

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université 8 Mai 1945 Guelma



Faculté des Mathématiques de l'Informatique et des Sciences de la Matière  
Département des Sciences de la matière  
Laboratoire de physique des Matériaux (L2PM)

# THÈSE

## EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE DOCTORAT 3<sup>ème</sup> CYCLE

Domaine : Sciences de la matière    Filière : Physique  
Spécialité : Physique des Matériaux  
Présentée par

**TAYEB HALAIS Wissem**

### *Intitulée*

**Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques,  
optiques et magnétiques de l'oxyde de magnésium mono-dopé  
et co-dopé : Applications en spintronique et optoélectronique**

Soutenue le : 11/06/2024

Devant le Jury composé de :

<b>Nom et Prénom</b>	<b>Grade</b>		
M <sup>r</sup> A. MEDDOUR	Pr.	Univ. 8 mai 1945 Guelma	Président
M <sup>me</sup> S. CHETTIBI	Pr.	Univ. 8 mai 1945 Guelma	Rapporteur
M <sup>r</sup> H. MERADJI	Pr.	Univ. Badji Mokhtar Annaba	Examineur
M <sup>me</sup> H. YAHI	Pr.	Univ. 8 mai 1945 Guelma	Examineur
M <sup>me</sup> M. DOGHMANE	MCA	Univ. 8 mai 1945 Guelma	Membre invité

**Année Universitaire : 2023/2024**

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

*Je dédie ce modeste travail qu'est le fruit d'un long chemin d'études et de  
recherches*

*À mes très chers parents, Lakhdar et Mounira.*

*À mon mari Moussa*

*À ma petite fille Waad Elrahmen*

*À ma sœur Nadjela, mes frères Fouad et Abd Essalem*

# Remerciements

Les travaux de recherche de cette thèse sont réalisés au du Laboratoire de Physique des Matériaux (L2PM) de l'Université 8 mai 1945 Guelma, dans le cadre de la préparation du diplôme de doctorat 3eme cycle en Physique des Matériaux.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers ma directrice de thèse, Madame **CHETTIBI Sabah**, Professeur à l'Université 8 Mai 1945 de Guelma, Je lui suis reconnaissante de m'avoir proposé un sujet de recherche passionnant et intéressant. Sa confiance en mes capacités m'a permis de bénéficier d'une grande autonomie dans la conduite de mes travaux, ce qui a contribué à mon épanouissement intellectuel.

Je la remercie particulièrement pour son soutien précieux et inestimable tout au long de cette aventure académique. Grâce à ses qualités humaines et professionnelles exceptionnelles, son dévouement assidu et son enthousiasme contagieux ont été des sources d'inspiration cruciales pour la réussite de ce travail de recherche. Vos orientations ont joué un rôle essentiel en me fournissant des conseils éclairés, en menant mes efforts de recherche. Les précieux conseils et Les discussions fructueuses, ainsi que le partage de votre vaste expérience, ont été d'une grande valeur. Vos encouragements et vos commentaires constructifs ont grandement contribué à l'amélioration de la qualité de ma thèse. Je tiens également à souligner mon appréciation pour votre patience et votre engagement envers le développement de mes compétences académiques.

Travailler sous votre direction est une expérience enrichissante qui a façonné ma compréhension du sujet et renforcé ma confiance en tant que chercheur. Je suis reconnaissante d'avoir eu la chance de collaborer avec une directrice aussi exceptionnelle et je vous suis profondément reconnaissante pour votre dévouement, votre gentillesse et votre mentorat exceptionnel. Je suis honorée d'avoir eu l'opportunité de bénéficier de vos connaissances, de votre aide, et surtout de votre compréhension. Votre générosité intellectuelle, votre patience et votre disponibilité à répondre à mes questions et à discuter de mes idées ont été une source constante d'inspiration. Merci infiniment.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude envers Monsieur **MEDDOUR Athmane**, Professeur à l'Université de Guelma, d'avoir accepté la présidence du jury lors de ma soutenance de thèse.

Je tiens également à exprimer ma gratitude envers Monsieur **MERADJI Hocine**, Professeur à l'Université de Annaba, d'avoir accepté de juger mon travail. Je lui exprime ma gratitude pour le temps et l'énergie qu'il y a consacrés.

Je adresse mes plus vifs remerciements à Madame **YAHI Hakima**, Professeur à l'université 8 Mai 1945 de Guelma, pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant d'évaluer ce travail en tant qu'examinatrice.

**M**adame DOGHMANE Malika, Maître de Conférences Classe A à l'Université 8mai 1945 de Guelma, a considérablement enrichi notre travail par sa participation active et ses observations pertinentes. Je souhaite lui témoigner ma gratitude profonde et mes sincères remerciements pour son assistance précieuse et ses conseils avisés. Son soutien inébranlable et son engagement infatigable ont été d'une grande importance pour la réussite de ce projet. Je lui exprime ma reconnaissance profonde pour ses conseils, son sens de la pédagogie et son expertise dans le domaine. Ce fut un honneur de travailler avec elle.

Je remercie toute la promotion de doctorat 2019 pour son soutien et son amitié tout au long de ces années. Je vous souhaite à tous bonne chance dans vos vies professionnelles et personnelles.

Je tiens à remercier chaleureusement tous ceux qui, d'une façon ou d'une autre, ont contribué à la réalisation de ce travail.

## Abstract

In this thesis, the physical properties of the alkaline earth oxide, MgO, doped with transition metals and co-doped with a rare earth element (Eu) and a transition metal are studied. The approach utilized is the density functional theory, with the use of the full-potential linearized augmented plane waves (FP-LAPW) method. This method is implemented in the Wien2k solid state simulation code. The calculations are performed using the GGA and GGA+mBJ approximations for the exchange and correlation potential. This methodological approach allows us to obtain accurate results for the structural, electronic, magnetic and optical properties of doped and co-doped MgO.

In the first section, a thorough study is conducted on MgO oxide using the main approximations incorporated in the code (LDA, GGA). This approach aims to compare and validate the results obtained against experimental data. Then, doping MgO with 12.5% of Ni, Pd, or Pt in the NaCl structure was studied using the GGA-PBEsol approximation. The effect of Z and d electrons on the properties of the doped compounds was analyzed. The  $X_{0.125}Mg_{0.875}O$  ( $x=Ni, Pd, Pt$ ) compounds were found to be magnetic semiconductors with a narrower band gap than MgO. They also had a magnetic moment of  $2 \mu_B$  and a high absorption in the low UV regions, making them promising for optical applications.

In a second phase of the study, the effect of doping MgO with Cu, Ag, or Au at concentrations of 3.125%, 6.25%, 12.5%, and 25% was studied. The results showed that the nature of the doped compounds changed with concentration. At 25%, the compounds were non-magnetic conductors. At low concentrations, they were ferromagnetic semi-metals with a magnetic moment of  $1 \mu_B$  and a strong absorption in the UV.

The last part of the study, MgO was co-doped with Eu and Cu, Ag, or Au at a concentration of 12.5% for each element. The co-doped compounds were found to have a narrower band gap and a preserved semi-metallic character compared to the pure and doped oxides. The optical properties of the co-doped compounds were also improved.

This process, doping and co-doping of MgO with Eu and transition metals, opens the way to a wide range of potential applications in the fields of optoelectronics, spintronics and magnetic data storage.

**Keywords:**

MgO, spintronics, doping, co-doping, transition metals, magnetic properties, optical properties, Wien2k code, rare earth co-doping.

## Résumé

Dans le cadre de cette thèse, les propriétés physiques de l'oxyde alcalino-terreux, MgO, mono-dopé avec des métaux de transition et co-dopé avec un élément des terre rare (Eu) et un métal de transition sont étudiées. L'approche employée est la théorie de la fonctionnelle de la densité, avec l'utilisation de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à plein potentiel (FP-LAPW). Cette méthode est implémentée dans le code de simulation des solides Wien2k. Les calculs sont réalisés à l'aide, des approximations GGA et GGA+mBJ, pour le potentiel d'échange et de corrélations. Grâce à cette démarche méthodologique, des résultats précis des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques de MgO dopé et co-dopés sont obtenus.

Dans la première section, une étude approfondie est menée sur l'oxyde MgO en utilisant les approximations principales intégrées dans le code (LDA, GGA). Cette démarche vise à comparer et valider les résultats obtenus par rapport aux données expérimentales. Par la suite, l'approximation GGA-PBEsol est adoptée pour étudier l'effet du dopage de MgO par des métaux de transition (Ni, Pd et Pt) à 12.5% de concentration dans la structure NaCl. L'influence du numéro atomique (Z) et du nombre d'électrons (d), sur les propriétés des composés dopés est analysée.  $X_{0.125}Mg_{0.875}O$  (x=Ni, Pd, Pt) présentent un comportement semi-conducteur magnétique dans les deux directions de spin (up et down) avec un gap énergétique plus étroit que la matrice hôte et un moment magnétique de  $2 \mu_B$  indiquant un comportement ferromagnétique. Ils montrent également une absorption élevée dans les régions basses UV par rapport au composé pur, ce qui les rend prometteurs pour des applications optiques.

Dans une seconde phase de l'étude, l'impact de la variation de la concentration (3.125%, 6.25%, 12.5%, et 25%), en corrélation avec le changement du numéro atomique (Z) et de la configuration électronique (d) des métaux de transition  $TM_xMg_{1-x}O$  (Cu, Ag, Au) est examiné. L'étude montre une transition de nature avec la concentration. A 25%, les composés dopés sont conducteurs non magnétiques. A faibles concentrations, ils deviennent semi-métalliques ferromagnétique ( $1 \mu_B$ ) avec une forte absorption dans l'UV.

La dernière partie de l'étude se concentre sur le co-dopage de MgO avec les mêmes métaux de transition (Cu, Ag, Au), en introduisant un élément des terres rare (Eu) à une concentration fixe (12.5 % pour Eu et 12.5 % pour TM). Ce co-dopage a conduit à un rétrécissement plus important

de la bande interdite et à la préservation du caractère semi-métallique de tous les composés. De plus, les propriétés optiques sont améliorées par rapport à l'oxyde pur et dopé.

Ce procédé ouvre la voie à un large éventail d'applications dans les domaines de l'optoélectronique, de la spintronique et du stockage de données magnétiques.

**Mots clés :**

MgO, spintronique, dopage, co-dopage, métaux de transitions, propriétés magnétiques, propriétés optiques, code Wien2k, co-dopage aux terres rares.

## ملخص

تدرس هذه الأطروحة الخصائص الفيزيائية لأكسيد المغنيسيوم (**MgO**) أحادي التطعيم بالمعادن الانتقالية والثنائي التطعيم مع عنصر من عناصر الأرض النادرة (**Eu**) وعنصر انتقالي آخر. تُستخدم نظرية الكثافة الوظيفية (**DFT**) إلى جانب طريقة الموجات المستوية المعززة الخطية ذات الإمكانيات الكاملة (**FP-LAPW**) لمحاكاة ودراسة هذه الخصائص. يتم تنفيذ هذه الطريقة باستخدام برنامج **Wien2k** لحساب محاكاة المواد الصلبة. تجرى الحسابات باستخدام تقريبي **GGA+mBJ** و **GGA** لإمكانية التبادل والارتباط. تتيح هذه الطريقة الحصول على نتائج دقيقة للخواص البنيوية والإلكترونية والمغناطيسية والبصرية لأكسيد المغنيسيوم أحادي وثنائي التطعيم.

في القسم الأول، تم دراسة شاملة على أكسيد **MgO** باستخدام التقريبات الرئيسية المدرجة في البرنامج (**LDA**، **GGA**). ويهدف هذا النهج إلى مقارنة النتائج التي تم الحصول عليها مقابل القيم التجريبية والتحقق من صحتها. بعد ذلك، تمت دراسة تطعيم **MgO** بنسبة 12.5% من **Ni** أو **Pd** أو **Pt** في بنية **NaCl** باستخدام تقريب **GGA PBEsol**. تم دراسة تأثير الإلكترونات **Z** و **d** على خواص المركبات المخدرة. تم العثور على مركبات **X<sub>0.125</sub>Mg<sub>0.875</sub>O** مع (**x=Ni, Pd, Pt**) لتكون أشباه موصلات ذات فجوة نطاق أضيق من **MgO**. كما أنها تتمتع بعزم مغناطيسي قدره 2  $\mu_B$  وامتصاص عالي في المناطق ذات الأشعة فوق البنفسجية المنخفضة، مما يجعلها واعدة للتطبيقات البصرية.

المرحلة الثانية من الدراسة: تم فيها دراسة تأثير تطعيم أكسيد المغنيسيوم (**MgO**) بالنحاس أو الفضة أو الذهب بنسب تركيز مختلفة (3.125% و 6.25% و 12.5% و 25%). أظهرت النتائج أن طبيعة المركبات تتغير وفقاً للتركيز. فعند نسبة تركيز 25%، أصبحت المركبات موصلات غير مغناطيسية. أما في التركيزات المنخفضة، فقد تحولت إلى مركبات نصف معدنية مغناطيسية حديدية ذات عزم مغناطيسي مقداره 1  $\mu_B$  وامتصاص قوي للأشعة فوق البنفسجية.

ركّز القسم الأخير من الدراسة على التطعيم المزدوج لأكسيد المغنيسيوم باستخدام (**Eu**) مع النحاس أو الفضة أو الذهب، بتركيز 12.5% لكل عنصر. لوحظ أن المركبات ذات التطعيم المزدوج لديها فجوة نطاق أضيق وحافظت على خواص نصف معدنية مغناطيسية بالمقارنة بالمركبات المؤكسدة النقية وأحادية التطعيم. كما تحسنت الخصائص البصرية للمركبات ذات التطعيم المزدوج.

تفتح عملية تطعيم الأحادي لأكسيد المغنيسيوم وتطعيمه المزدوج مع (**Eu**) ومعادن الانتقال المجال أمام مجموعة واسعة من التطبيقات المحتملة في مجالات الإلكترونيات البصرية وسبينترونيك وتخزين البيانات المغناطيسية.

### الكلمات المفتاحية:

**MgO**، سبينترونيك، التطعيم، التطعيم الثنائي، المعادن الانتقالية، الخواص المغناطيسية، الخواص البصرية،

التطعيم الثنائي للأتربة النادرة، **Wien2k** برنامج

# Table des matières

Introduction générale.....	16
Bibliographie.....	20
CHAPITRE I.....	21
Cadre théorique et méthodes de calculs.....	21
Partie A : Contexte théorique.....	23
I.1. Introduction.....	23
I.2. Théorie.....	24
I.3. Approximation de Born-Oppenheimer.....	26
I.4. Approximation de Hartree et Hartree-Fock.....	26
I.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	27
I.5.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	28
I.5.2. Equations de Kohn et Sham.....	31
I.6. Différents types de fonctionnelles.....	33
I.6.1. Approximation de la densité locale.....	33
I.6.2. Approximation du gradient généralisé.....	35
I.6.3. Potentiel de Becke Johnson modifié par Tran_Blahu.....	35
Partie B : Méthodologie.....	37
I.1. Introduction.....	37
I.2. Méthode des ondes planes augmentées.....	37
I.3. Fonctions de base dans le potentiel <i>Muffin-Tin</i> .....	37
I.4. Méthode des ondes planes augmentées plus les orbitales locales.....	39
I.5. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total.....	40
I.6. Code Wien2k.....	41
I.7. Cycle auto-cohérent.....	42
I.8. Applications de Wien2k.....	43
I.8.1. Systèmes.....	43
I.8.2. Volume à l'équilibre et module de compressibilité.....	44
I.8.3. Optimisation des forces et de la structure.....	44
I.8.4. Structure de bandes et densité d'états.....	44
I.8.5. Energie totale et transitions de phases.....	45
I.9. Programmes utilisés dans le code Wien2K.....	45

<b>CHAPITRE II</b> .....	49
<b>Oxydes magnétiques dilués à large gap et électronique de spin</b> .....	49
<b>Partie A : Spintronic et DMO</b> .....	51
<b>II.1. Introduction</b> .....	51
<b>II.2. Electronique de spin</b> .....	52
<b>II.2.1. Pourquoi la spintronique ?</b> .....	52
<b>II.2.2. Spintronique des semi-conducteurs</b> .....	52
<b>II.3. Magnétorésistance géante (GMR)</b> .....	53
<b>II.4. Magnétorésistance tunnel (MRT)</b> .....	55
<b>II.5. Applications de la spintronique</b> .....	57
<b>II.5.1. Mémoires magnétiques à accès aléatoire MRAM</b> .....	57
<b>II.5.2. Diodes électroluminescentes (Spin LED)</b> .....	58
<b>II.5.3. Transistors à effet de champ à polarisation de spin (Spin FET)</b> .....	58
<b>II.5.4 Diodes laser (LD)</b> .....	59
<b>II.5.5. Détecteurs UV</b> .....	60
<b>II. 6. Demi-métaux</b> .....	61
<b>II. 7. Oxyde magnétiques dilués (DMO)</b> .....	62
<b>II. 8. Mécanismes sous-jacents aux propriétés magnétiques des DMO</b> .....	63
<b>II. 8. 1. Mécanisme de double échange</b> .....	63
<b>II. 8. 2. Super échange</b> .....	63
<b>Partie B : Etat de l'art et motivation de la thèse</b> .....	65
<b>II.1 Structures cristallines</b> .....	65
<b>II.1.1 Structure cubique simple (CS)</b> .....	65
<b>II.1.2 Structure cubique centré (CC)</b> .....	65
<b>II.1.3 structure Cubique à faces centrées (CFC)</b> .....	66
<b>II. 2. Matériaux isolants conducteurs et semi-conducteurs</b> .....	66
<b>II. 3. Généralités sur l'oxyde de magnésium (MgO) dans la littérature</b> .....	67
<b>II. 3. 1. Pourquoi l'oxyde de MgO de la famille II-VI</b> .....	67
<b>II. 3. 2. Propriétés et applications de l'oxyde MgO pur</b> .....	71
<b>II. 3. 2. 1. Propriétés physiques et chimiques</b> .....	71
<b>II. 3. 2. 2. Structures cristallographiques de l'oxyde de magnésium</b> .....	72
<b>II. 3. 3. 3. Propriétés électroniques et optiques</b> .....	73
<b>II. 3. 3. 4. Application de l'oxyde de magnésium</b> .....	74
<b>II. 4. Dopage de MgO par des métaux de transition ou de terre rare</b> .....	74

