yang, X.G. Gao, S.C. Xu, B. Hu, Z.C. Sun, “Effect of oxygen pressure on the structural, optical and magnetic properties of pulsed laser ablated ZnCoO thin films”, *J. Alloys. Compd.* **520** (2012) 1581-63.
- [6] G.A. Carson, M.H. Nassir, M.A. Langell, “Epitaxial growth of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> on CoO(100)”, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14** (1996) 1637-1642 .
- [7] J. van Elp, J.L. Wieland, H. Eskes, P. Kuiper, and G.A. Sawatzky, “Electronic structure of CoO, Li-doped CoO, and LiCoO<sub>2</sub>”. *Phys. Rev. B* **44** (1991), 6090-6103.
- [8] H.-J. Lee, S.-Y. Jeong, C. Cho , C. Park, “Study of diluted magnetic semiconductor : Co-doped ZnO”, *Appl. Phys. Lett.* **81**(21) (2002), 4020-4022.
- [9] A.C. Tuan, J.D. Bryan, A.B. Pakhomov, V. Shutthanandan, S. Thevuthasan, D.E. McCready, D. Gaspar, M.H. Engelhard, J.W. Rogers, Jr., K. Krishnan, D.R. Gamelin, S.A. Chambers, “Epitaxial growth and properties of cobalt-doped ZnO on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single-crystal substrates”, *Phys. Rev. B* **70** (2004), 054424.1-054424.9.
- [10] X.J. Liu, C. Song, P.Y. Yang, F. Zeng, F. Pan, “Substrate orientation-induced distinct ferromagnetic moment in Co:ZnO films”, *Applied Surface Science* **254** (2008) 3167-3174.
- [11] Chul-Hwan Choi, Seon-Hyo Kim, “Characterizations of ferromagnetic Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O thin films grown on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) by reactive radio-frequency magnetron sputtering coupled with post-growth annealing”, *Thin Solid Films* **515** (2007) 2864–2871.

- [12] S. Yin, M.X. Xu, L. Yang, J.F. Liu, H. Rösner, H. Hahn, H. Gleiter, D. Schild, S. Doyle, T. Liu, T.D. Hu, E. Takayama-Muromachi, J.Z. Jiang, “Absence of ferromagnetism in bulk polycrystalline  $Zn_{0.9}Co_{0.1}O$ ”, *Phys. Rev. B* **73** (2006), 224408.1-224408.5.
- [13] X.F. Wang, J.B. Xu, B. Zhang, H.G. Yu, J. Wang, X.X. Zhang, G.J. Yu, Q. Li, “Signature of Intrinsic High-Temperature Ferromagnetism in Cobalt-Doped Zinc Oxide Nanocrystals”, *Adv. Mater.* **18** (2006), 2476-2480.
- [14] T.J. Chuang, C.R. Brundle, D.W. Rice. “Interpretation of the x-ray photoemission spectra of cobalt oxides and cobalt oxide surfaces”, *Surface Science* **59** (2) (1976), 413-429.
- [15] M. Venkatesan, C.B. Fitzgerald, J.G. Lunney, J.M.D. Coey, “Anisotropic Ferromagnetism in Substituted Zinc Oxide”, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 177206.1-177206.4 .
- [16] P. Sati, S. Schäfer, C. Morhain, C. Deparis, A. Stepanov, “Magnetic properties of single crystalline  $Zn_{1-x}Co_xO$  thin films”, *Superlattices and Microstructures* **42** (2007), 191-196.
- [17] S.W. Yoon, S.-B. Cho, S.C. We, S. Yoon, B.J. Suh, H.K. Song, and Y.J. Shin, “Magnetic properties of ZnO-based diluted magnetic semiconductors”, *J. Appl. Phys.* **93** (2003), 7879-7881.
- [18] M. Bouloudenine, N. Viart, S. Colis, J. Kortus, A. Dinia, “Antiferromagnetism in bulk  $Zn_{1-x}Co_xO$  magnetic semiconductors prepared by the coprecipitation technique”, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 052501 (2005).
- [19] G. Lawes, A.S. Risbud, A.P. Ramirez, Ram Seshadri, “Absence of ferromagnetism in Co and Mn substituted polycrystalline ZnO”, *Phys. Rev. B* **71** (2005), 045201.1-045201.5
- [20] H.B. de Carvalho, M.P.F. de Godoy, R.W.D. Paes, M. Mir, A. Ortiz de Zevallos, F. Iikawa, M.J.S.P. Brasil, V.A. Chitta, W.B. Ferraz, M.A. Boselli, A.C.S. Sabion, “Absence of ferromagnetic order in high quality bulk Co-doped ZnO samples”, *J. Appl. Phys.* **108** (2010), 033914.1-033914.5.
- [21] Z. Zhang, Q. Chen, H.D. Lee, Y.Y. Xue, Y.Y. Sun, H. Chen, F. Chen, Wei-Kan Chu, “Absence of ferromagnetism in Co-doped ZnO prepared by thermal diffusion of Co atoms”. *J. Appl. Phys.* **100** (2006), 043909.1-043909.6.
- [22] S-J Han, B.Y. Lee, J.-S.Ku, Y. B.Kim, Y.H. Jeong, “Magnetic properties of  $Zn_{1-x}Co_xO$ ”, *J. Magn. Magn. Mater.* **272-276** (2004), 2008-2009.
- [23] S. Kolesnik, B. Dabrowski, J. Mais, “Structural and magnetic properties of transition metal substituted ZnO”, *J. Appl. Phys.* **95** (2004), 2582-2586.

- [24] J. Alaria, H. Bieber, S. Colis, G. Schmerber, A. Dinia, “Absence of ferromagnetism in Al-doped  $Zn_{0.9}Co_{0.10}O$  diluted magnetic semiconductors”, *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006), 112503.1-112503.3.
- [25] W. Zhuliang, L. Xiaoli, J. Fengxian, T. Baoqiang, L. Baohua, X. Xiaohong, “The Effect of Substrate Temperature on the Room Temperature Ferromagnetism of Co-Doped ZnO Thin Films”, *Rare Metal Materials and Engineering*, **37** (5) (2008), 0831-0834.
- [26] C.B. Fitzgerald, M. Venkatesan, J.G. Lunney, L.S. Dorneles, J.M.D. Coey, “Cobalt-doped ZnO - a room temperature dilute magnetic semiconductor”, *Appl. Surf. Sci.* **247** (2005) 493-496.
- [27] L.S. Dorneles, M. Venkatesan, R. Gunning, P. Stamenov, J. Alaria, M. Rooney, J.G. Lunney, J.M.D. Coey, “Magnetic and structural properties of Co-doped ZnO thin films”, *J. Magn. Magn. Mater.* **310** (2007) 2087-2088.
- [28] Anna Zukova, Arunas Teiserskis, V. Kazlauskienė, Y.K. Gun'ko, Sebastiaan van Dijken, “Structural and magnetic properties of Co-doped ZnO films grown by pulse-injection MOCVD”, *J. Magn. Magn. Mater* **316** (2007) e203-e206.
- [29] J.H. Kim, H. Kim, D. Kim, Y.E. Ihm, W. K. Choo, “Magnetic properties of epitaxially grown semiconducting  $Zn_{1-x}Co_xO$  thin films by pulsed laser deposition” , *J. Appl. Phys.* **92** (2002), 6066-6071.
- [30] A. Ney, K. Ollefs, S. Ye, T. Kammermeier, V. Ney, T. C. Kaspar, S.A. Chambers, F. Wilhelm, A. Rogalev, “Absence of Intrinsic Ferromagnetic Interactions of Isolated and Paired Co Dopant Atoms in  $Zn_{1-x}Co_xO$  with High Structural Perfection”, *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 157201, 157201.1-157201.4.
- [31] M.H. Kane, K. Shalini, C.J. Summers, R. Varatharajan, J. Nause, C.R. Vestal, Z.J. Zhang, I.T. Ferguson, “Magnetic properties of bulk  $Zn_{1-x}Mn_xO$  and  $Zn_{1-x}Co_xO$  single crystals”, *J. Appl. Phys.* **97** (2005), 023906.1-023906.6.
- [32] H.S. Hsu, J.C.A. Huang, Y.H. Huang, Y.F. Liao, M.Z. Lin, C.H. Lee, J.F. Lee, S.F. Chen, L.Y. Lai, C.P. Liu, “Evidence of oxygen vacancy enhanced room-temperature ferromagnetism in Co-doped ZnO”, *Appl. Phys. Lett.* (2006), 242507.1-242507.3.
- [33] X.B. Wang, C. Song, D.M. Li, K.W. Geng, F. Zeng, F. Pan, “The influence of different doping elements on microstructure, piezoelectric coefficient and resistivity of sputtered ZnO film”, *Applied Surface Science* **253** (2006) 1639-1643.
- [34] L.H. Van, M.H. Hong, J. Ding. “Structural and magnetic property of Co-doped-ZnO thin films prepared by pulsed laser deposition”, *J. Alloys. Compd.* **449** (2008) 207-209.