<b>II. 5. Objectif générale de cette thèse</b> .....	76
<b>Bibliographie de chapitre II</b> .....	78
<b>CHAPITRE III.</b> .....	82
<b>Simulation des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques de la matrice hôte MgO et des composés <math>X_{0.125}Mg_{0.875}O</math> (X = Ni, Pd et Pt)</b> .....	82
<b>III. 1. Etude de la matrice hôte de l'oxyde MgO</b> .....	84
<b>III. 1.1. Introduction</b> .....	84
<b>III. 1. 2. Considérations générales</b> .....	84
<b>III. 1. 3. Détails de calculs</b> .....	86
<b>III. 1. 4. Résultats et discussions</b> .....	87
<b>III. 1. 4. 1. Propriétés structurales</b> .....	87
<b>III. 1. 3. 4. Propriétés élastiques</b> .....	89
<b>III. 1. 4. 2. Propriétés électroniques</b> .....	90
<b>III. 1. 4. 2. 1. Structures de bandes (SB)</b> .....	90
<b>III. 1. 4. 2. 2. Densités d'états électroniques (DOS)</b> .....	92
<b>III. 1. 4. 3. Propriétés optiques</b> .....	94
<b>III.2. Simulation des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques des composés <math>X_{0.125}Mg_{0.875}O</math> (X = Ni, Pd et Pt)</b> .....	99
<b>III. 2. 1. Introduction</b> .....	99
<b>III. 2. 2. Méthode et détails de calculs</b> .....	99
<b>III. 2. 3. Résultats et discussions</b> .....	100
<b>III. 2. 3. 1. Propriétés structurales</b> .....	100
<b>III. 2. 3. 2. Propriétés électroniques</b> .....	102
<b>III. 2. 3. 2. 1. Structures de bandes (SB)</b> .....	102
<b>III. 2. 3. 2. 2. Densité d'états électroniques (DOS)</b> .....	105
<b>III. 2. 3. 3. Propriétés magnétiques</b> .....	107
<b>III. 2. 3. 4. Propriétés optiques</b> .....	108
<b>III. 2. 4. Conclusion</b> .....	110
<b>Bibliographie de chapitre III.</b> .....	112
<b>CHAPITRE IV</b> .....	114
<b>Etude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques des composés <math>TM_xMg_{1-x}O</math> (TM= Cu, Ag, et Au ; x = 3.125%, 6.25%, 12.5%, et 25%)</b> .....	114
<b>IV. 1. Introduction</b> .....	116
<b>IV. 2. Méthode et détails de calculs</b> .....	116
<b>IV. 3. Résultats et discussions</b> .....	117

IV.3.1. Propriétés structurales .....	117
IV. 3. 2. Propriétés électroniques .....	122
IV. 3. 2.1. Structures de bandes d'énergie (SB) .....	122
IV. 3. 2. 2. Densités d'états électroniques (DOS) .....	129
IV. 3. 3 Propriétés magnétiques .....	137
IV. 3. 3. 1. Moment magnétique .....	137
IV. 3. 3. 2. Constantes de couplage d'échange .....	138
IV. 3. 4. Propriétés optiques .....	140
IV. 4. Conclusion .....	142
Bibliographie de chapitre IV .....	144
Chapitre V.....	146
Propriétés structurales, magnétiques et optoélectroniques de MgO de type rock salt co-dopé avec Eu-TM (TM = Cu, Ag, et Au) en vue d'applications en spintronique et détecteurs UV.....	146
V.1. Introduction .....	148
V.2. Méthodes de calcul .....	148
V.3. Résultats et discussion .....	149
V.3.1. Propriétés structurales .....	149
V. 3.2. Propriétés électroniques.....	151
V. 3.3. Propriétés magnétique .....	156
V. 3. 4. Propriétés optiques .....	157
V. 4. Conclusion.....	160
Bibliographie de chapitre V.....	162
Conclusion générale .....	163

## **Introduction générale**

## Introduction générale

Depuis le début du XIXe siècle, les semi-conducteurs ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs applications diverses, s'insérant dans la plupart des industries électroniques et démontrant leur importance. Généralement, les études sur les semi-conducteurs reposent sur la manipulation du transport de charges. D'un autre côté, la spintronique utilise le spin de l'électron au lieu de la charge. La combinaison des propriétés de charge et de spin des électrons offre aux semi-conducteurs des avantages indéniables, tels qu'une faible consommation d'énergie réduite et une vitesse de traitement des données exceptionnelle, positionnant ces matériaux au cœur des innovations technologiques contemporaines.

L'une des avancées technologiques les plus performantes de tous les temps est la technologie de stockage de données. Étant donné que la polarisation magnétique demeure stable dans les circuits magnétiques, le spin électronique est utilisé dans le stockage de données magnétiques pour enregistrer les informations dans des matériaux magnétiques plutôt que d'utiliser des charges électriques ou des flux de courant. Cette approche garantit la rétention des données même en cas de panne de courant. En raison de ces avantages significatifs, l'électronique basée sur le spin émerge comme l'un des domaines d'étude les plus cruciaux pour le développement de nouveaux dispositifs fonctionnels à semi-conducteurs.

La matière joue un rôle essentiel et incontournable dans notre vie quotidienne, ainsi que dans le développement de la technologie dans laquelle nous vivons. Les laboratoires scientifiques rivalisent pour produire ces matériaux et comprendre leur structure cristalline. Les chercheurs ont amélioré les propriétés de ces matériaux et ont contribué à l'émergence de nouvelles familles aux applications variées, générant ainsi une richesse industrielle considérable. Ces matériaux acquièrent des propriétés spécifiques en fonction de divers paramètres. Ce niveau de précision dans la manipulation des propriétés matérielles ouvre la voie à des avancées technologiques significatives.

Une nouvelle génération de matériaux spintronique, appelés semi-conducteurs magnétiques dilués, qui suscite un grand intérêt de la communauté scientifique pour ses applications potentielles. Les composés binaires II-VI substitués par des métaux de transition possèdent des propriétés intéressantes et uniques, qui peuvent offrir des applications technologiques potentielles dans les dispositifs spintronique. L'utilisation de métaux de transition

pour substituer certains éléments dans des oxydes semi-conducteurs, tels que ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>, offre des propriétés magnétiques intéressantes [1-4]. Ces oxydes semi-conducteurs dopés sont considérés comme des candidats prometteurs pour les applications spintronique. L'une des caractéristiques intéressante observée dans certains oxydes magnétiques dilués est la demi-métallicité ferromagnétique. L'idée de ce concept est proposée pour la première fois par de Groot et coll. [5, 6]. La demi-métallicité se réfère à la coexistence d'états électroniques métalliques et non métalliques à la limite de Fermi, la surface d'énergie où l'on trouve les niveaux d'énergie des électrons à zéro kelvin. Elle peut être exploitée pour contrôler le flux de spin des électrons, ce qui est crucial dans le domaine de la spintronique où l'orientation du spin est utilisée pour transmettre et stocker l'information.

Dans le contexte des DMS, des études ultérieures ont révélé la présence de ferromagnétisme semi-métallique dans différents types de composés qu'ils soient dopés ou non dopés. Cela inclut des matériaux tels que les semi-conducteur magnétique dilué eux-mêmes, ainsi que les composés de type heusler, les nitrates, les oxyde de type pérovskite et les oxydes de métaux alcalino-terreux. Il est intéressant de noter que les oxydes de métaux alcalino-terreux dopés aux métaux de transition, aux non-métaux et aux métaux des terres rares peuvent présenter des propriétés du ferromagnétisme semi-métalliques [7-10]. Le ferromagnétisme semi-métallique est une caractéristique qui combine des propriétés métalliques et ferromagnétiques.

Parmi les oxydes semi-conducteurs mentionnés se trouve le semi-conducteur MgO, sa transparence aux longueurs d'onde visibles, associée à ses propriétés semi-conductrices, en fait un matériau attrayant pour des applications telles que les écrans plats, les diodes électroluminescentes (LED) et d'autres dispositifs optoélectroniques. En effet, MgO pur a une large bande interdite, cependant, lorsqu'il est dopé avec un élément de transition (TM), il conduit à une combinaison des propriétés de magnétisme, d'optique et de transport, ce qui en fait un seul matériau polyvalent pouvant être utilisé dans la fabrication d'appareils multifonctions [11].

Les progrès des recherches informatiques ont considérablement transformé l'aspect de la physique des matériaux en réduisant les contraintes de temps et de coûts pour les expérimentateurs scientifiques. L'utilisation de simulations informatiques a permis aux chercheurs de modéliser virtuellement les propriétés des matériaux à différentes échelles, offrant des prédictions précieuses avant même la réalisation d'expériences physiques et de guider les expérimentateurs vers des voies

plus prometteuses. Cette approche prédictive a ouvert de nouvelles perspectives en matière de conception de matériaux, d'optimisation des processus de fabrication, et de compréhension des comportements complexes à l'échelle atomique.

Les algorithmes de recherche informatique ont également joué un rôle crucial dans la découverte de nouveaux matériaux aux propriétés spécifiques, offrant ainsi des solutions plus rapides et économiques. L'interaction synergique entre la modélisation informatique et les expérimentations a non seulement guidé les chercheurs vers des voies prometteuses, mais a également ouvert la porte à d'innombrables possibilités excitantes dans le domaine de la physique des matériaux, accélérant ainsi le rythme des découvertes et des innovations.

Ces dernières années, et dans le cadre de la fonctionnalité, plusieurs modèles théoriques sont suggérés. La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory) [12] a émergé comme un modèle théorique crucial. Dans le présent travail, l'approche FP-LAPW (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave), basée sur la DFT est utilisée pour étudier les propriétés structurales, électroniques, optiques, et magnétique des composés dopés  $Mg_xA_{1-x}O$  ( $A = Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au$ ) et co-dopé  $EuMg_xB_{1-x}O$  ( $B = Cu, Ag, Au$ ). Cette méthode offre une approche puissante pour comprendre le comportement des matériaux à l'échelle atomique, en utilisant la densité électronique comme variable clé. En se concentrant sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques, cette approche permet d'obtenir des informations détaillées sur la réponse des matériaux aux dopages. Les résultats de cette étude peuvent contribuer à éclairer la compréhension des propriétés fondamentales des composés dopés, ouvrant ainsi la voie à des applications potentielles dans divers domaines de la science des matériaux et de la technologie.

Dans la présente thèse, notre approche s'organise autour des chapitres suivants :

**Chapitre 1 :** Les formalismes de la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité, ainsi que la méthode (FP-LAPW) sont exposés et expliqués. Cette base théorique solide établit le fondement nécessaire pour les investigations ultérieures.

**Chapitre 2 :** Donne une revue de la littérature, mettant en lumière les travaux antérieurs sur les composés à base de MgO, les domaines d'application... et définissant les objectifs de cette thèse.

**Chapitre 3, 4 et 5 :** Présentent les résultats obtenus pour les propriétés structurales, électroniques, optiques, et magnétiques de MgO dopé et co-dopé. Ces résultats sont discutés et comparés aux résultats disponibles dans la littérature scientifique.

Enfin, dans la dernière section dédiée à la conclusion, sont synthétisés les principaux résultats obtenus au cours de cette étude, soulignant les perspectives intéressantes ouvertes par ce travail, notamment dans l'étude de multiples propriétés en vue d'une utilisation potentielle de ces matériaux dans des applications technologiques avancées.

## Bibliographie

- [1] Coey. J. M. D, et al. *Mrs Bulletin*. **28** 10 (2003).
- [2] Amraoui. R, et al. *Chinese Journal of Physics*. **55** 6 (2017).
- [3] Bouhlala. A, et al. *The European Physical Journal B*. **95** 10 (2022).
- [4] Singh. J. P, et al. *Condensed Matter*. **2** 4 (2017).
- [5] De Groot. R. A., et al. *Journal of Applied Physics*. **55** 6 (1984).
- [6] De Groot. R. A, et al. *Physical review letters*. **50** 25 (1983).
- [7] Maldonado. A. B. Thèse de doctorat. Transestérification des acrylates par catalyse basique hétérogène. Université Claude Bernard Lyon1 (2013).
- [8] Saini. H. S, et al . *Journal of Alloys and Compounds*. **536** 214-218 (2012).
- [9] Boutaleb. M, et al. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. **28** 1 (2015).
- [10] Benamrani. A, et al. *The European Physical Journal B*. **95** 7 (2022).
- [11] Tayeb Halais. W, et al. *European Physical Journal B*. **96** 6 (2023).
- [12] Schwarz. K. *Journal of Solid State Chemistry*. **176** 2 (2003).

# CHAPITRE I

## Cadre théorique et méthodes de calculs

Dans ce chapitre, les principes physiques fondamentaux de ce domaine sont explorés. Les approximations appliquées pour simplifier et résoudre l'équation de Schrödinger, ainsi que les théorèmes de Hohenberg-Kohn et Born-Oppenheimer sont examinés en détail. De plus, les méthodes des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) ainsi que le code utilisé sont introduits.

*" Toute la science exacte est dominée par l'idée d'approximation "*

Bernard Russel

## Table des matières

CHAPITRE I .....	21
Cadre théorique et méthodes de calculs .....	21
Partie A : Contexte théorique.....	23
I.1. Introduction.....	23
I.2. Théorie.....	24
I.3. Approximation de Born-Oppenheimer .....	26
I.4. Approximation de Hartree et Hartree-Fock .....	26
I.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité .....	27
I.5.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	28
I.5.2. Equations de Kohn et Sham.....	31
I.6. Différents types de fonctionnelles .....	33
I.6.1. Approximation de la densité locale .....	33
I.6.2. Approximation du gradient généralisé .....	35
I.6.3. Potentiel de Becke Johnson modifié par Tran_Blaha.....	35
Partie B : Méthodologie .....	37
I.1. Introduction.....	37
I.2. Méthode des ondes planes augmentées .....	37
I.3. Fonctions de base dans le potentiel <i>Muffin-Tin</i> .....	37
I.4. Méthode des ondes planes augmentées plus les orbitales locales.....	39
I.5. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total .....	40
I.6. Code Wien2k .....	41
I.7. Cycle auto-cohérent .....	42
I.8. Applications de Wien2k.....	43
I.8.1. Systèmes.....	43
I.8.2. Volume à l'équilibre et module de compressibilité .....	44
I.8.3. Optimisation des forces et de la structure .....	44
I.8.4. Structure de bandes et densité d'états.....	44
I.8.5. Energie totale et transitions de phases .....	45
I.9. Programmes utilisés dans le code Wien2K.....	45
Bibliographie de chapitre I.....	47

# Partie A : Contexte théorique

## I.1. Introduction

Suite aux succès récents dans la description et la prédiction des propriétés des matériaux, les simulations atomistiques en général et les calculs de structures électroniques en particulier ont acquis une importance considérable dans les domaines de la physique et de la chimie au cours de la dernière décennie, en grande partie grâce à l'émergence des technologies informatiques à haute performance [1]. En supposant que nous ayons connaissance des types d'atomes composant un matériau donné, une approche computationnelle nous permet de répondre à deux questions fondamentales :

- Quelle est la structure atomique du matériau ?
- Quelles sont ses propriétés électroniques ?

De plus, ce serait bien d'avoir la réponse à une autre question :

- Comment peut-on altérer la liaison entre les atomes ou la composition chimique d'un matériau pour engendrer de nouveaux matériaux dotés de propriétés spécifiquement prédéfinies ?

Un certain nombre de méthodes sont développées pour trouver des réponses à ces questions. Ces méthodes de calculs de la structure et des propriétés des matériaux peuvent être conditionnellement divisées en deux classes : celles qui n'utilisent aucune quantité dérivée empiriquement ou expérimentalement et celles qui le font [2]. Les premières sont souvent appelées *ab-initio* ou méthodes de premiers principes tel que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), tandis que les secondes sont appelées empiriques ou semi-empiriques. Les méthodes *ab-initio* s'avèrent extrêmement bénéfiques pour prédire les propriétés de nouveaux matériaux et prévoir les tendances sur un large éventail. Toutefois, si de tels paramètres ne sont pas disponibles ou si un système présente des phénomènes inhabituels encore mal compris, il est souvent nécessaire de recourir à des calculs *ab-initio*. Ils exigent davantage de ressources informatiques, limitant ainsi le traitement à des unités cellulaires plus restreintes par rapport aux calculs basés sur les champs de force. La caractéristique principale des méthodes du premier principe (*ab-initio*) est qu'elles peuvent être mises en œuvre sans aucune information expérimentale préalable sur le système.

La mécanique quantique est impliquée dans la physique de solide pour étudier les systèmes moléculaires et comprendre leurs propriétés physiques et chimiques. Erwin Schrödinger

a développé dans les années vingt, une équation mathématique fondamentale pour décrire le comportement des électrons et des atomes. Cette équation constitue un pilier de la mécanique quantique et a permis de faire d'énormes avancées dans la compréhension de la structure atomique et moléculaire. L'équation de Schrödinger est une équation aux dérivées partielles qui décrit l'évolution de la fonction d'onde d'un système quantique, telle que l'électron d'un atome ou d'une molécule. Cependant, résoudre l'équation de Schrödinger pour des systèmes atomiques ou moléculaires plus complexes contenant de nombreux électrons interagissant entre eux n'est pas aussi simple que pour un électron unique.

Extraire une solution de l'équation de Schrödinger qui se rapproche du système physique réel est le but de la physique quantique [3].

## I.2. Théorie

L'équation de Schrödinger est développée par Erwin Schrödinger en 1926. Elle est au cœur des études quantiques sur les cristaux et les systèmes quantiques en général [4], c'est l'une des équations les plus importantes en physique. Elle décrit l'évolution de la fonction d'onde d'un système quantique dans le temps et permet de comprendre le comportement des systèmes quantiques, y compris les cristaux, Ainsi elle fournit une interprétation précise des phénomènes qui ne peuvent pas être expliqués de manière classique. Elle est décrite par l'équation suivante :

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

Avec :

**H** : Hamiltonien.

**Ψ** : La fonction d'onde du système.

**E** : Son énergie propre.

L'Hamiltonien total du système est composé de l'énergie cinétique de toutes les particules, de l'énergie des interactions entre elles et dans certains cas de l'énergie interagissant avec le milieu extérieur en l'absence de champ extérieur, l'Hamiltonien s'écrit sous la forme suivante :

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_e + \mathbf{T}_N + \mathbf{V}_{e-e} + \mathbf{V}_{e-N} + \mathbf{V}_{N-N} \quad (\text{I.2})$$

Avec :

L'énergie cinétique des électrons :

$$T_e = \sum_i \frac{P_i^2}{2m_i} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_i} (\nabla_i^2) \quad (\text{I.3})$$

L'énergie cinétique des noyaux :

$$T_N = \sum_i \frac{P_a^2}{2M_i} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2M_a} (\nabla_a^2) \quad (\text{I.4})$$

Les interactions coulombiennes répulsives entre les électrons :

$$V_{ee} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{2} \frac{e^2}{(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)} \quad (\text{I.5})$$

Les interactions coulombiennes attractives entre les électrons et les noyaux :

$$V_{eN} = \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,a} \frac{e^2 z_a e}{(|\vec{r}_i - \vec{R}_a|)} \quad (\text{I.6})$$

Les interactions coulombiennes répulsives entre les noyaux :

$$V_{NN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{a,B} \frac{e^2 Z_a Z_b}{(|\vec{R}_a - \vec{R}_b|)} \quad (\text{I.7})$$

Avec :  $i$  et  $j$  pour les électrons,  $a$  et  $b$  spécifique aux noyaux,  $M$  et  $m$  sont les masses des noyaux et des électrons, respectivement.  $z_a e$  charge des noyaux,  $\vec{R}_a - \vec{R}_b$  la distance entre deux noyaux  $a$  et  $b$ ,  $\vec{r}_i - \vec{R}_a$  la distance entre l'électron et le noyaux  $a$ ,  $\vec{r}_i - \vec{r}_j$  est la distance entre les deux électrons.