- [35] Kenji Ueda, Hitoshi Tabata, Tomoji Kawai, “Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films”, *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 988-990.
- [36] Rajesh Kumar, Neeraj Khare, “Temperature dependence of conduction mechanism of ZnO and Co-doped ZnO thin films”, *Thin Solid Films* **516** (2008) 1302-1307.
- [37] S. Lardjane, G. Merad, N. Fenineche, A. Billard, H.I. Faraoun, “Ab initio study of ZnCoO diluted magnetic semiconductor and its magnetic properties”, *J. Alloys. Compd.* **551** (2013) 306-311.
- [38] Shubra Singh, M.S. Ramachandra Rao, “Optical and electrical resistivity studies of isovalent and aliovalent 3d transition metal ion doped ZnO”, *Phys. Rev. B.* **80** (2009), 045210.1-045210.10.
- [39] T.C. Kaspar, T. Droubay, S.M. Heald, P. Nachimuthu, C.M. Wang, V. Shutthanandan, C.A. Johnson, D.R. Gamelin, S.A. Chambers, “Lack of ferromagnetism in n-type cobalt-doped ZnO epitaxial thin films. *New Journal of Physics* **10** (2008), 055010.1-055010.18.
- [40] A. Janotti, C.G. Van de Walle, “Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor”. *Rep. Prog. Phys.* **72** (2009), 26501.1-126501.29.



## *Conclusion générale*



Le  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  présente un grand potentiel en tant que semi-conducteur magnétique dilué pour les applications en spintronique. Dans ce travail, qui revêt un caractère théorique et expérimental, on a étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du ZnO dopé au cobalt en utilisant la méthode des pseudopotentiels dans le cadre de la DFT. Des couches minces de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  ont été synthétisées par co-pulvérisation cathodique magnétron en présence d'une atmosphère réactive d'argon et d'oxygène. Ces couches ont ensuite été caractérisées d'un point de vue structural, morphologique, électrique et magnétique.

Le travail théorique a été initié par une étude ab initio préliminaire des propriétés structurales et électroniques du ZnO pur en utilisant les deux approximations GGA et GGA+U pour le terme d'échange et de corrélation. Ceci a permis de valider les paramètres de calcul choisis et de confirmer la bonne description du système. Les paramètres de maille à l'équilibre ( $a$  et  $c$ ), le paramètre interne  $u$  et le module de compressibilité obtenus sont en bon accord avec les valeurs expérimentales et d'autres valeurs théoriques. Grâce à la GGA+U, les états 3d du Zn sont déplacés vers des énergies de liaison plus élevées et se rapprochent de la valeur expérimentale (-7,5 eV). La valeur de largeur de la bande interdite est améliorée de façon significative (2,22 eV), elle reste ainsi comparable à la valeur expérimentale qui est de 3,44 eV en utilisant la GGA+U.

La comparaison des énergies des états de spins polarisés et non polarisés d'une supercellule contenant 108 atomes de ZnO où un seul atome de Zn a été substitué par un atome de cobalt (1,85 at. %) montrent que l'état magnétique est plus stable par rapport à l'état non magnétique. Le moment magnétique total obtenu (2,906  $\mu_B$ ) pour la supercellule est proche de la valeur de 3  $\mu_B$  prévue pour l'ion  $\text{Co}^{2+}$  dans l'état de spin haut. Cependant, la valeur du moment magnétique de Co obtenu par la GGA+U est plus élevée que celle obtenue par la GGA de 0,278  $\mu_B$ .

La structure électronique de  $\text{Zn}_{0,9815}\text{Co}_{0,0185}\text{O}$  montre que la configuration des états 3d de Co est une configuration à spin haut où la levée de dégénérescence due aux interactions d'échange (2 eV par la GGA et 4 eV par la GGA+U) est plus grande que celle induite par le champ cristallin tétraédrique qui sépare les états  $e_g$  et  $t_{2g}$  (0,5 eV par la GGA et 1 eV par la GGA+U).

La structure électronique semi-métallique de  $\text{Zn}_{0,9815}\text{Co}_{0,0185}\text{O}$  obtenue en utilisant la GGA est complètement changée par l'introduction du terme de corrélation  $U_{\text{eff}}$ . Les états 3d du Co qui sont situés principalement dans la bande interdite du semi-conducteur, au niveau de



Fermi, dans la GGA sont repoussés vers l'intérieur de la bande de valence et s'hybrident fortement avec les états 2p du O dans la GGA+U, ce qui conduit à une structure électronique isolante.

Afin de prévoir la nature de l'interaction magnétique entre les ions de Co, deux atomes de Zn ont été substitués par deux atomes de cobalt dans la supercellule de 108 atomes, ce qui correspond à une concentration de Co de 3,70 at. %. Différentes configurations pour les positions des atomes de Co ont été adoptées pour étudier l'effet de la distance interatomique sur l'interaction magnétique y compris ; les premiers, deuxièmes et troisièmes proches voisins. Pour chaque configuration, le couplage d'échange entre les ions magnétiques  $J$  est obtenu à partir de la différence d'énergie totale des arrangements ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM) en utilisant les deux approximations.

La GGA conduit à une compétition entre les interactions ferromagnétiques et antiferromagnétiques entre premiers proches voisins. Les signes différents des couplages d'échange entre la configuration A1 (où les paires des ions de cobalt sont premiers proches voisins dans le même plan de Zn perpendiculaire à l'axe hexagonal (c)) et la configuration A2 (où ils sont sur les deux plans adjacents) pourraient être dû à la compétition entre les gains des énergies AFM et FM. Le faible écart entre les deux états  $e_g$  antiliants et les états  $t_{2g}$  liants pourrait être l'origine de l'énergie plus basse de l'état FM, dans le cas de A1.

Lorsque la forte corrélation entre les électrons 3d est prise en compte grâce à la GGA+U, le couplage d'échange  $J$  montre qu'il y a une forte interaction antiferromagnétique entre les deux ions de Co plus proches voisins. Ce couplage est lié aux interactions de super-échange antiferromagnétique. Il est indépendant de la configuration géométrique (A1 et A2) vu que le gain d'énergie pour un arrangement FM n'est pas possible à cause de l'augmentation de distance entre les états  $t_{2g}$  inoccupés et les états  $e_g$  occupés. L'interaction magnétique entre deux ions de Co est négligeable pour des distances au-delà de 3,282 Å, ce qui indique que l'ordre de l'interaction magnétique est court dans  $Zn_{1-x}Co_xO$ .

L'effet de différents défauts (lacunes de Zn et d'O et les Zn interstitiels) sur le couplage magnétique entre les ions de Co a été étudié. L'interaction entre les lacunes d'oxygène ( $V_O$ ) et les atomes de cobalt est très faible, ceci suggère qu'ils ne peuvent pas être à l'origine du ferromagnétisme dans le  $Zn_{1-x}Co_xO$ . Cependant, les lacunes de Zn ( $V_{Zn}$ ) amènent à une forte interaction AFM entre les deux ions de Co et stabilisent le couplage AFM. Contrairement aux défauts précédents, le zinc en site interstitiel ( $Zn_i$ ) peut transformer l'interaction AFM en une interaction FM, mais l'énergie de formation de  $Zn_i$ , d'après la

littérature, reste relativement élevée même sous des conditions riches en Zn. Parmi les défauts de type donneurs natifs,  $V_O$  a la plus faible énergie de formation.