Au repos, l'équation de Schrödinger est indépendante du temps

$$H \Psi (\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E \Psi (\mathbf{r} ; \mathbf{R}) \quad (\text{I.8})$$

Où  $\Psi$  représente la fonction d'onde et se rapporte à toutes les coordonnées des particules, qu'il s'agisse d'électrons ou de noyaux,  $E$  est la valeur propre correspondante.

La difficulté réside dans le fait que pour les systèmes contenant plusieurs électrons, les interactions électrostatiques entre les électrons deviennent significatives, ce qui rend l'équation de Schrödinger intraitable de manière exacte. Dans le but de rendre sa solution plus simple et plus

facile, plusieurs approximations et approches sont développées telles que l'approximation de Born-Oppenheimer, l'approximation de Hartree et l'approximation de Hartree-Fock.

### I.3. Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation dans laquelle on considère que les noyaux sont stationnaires par rapport aux électrons est connue sous le nom d'approximation du noyau stationnaire ou d'approximation du noyau immobile. Cette approximation est couramment utilisée en chimie quantique pour simplifier les calculs liés à la structure électronique des atomes et des molécules. Elle est basée sur l'idée que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, ce qui permet de traiter les mouvements des électrons de manière indépendante de ceux des noyaux dans de nombreux cas. En raison du déplacement beaucoup plus rapide des électrons par rapport aux noyaux ce qui permet de traiter les mouvements des électrons de manière indépendante de ceux des noyaux, cette approximation suppose que les noyaux sont stationnaires par rapport aux électrons [5], c'est-à-dire que l'énergie cinétique est nulle  $T_N = 0$ , et l'énergie d'interaction entre les noyaux est constante  $V_{NN}$ , alors l'Hamiltonien électronique peut être défini de la manière suivante :

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-N} \quad (\text{I. 9})$$

L'équation de Schrödinger devient alors :

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,a} \frac{e^2 z_a}{|r_i - R_a|} \right] \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{I. 10})$$

Pour résoudre l'équation de Schrödinger, les méthodes de Hartree-Fock sont couramment utilisées en chimie quantique pour les atomes et les molécules, tandis que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode polyvalente utilisée pour une variété de systèmes, y compris les solides.

### I.4. Approximation de Hartree et Hartree-Fock

L'approximation de Hartree est basée sur le principe d'exclusion de Pauli : qui stipule qu'il n'est pas permis à deux électrons d'avoir le même ensemble de nombres quantiques. L'autre système de particules est résolu en supposant que les électrons sont indépendants les uns des autres c'est-à-dire que les interactions électron-électron sont négligées pour simplifier le problème,

L'Hamiltonien du système est alors traité comme celui d'un ensemble à N particules non interagissantes et la fonction d'onde des électrons est exprimée de la manière suivante [6,7]:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3 \dots \vec{r}_N) = \Psi_1(\vec{r}) \Psi_2(\vec{r}_2) \Psi_3(\vec{r}_3) \dots \Psi_N(\vec{r}_N) \quad (\text{I. 11})$$

Dans cette équation,  $\Psi_N(\vec{r}_N)$  est une fonction d'onde de N électrons.

Cette approximation a contribué à transformer le problème de l'étude de la particule N en une étude d'un électron indépendant, où l'Hamiltonien est formulé comme une somme d'Hamiltonien partiels, dont chacun décrit l'état d'un électron indépendant comme suit :

$$\mathbf{H} = (\mathbf{T}_s + \mathbf{V}_{ext} + \mathbf{V}_H)(\mathbf{r}) \quad (\text{I. 12})$$

Où  $T_s$  est l'énergie cinétique,  $V_{ext}$  est le potentiel externe et  $V_H$  est le potentiel Hartree pour les électrons n'interagissant pas, et cela peut s'écrire comme :

$$\mathbf{V}_H = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{ij}^N \frac{|\Psi(\mathbf{r}_i)|^2 |\Psi(\mathbf{r}_j)|^2 d^3 \mathbf{r}_i d^3 \mathbf{r}_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I. 13})$$

## I.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité

La DFT repose sur les travaux pionniers de *Kohn et de Hohenberg*. Ces théorèmes ont permis de réduire l'équation de Schrödinger à 3N coordonnées spatiales aboutissant à une représentation en termes de la densité électronique, simplifiant ainsi le traitement des systèmes électroniques. Le premier théorème dit que la densité de l'état fondamental ( $n_0$ ) émerge de manière unique à partir d'une fonction énergie réduite avec succès. Tandis que le deuxième théorème établit que la théorie des fonctions d'ondes électroniques et détermine ainsi toutes les propriétés de l'état fondamental d'un système électronique et peut être entièrement déterminée par la densité électronique de l'état fondamental, révélant ainsi toutes les propriétés essentielles du système électronique [8]. La DFT représente une avancée significative qui remplace la fonction d'onde électronique par la densité électronique. Cette théorie est plus puissante et plus moderne que l'approximation de *Hartree Fock*. Elle permet de résoudre le problème à plusieurs corps en le reformulant en termes de problème à un seul corps, simplifiant ainsi considérablement les calculs pour de nombreux systèmes complexes.

### I.5.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

En 1964, *Hohenberg et Kohn* [9, 10] ont établi les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Leurs travaux ont instauré les fondements de cette approche puissante qui a révolutionné la compréhension des systèmes électroniques, en se basant sur des principes fondamentaux.

Dans la formulation de la DFT. Les noyaux des molécules ou des clusters, traités comme d'habitude dans les calculs de structure électronique à N corps, sont considérés comme fixes (approximation de Born-Oppenheimer), générant un potentiel externe statique  $V$  dans lequel les électrons se déplacent. L'état électronique stationnaire est alors représenté par une fonction d'onde  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3 \dots \vec{r}_N)$  satisfaisant l'équation de Schrödinger à plusieurs électrons :

$$\hat{H} \Psi = [\hat{T} + \hat{V} + \hat{U}] \Psi_N = \left[ \sum_i^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_i^N V(\vec{r}_i) + \sum_{i < j}^N U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right] \Psi = E \Psi \quad (\text{I. 14})$$

Où  $\hat{H}$  est l'hamiltonien moléculaire électronique,  $N$  est le nombre d'électrons,  $\hat{T}$  est l'énergie cinétique des  $N$  électrons provenant du champ externe,  $\hat{U}$  est l'énergie d'interaction electron electron pour le système électronique. Les opérateurs  $\hat{T}$  et  $\hat{U}$  sont dits opérateurs universels car ils sont identiques pour tout systèmes, tandis qu'ils sont dépendants du système, c'est-à-dire non universels. La différenciation entre les problèmes séparés à une seule particule et le problème beaucoup plus complexe à plusieurs particules provient du terme d'interaction  $\hat{U}$ .

Les équations de Schrödinger pour les systèmes à plusieurs corps peuvent être résolues par de nombreuses techniques complexes basées sur l'extension de la fonction d'onde dans les déterminants de Slater. Bien que la méthode *Hartree-Fock* soit la plus simple, les techniques post-Hartree Fock offrent des approches plus sophistiquées pour améliorer la précision de la description de la structure électronique. Ces méthodes, incluant également la théorie de la fonctionnelle de la densité et la théorie de perturbation à plusieurs corps [11].

Cependant, ces techniques rencontrent un défi majeur lié à l'énorme coût computationnel, qui rend pratiquement impossible leur application efficace à des systèmes plus grands et plus complexes. La DFT offre un substitut attrayant, étant beaucoup plus adaptable car elle fournit un moyen de cartographier systématiquement le problème à plusieurs corps, avec  $\hat{U}$ , vers un problème à un seul corps sans  $\hat{U}$ . Cette approche permet ainsi de simplifier le traitement des systèmes

complexes tout en préservant une précision adéquate La variable clé est la densité des particules  $\mathbf{n}(\vec{r})$ , qui, normalisée, est donné par :

$$\mathbf{n}(\vec{r}) = N \int \mathbf{d}^3 \mathbf{r}_1 \int \mathbf{d}^3 \mathbf{r}_2 \dots \int \mathbf{d}^3 \mathbf{r}_N \Psi^* (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Psi (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (\text{I. 15})$$

Cette relation peut être inversée, c'est-à-dire pour une densité d'état fondamental donnée  $\mathbf{n}_0(\vec{r})$ , il est principalement possible d'élaborer la fonction d'onde équivalente à l'état fondamental  $\Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3 \dots \vec{r}_N)$ .

Autrement dit,  $\Psi_0$  est une seule fonctionnelle de  $\mathbf{n}_0$ ,  $\Psi_0 = \Psi[\mathbf{n}_0]$  et par conséquent, la valeur attendue de l'état fondamental d'une observable  $\hat{O}$  est également une fonctionnelle de  $\mathbf{n}_0$

$$O[\mathbf{n}_0] = \langle \Psi[\mathbf{n}_0] | \hat{O} | \Psi[\mathbf{n}_0] \rangle \quad (\text{I. 16})$$

En particulier, l'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle de  $\mathbf{n}_0$ .

$$E_0 = E[\mathbf{n}_0]$$

$$= \langle \Psi[\mathbf{n}_0] | \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} | \Psi[\mathbf{n}_0] \rangle$$

$$= \langle \Psi[\mathbf{n}_0] | \hat{T} | \Psi[\mathbf{n}_0] \rangle + \langle \Psi[\mathbf{n}_0] | \hat{V} | \Psi[\mathbf{n}_0] \rangle + \langle \Psi[\mathbf{n}_0] | \hat{U} | \Psi[\mathbf{n}_0] \rangle \quad (\text{I. 17})$$

Où  $\langle \Psi[\mathbf{n}_0] | \hat{V} | \Psi[\mathbf{n}_0] \rangle$  représente la contribution de l'extérieure

Le potentiel peut être écrit clairement en termes de densité de l'état fondamental  $\mathbf{n}_0$

$$V[\mathbf{n}_0] = \int V(\vec{r}) \mathbf{n}_0(\vec{r}) \mathbf{d}^3 \mathbf{r} \quad (\text{I. 18})$$

Plus couramment, la contribution du potentiel externe  $\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle$ , peut s'écrire clairement en termes de densité  $\mathbf{n}$  :

$$V[\mathbf{n}_0] = \int V(\vec{r}) \mathbf{n}_0(\vec{r}) \mathbf{d}^3 \mathbf{r} \quad (\text{I. 19})$$

Comme mentionné ci-dessus,  $T[\mathbf{n}]$  et  $U[\mathbf{n}]$  sont appelés fonctionnelles universels, alors que  $V[\mathbf{n}]$  est appelée fonctionnelle non universelle, car elle dépend du système étudié. Ayant un système défini, c'est-à-dire ayant spécifié  $\hat{V}$ , il faut alors réduire les fonctionnelles :

$$E(\mathbf{n}) = T[\mathbf{n}] + U[\mathbf{n}] + \int V(\vec{r}) \mathbf{n}(\vec{r}) \mathbf{d}^3 \mathbf{r} \quad (\text{I. 20})$$

En considérant  $\mathbf{n}(\vec{r})$  et en supposant des conditions fiables pour  $\mathbf{T}[\mathbf{n}]$  et  $\mathbf{U}[\mathbf{n}]$ , une minimisation réussie de la fonctionnelle énergétique conduira à la détermination de la densité de l'état fondamental  $\mathbf{n}_0$  et donc à toutes les autres valeurs des observables de l'état fondamental.

La technique lagrangienne des multiplicateurs indéterminés peut être appliquée pour résoudre les problèmes de variation de minimisation de la fonctionnelle énergétique  $E(\mathbf{n})$

$$\mathbf{E}_s[\mathbf{n}] = \langle \Psi_s[\mathbf{n}] | \widehat{\mathbf{T}}_s + \widehat{\mathbf{V}}_s | \Psi_s[\mathbf{n}] \rangle \quad (\text{I. 21})$$

Où  $\widehat{\mathbf{T}}_s$  indique l'énergie cinétique sans interaction et  $\widehat{\mathbf{V}}_s$  est un potentiel efficace externe dans lequel les particules se déplacent. Clairement, si  $\widehat{\mathbf{V}}_s$  est  $\mathbf{n}_s(\vec{r}) = \mathbf{n}(\vec{r})$ , sélectionné pour être :

$$\widehat{\mathbf{V}}_s = \widehat{\mathbf{V}} + \widehat{\mathbf{U}} + (\widehat{\mathbf{T}} - \widehat{\mathbf{T}}_s) \quad (\text{I. 22})$$

Par conséquent, il devient possible de résoudre les équations de *Kohn-Sham* de ce système non interactif.

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \mathbf{V}_s(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{I. 23})$$

Les équations de Kohn-Sham conduisent à la détermination des orbitales  $\phi_i$  qui reproduisent la densité  $\mathbf{n}(\vec{r})$  du système à plusieurs corps d'origine.

$$\mathbf{n}(\vec{r}) = \mathbf{n}_s(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{I. 24})$$

Le potentiel effectif d'une particule unique peut s'écrire plus en détail sous la forme :

$$\mathbf{V}_s(\vec{r}) = \mathbf{V}(\vec{r}) + \int \frac{e^2 \mathbf{n}_s(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 \vec{r}' + \mathbf{V}_{XC}[\mathbf{n}_s(\vec{r})] \quad (\text{I. 25})$$

Où le deuxième terme représente ce que l'on appelle l'expression de *Hartree* décrivant la répulsion coulombienne électron-électron, tandis que la dernière expression  $\mathbf{V}_{XC}$  est appelée le potentiel d'échange corrélation. Ici,  $\mathbf{V}_{XC}$  englobe toutes les interactions entre plusieurs particules, puisque l'expression *Hartree* et  $\mathbf{V}_{XC}$  dépendent de  $\mathbf{n}(\vec{r})$  qui à son tour dépend des orbitales  $\phi_i$  et de l'opérateur  $\widehat{\mathbf{V}}_s$  correspondant. Pour résoudre de manière cohérente le problème de la résolution de l'équation de *Kohn-Sham*, il est recommandé de commencer par une première estimation de  $\mathbf{n}(\vec{r})$ , puis de calculer l'équivalent et de résoudre les équations de *Kohn-Sham* pour les  $\phi_i$ . Ce processus

itératif permet d'obtenir une description auto-cohérente de la densité électronique et des orbitales pour le système considéré.

### I.5.2. Equations de Kohn et Sham

Bien que les théorèmes de *Hohenberg-Kohn* soient puissants, ils ne peuvent pas offrir une méthode appropriée pour calculer la densité de l'état fondamental. Kohn-Sham [12] ont introduit une approche pour effectuer des calculs DFT.

Ils se sont concentrés sur la transformation du système en interaction avec un potentiel réel vers un système fictif sans interaction, où les électrons se déplacent dans un potentiel de *Kohn-Sham* effectif  $V_{eff}$  où  $V_{KS}$ . Cette méthode demeure exacte car elle donne la même densité d'état fondamental que le système réel en supposant que les électrons non interactifs ont la même densité que les électrons réels.