Dans la deuxième partie de ce travail, des films de  $Zn_{1-x}Co_xO$  ont été élaborés par copulvérisation cathodique magnétron de cibles métalliques de Zn et de Co au sein d'un plasma d'argon-oxygène. Afin d'obtenir des films conducteurs et ferromagnétiques, on varie les conditions d'élaboration. Les premiers films  $Zn_{1-x}Co_xO$  avec  $x=0,023-0,143$  ont été élaborés à basse pression (0,6 Pa) sur des substrats non chauffés ( $T_{\text{substrat}} < 373$  K). L'étude de la structure des films minces par DRX a montré que les films sont bien cristallisés dans la phase wurtzite et aucune phase secondaire telle que le cobalt métallique ou l'oxyde de cobalt n'a pu être détectée dans les limites de ce moyen de caractérisation. Le paramètre de maille calculé à partir des pics (002) diminue avec l'augmentation du rapport en élément métallique (x), ceci pourrait être dû au rayon ionique de  $Co^{+2}$  (0,058 nm) qui est inférieur à celui du  $Zn^{+2}$  (0,060 nm). Ainsi, les ions  $Co^{+2}$  semblent bien insérés en position substitutionnelle des ions  $Zn^{+2}$ . L'observation MEB de la surface et de faciès de rupture des films montre une morphologie colonnaire avec un aspect dense, couvrant et adhérent. Les analyses XPS du film  $Zn_{0,917}Co_{0,083}O$  ont confirmé l'absence du cobalt métallique ou de l'oxyde de cobalt dans les films, ainsi que la bonne insertion des ions  $Co^{+2}$  en position substitutionnelle. Les propriétés électriques des films ont été caractérisées par la technique des quatre pointes. Les films présentent un caractère isolant avec une résistivité qui varie entre  $1,3 \times 10^{+5} \Omega.cm$  et  $1,55 \times 10^{+5} \Omega.cm$  pour des x variant de 0,025 à 0,143.

La caractérisation magnétique par SQUID des films  $Zn_{1-x}Co_xO$  a révélé la coexistence de deux contributions; une contribution paramagnétique liées aux ions  $Co^{2+}$  et une contribution antiferromagnétique liée aux paires de Co qui se couplent d'une façon antiferromagnétique par couplage de super-échange. Le signal ferromagnétique est absent pour les couches minces isolantes même à 2 K.

Le comportement de Curie-Weiss a été modélisé par un ajustement linéaire de l'inverse de la susceptibilité à des températures supérieures à 150 K. Les valeurs négatives de  $\theta$  confirment l'existence des interactions antiferromagnétiques. L'absence des porteurs de charge libre et le caractère isolant de ces échantillons pourraient être l'origine de l'absence du caractère ferromagnétique dans ces films.

Pour étudier le lien entre la présence des porteurs libres et l'apparition du ferromagnétisme, les films  $Zn_{1-x}Co_xO$  avec  $x = 0, 0,01, 0,025, 0,05, 0,086$  et  $0,146$  sont

synthétisés sur des substrats chauds ( $T_{\text{substrat}} \approx 873 \text{ K}$ ) à haute pression (10 Pa) afin d'obtenir des films conducteurs. D'après la caractérisation structurale par DRX, les films sont texturés et orientés suivant l'axe cristallographique  $c$ . Cette analyse montre que l'augmentation de la concentration de cobalt introduit une diminution du paramètre de maille, ce qui pourrait confirmer la position substitutionnelle des ions  $\text{Co}^{+2}$  dans la maille de ZnO. Les mesures par effet Hall indiquent que les films ont une conductivité de type  $n$ . La résistivité à température ambiante varie entre  $4,43 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  et  $4,25 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$  pour les films avec un rapport en éléments métalliques ( $x$ ) allant de 0 jusqu'à 0,146 respectivement. La résistivité augmente et la concentration en porteur diminue avec l'augmentation de  $x$ . Ceci pourrait être lié aux niveaux d'impuretés profonds formés par les ions de  $\text{Co}^{+2}$  qui peuvent piéger les électrons disponibles à partir des niveaux donneurs.

Les mesures magnétiques montrent qu'aucune phase ferromagnétique n'a été détectée malgré la présence des porteurs de charge qui est due à la présence des défauts intrinsèques (lacunes d'oxygènes), ce qui suggère que la concentration de ces porteurs n'est pas suffisante pour établir une phase ferromagnétique à température ambiante. Les films conducteurs sont paramagnétiques (régime à des températures  $< 150 \text{ K}$ ) avec une contribution antiferromagnétique qui aurait comme origine les interactions de super-échange entre les ions de  $\text{Co}^{+2}$  (régime à des températures  $> 150 \text{ K}$ ).

L'analyse de l'inverse de la susceptibilité à des températures supérieures à 150 K donne des températures de Curie-Weiss négatives, ce qui confirme la nature antiferromagnétique des interactions magnétiques entre les ions de  $\text{Co}^{+2}$ .

Les résultats expérimentaux sont cohérents avec les calculs *ab initio* qui prédisent des interactions antiferromagnétiques fortes entre les ions de cobalt plus proches voisins liées aux interactions de super-échange antiferromagnétique, et des interactions magnétiques négligeables lorsque la distance entre ces ions augmente ce qui conduit à un comportement paramagnétique pour le système  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ . Les lacunes d'oxygène ne peuvent pas être l'origine du ferromagnétisme dans le  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  en raison de leurs faibles interactions avec les atomes de cobalt.

La détermination de la nature des éléments ou des défauts qui pourraient être à l'origine du ferromagnétisme à température ambiante et une compréhension approfondie des mécanismes et les interactions magnétiques responsables de l'apparition de cette phase est nécessaire avant la réalisation de dispositifs pour l'électronique de spin tout ZnO.

Comme perspectives, on se propose d'effectuer une étude ab initio approfondie afin de voir l'influence des défauts natifs et des complexes de ces défauts avec différentes configurations sur les interactions magnétiques et de faire une étude théorique et expérimentale du co-dopage extrinsèque de ZnO avec Al et Co dans le but de savoir si le co-dopage extrinsèque peut conduire à un comportement ferromagnétique à température ambiante.



## *Liste des abréviations*



## Liste des abréviations

- AFM** : Antiferromagnétique
- APW** : Méthode des ondes planes augmentées
- at. %** : Composition en pourcentage atomique
- CPA-KKR** : Approximation du potentiel cohérent de Korringa-Kohn-Rostoker
- DFT** : Théorie de la fonctionnelle de la densité
- DMS** : Semi-conducteurs magnétiques dilués
- DOS** : Densités d'états
- DRX** : diffraction de rayons X
- EDS** : Spectromètre à dispersion d'énergie des photons X
- FLAPW** : Méthode de l'onde plane augmentée linéarisée à potentiel complet
- FM** : Ferromagnétique
- FN** : Co-Co premiers proches voisins
- GGA** : Approximation du gradient généralisée
- GGA+U** : Approximation du gradient généralisée avec la correction du Hubbard
- GMR** : Magnétorésistance géante
- $J$**  : Couplage d'échange magnétique
- LAPW** : ondes planes augmentées linéarisées
- LCAO** : Combinaison linéaire d'orbitales atomiques
- LSDA** : Approximation de la densité locale avec polarisation du spin
- LSDA+U** : Approximation de la densité locale avec polarisation du spin avec la correction du Hubbard
- LMTO** : Méthodes des orbitales muffin-tin linéarisées
- MBE** : Epitaxie par jet moléculaire
- $M_{Co}$**  : Moment magnétique du cobalt
- MEB** : microscopie électronique à balayage
- $M_O$**  : Moment magnétique de l'oxygène
- MRAM** : Mémoires magnétiques à accès aléatoires
- MT** : Métaux de transition
- $M_{tot}$**  : Moment magnétique total
- OPW** : Méthode des ondes planes orthogonalisées



**PAW** : Projector Augmented Wave

**PCP** : Régime de pulvérisation du composé

**PLD** : Ablation laser pulsée

**$P_{Co}/P_{Zn}$**  : Rapport de la puissance appliquée sur la cible de Co par rapport à la puissance appliquée sur la cible de Zn