Dans cette approximation la fonctionnelle  $\mathbf{F}[\mathbf{n}(\mathbf{r})]$  est composée en trois termes : les deux premiers étant connus et représentent l'essentiel de l'énergie, tandis que le troisième terme demeure une inconnue,  $\mathbf{F}[\mathbf{n}(\mathbf{r})]$  est donné par :

$$\mathbf{F}[\mathbf{n}(\mathbf{r})] = \mathbf{T}_s[\mathbf{n}(\mathbf{r})] + \int \mathbf{V}_{ext}(\mathbf{r}) \mathbf{n}(\mathbf{r}) \mathbf{d}\mathbf{r} + \mathbf{E}_H[\mathbf{n}(\mathbf{r})] + \mathbf{E}_{XC}[\mathbf{n}(\mathbf{r})] \quad (\text{I.26})$$

Où  $\mathbf{T}_s[\mathbf{n}(\mathbf{r})]$  est l'énergie cinétique du gaz électronique sans interaction de densité  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ .  $\mathbf{E}_H[\mathbf{n}(\mathbf{r})]$  est l'énergie classique de Hartree des électrons donnée par :

$$\mathbf{E}_H = \frac{1}{2} \int \frac{\mathbf{n}(\mathbf{r}) \mathbf{n}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \mathbf{d}\mathbf{r} \mathbf{d}\mathbf{r}' \quad (\text{I.27})$$

et  $\mathbf{E}_{XC}[\mathbf{n}(\mathbf{r})]$  est l'énergie d'échange-corrélation. Le potentiel effectif  $V_{eff}$  est maintenant donné par :

$$\mathbf{V}_{eff}(\mathbf{r}) = \mathbf{V}_{ext}(\mathbf{r}) + \mathbf{E}_H[\mathbf{n}(\mathbf{r})] + \frac{\partial \mathbf{E}_{XC}[\mathbf{n}]}{\partial \mathbf{n}(\mathbf{r})} \quad (\text{I.28})$$

Nous savons que les électrons sont des fermions, ce qui indique que la fonction d'onde de Kohn-Sham est obtenue à partir du déterminant de l'orbitale d'une seule particule, conduisant ainsi à la solution de plus basse énergie de l'équation de Schrödinger à N un électron :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.29})$$

Cette équation aux valeurs propres est une représentation particulière des équations de *Kohn-Sham*. La densité électronique  $\mathbf{n}(\vec{\mathbf{r}})$  peut être représentée comme la somme des carrés d'un ensemble de fonctions d'onde orthonormées  $\phi_i(\mathbf{r})$  :

$$\mathbf{n}(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{I.30})$$

Après avoir résolu l'équation de Schrödinger pour ce système, la densité résultante correspond à la densité de l'état fondamental, dénotée  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ , comme définie dans l'équation (I.30). Si  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  est calculé alors :

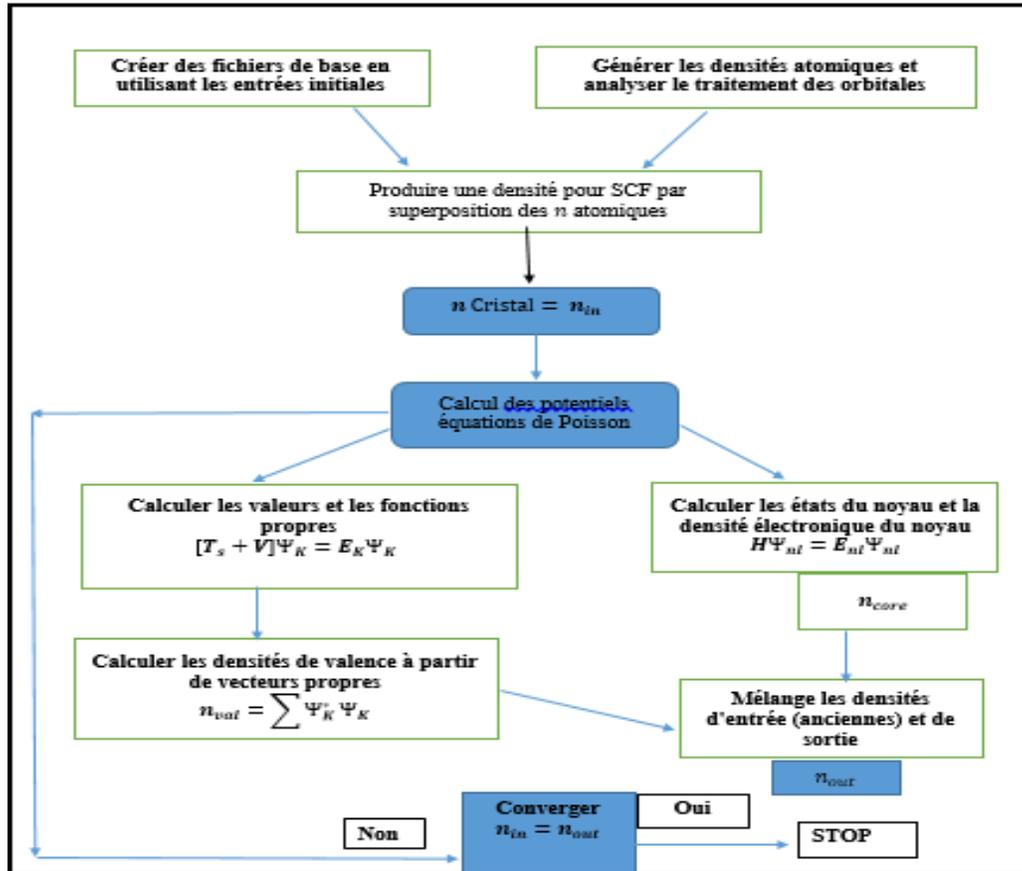
$$\Psi_{\text{GS}} = \Psi[\mathbf{n}(\mathbf{r})] \quad (\text{I.31})$$

Si nous avons  $\Psi_{\text{GS}}$ , nous pouvons alors obtenir absolument la densité  $[\mathbf{n}(\mathbf{r})]$  de l'état fondamental. Cela signifie que la fonction d'onde  $\Psi_{\text{GS}}$  est une fonction unique de la densité de l'état fondamental.

Ces trois équations forment les équations orbitales de *Kohn-Sham* dans leur forme standard. Ce système est ensuite résolu de manière itérative, jusqu'à ce que l'auto-cohérence soit approchée. Il est essentiel de souligner que les valeurs propres  $\epsilon_i$  n'ont aucune signification physique, seulement la somme totale, qui correspond à l'énergie de l'ensemble du système  $E$  à travers l'équation :

$$E = \sum_i^N \epsilon_i - V_{\text{H}}[\mathbf{n}] + E_{\text{XC}}[\mathbf{n}] - \int \frac{\partial E_{\text{XC}}[\mathbf{n}]}{\partial \mathbf{n}(\mathbf{r})} \mathbf{n}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{I.32})$$

La **figure I.1** est une représentation schématique de la boucle auto-cohérente pour la solution des équations de *Kohn-Sham*. D'une manière générale, il est nécessaire de répéter simultanément deux de ces cycles, chacun correspondant à l'un des deux spins, le potentiel de chaque spin dépendant de la densité des deux spins. En pratique, différentes approches de la théorie de *Kohn-Sham* peuvent être appliquées en fonction du contexte spécifique des calculs à l'état solide.



**Figure I.1** : Schéma du cycle auto-cohérent utilisé pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

## I.6. Différents types de fonctionnelles

Comme précédemment indiqué, tous les termes énergétiques et leurs potentiels associés peuvent être évalués, à l'exception de l'échange et de la corrélation, qui constituent le principal défi de la DFT. Afin de l'évaluer, une approximation doit être utilisée.

### I.6.1. Approximation de la densité locale

L'approche la plus simple des fonctionnelles d'échange corrélation est l'approximation de la densité locale (LDA). Cette méthode, proposée par *Kohn et Sham*, s'est avérée remarquablement précise utile et difficile à améliorer. L'approximation LDA est largement utilisée pour décrire avec précision diverses interactions d'échange-corrélation à courte portée par exemple dans des systèmes de liaison covalente. Toutefois, il est important de noter que cette approximation

ne peut pas fournir une estimation précise de l'interaction d'échange corrélation à longue distance, comme celle caractérisant les forces de Van der Waals (VdW) [13].

L'approximation LDA est locale, ce qui signifie que l'énergie d'échange et de corrélation électronique en tout point de l'espace est fonction uniquement de la densité électronique en ce point précis. La fonctionnelle XC est la somme d'une fonctionnelle de corrélation et d'une fonctionnelle d'échange :

$$E_{XC} = E_X + E_C \quad (\text{I. 33})$$

Cette approche consiste à appliquer les résultats exacts du gaz uniforme d'électrons aux systèmes réels, particulièrement où l'échange doit être évalué :

$$E_{XC} = \int d^3r n(\vec{r}) \left( \frac{-3e^2}{4\pi} \right) (3\pi^2 n(\vec{r}))^{1/3} \quad (\text{I. 34})$$

$n(\vec{r})$  est la densité électronique par unité de volume au point  $(\vec{r})$ ,  $e$  est la charge d'un électron.

En cherchant les issues au système d'équation de Schrödinger :

$$E \Psi(\mathbf{x}) = -\frac{1}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{x}) + V(\mathbf{x})\Psi(\mathbf{x}) \quad (\text{I. 35})$$

On constate que tous les termes sont exprimés en tant que fonctionnels de la densité de charge électronique. Ce qui rend ce système plus facile à résoudre ou, plus précisément, nécessite moins de calculs que, par exemple, les équations de *Hartree-Fock*, est que la possibilité efficace est locale. Ainsi, la résolution de l'équation de Schrödinger n'est pas plus complexe que l'approximation de *Hartree*, à condition que l'énergie d'échange-corrélation puisse être représentée en fonction de la densité de charge locale. L'énergie d'échange-corrélation d'un système électronique est construite en supposant que l'énergie d'échange-corrélation pour chaque électron en un point du gaz électronique est égale à celle pour chaque électron dans un gaz électronique identique ayant la même densité électronique au même point. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors selon l'équation suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{hom}[n(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{I. 36})$$

$\epsilon_{XC}^{hom}[\mathbf{n}(\vec{r})]$  : L'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz homogène d'électrons de densité constante est égale à sa valeur en  $\vec{r}$ .

### I.6.2. Approximation du gradient généralisé

L'étape suivante inévitable dans l'amélioration des formules approchées pour les fonctionnelles d'échange-corrélation est l'expansion de  $E_{XC}$  en termes de gradients de la densité. La méthode la plus prometteuse pour améliorer la LDA consiste à introduire l'inhomogénéité dans l'énergie d'échange-corrélation, en incluant des termes dépendant du gradient de la densité électronique [14]. Selon l'approche GGA, cette énergie peut être exprimée de différentes manières par la combinaison des termes locaux et des termes dépendant du gradient. Elle se présente sous la forme suivante :

$$E_{XC}^{GGA}[\mathbf{n}(\vec{r})] = \int (\mathbf{n}(\vec{r})\epsilon_{XC}^{hom}[\mathbf{n}(\vec{r})]F_{XC}, \vec{\nabla}[\rho(\vec{r}), \nabla\mathbf{n}(\vec{r})])d\vec{r} \quad (\text{I. 37})$$

L'approximation du gradient généralisé (GGA) a attiré beaucoup d'attention pour sa simplicité conceptuelle et de la charge de calcul modérée. De nombreux calculs évaluant la précision de la GGA ont été rapportés et démontrent communément que la GGA corrige considérablement l'erreur LDA dans les énergies de cohésion des molécules et des solides [15]. Des études approfondies de référence, menées par Peter BLAHA et al. ont examiné diverses fonctionnelles. Les résultats de ces travaux ont montré que parmi les fonctionnelles GGA [16, 17], celles avec un petit facteur d'amélioration telles que AM05 [18], PBEsol ou quelques autres sont les plus précises pour la constante de réseau et le module de masse, tandis que le PBE standard est le meilleur choix pour l'énergie de cohésion [19]. Au niveau MGGA, la fonctionnalité SCAN devient de plus en plus populaire et s'est avérée simultanément aussi bonne que les meilleurs GGA pour la géométrie (par exemple, PBEsol) et l'énergie de cohésion (PBE) [20]. Cependant, il convient de mentionner que SCAN peut poser des problèmes pour les systèmes magnétiques itérant ou métaux alcalins [21].

### I.6.3. Potentiel de Becke Johnson modifié par Tran\_Blaha

Le potentiel de Becke Johnson modifié par Tran\_Blaha (TB-mBJ) se compose d'une version modifiée du potentiel d'échange BJ, qui reproduit de manière très précise le potentiel KS exact des atomes et de la LDA pour la corrélation. Le potentiel mBJ est un outil efficace

implémenté dans le code Wien2k contribuant à améliorer la structure de bande des matériaux, en particulier pour les semi-conducteurs. Son utilisation s'est avérée cruciale pour parvenir à un accord plus précis avec les observations expérimentales, élargissant ainsi la portée de la méthode, comme l'ont démontré Tran et Blaha dans des études antérieures portant sur un ensemble de semi-conducteurs [22].

La formule ci-dessous représente ce potentiel :

$$V_x^{\text{mBJ}}(\mathbf{r}) = c v_x^{\text{BR}}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_\sigma(\mathbf{r})}{n_\sigma(\mathbf{r})}} \quad (\text{I. 38})$$

Où :  $v_x^{\text{BR}}$  est le potentiel de Beck Roussel (BR) qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange et donné par la relation de la référence [23, 24]. C a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de  $|\nabla_n|/n$  :

$$C = \alpha + \beta g^p \text{ avec } g = \left( \frac{1}{V_{\text{cell}}} \int \frac{|\nabla_n(\mathbf{r}')|}{n(\mathbf{r}')} d^3 \mathbf{r}' \right)^{1/2} \quad (\text{I. 39})$$

Où  $\alpha$  et  $\beta$  sont deux paramètres libres et  $V_{\text{cell}}$  est le volume unitaire de la cellule.

Où par défaut :  $\alpha = -0.012$  et  $\beta = 1.023 \text{ Bohr}$ .

## Partie B : Méthodologie

### I.1. Introduction

Cette section commence par une introduction aux concepts de la méthode d'onde plane augmentée (APW) et de méthode des ondes planes augmentées plus les orbitales locales (LAPW+lo) utilisées pour résoudre l'équation de Kohn-Sham dans le contexte d'un solide périodique [25]. Ensuite, les concepts de la méthode du plein potentiel (FP) et de l'approximation du Muffin Tin avec le plein potentiel sont décrits. Enfin, le programme Wien2K et certaines de ses applications sont présentés.

Il existe plusieurs techniques pour résoudre les fonctions à un électron, la base utilisée dans ces calculs repose sur les ondes planes (PW), qui correspondent aux fonctions de Bloch. Cependant, afin de rendre cette base plus efficace, il est nécessaire de les augmenter car elles se révèlent inefficaces pour décrire les fonctions d'onde qui varient rapidement à proximité des noyaux.

### I.2. Méthode des ondes planes augmentées

L'origine de la méthode des ondes planes augmentées sont conçue en 1937 par Slater [26], lorsqu'il a introduit l'approximation dite du "muffin-tin" pour construire un ensemble de fonctions de base. Par conséquent, cette méthode est alors appelée onde plane augmentée. La méthode des ondes planes augmentées réside dans l'utilisation d'ondes planes, dans les régions où le potentiel varie lentement, complétées par des fonctions de type orbital atomique dans les régions où les fonctions d'onde varient plus rapidement.

### I.3. Fonctions de base dans le potentiel Muffin-Tin

Bien que le potentiel dans le cristal varie de manière continue, dans l'approximation du muffin-tin l'espace cristallin est divisé en deux régions distinctes, comme illustré dans la **figure I.2.**

La première région est appelée "muffin-tin" (MT), qui contient des sphères qui ne se chevauchent pas, tandis que l'autre région est le reste de l'espace cristallin, appelé région interstitielle. Cette division du cristal conduit à une séparation du potentiel en deux parties. Le

premier potentiel est un potentiel symétrique presque sphérique, situé dans la région MT ; tandis que le deuxième potentiel est un potentiel plat, situé dans la région interstitielle.

Cette approche repose sur l'hypothèse selon laquelle la fonction d'onde et le potentiel à proximité des noyaux sont similaires à ceux d'un atome dans la région MT, mais dans la région interstitielle, ils sont plus caractérisés par une plus grande régularité.

A l'intérieur de la sphère atomique  $\mathbf{i}$  de rayon  $R_i$  (proche des noyaux), les électrons se comportent comme s'ils étaient dans un atome libre. Dans cette région, la fonction radiale est utilisée. En revanche, dans la région interstitielle restante, (loin des noyaux) où les électrons sont libres, des ondes planes sont utilisées.

Selon cette méthode, la fonction d'onde est donnée par :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} a_{lm}^\alpha \mathbf{u}_{lm}^\alpha(\mathbf{r}, \epsilon) Y_{lm}(\vec{\mathbf{r}}), & \mathbf{r} < \mathbf{R}_\alpha \\ \Omega^{1/2} \sum_{\mathbf{G}} \mathbf{C}_{\mathbf{G}} \exp(i(\vec{\mathbf{K}} + \vec{\mathbf{G}}) \cdot \vec{\mathbf{r}}), & \mathbf{r} > \mathbf{R}_\alpha \end{cases} \quad (\text{I. 40})$$

Où  $\Omega$  est le volume unitaire de la cellule,  $\vec{\mathbf{r}}$  est la position à l'intérieur de la sphère  $\alpha$ ,  $\vec{\mathbf{K}}$  est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible.  $Y_{lm}$  est la fonction harmonique sphérique du moment cinétique des nombres quantiques  $l$  et  $m$ , et  $\mathbf{u}_{lm}$  est la solution numérique qui satisfait l'équation radiale de Schrödinger [27] :

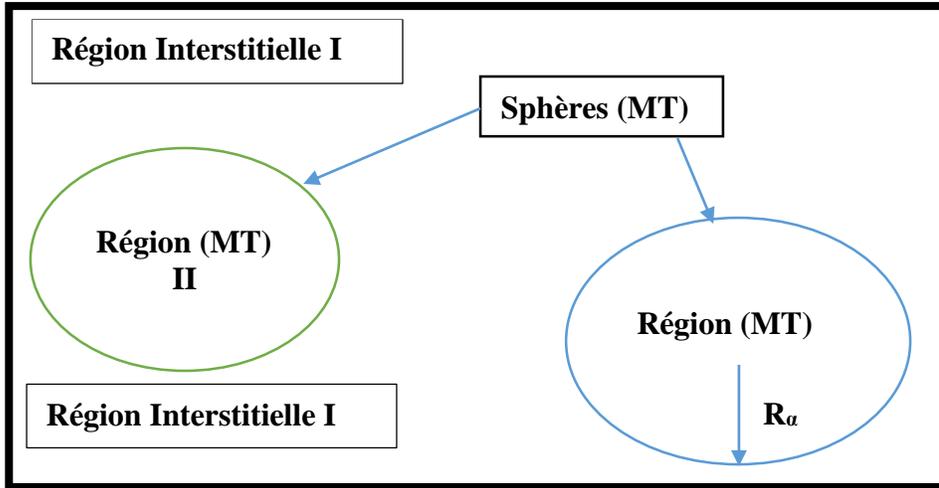
$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r \mathbf{u}_{lm}(r) = 0 \quad (\text{I. 41})$$

Où  $V$  est la composante sphérique du potentiel et pour une énergie fixe  $E_l$ ,  $\mathbf{u}_l(r)$  doit être défini à  $r = 0$ .

Pour garantir la continuité du potentiel aux frontières des sphères, la contrainte se fait en définissant  $\mathbf{u}_{lm}$  en termes de coefficients d'onde plane  $\mathbf{C}_{\mathbf{G}}$  comme :

$$\mathbf{u}_{lm} = \frac{4 \pi i^l}{\Omega^{1/2} \mathbf{u}_l(\mathbf{R}_\alpha)} \sum_{\mathbf{G}} \mathbf{C}_{\mathbf{G}} J_e(|\mathbf{K} + \mathbf{g}|) Y_{lm}^*(\vec{\mathbf{k}} + \vec{\mathbf{G}}) \quad (\text{I. 42})$$

Où  $\mathbf{C}_{\mathbf{G}}$  sont les coefficients des ondes planes.



**Figure I.2.** Division d'une cellule unitaire en régions des sphères (MT) et région interstitielle, pour un cas avec deux atomes.

#### I.4. Méthode des ondes planes augmentées plus les orbitales locales

Une approche alternative est proposée par *Sjöstedt* et al. [28], à savoir la méthode APW+lo (orbitales locales). Dans cette approche, l'augmentation est similaire au schéma original APW, mais avec la particularité que chaque fonction d'onde radiale est calculée à une énergie de linéarisation fixe. Cette modification vise à éviter le problème lié aux valeurs propres non linéaires rencontrées dans la méthode APW. Ainsi, pour être valide, la condition de continuité doit être respectée et les fonctions de base présentent une coupure à la limite de la sphère. Les orbitales locales peuvent être définies comme :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} [a_{lm}^{\alpha,lo} u_{lm}^{\alpha}(\mathbf{r}) + b_{lm}^{\alpha,lo} \mathbf{u}(\vec{r})] Y_{lm}(\vec{r}) & \mathbf{r} < \mathbf{R}_{\alpha} \\ \mathbf{0}, & \mathbf{r} \in \mathbf{I} \end{cases} \quad (\text{I.43})$$

Les orbitales locales sont évaluées à une énergie fixe identique à celle des APW correspondants. Les deux coefficients sont déterminés par le processus de normalisation et la condition selon laquelle l'orbitale locale a une valeur nulle à la limite de la sphère. Dans cette version,  $\mathbf{u}$  est indépendant des ondes planes, Récemment, il a été démontré que cette nouvelle approche peut atteindre la même précision que LAPW mais converge plus rapidement en termes du nombre d'ondes planes nécessaires [28].

L'efficacité optimale a été trouvée pour un ensemble de bases mixtes dans lequel les nombres quantiques "physiquement importants"  $l$  sont traités par la méthode APW+lo, tandis que les nombres quantiques  $l$  plus élevés sont traités par la méthode LAPW. Selon la référence [28] il a été démontré que des quantités telles que l'énergie totale et les forces convergent de manière significative plus rapidement en termes de nombre de fonctions de base par rapport à la procédure LAPW pure. Cependant, malgré cette convergence plus rapide, les valeurs atteintes sont équivalentes à celles obtenues avec la procédure LAPW classique. Dans LAPW, lorsque la base est trop petite, la force change de signe et l'atome se déplacerait dans la mauvaise direction. En revanche, dans la méthode APW+lo, la force converge en douceur et beaucoup plus rapidement. Pour les systèmes de grande envergure, il est possible de réduire la taille de la matrice  $N$  d'environ la moitié, entraînant une diminution substantielle du coût de calcul, étant donné que la diagonalisation évolue avec  $N^3$ . Ainsi, la méthode APW+lo offre une alternative plus efficace, permettant de réduire considérablement les coûts de calcul pour les grands systèmes.

Le nouveau système combine les meilleures fonctionnalités de toutes les méthodes basées sur l'APW disponibles. La LAPW converge plus lentement que la méthode APW, comme l'ont déjà souligné *Koelling et Arbmán* [29], Cette différence de convergence est attribuée à la contrainte imposée par la LAPW, qui nécessite des fonctions de base différentiables et rend la LAPW moins adaptés de manière optimale pour décrire les orbitales à l'intérieur de la sphère.

Cela justifie le retour à l'APW, mais la base indépendante de l'énergie, introduite dans LAPW, demeure cruciale pour éviter le problème des valeurs propres non linéaires et est donc également conservée. Les orbitales locales offrent la flexibilité nécessaire [30].

## **I.5. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total**

L'un des schémas les plus précis pour résoudre les équations de *Kohn-Sham* est la méthode d'onde plane augmentée linéarisée à plein potentiel (FP-LAPW) suggérée par *Andersen* [31], sur laquelle est basé le code Wien. La méthode FP-LAPW combine le choix de l'ensemble de base LAPW avec le traitement du plein potentiel et de la densité de charge, sans aucune approximation de forme dans la région interstitielle et à l'intérieur des sphères muffins-tin.

Cette généralisation est obtenue en relâchant le potentiel interstitiel constant  $V_I$  et l'approximation muffin-tin sphérique  $V_{MT}(\mathbf{r})$  grâce à l'inclusion d'un potentiel interstitiel déformé

$\sum V_l^K e^{i\vec{k}\vec{r}}$ , où  $\mathbf{K}$  sont tous les vecteurs du réseau réciproques jusqu'à la plus grande valeur de  $\mathbf{K}_{\text{Max}}$ . Les termes non sphériques à l'intérieure des sphères *Muffin-Tin* sont les suivantes :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\text{lm}} V_{\text{lm}} Y_{\text{lm}}(\vec{r}) & \text{Muffin - Tin} \\ \sum_{\mathbf{K}} v e^{i\vec{k}\vec{r}} & \text{Interstitielle} \end{cases} \quad (\text{I. 44})$$

L'approximation *Muffin-Tin*, bien qu'assez précise tel que dans les systèmes métalliques, a été largement utilisée dans les années 1970. Néanmoins, cette approximation s'avère inadéquate et conduit à des incohérences significatives avec les observations expérimentales dans le cas de solides covalents ou, les systèmes en couches.

Dans ces conditions un traitement sans aucune approximation de forme est indispensable. Le potentiel et la densité de charge sont développés en harmoniques à l'intérieur de chaque sphère atomique et en séries de Fourier dans la région interstitielle.

## I.6. Code Wien2k

Tous les résultats présentés dans ce travail sont effectués avec le package de programme Wien2k, un code amélioré par Blaha, Schwarz et ses collaborateurs. Le programme Wien2k permet d'appliquer la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour calculer les structures électroniques et magnétiques des solides. Il est basé sur la méthode LAPW+lo, qui est reconnue comme l'une des méthodes les plus précises pour les calculs de structure de bande.

Dans la version la plus récente de Wien2k, un ensemble de base alternatif APW+lo, est employé à l'intérieur des sphères atomiques pour les orbitales importantes (ondes partielles) présentant des difficultés de convergence, telles que les états p, d ou f de valence la plus externe, ou pour les atomes nécessitant l'utilisation de petites sphères atomiques. Pour toutes les autres ondes partielles, la méthode LAPW est utilisée. De plus, de nouveaux algorithmes intensifs en informatique, pour résoudre le problème général des valeurs propres, sont mis en œuvre.

Le programme est principalement divisé en deux parties, l'initialisation et le programme principal, également appelé cycle auto-cohérent. Chacune de ces parties est son tour subdivisé en sous-programmes, reliés par des scripts.

Les avancées notables dans les possibilités de simulation de systèmes sur des configurations informatique modérées se sont indéniables grâce aux progrès de l'algorithme et de la puissance de calcul. Le développement du nouveau package Wien2k [32] est développé en tenant compte de multiples facteurs fondamentaux pour la technique informatique moderne. L'objectif est d'atteindre une efficacité maximale et des performances exceptionnelles. L'introduction d'une nouvelle base mixte APW+ lo/LAPW, avec une taille de matrice réduite, permet de gagner du temps de calcul sur l'ordinateur et permet d'étudier des systèmes plus complexes.

Wien2k est un schéma entièrement électronique, offre une approche avancée en incluant des effets relativistes et possède de nombreuses fonctionnalités. La richesse des fonctionnalités de Wien2k avec la combinaison d'approximations de la DFT et d'une approche entièrement électronique avec prise en compte des effets relativistes renforce la capacité du code à fournir des résultats précis et détaillés ainsi que d'explorer divers aspects des propriétés électroniques des matériaux,

## **I.7. Cycle auto-cohérent**

Le package Wien2k se compose de plusieurs programmes indépendants, d'initialisations et de programmes de cycle auto-cohérents. Les programmes d'initialisation déterminent le groupe spatial de la structure, génèrent des densités atomiques libres, spécifient le traitement des différentes orbitales dans les calculs de structure de bande, élaborent un réseau k-mesh dans la partie irréductible de la zone de Brillouin et créent une densité de départ pour le SCF cycle par superposition des densités atomiques préalablement générées pour les atomes libres. Ces programmes initiaux établissent ainsi les conditions de départ essentielles pour le reste du processus de simulation, contribuant à la précision et à la robustesse des calculs réalisés avec Wien2k. Dans le cycle SCF, le potentiel est construit à partir de la densité de charge laquelle est utilisée pour déterminer l'Hamiltonien servant au calcul des valeurs propres et des vecteurs propres des électrons de valence (bandes de valence). Par la suite, une nouvelle densité électronique de valence émerge des vecteurs propres calculés. Ensuite, les états centraux et les densités sont déterminés par un calcul auto-cohérent entièrement relativiste. Ces deux densités de charge (valence et noyau) sont mélangées à la densité d'entrée pour produire une entrée raffinée pour l'itération suivante du cycle. Un schéma de mélange le plus simple est représenté par le mélange direct, un processus crucial dans le maintien de la cohérence et de la convergence du calcul :

$$\mathbf{n}_{\text{input}}^{i+1} = (\mathbf{1} - \mathbf{Q})\mathbf{n}_{\text{input}}^i + \mathbf{Q}\mathbf{n}_{\text{out}}^i \quad (\text{I.45})$$

Où  $i$  fait référence au numéro d'itération et  $\mathbf{Q}$  est le facteur de mélange. Le processus itératif est répété jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Cette convergence est déterminée en comparant les anciennes et nouvelles densités électroniques, et le cycle est répété tant que ces densités se situent dans les limites de tolérance définies par les critères de convergence du programme. Ce processus itératif de mise à jour des densités, de construction du potentiel, et de résolution auto-cohérente des équations se répète jusqu'à ce que le système atteigne un état stable où les densités électroniques convergent vers des valeurs constantes.

Lors de la phase d'initialisation, la mise en place de la structure géométrique et électronique du système d'intérêt est réalisée. La symétrie du système et les  $k$  points qui seront utilisés sont déterminés. Lors de l'initialisation, les densités électroniques des atomes libres sont calculées et superposées pour obtenir une première estimation de la densité de charge qui servira de point de départ dans le cycle auto-cohérent.

## **I.8. Applications de Wien2k**

### **I.8.1. Systèmes**

Les problèmes abordés dans les calculs de mécanique quantique en utilisant la méthode LAPW telle qu'elle est implémentée dans différentes versions du code Wien2k comprennent une gamme variée de matériaux, incluant notamment les isolants, les semi-conducteurs, les métaux de transition ainsi que des systèmes à électrons  $f$  ou les composés intermétalliques. La structure de bandes peut être directement comparée à des expériences dans des cas faiblement corrélés. Cependant, la structure électronique de systèmes hautement corrélés tels que les supraconducteurs à haute  $T_C$  ou les oxydes de métaux de transition, nécessite des traitements allant au-delà de la LDA ou la GGA. Dans certains solides, le magnétisme joue un rôle important et tant que les moments magnétiques sont ordonnés selon un arrangement colinéaire (par exemple, ferro, ferri ou antiferromagnétiques), une description appropriée est relativement facile. Récemment, des extensions aux systèmes magnétiques non colinéaires tels que les spins inclinés ou les spirales de spin sont proposées [21-33].

### I.8.2. Volume a l'équilibre et module de compressibilité

Des séries de calculs d'énergie totale en fonction du volume sont adaptées à une équation d'états selon l'équation de Murnaghan :

$$E(V) = E_0(V) + \left( \frac{B_0(V)}{B_0'(B_0' - 1)} \right) \times \left[ B_0' \left( 1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B_0'} - 1 \right] \quad (I.46)$$

- où  $E_0$  est l'énergie minimale,  $v_0$  est le volume à l'équilibre,  $B$  et  $B'$  sont le module de compressibilité et sa dérivée.

$$\text{Avec : } B = \frac{dp}{dv} = V \frac{d^2E}{dv^2} \quad (I.47)$$

- Le volume à l'équilibre et le module de compressibilité peuvent être déterminés à partir de l'équation ci-dessus en traçant l'énergie totale en fonction du volume.

### I.8.3. Optimisation des forces et de la structure

L'optimisation de la structure, souvent nécessaire dans ce contexte, est étroitement liée à l'énergie totale du système. Dans les cas où les positions atomiques ne sont pas fortement contraintes par la symétrie cristalline. La connaissance des forces agissant sur les atomes permet d'optimiser les paramètres de structure. Les forces calculées sont cruciales pour de telles optimisations.

### I.8.4. Structure de bandes et densité d'états

La structure de bande électronique, également connue sous le nom de structure de bande d'un solide, en physique du solide, spécifie les plages d'énergie auxquelles un électron est autorisé ou interdit d'occuper. Elle est déterminée par les interactions complexes entre les électrons et le réseau cristallin. La connaissance de la structure de bande est déterminante pour comprendre plusieurs caractéristiques d'un matériau, notamment ses propriétés électroniques et optiques. La densité d'états (DOS) est une mesure complémentaire à la structure de bande. Elle indique le nombre d'états électroniques disponibles à chaque niveau d'énergie. Une DOS élevée à un niveau d'énergie donné indique un grand nombre d'états occupés, tandis qu'une DOS égale à zéro signifie qu'aucun état ne peut être occupé à ce niveau d'énergie. La combinaison de la structure de bandes d'énergie et de la densité d'états correspondante permet de caractériser de manière exhaustive la structure électronique d'un système.

L'analyse approfondie de la structure de bande et de la DOS fournit des informations cruciales sur les propriétés électriques d'un matériau, en identifiant s'il s'agit d'un métal, d'un isolant ou d'un semi-conducteur et donne un aperçu détaillé de la liaison chimique et des interactions électroniques locales. L'examen des densités partielles d'états décomposées sur site, permet de comprendre la force des interactions entre les orbitales des atomes constituants [26]. Une cartographie tridimensionnelle de bande par diffraction et photoémission à très faible énergie dépendant de l'angle offre une exploration détaillée de la dispersion des bandes électroniques, et fournit des informations pour comprendre les propriétés électroniques à un niveau atomique. Ces approches jouent un rôle dans la caractérisation et la conception de nouveaux matériaux aux propriétés électroniques souhaitées.

### **I.8.5. Energie totale et transitions de phases**

En calculant l'énergie totale, la stabilité relative des différentes phases peut être évaluée. Dans un tel cas, il est conseillé de garder autant de paramètres constants que possible afin de minimiser les erreurs systématiques. Ces paramètres peuvent inclure la taille des sphères atomiques, le maillage  $k$ , la fonctionnelle DFT [34], le traitement de la relativité... etc. Étant donné que les différences d'énergie sont souvent assez faibles, un traitement cohérent des systèmes à comparer contribuera à minimiser les erreurs informatiques [35].

## **I.9. Programmes utilisés dans le code Wien2K**

Comme évoqué précédemment, Wien2k est constitué de nombreux programmes individuels, chacun possédant son propre fichier d'entrée. Bien que cela semble très fastidieux au début, il existe des entrées par défaut pour tous les programmes et plusieurs outils permettant de modifier les paramètres les plus importants de manière dynamique [36]. Dans l'interface w2web, le prochain processus consiste à générer les fichiers d'entrée pour le calcul SCF et à vérifier la symétrie de la structure nouvellement créée (initialize@w2web). L'utilisateur peut fournir quelques paramètres (nécessaires uniquement si l'on souhaite modifier les valeurs par défaut, voir ci-dessous) et exécuter les étapes suivantes en mode batch ou étape par étape :

- **NN** : trouve les distances entre chaque paire d'atomes jusqu'à deux fois la distance du voisin le plus proche. De plus, il vérifie les sphères qui se chevauchent et en cas de chevauchement, émet

un message d'erreur. Il vérifie également si des éléments identiques ont le même environnement et éventuellement les regroupe en ensembles équivalents.

- **SGROUP** : identifie le groupe d'espace en examinant la structure. Il regroupe les atomes en ensembles d'atomes équivalents en fonction des positions de Wyckoff du groupe spatial correspondant. En outre, il calcule la plus petite cellule (primitive) possible et si nécessaire génère le fichier de structure associé. Par exemple, si on insère la structure NaCl sous forme d'une structure cubique primitive avec quatre atomes de Na et quatre atomes de Cl, SGROUP crée automatiquement une cellule primitive cubique face centrée (FCC) avec un seul atome de Na et de Cl.
- **Symétrie** : génère l'expansion LM correspondante pour la densité/potentiel, la symétrie du groupe de points de chaque atome et les opérations de symétrie du groupe spatial.
- **LStart** : produit des densités atomiques en résolvant numériquement l'équation radiale de Dirac pour les atomes libres. En utilisant les valeurs propres (ou la localisation dans les sphères atomiques) de tous les états atomiques, il les regroupe en états de noyau et de valence. Il sélectionne automatiquement les LO pour les états semi-cœurs et écrit les paramètres d'énergie de démarrage  $E_\ell$  dans case.in1 (pendant le cycle SCF, ils sont recherchés et adaptés automatiquement pour garantir les meilleurs réglages possibles dans tous les cas).
- **KGen** : produit, dans la partie irréductible du BZ, un maillage k décalé et équidistant ou non à une densité spécifiée par l'utilisateur.
- **DStart** : produit la densité initiale du cycle SCF en superposant les densités atomiques. Ensuite, le cycle SCF implique un ensemble complexe de procédures utilisant plusieurs applications dans Wien2k. Les principales étapes sont les suivantes :
  - **LAPW0** : calcule les potentiels de Coulomb et XC à partir de la densité.
  - **LAPW1** : calcule les valeurs propres de valence et de semi-noyau ainsi que des vecteurs propres à tous les k-points demandés.
  - **LAPW2** : calcule la densité électronique de valence.
  - **LCORE** : calcule les valeurs propres du noyau et la densité du noyau.
  - **MIXER** : additionne les densités de base et de valence et mélange la densité totale avec les densités des itérations précédentes. De plus, il peut mettre à jour les positions atomiques en fonction des forces calculées, ainsi que les matrices de densité ou les potentiels orbitaux lorsque des méthodes DFT+U ou hybrides sur site sont utilisées.

## Bibliographie de chapitre I

- [1] Khaldi. A, Thèse de doctorat. Etude des propriétés optoélectroniques et mécaniques des semi-conducteurs magnétiques. Université Mohamed Khider – Biskra (2020).
- [2] Djenane. N, Thèse de doctorat. Contribution a l'étude des proprietes structurales et thermodynamique des composes definis a base des metaux de transition. Université El-Hadj Lakhdar - BATNA 1 (2019).
- [3] Belkharroubi. F, Thèse de doctorat. Contribution à l'étude des propriétés structurales, magnétiques, élastiques, thermodynamiques et électroniques des alliages à base de terre rare HoX (X= N, O, S et Se) par la méthode du potentiel total des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). Université Djilali Laibés de Sidi Bel- Abbés (2015).
- [4] Schrödinger. E. *Phys. Rev.* **28** 1049 (1926).
- [5] Born. M, et al. *Ann. Phys.* **87** 457 (1927).
- [6] Hartree. D.R. *Proc. Combridge Philos. Soc.* **24** 89 (1928).
- [7] Fock.V. *Zeitschrift für Physik.* **61** 126 (1930).
- [8] Benali K. M, Thèse de doctorat. First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN:Mn system, Université Abou-Bakr Belkaid-Tlemcen (2004).
- [9] Hohenberg. P, et al. *Phys. Rev. B.* **136** 864 (1964).
- [10] Martin. M. R.. Cambridge Univerisity Press. **650** (2004).
- [11] Khodja. D, Thèse de doctorat. Ab-initio Investigation of the Physical Properties of Some Te Based Half Heusler Alloys. Université Tahar Moulay Saida (2022).
- [12] Kohn. W, et al. *Phys. Rev. A.* **1133** 140 (1965).
- [13] Mokrousov. Y, et al. *Phys. Rev.B.* **75** 104413 (2007).
- [14] Hamann. D. R., et al. *Phys. Rev. Lett.* **43** 1494 (1979).
- [15] Tran. F, et al. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics.* **75** 11 (2007).
- [16] Tran. F, et al. *Physical Review B.* **86** 13 (2012).
- [17] Tran. F, et al. *Journal of Chemical Physics.* **144** 20 ( 2016).
- [18] Armiento. R,et al. *Physical Review B-Condensed Matter and Materials Physics.* **72** 8 (2005).
- [19] Blaha. P, et al. *Journal of Chemical Physics.* **152** 7 (2020).
- [20] Sun. J, et al. *Physical Review Letters.* **115** 3 (2015).
- [21] Kovács. P, et al. *The Journal of Chemical Physics.* **159** 24 (2023).
- [22] Tran. F, et al. *Physical review letters.* **102** 226401 (2009).