**PVD** : dépôt physique en phase vapeur

**RKKY** : Couplage RKKY (Ruderman- Kittel-Kasuya-Yoshida)

**RPE** : Régime de pulvérisation élémentaire

**SpinFET** : Transistor de spin à effet de champ

**SN** : Co-Co deuxièmes proches voisins

**SQUID** : Superconducting Quantum Interference Device

**$T_c$**  : Température de Curie

**TN** : Co-Co troisièmes proches voisins

**TMR** : Magnéto-résistance tunnel

**USPP**: Pseudopotentiels ultra-doux

**VSM** : Magnétomètre à échantillon vibrant

**XPS** : X-ray photoelectron spectroscopy

**XMCD** : Dichroïsme Magnétique Circulaire des Rayons X

**x** : Rapport en éléments métalliques



# **Étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué : ZnO dopé au cobalt**

## **Résumé**

La spintronique est un nouveau domaine de recherche qui exploite l'influence de la caractéristique quantique de l'électron (le spin) sur la conduction électrique. Pour réaliser des composants de spintronique innovants, l'obtention des semi-conducteurs ferromagnétiques à température ambiante devenait un challenge international. Dans ce contexte, après les premières prédictions théoriques de la haute température de Curie de  $Zn_{1-x}Co_xO$  et les rapports contradictoires sur l'état magnétique de ce système, nous nous sommes attaché à étudier le semi-conducteur magnétique dilué de  $Zn_{1-x}Co_xO$ .

Une étude ab initio des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du  $Zn_{1-x}Co_xO$  a été effectuée en utilisant la méthode de pseudopotentiels dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec les deux approximations GGA et GGA+U. Parallèlement à ce travail de simulation, des films minces de  $Zn_{1-x}Co_xO$  ont été synthétisés par co-pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive avec différentes conditions d'élaborations. Les propriétés structurales, morphologiques, électriques et magnétiques ont été analysées par différentes techniques de caractérisation et confrontées à celles obtenues par l'étude ab initio.

**Mots clé :** Spintronique,  $Zn_{1-x}Co_xO$ , Films minces, Calculs ab initio, PVD.

## **Study of structural, electronic and magnetic properties of diluted magnetic semiconductor : Co-doped ZnO**

### **Abstract**

Spintronic is a new field of research exploiting the effect of the quantum property of the electron (spin) on the electrical conduction. In order to realize innovative spintronic components, ferromagnetic semiconductors obtained at room temperature became an international challenge. In this context and following initial reports of high Curie temperature and contradictory reports on the magnetic states of this system, we investigated the diluted magnetic semiconductor of  $Zn_{1-x}Co_xO$ .

An ab initio study of structural, electronic and magnetic properties of  $Zn_{1-x}Co_xO$  was performed using the pseudopotentials method within the framework of density functional theory (DFT) with both GGA and GGA+U approximations. In parallel, thin films of  $Zn_{1-x}Co_xO$  were synthesised by reactive magnetron co-sputtering with different deposition conditions. The structural, morphological, electrical and magnetic properties were analyzed by various characterization techniques and compared with those obtained by ab initio study.

**Keywords:** Spintronic,  $Zn_{1-x}Co_xO$ , Thin films, Ab initio calculations, PVD.

## دراسة الخواص البنيوية و الإلكترونية و المغناطيسية لأشباه النواقل المغناطيسية للمركبات ZnCoO

ملخص:

الإلكترونيات الدورانية (Spintronic) حقل جديد من البحوث التي تستخدم تأثير سمة الكم من الإلكترون (Spin) على التوصيل الكهربائي. لتحقيق مكونات الإلكترونيات الدورانية المبتكرة, الحصول على أشباه موصلات فيرومغناطيسية في درجة حرارة الغرفة أصبح تحديا دوليا . في هذا السياق, بعد التنبؤات النظرية الأولى من درجة حرارة كوري عالية في  $Zn_{1-x}Co_xO$  و تضارب التقارير حول الحالة المغناطيسية للنظام, ركزنا على دراسة أشباه الموصلات المغناطيسية  $Zn_{1-x}Co_xO$ . تم إجراء دراسة ab initio للخصائص البنيوية والإلكترونية والمغناطيسية ل  $Zn_{1-x}Co_xO$  باستخدام طريقة pseudopotential في إطار نظرية DFT باستعمال الطريقتين التقريبتين GGA و GGA+U. وبالتوازي مع هذا العمل, فقد تم تصنيع أفلام رقيقة من  $Zn_{1-x}Co_xO$  باستخدام PVD. وجرى تحليل الخصائص البنيوية, المورفولوجية, الكهربائية والمغناطيسية بواسطة تقنيات توصيف مختلفة و تم مقارنتها مع تلك التي تم الحصول عليها من الدراسة .ab.initio

الكلمات المفتاح : Spintronic ,  $Zn_{1-x}Co_xO$  , أفلام رقيقة , دراسة ab initio , PVD.