- [23] Khan. M. S, et al. *Optik*. **221** 165292 (2020).
- [24] Becke. A. D. *J. Chem. Phys.* **97** 9173 (1992).
- [25] Schwarz. K, et al. *Computational Materials Science*. **28** 2 (2003).
- [26] Slater. J.C. *Phys. Rev.* **51** 846 (1937).
- [27] Fibich. G. *Berlin: Springer*. **192** (2015).
- [28] Madsen. G.K.H, et al. *Phys. Rev. B*. **64** 195134 (2001).
- [29] Koelling. D.D, et al. *J. Phys. F*. **5** 2041 (1975).
- [30] Schwarz. K. J. *Solid State Chem*. **176** 19 (2003).
- [31] Andersen. O.K. *Phys. Rev. B*. **12** 3060 (1975).
- [32] Schwarz. K, et al. *Computer Physics Communications*. **147** 71 (2002).
- [33] Ghaithan. H. M, et al. *Materials*. **13** 21 (2020).
- [34] Montanari. B, et al. *J. Chem. Phys.* **108** 6947 (1998).
- [35] Perdew. J. P. *Physical Review B*. **33** 8822 (1986).
- [36] Shiwu. Gao. *Computer Physics Communications*. **153** 190-198 (2003).

## CHAPITRE II

### **Oxydes magnétiques dilués à large gap et électronique de spin**

*L'Objectif de ce chapitre est de présenter de manière accessible les phénomènes physiques impliqués dans la spintronique et ses applications. Sont également décrits l'état de l'art de l'oxyde de magnésium ainsi que les motivations de cette thèse.*

*" Tout ce que les êtres vivants font peut-être compris par les tremblements et les mouvements des atomes "*

Richard Feynman

## Table des matières

<b>Partie A : Spintronic et DMO</b> .....	51
<b>II.1. Introduction</b> .....	51
<b>II.2. Electronique de spin</b> .....	52
<b>II.2.1. Pourquoi la spintronique ?</b> .....	52
<b>II.2.2. Spintronique des semi-conducteurs</b> .....	52
<b>II.3. Magnétorésistance géante (GMR)</b> .....	53
<b>II.4. Magnétorésistance tunnel (MRT)</b> .....	55
<b>II.5. Applications de la spintronique</b> .....	57
<b>II.5.1. Mémoires magnétiques à accès aléatoire MRAM</b> .....	57
<b>II.5.2. Diodes électroluminescentes (Spin LED)</b> .....	58
<b>II.5.3. Transistors à effet de champ à polarisation de spin (Spin FET)</b> .....	58
<b>II.5.4 Diodes laser (LD)</b> .....	59
<b>II.5.5. Détecteurs UV</b> .....	60
<b>II. 6. Demi-métaux</b> .....	61
<b>II. 7. Oxyde magnétiques dilués (DMO)</b> .....	62
<b>II. 8. Mécanismes sous-jacents aux propriétés magnétiques des DMO</b> .....	63
<b>II. 8. 1. Mécanisme de double échange</b> .....	63
<b>II. 8. 2. Super échange</b> .....	63
<b>Partie B : Etat de l'art et motivation de la thèse</b> .....	65
<b>II.1 Structures cristallines</b> .....	65
<b>II.1.1 Structure cubique simple (CS)</b> .....	65
<b>II.1.2 Structure cubique centré (CC)</b> .....	65
<b>II.1.3 structure Cubique à faces centrées (CFC)</b> .....	66
<b>II. 2. Matériaux isolants conducteurs et semi-conducteurs</b> .....	66
<b>II. 3. Généralités sur l'oxyde de magnésium (MgO) dans la littérature</b> .....	67
<b>II. 3. 1. Pourquoi l'oxyde de MgO de la famille II-VI</b> .....	67
<b>II. 3. 2. Propriétés et applications de l'oxyde MgO pur</b> .....	71
<b>II. 3. 2. 1. Propriétés physiques et chimiques</b> .....	71
<b>II. 3. 2. 2. Structures cristallographiques de l'oxyde de magnésium</b> .....	72
<b>II. 3. 3. 3. Propriétés électroniques et optiques</b> .....	73
<b>II. 3. 3. 4. Application de l'oxyde de magnésium</b> .....	74
<b>II. 4. Dopage de MgO par des métaux de transition ou de terre rare</b> .....	74
<b>II. 5. Objectif générale de cette thèse</b> .....	76
<b>Bibliographie de chapitre II</b> .....	78

# Partie A : Spintronic et DMO

## II.1. Introduction

La spintronique, un domaine de recherche important, se développe actuellement dans diverses nouvelles orientations en physique de la matière condensée. L'objectif du chapitre est de présenter de manière accessible les phénomènes physiques impliqués dans la spintronique, en évitant les équations complexes au profit de schémas explicatifs. Nous avons également décrit les applications de la spintronique, celles d'aujourd'hui et celles qui sont susceptibles d'avoir un impact important sur les développements futurs dans les technologies de l'information et de la communication.

La spintronique est généralement définie comme forme innovante de l'électronique qui manipule les électrons en agissant non seulement sur leur charge, mais également sur leur spin. Son émergence trouve ses origines dans la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) dans les multicouches magnétiques en 1988 [1]. Durant les premières expériences de la spintronique, les courants polarisés en spin sont générés en exploitant l'influence de l'orientation du spin sur les propriétés de transport des électrons dans les conducteurs ferromagnétiques. Cette influence, suggérée pour la première fois par Mott [2], est démontrée expérimentalement et théoriquement décrite dans les premiers travaux [3, 4] bien avant la découverte de la GMR il y a plus de dix ans. Ce type de production de courants polarisés en spin par des matériaux magnétiques est utilisé dans ce qu'on pourrait appeler la "spintronique classique " au cours de la première décennie après la découverte de la GMR.

Les événements majeurs de cette époque comprennent les découvertes de la magnétorésistance tunnel (TMR) et du couple de transfert de spin. C'est aussi l'époque où des concepts importants tels que l'accumulation de spin et le courant de spin pur (courant de spin sans courant de charge) sont introduits. Plus récemment, il est devenu possible de générer des courants polarisés en spin et des courants de spin purs sans recourir à des matériaux magnétiques en exploitant les interactions spin-orbite présentes dans des matériaux non magnétiques. Cela s'inscrit dans un domaine émergent appelé spin-orbitronique.

## **II.2. Electronique de spin**

### **II.2.1. Pourquoi la spintronique ?**

La miniaturisation des composants microélectroniques a connu une réduction d'environ 40 fois depuis les débuts des circuits intégrés, vers les années 1970. Au cours de cette période, la microélectronique a progressé depuis les premiers circuits intégrés jusqu'aux puces informatiques actuelles contenant jusqu'à 100 millions de transistors. Il est désormais reconnu qu'une nouvelle réduction de la taille physique des composants électroniques à semi-conducteurs se rapproche bientôt d'un obstacle fondamental. Les lois physiques qui régissent le comportement des transistors empêcheront leur réduction supplémentaire et leur regroupement en nombre encore plus grand sur des puces informatiques. Le rétrécissement continu des transistors entraînera divers problèmes liés aux fuites de courant électrique, à la consommation de la chaleur et d'énergie [5].

D'autre part, la miniaturisation des dispositifs électroniques à semi-conducteurs fait ressentir aux ingénieurs et aux physiciens la présence imminente de la mécanique quantique, Dans ce domaine, des idées contre-intuitives telles que le comportement ondulatoire dominant pour les "particules" comme l'électron. Le spin électronique est, après tout, un phénomène quantique. De nombreux experts convergent vers l'idée que la spintronique, combinée à la nanotechnologie, offrirait la meilleure solution possible aux problèmes liés à la miniaturisation évoqués ci-dessus. Les nanosciences et les nanotechnologies englobent l'étude de dispositifs extrêmement petits et des phénomènes associés à une échelle spatiale inférieure à un millième du diamètre d'un cheveu humain, soit environ la moitié du diamètre d'une molécule d'ADN [6]. Cette échelle nanométrique offre de nouvelles perspectives pour la conception de dispositifs électroniques innovants qui peuvent surpasser les limites imposées par les contraintes physiques de la miniaturisation classique. La combinaison de la spintronique et de la nanotechnologie ouvre ainsi la voie à des avancées significatives dans le domaine de l'électronique quantique et de la conception de composants électroniques à l'échelle nanométrique.

### **II.2.2. Spintronique des semi-conducteurs**

Malgré les progrès rapides des dispositifs spintronique à base de métaux tels que les dispositifs GMR (Giant Magnétorésistance), les chercheurs se sont orientés vers la recherche de

nouveaux moyens pour générer et exploiter des courants polarisés en spin dans les semi-conducteurs. Ces efforts incluent l'étude du transport de spin dans les semi-conducteurs et l'exploration des possibilités d'utiliser les semi-conducteurs en tant que polariseurs de spin et valves de spin [7]. Ceci est important car les dispositifs spintronique basés sur les semi-conducteurs peuvent être facilement intégrés à la technologie des semi-conducteurs traditionnelle ; ils peuvent également servir d'appareils multifonctionnels. De plus, la manipulation et le contrôle des spins des semi-conducteurs peuvent être plus facile.

Les visionnaires envisagent une fusion de l'électronique, de la photonique et du magnétique, ouvrant ainsi la voie à de nouveaux dispositifs multifonctionnels basés sur le spin, tels que les spin-FET (transistors à effet de champ), les spin-LED (diodes électroluminescentes), les spin-RTD (dispositifs tunnel résonants), commutateurs optiques fonctionnant à des fréquences Téra Hertz, modulateurs, calcul quantique, etc. [8]. Les progrès réalisés dans ces développements dépendent bien entendu de manière cruciale de la compréhension et du contrôle des degrés de liberté de spin non seulement dans les semi-conducteurs, mais aussi dans les hétéro structures semi-conductrices et les matériaux ferromagnétiques [9].

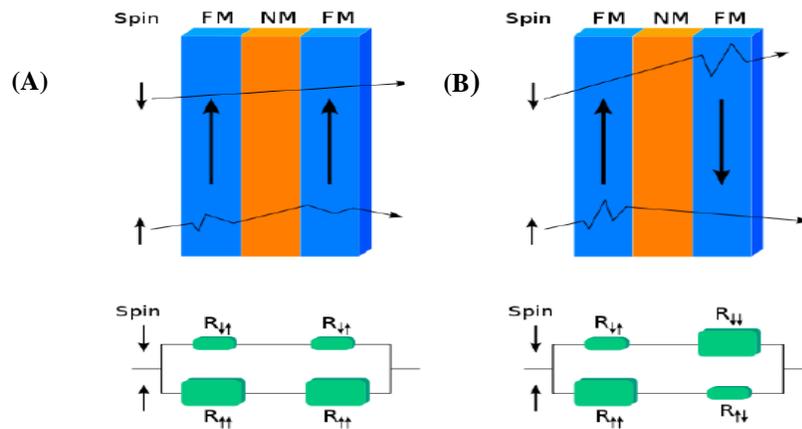
### **II.3. Magnétorésistance géante (GMR)**

La GMR est le changement brusque de résistance dans les structures magnétiques multicouches lorsqu'un champ magnétique externe est appliqué. La découverte fondamentale de cet effet spintronique distinctif, est mise au point en 1988 par l'équipe de Peter Grunberg [10] et d'Albert Fert à Orsay [11], ce qui a valu à ces chercheurs le prix Nobel de physique en 2007 [12, 13].

Il existe deux manières de mesurer le changement de résistance induit par la GMR. Les deux méthodes décrivent ce changement, mais l'une utilise le champ magnétique de saturation comme point de référence, tandis que l'autre utilise le point zéro du champ magnétique. La première convention s'applique à la configuration antiferromagnétique (antiparallèle) et ne dépasse jamais 100 % alors que la seconde convention fait référence à la configuration ferromagnétique (parallèle), largement utilisée dans les calculs (**figure II.1**). L'équation suivante donne la variation de la résistance calculée selon la deuxième convention [14]:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{AF} - R_F}{R_F} \quad (\text{II.1})$$

où  $R_F$  et  $R_{AF}$  sont les résistances équivalentes des systèmes dans les configurations ferromagnétique et antiferromagnétique, respectivement.



**Figure II.1** : Schéma de principe de fonctionnement de la GMR (A) Magnétisation parallèle (B) Magnétisation antiparallèle.

L'important est que pour des changements importants de résistance, les deux méthodes se distinguent davantage l'une de l'autre. Les structures elles-mêmes sont constituées de couches alternées magnétiques et non magnétiques. Les couches magnétiques sont constituées de matériaux ferromagnétiques tels que cobalt, fer, nickel et leurs alliages tandis que les couches non magnétiques sont généralement constituées de chrome, de cuivre ou d'argent. Ces couches non magnétiques sont connues sous le nom d'espaceurs. L'épaisseur de ces espaceurs est très cruciale pour l'effet GMR [15]. L'effet GMR est plus important lorsque l'arrangement antiferromagnétique des aimantations dans les multicouches évolue vers un arrangement ferromagnétique. Cette transition est significative parce que la GMR dépend de l'orientation relative des magnétisations des couches magnétiques successives et donc de la correspondance de la structure électronique entre ces couches.

La GMR a fait l'objet de nombreuses avancées technologiques et trouve une large gamme d'applications. Parmi celles-ci, les capteurs GMR (également connus sous le nom de Spin Valves), les commutateurs Spin, la détection de mines terrestres, l'électronique non volatile telle que la

MRAM, et bien d'autres encore. Notamment, Les têtes GMR utilisées pour la récupération de données sont de plus en plus sensibles, ce qui produit des densités de données plus élevées pour les disques durs. Le principe sous-jacent à ces applications repose sur le mécanisme de la GMR, qui permet une sensibilité plus élevée en raison du changement de résistance [11].

## II.4. Magnétorésistance tunnel (MRT)

Dans une jonction tunnel magnétique (MTJ) où une barrière tunnel ultra-fine sépare deux électrodes ferromagnétiques, la MRT fait référence au changement de résistance de la jonction, en fonction de la configuration magnétique des électrodes (aimantations parallèles ou antiparallèles). Les premières observations de MRT remontent à 1975 avec les travaux de Jullière [16] et en 1982 avec ceux de Maekawa et Gäfvert [17]. Ces travaux pionniers n'ont pas immédiatement suscité un suivi substantiel, probablement en raison de la difficulté à les reproduire. En 1995, des MRT importants (environ 20 %) et reproductibles ont été rapportés par les groupes de Moodera [18] et Miyasaki [19] sur les MTJ utilisant une barrière tunnel constituée d'une couche d'Al ultra-mince oxydée.

Ces contributions originales ont suscité une activité intense dans le développement des MTJ. Une étape importante fut la transition des MTJ utilisant des barrières tunnel amorphes (principalement l'aluminium oxydé) vers des MTJ monocristallins, utilisant notamment une barrière en MgO. Alors que les premiers résultats obtenus avec la MTJ à base de MgO n'étaient que légèrement supérieurs à ceux des barrières d'alumine [20], une avancée décisive est réalisée en 2004 avec le premier rapport de taux de MRT élevés (~ 200 % à température ambiante) dans les MTJ épitaxiales chez Tsukuba [21] et IBM [22]. Depuis 2004 des progrès continus sont réalisés avec les MTJ à base de MgO et les taux de MRT ont augmenté au-dessus de 600 %.

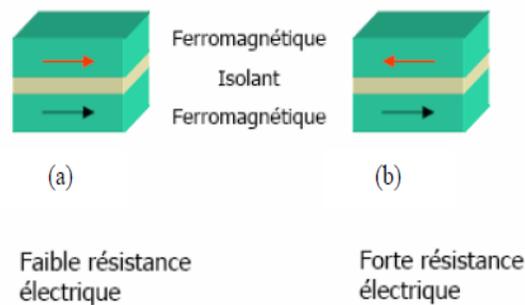
Le taux de magnétorésistance tunnel est donné par l'expression suivante :

$$\text{MRT} = \frac{G_p - G_{ap}}{G_{ap}} = \frac{R_{ap} - R_p}{R_p} = \frac{2p_1p_2}{1 - p_1p_2} \quad (\text{II. 2})$$

où  $G_p$  ( $G_{ap}$ ) est la conductance de la JMT lorsque les aimantations sont en configuration parallèle (antiparallèle),  $R_p$  ( $R_{ap}$ ) est la résistance correspondant à un état parallèle (antiparallèle) des aimantations des électrodes notées 1 et 2.

L'origine des taux élevés de MRT dans MTJ ayant une barrière monocristalline telle que MgO a été attribuée à la sélection de symétrie [23, 24]. Au niveau d'une interface de haute qualité entre une électrode magnétique et une barrière tunnel, une fonction d'onde évanescente d'une symétrie donnée est connectée aux fonctions de Bloch de même symétrie et de même direction de spin au niveau de Fermi des électrodes. Dans les barrières MgO orientées selon (001), l'une des symétries correspondant aux bandes fortement polarisées en spin présente une désintégration beaucoup plus lente, ce qui se traduit par une MRT plus élevé.

D'autres règles de symétrie sont observées dans des barrières constituées de différents matériaux, conduisant à des propriétés différentes telles que la polarisation de spin effective négative dans les MTJ à base de SrTiO<sub>3</sub> [25]. D'autres axes de recherche sont explorés afin d'augmenter davantage les taux des MRT, comme le remplacement des électrodes ferromagnétiques conventionnelles par des demi-métaux 100% polarisés en spin constitués de matériaux oxydes [26] ou d'alliages Heusler [27], ou encore l'utilisation de barrières ferromagnétiques en tant que filtre rotatif (**figure II. 2**).



**Figure II. 2 :** Etats parallèles et antiparallèles dans les MRT.

D'un point de vue applicatif, les MRT sont introduits par l'industrie dans les têtes de lecture des disques durs (HDD) en 2006, principalement parce qu'ils apportaient des améliorations en termes de rapport signal/bruit. Ceci a permis de soutenir l'augmentation continue des densités surfaciques des informations stockées et en même temps, la réduction des coûts de ce stockage. Un autre domaine d'applications impacté par la MRT est l'émergence des mémoires magnétiques à accès aléatoire (MRAM). Alors que le concept de MRAM avait déjà été introduit par Honeywell avant la découverte de la GMR [28, 29], son développement n'a été déclenché qu'à la fin des années 1990 grâce au MRT.

En effet, la configuration naturelle des blocs de construction MTJ, avec un courant circulant perpendiculairement aux couches, s'est révélée particulièrement bien adaptée au développement d'architectures compactes telles que les barres transversales. Cependant, dans la première génération de MRAM basée sur les MRT développée au milieu des années 2000, l'écriture des informations est réalisée grâce à des champs magnétiques générés par des lignes de "mot" et de "bit", ce qui s'est avéré coûteux en termes de consommation d'énergie. Ce problème est résolu par l'introduction de l'écriture du couple de transfert de spin [30]. Cela a mené les recherches ultérieures vers un contrôle électrique de l'aimantation, en utilisant le couple de transfert de spin et les matériaux multiferroïques qui combinent les propriétés ferroélectriques et ferromagnétiques.

## **II.5. Applications de la spintronique**

### **II.5.1. Mémoires magnétiques à accès aléatoire MRAM**

La mémoire magnétique à accès aléatoire (MRAM) est une classe de circuits de stockage à semi-conducteurs qui enregistrent les données sous forme d'états magnétiques stables de dispositifs magnétorésistance. Pour lire les données, la mesure de la résistance des dispositifs est nécessaire pour déterminer leurs états magnétiques (**figure II. 3 (A)**). En pratique, les dispositifs magnétorésistance sont intégrés à des circuits métal, oxyde, semi-conducteur complémentaire (CMOS) pour créer des puces compatibles avec l'électronique à semi-conducteurs produite en série [31]. Bien que divers dispositifs magnétorésistifs sont utilisés dans la conception de ces circuits, les produits MRAM disponibles commercialement, ainsi que la grande majorité des technologies MRAM en cours de développement pour les futures générations, sont basés sur des dispositifs à MTJ. Tous ces circuits fonctionnent comme des mémoires résistives au niveau de l'opération de lecture ; c'est la méthode d'écriture de l'état magnétique qui distingue les différents types de technologie MRAM. Certaines des méthodes d'écriture les plus étudiées incluent la commutation de champ de type Stoner-Wolfarth, la commutation de Savtchenko (également une méthode de commutation de champ), la commutation de couple de rotation et la commutation à assistance thermique (chaleur avec champ ou couple de rotation) [32].

Jusqu'à présent, deux méthodes d'écriture sont commercialisées : la MRAM à bascule, qui utilise la commutation de Savtchenko, est en production de masse depuis 2006 et la MRAM à commutation de couple de rotation est aux premiers stades de la production commerciale [21].

### **II.5.2. Diodes électroluminescentes (Spin LED)**

La spin LED est un dispositif optoélectronique de spin qui convertit les informations de spin contenues dans une population de porteurs polarisés en spin en lumière polarisée circulairement. Les LED sont fortement demandées dans les domaines tels que la signalisation, l'affichage avec des écrans couleurs, les sources de lumière blanche et en particulier dans l'éclairage public. Dans les sources de lumière polarisées en spin, les électrons polarisés sont injectés depuis une couche non magnétique dans une structure semi-conductrice non magnétique par dérive et les mécanismes de diffusion sont ajustés [33]. Ils se recombinent radiativement avec des trous non polarisés injectés depuis un contact non magnétique dans le milieu actif de la structure. Si la durée de vie du spin des porteurs est supérieure au temps de recombinaison dans le milieu actif, alors l'orientation du spin ne se détend pas complètement au moment de la recombinaison [34]. Ainsi, le rayonnement issu de la recombinaison des porteurs polarisés en spin sera partiellement polarisé circulairement selon les règles de sélection quantique optique. A la différence d'une LED conventionnelle, en revanche, les électrons et les trous non polarisés se combinent pour produire une lumière non polarisée, la Spin LED exploite la polarisation du spin pour générer une lumière partiellement polarisée circulairement (**figure II. 3 (B)**).

### **II.5.3. Transistors à effet de champ à polarisation de spin (Spin FET)**

Les applications potentielles des semi-conducteurs ferromagnétiques incluent la conception de dispositifs nouveaux et améliorés, tels que des transistors de spin. Ceux-ci devraient être utilisés comme élément de base de circuits logiques à faible consommation d'énergie, non volatiles et reconfigurables. En 1990, Datta et Das ont réintroduit un FET à spin, qui nécessite une injection de spin bien organisée dans un semi-conducteur. Premièrement, les spins électroniques sont injectés à partir d'une source. Ensuite, les spins sont modulés par la polarisation de grille et sont finalement détectés au niveau d'un drain [35].

La logique basée sur le spin est actuellement étudiée comme l'une des technologies informatiques au-delà du CMOS pour compléter les transistors à effet de champ (FET) à semi-conducteurs à oxyde métallique complémentaires dans les microprocesseurs. Des efforts de recherches déterminés dans le domaine de la spintronique ont abouti à la commercialisation de la MRAM et de la STT-MRAM (mémoires magnétique a accès direct par couples de transfert de spin) ayant ainsi une immense influence sur la vie quotidienne [21]. La question qui se pose maintenant

est de savoir si les dispositifs spintronique sont suffisamment aptes pour obtenir un succès similaire dans le domaine de la logique.

L'un des principaux concurrents dans ce domaine pourrait être le transistor à effet de champ de spin (spin FET) (**figure II. 3. (C)**), qui est essentiellement un dispositif à trois bornes utilisant des contacts ferromagnétiques dans la source et le drain comme injecteur de spin et détecteur. Le concept du Spin FET, visualisé par Datta et Das en 1990, ouvre une passerelle vers le traitement de l'information basé sur le spin (Datta 2018 ; Datta et Das 1990) [36]. Bien que les recherches sur la spintronique des semi-conducteurs ait rendu possible la manipulation cohérente des spins électroniques dans les semi-conducteurs, la réalisation pratique d'un transistor à effet de champ de spin fonctionnel pour le traitement de l'information n'a pas encore été réalisée. Les principaux défis sont la faible efficacité de l'injection de spin en raison de l'inadéquation des résistances, de la relaxation du spin et de la propagation des angles de précession de spin. Supriyo Datta a déclaré s'être inspiré des phénomènes optiques pour proposer le concept de transistor de spin. Un dispositif électronique similaire aux dispositifs optiques a été proposé en exploitant les similitudes entre le spin d'un électron et la polarisation d'un photon.

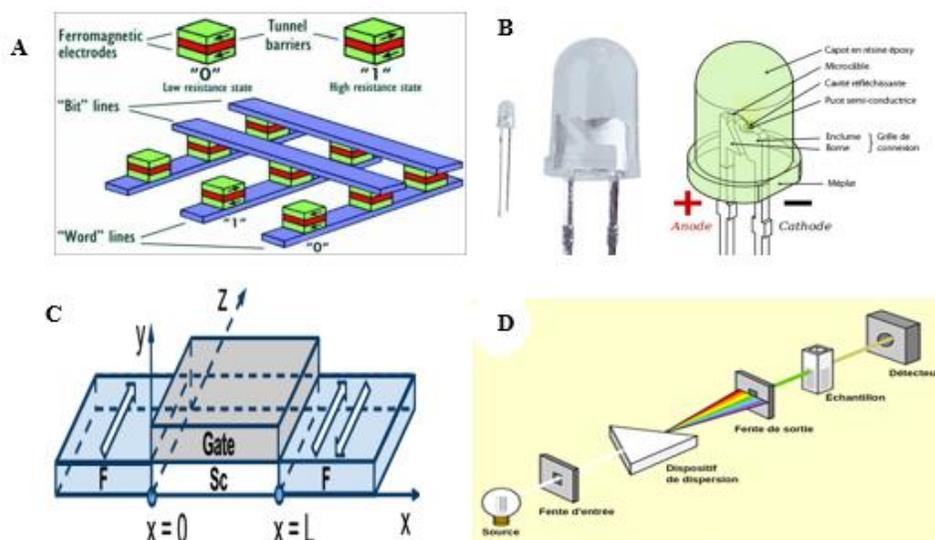
#### **II.5.4 Diodes laser (LD)**

Le laser est un rayonnement électromagnétique présentant des caractéristiques distinctives telles qu'une cohérence, une mono chromaticité, une directivité et une intensité toutes élevées. C'est l'une des inventions exceptionnelles du XXe siècle et elle a révolutionné des domaines diversifiés de la science et de la technologie. On dit souvent que "où que vous alliez et quoi que vous fassiez : le Laser vous suivra". Le laser a également donné naissance à un domaine spécialisé en spintronique l'opto-spintronique. Il est important de noter que cela concerne la lumière laser conventionnelle qui utilise uniquement les charges des porteurs actuels Il est intéressant de noter que les lasers à spin pourraient ouvrir la voie à plusieurs dispositifs spintronique réalistes à température ambiante, qui ne se limiteront pas à la seule magnétorésistance. Les diodes laser partagent les avantages des LED, mais émettent une lumière laser cohérente et unidirectionnelle. Elles sont utilisées dans les pointeurs laser et dans des applications scientifiques et industrielles spécialisées (pompage optique d'autres lasers, spectroscopie, trempe superficielle, soudage). Les industries des télécommunications et du stockage de données optiques sont les plus gros

consommateurs de diodes laser, en partie parce que les diodes laser ont un temps de réponse extrêmement rapide, elles peuvent être allumées et éteintes très rapidement [37].

### II.5.5. Détecteurs UV

La couche d'ozone et les gaz de l'atmosphère absorbent une grande partie de l'énergie ultraviolette émise par le soleil. Seul un rayonnement de plus de 280 nm atteint la surface de la terre. Les détecteurs de rayonnement UV, également appelés "store solaire" produits sur terre, doivent détecter les rayonnements dans la bande de 265 nm à 280 nm, caractérisée par un minimum de rayonnement parasite. La détection UV a des applications militaires ou civiles telles que les dosimètres personnels pour les environnements riches en UV, la détection des incendies et l'identification des missiles par leur traînée, ou le guidage des missiles. Les photodétecteurs actuellement disponibles sont à base de SiC ( $E_g=2.9$  eV - 430nm) ou de couches minces de diamant ( $E_g=5.4$  eV – 230 nm). Cependant, ils ont une mauvaise sélectivité UV/visible et nécessitent l'utilisation de filtres. L'alliage AlInGaN dont la bande interdite peut varier de 1.9 eV (650 nm) à 6.2 eV (200 nm), offre une solution prometteuse pour la détection optique. L'alliage AlGaIn peut être utilisé pour la détection UV, avec une absorption de 365 nm pour GaN et à 200 nm pour AlN. En outre, les nitrures III-V (AlInGaN ) sont stables dans des conditions physiques et chimiques extrêmes [38].

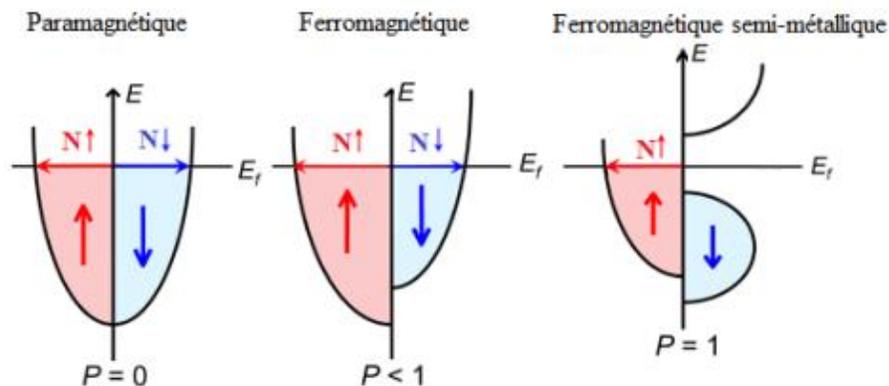


**Figure II. 3.** (A) Mémoire MRAM (Magnetic Random Access Memory), (B) diode électroluminescente (LED) à spin [39], (C) Transistor à effet de champ de spin, (D) Détecteur UV.

## II. 6. Demi-métaux

Les ferromagnétiques demi-métalliques (HMF) constituent une voie prometteuse pour le développement des matériaux hautement polarisés en spin. Cette classe de matériaux est initialement proposée par de Groot et coll. [40] au début des années 1980. Contrairement aux ferromagnétiques conventionnels, la polarisation de spin résulte d'un déséquilibre dans la densité d'états entre les électrons de spin ascendant (majoritaire) et de spin descendant (minoritaire) [41]. Dans les HMF, les propriétés de conduction du canal minoritaire sont complètement différentes de celles du canal de spin majoritaire. La bande majoritaire présente une occupation complète des états électroniques jusqu'à l'énergie de Fermi, donnant une conduction métallique tandis que les états minoritaires ont une bande interdite similaire à celle d'un semi-conducteur. Ceci est représenté schématiquement sur la **figure II. 4**.

Depuis les premières recherches sur le ferromagnétisme demi-métallique, notamment sur NiMnSb, de nombreux composés sont identifiés comme étant demi-métalliques. Parmi lesquels, de nombreux sont des alliages complexes, principalement des alliages Heusler. Bien que le ferromagnétisme demi-métallique est observé dans le  $\text{CrO}_2$  et même prédit dans le graphène, ces matériaux présentent des propriétés de conduction inhabituelles. En raison de ces propriétés de conduction inhabituelles, les HMF pourraient potentiellement fournir un matériau avec une polarisation de spin de 100 %. Cela fournirait des valeurs extrêmement élevées de TMR et de GMR (80 %) [42, 43]) ainsi que des couples de transfert de spin importants pour les futurs dispositifs spintronique.



**Figure II. 4.** Diagrammes schématiques des structures de bandes pour un paramagnétique, ferromagnétique et un semi-ferromagnétique métallique [44].

## II. 7. Oxyde magnétiques dilués (DMO)

Les oxydes magnétiques dilués (DMO) sont des semi-conducteurs non magnétiques dopés avec une faible concentration d'éléments magnétiques, généralement des métaux de transition. L'ajout intentionnel de ces éléments magnétiques dans la matrice semi-conductrice crée des centres magnétiques localisés qui peuvent induire le ferromagnétisme dans le matériau, tout en conservant les propriétés semi-conductrices de base. Ces matériaux sont conçus pour être facilement intégrables aux semi-conducteurs existants et sont également connus sous le nom de semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) [45], en raison de leur forte polarisation en spin. Cependant, la découverte et la compréhension de tels matériaux constituent un défi de taille pour la science du solide.

Les premières DMO identifiés qui présentent des propriétés ferromagnétiques à des températures supérieures à l'ambiante sont découverts par Dielt et al. dans les années 2000 [46]. Cette recherche théorique a impliqué le dopage de l'oxyde ZnO avec du manganèse pour obtenir des semi-conducteurs de type p. Suite à cette étude, d'autres chercheurs ont étudié expérimentalement les DMO en 2001 en utilisant des couches minces de ZnO et TiO<sub>2</sub> dopé au Co [47, 48].

Dans l'ensemble de ces matériaux, il a été prouvé que le ferromagnétisme est médié par les porteurs, offrant ainsi la possibilité de modifier le comportement magnétique par la manipulation des charges. Cela a motivé une recherche continue de matériaux présentant une température de Curie ( $T_c$ ) encore plus élevée et un ferromagnétisme médié par les porteurs et a conduit à la conjecture selon laquelle les DMS à base d'oxydes seraient des matériaux clés dans le développement de dispositifs spintronique [49]. En effet, il est important de souligner que la capacité de dopage électronique élevé et la masse électronique effective plutôt élevée des semi-conducteurs à oxyde pourraient être très efficaces pour atteindre des températures de Curie élevées. De plus, la plupart des DMS prévus à base d'oxydes sont des semi-conducteurs à large bande interdite ( $> 3\text{eV}$ ) qui peuvent ajouter une dimension optoélectronique à la nouvelle génération de dispositifs spintronique.

Les oxydes magnétiques dilués offrent une combinaison unique de propriétés magnétiques et semi-conductrices, ouvrant la voie à de nouvelles possibilités d'applications dans divers domaines technologiques.

## II. 8. Mécanismes sous-jacents aux propriétés magnétiques des DMO

Dans le cas des oxydes magnétiques, la plupart des interactions magnétiques sont souvent attribuées à des mécanismes de double échange ou super échange. Cette caractéristique est liée à la nature particulière des matériaux et aux interactions entre les spins des ions magnétiques.

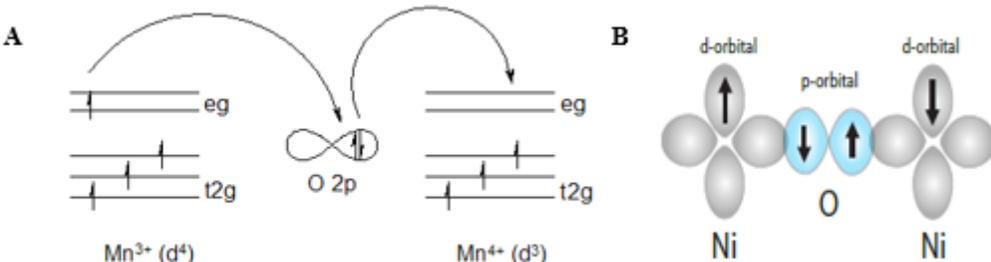
### II. 8. 1. Mécanisme de double échange

Le mécanisme de double échange, initialement proposé par Zener constitue une interaction magnétique entre deux ions métalliques à travers un ion non magnétique (anion) intermédiaire, jouant un rôle déterminant dans les propriétés magnétiques de certains matériaux, notamment les oxydes [50]. Ce mécanisme implique le transfert d'électrons d'un ion métallique à un autre via l'anion intermédiaire, tout en conservant le spin de l'électron pendant le processus **figure II. 5. (A)** l'interaction d'échange entre les spins des deux cations est dictée par l'orientation relative de ces spins, conduisant à deux configurations possibles : ferromagnétique, où les spins des cations sont parallèles, et antiferromagnétique, où les spins sont antiparallèles. L'énergie d'échange, déterminée par cette orientation, gouverne l'état magnétique du matériau : une énergie d'échange positive entraîne un comportement ferromagnétique, tandis qu'une énergie d'échange négative induit un comportement antiferromagnétique [51].

### II. 8. 2. Super échange

Le super échange, un type d'interaction magnétique indirecte, intervient entre deux ions métalliques (cations) à travers un ion non magnétique (anion) intermédiaire, a été développé par John H. Van Vleck dans les années 1930 pour expliquer les propriétés magnétiques de certains cristaux se distinguant de l'échange direct par l'implication d'un anion. Ce mécanisme implique le transfert d'électrons, où un électron d'un cation peut se déplacer vers l'anion intermédiaire. Le couplage de spin survient lorsque le spin de l'électron délocalisé s'aligne avec le spin du cation d'origine, influençant ainsi l'alignement des spins des deux cations voisins. Les types de super échange incluent le super échange ferromagnétique, où les spins des cations s'alignent parallèlement, favorisant une interaction ferromagnétique, et le super échange antiferromagnétique [52, 53], où les spins s'alignent antiparallèlement, favorisant une interaction antiferromagnétique **(figure II. 5. (B))**.

Plusieurs facteurs influencent le super échange, notamment la nature des cations et de l'anion, la distance entre les cations, et la structure cristallographique du matériau. Ce type d'interaction s'oppose généralement aux propriétés ferromagnétiques des matériaux DMS et devient plus prononcé à mesure que la concentration des ions augmente.



**Figure II. 5.** Représentation de mécanisme : (A) du double échange, (B) Super échange direct.

## Partie B : Etat de l'art et motivation de la thèse

### II.1 Structures cristallines

Les réseaux sont des arrangements réguliers de points imaginaires dans l'espace. Un cristal réel est constitué d'atomes associés à ces points. Chaque position dans le réseau cristallin joue le rôle de base pour le cristal, où chaque point du réseau est lié à des atomes spécifiques de l'élément considéré. Cela définit la structure fondamentale du cristal, où chaque point du réseau est associé à des atomes particuliers, formant ainsi la base structurale du matériau cristallin.

$$\text{Réseau} + \text{Base} = \text{Structure Cristalline}$$

Les structures cristallines désignent l'organisation ordonnée et répétitive des atomes, ions ou molécules dans un matériau cristallin. Parmi les structures cristallines cubiques il existe trois types telle que : la structure cubique simple, la structure cubique centrée et la structure cubique à face centrée. Chaque type présente des arrangements distincts des constituants dans l'espace tridimensionnel.

#### II.1.1 Structure cubique simple (CS)

La structure cubique simple est l'une des structures cristallines fondamentales, étant la plus simple et la moins dense parmi les structures cristallines cubiques (**figure II. 6 (A)**). Dans cette configuration, chaque atome est situé à un coin du cube et est en contact avec six atomes voisins par unité de cellule. Il est important de noter que dans la structure CS, les atomes n'occupent que 52.4 % de l'espace disponible dans la cellule unitaire [54].

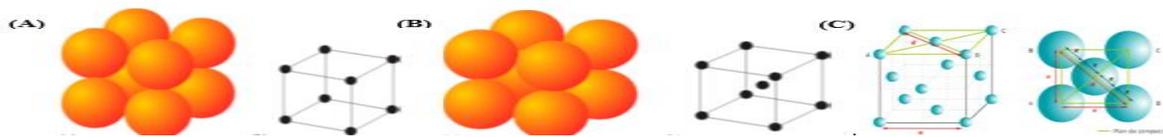
#### II.1.2 Structure cubique centrée (CC)

La structure cubique centrée (CC) est une autre configuration cristalline où, similairement à la structure cubique simple (CS) chaque atome est situé à un coin du cube, Cependant, à la différence de la structure SC, la structure CC possède un atome supplémentaire placé au centre du cube, comme illustré dans la **figure II. 6 (B)** Dans cette structure chaque atome est en contact avec huit atomes voisins : six à travers les faces du cube et deux à travers les diagonales du cube. Les atomes remplissent environ 68 % de l'espace disponible dans la cellule unitaire de la structure CC, ce qui en fait une structure plus dense que la structure CS. La présence courante de cette

structure dans de nombreux matériaux métalliques, s'explique par sa capacité à conférer une bonne résistance et une bonne ductilité des métaux.

### II.1.3 structure Cubique à faces centrées (CFC)

Structure cubique à faces centrées (CFC), est une autre structure cristalline dans laquelle chaque atome est situé non seulement à chaque coin du cube, mais également au centre de chaque face du cube (**Figure II. 6 (C)**). Dans cette disposition, chaque atome est en contact avec douze atomes voisins : quatre à travers les arêtes du cube et huit à travers les faces du cube et remplissent environ 74 % de l'espace disponible dans la cellule unitaire, ce qui en fait une structure très dense. Cette configuration crée une alternance de couches atomiques. La structure cubique à face centrées est couramment observée dans de nombreux métaux, tels que l'argent, l'or, le cuivre et l'aluminium.

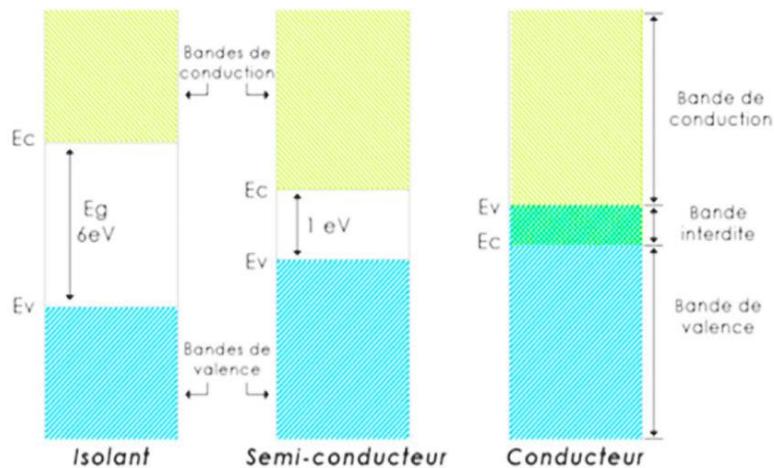


**Figure II. 6.** (A) La structure cubique simple (CS), (B) La structure cubique centrée (CC), (C) la structure cubique à faces centrées (CFC).

## II. 2. Matériaux isolants conducteurs et semi-conducteurs

Dans le domaine des matériaux, une classification fondamentale repose sur la distinction entre conducteurs, semi-conducteurs et isolants, un système qui dépend étroitement de la taille de la bande interdite (**Figure II. 7**). Cette bande interdite, également connue sous le nom d'espace énergétique, joue un rôle déterminant dans le comportement électronique des substances. Les conducteurs se caractérisent par une bande de valence partiellement remplie, favorisant une mobilité électronique élevée et une circulation fluide du courant électrique. En revanche, les semi-conducteurs présentent un faible écart énergétique entre leurs bandes de conduction et de valence, généralement inférieur à 4 eV, ce qui leur confère une capacité de régulation du courant électrique. Les isolants, dotés d'une bande interdite considérablement large, exigent une quantité significative d'énergie pour permettre aux électrons de franchir la barrière entre la bande de valence et la bande de conduction.

Lorsque des électrons quittent la bande de valence, ils créent des "trous", des emplacements vacants pouvant également contribuer à la conduction électrique. La compréhension approfondie de ces propriétés électroniques, liée aux principales bandes d'énergie telles que la bande de conduction, la bande de valence et l'espace énergétique, est essentielle pour concevoir des matériaux adaptés à des applications spécifiques.



**Figure II. 7.** Diagrammes de bandes d'énergie de différents types de matériaux.

## II. 3. Généralités sur l'oxyde de magnésium (MgO) dans la littérature

### II. 3. 1. Pourquoi l'oxyde de MgO de la famille II-VI

Au cours des dernières années, les oxydes alcalino-terreux y compris les semi-conducteurs et les oxydes magnétiques dilués (DMS et DMO), ont attiré l'attention dans le domaine industriel et sont considérés comme des matériaux prometteurs pour diverses applications, notamment la spintronique, la catalyse [55], la microélectronique et l'optoélectronique (laser et diodes électroluminescentes (LED) [56–58]. MgO a un large éventail d'applications pratiques. Photocatalyseur, réfractaire [59], la catalyse [55], les applications de stockage d'énergie [60, 61], les produits supraconducteurs, l'industrie des matériaux et la médecine [62] etc. Ces applications diverses soulignent la polyvalence et l'usage intensif de MgO dans divers secteurs.

Cette thèse, se concentre spécifiquement sur l'oxyde de magnésium (MgO) en raison de ses propriétés physicochimiques critiques : transmission optique élevée, faible densité ( $3.58 \text{ g/cm}^3$ ), faible coût, résistance aux températures élevées, nature respectueuse de l'environnement et énergies de liaison des excitons élevées (80- 85 meV) [63] (voir **Tableau II. 1.**).

L'oxyde de magnésium, ou magnésite, est l'un des éléments répandus dans le manteau inférieur de la Terre. Il possède une large bande interdite expérimentale égale à 7.8 eV [64]. Dans la nature, il se trouve sous différentes structures telles que les structures NaCl, et Zinc Blende. Dans des conditions normales, l'oxyde MgO est un semi-conducteur stable dans la structure cubique de type NaCl (B1).

L'oxyde de magnésium est utilisé comme adsorbant pour agents chimiques toxiques pour l'élimination des ions de métaux lourds tels que Pb (II), As (III), Ni (II) et Cd (II), car il s'agit d'un matériau abondant, non toxique et respectueux de l'environnement [65]. Sa capacité à adsorber ces substances toxiques est attribuée à sa nature abondante, non toxique et respectueuse de l'environnement. De plus, en modifiant sa morphologie pour augmenter sa surface, sa capacité d'élimination des métaux lourds peut être améliorée. Il est intéressant de noter que MgO présente une capacité d'adsorption exceptionnellement élevée pour l'arsenic, par rapport à celle des autres oxydes métalliques,

Les nanoparticules d'oxyde de magnésium possèdent également des propriétés antibactériennes [66] avec une efficacité notable contre les bactéries Gram positives, en particulier *S. aureus*, et une activité comparable contre les bactéries Gram négatives telles qu'*E. Coli*. Ces propriétés antibactériennes ouvrent la voie à diverses applications potentielles dans le domaine médical, pharmaceutique ou même dans des applications liées à la prévention de la croissance bactérienne dans divers environnements [59, 67].

Des études sur les propriétés de l'oxyde de magnésium pure et dopé ont fait l'objet d'une attention significative dans la littérature scientifique (expérimentales et théoriques) [68,71]. Il est rapporté par Balakrishnan et al. et Taib et al. [72, 73] que la bande interdite de MgO pur, dans les phases B1, est une bande interdite directe et est égale à 5.05 eV et 4.756 eV, respectivement. Des études ont signalé l'existence du ferromagnétisme dans l'oxyde de magnésium. Plusieurs travaux ont confirmé ce phénomène, mettant en évidence la présence de propriétés magnétiques dans MgO. D'autres études ont signalé l'existence du ferromagnétisme dans l'oxyde de magnésium [74–77] et ont confirmé ce phénomène, mettant en évidence la présence de propriétés magnétiques.

Il a été rapporté que le dopage de MgO avec des éléments du groupe (III, IV, V) du tableau périodique et des métaux de transition présente un comportement de ferromagnétisme semi-métallique [78]. Expérimentalement, Bilal et al. ont réussi à évaluer les effets du dopage à l'argent

sur les propriétés structurales et optiques de MgO en utilisant des techniques de caractérisations telles que SEM, EDX, spectroscopie, XRD, FTIR et UV-Vis. L'analyse des données indique que le photo catalyseur à l'argent supporté par la magnésie est efficace pour l'élimination du bleu de méthylène de l'eau contaminée [79]. Une étude menée par Obeid et al. [80] a porté sur la synthèse d'oxyde de magnésium pur et dopé au cobalt en utilisant la méthode de co-précipitation. Les résultats obtenus révèlent que les systèmes MgO dopés au Co sont mécaniquement et thermodynamiquement stables. De plus, la formation d'un MgO monophasé de taille nanométrique pour MgO pur et dopé a été associée à un redshift lorsque le dopage au cobalt augmente suggérant des applications potentielles en photocatalyse.

Actuellement, une grande partie des travaux expérimentaux se concentre sur MgO dopé aux métaux de transition. Par exemple, Narayan et al. ont élaboré des cristaux de MgO dopés au Ni en utilisant la technique de fusion à l'arc. Ils ont mis en évidence une propriété paramagnétique à des concentrations de dopant de 0.5 % et 4 %, en l'absence de défauts ou porteurs de charge. Dutta et al. ont synthétisé du MgO dopé à 10 % en Cu en utilisant la technique d'imprégnation primaire à humidité [81]. Ils ont constaté que MgO dopé au cuivre est également paramagnétique. Azzaza et al.[82] ont étudié le comportement magnétique et les propriétés optiques de MgO substitué par Mn, L'étude a révélé un petit ordre ferromagnétique pour des concentrations étroites de Mn de 10 à 20 %.

D'autres études théoriques ont été menées par Seike et al. [83] sur les propriétés magnétiques de composés tels que MgO, CaO et SrO dopés à l'azote. Les résultats prédictifs ont montré qu'en l'absence d'éléments magnétiques, il induisait le ferromagnétisme appelé ferromagnétisme  $d^0$ . Tandis que Nazir et al. ont prédit le ferromagnétisme semi-métallique en co-dopant MgO hôte avec des atomes d'halogène en utilisant des calculs de premiers principes [84]. Alors que Klaa et al. ont étudié  $Mg_{1-x}M_xO$ , M (Fe, Ni) dans la phase de sodium en utilisant l'approche GGA- mBJ. Les alliages présentent des caractéristiques de semi-conducteur magnétique avec une bande interdite directe pour  $x = 0.25$  et  $0.5$  et des propriétés semi-métallique pour d'autres concentrations ( $x = 0.75$ ) [85]. Le métal de transition modifie les propriétés de la magnésie.

Pardo et al. [86] ont approfondi l'étude de N en position substitutionnel dans la série des monoxydes alcalino-terreux MgO, CaO, SrO et BaO en utilisant la méthode d'onde plane augmentée plus orbitales locales (APW +  $l_0$ ). Leurs observations ont révélé une délocalisation

accrue et une diminution de la bande interdite à mesure que le rayon cationique augmentait. Le couplage magnétique diminue rapidement à mesure que la valeur de  $U$  augmente. En fait, l'effet de ce dopage non métallique est similaire à celui des lacunes cationiques dans MgO ou CaO. Pour de tels systèmes, le mécanisme diffère du dopage conventionnel des métaux de transition dans les oxydes semi-conducteurs, où les états  $d$  jouent un rôle important dans la formation du ferromagnétisme. Le mécanisme exact d'un tel ferromagnétisme semi-métallique  $d^0$  continue d'être fortement débattu dans la littérature.

Dans une autre étude, les structures électroniques et le magnétisme, du MgO dopé avec des éléments des groupes principaux III, IV et V (éléments métalliques et non métalliques) à une concentration de 25 % sont systématiquement étudiés. le premier cas, dans lequel des atomes dopants remplacent l'atome O ; ensuite la situation de substitution d'un atome de métal à l'atome de Mg ; enfin, un système MgO dopé au F [74].

Pour le premier cas, dans lequel les atomes dopants remplacent l'atome O, tous les systèmes présentent des propriétés ferromagnétiques semi-métalliques où les électrons  $d$  n'ont aucun effet. Un dopage de type p, qu'il soit métallique ou non métallique dans MgO, présente des propriétés ferromagnétiques semi-métalliques tant que l'énergie orbitale  $np$  de l'atome dopant est inférieure à celle de l'atome dopé  $np$ -O et formant des états localisés après le dopage. Un numéro atomique différent des atomes dopants a peu d'effet sur le moment magnétique local pour le même groupe principal, alors que différents dopants du groupe principal affectent fortement le moment magnétique ; Pour les systèmes dopés, la tendance à la division de spin est la plus simple pour MgO dopé au B, alors que MgO dopé au N est le plus stable; MgO dopé au F ne présente pas de propriétés magnétiques semi-métalliques, mais le système est un conducteur électrique. Les différents types de dopage entraînent des changements spectaculaires dans les propriétés du MgO dopé.

Dans le second cas, la situation de substitution d'un atome de métal à l'atome de Mg, tous les systèmes se trouvent dans l'état fondamental paramagnétique et ont une faible énergie de formation. Contrairement au premier cas, la conclusion dérivée est que le ferromagnétisme dans MgO dopé est provoqué par un couplage magnétique médié par des trous dans la bande  $np$ .

Sur la base des détails précédents, il est clair qu'il existe une quantité considérable de travaux sur les composés susmentionnés impliquant à la fois des méthodes expérimentales et

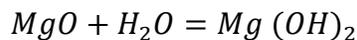
théoriques. Cependant, aucune étude n'a été publiée sur le calcul des paramètres de l'état fondamental, la structure électronique et les propriétés optiques de ces composés en utilisant la correction mBJ. Ces lacunes dans la littérature nous ont incités à réaliser ce travail.

## II. 3. 2. Propriétés et applications de l'oxyde MgO pur

### II. 3. 2. 1. Propriétés physiques et chimiques

Avant d'approfondir l'étude sur MgO, il est indispensable d'aborder ses aspects physique et chimique généraux. L'oxyde de magnésium également appelé magnésies présente sous la forme d'un solide blanc, souvent sous forme de poudre inodore. À l'échelle microscopique, il se manifeste sous la forme de cristaux cubiques translucides [87]. C'est un matériau ionique, il doit ses propriétés aux interactions entre les atomes d'oxygène et de magnésium, caractérisées par une faible électronégativité pour le Mg et une électronégativité plus élevée pour l'oxygène.

L'oxyde de magnésium peut être formé en faisant réagir le magnésium métallique avec de l'oxygène gazeux. Cette réaction chimique est facilement réalisée en brûlant des rubans métalliques de magnésium, où le magnésium s'oxyde et produit de l'oxyde de magnésium. Des précautions extrêmes doivent être prises si MgO doit être préparé par cette méthode car la réaction est exothermique et lorsque le magnésium s'oxyde, il émet une lumière blanche brillante, riche en ultraviolets et difficile à éteindre. Les propriétés physiques de base du MgO sont détaillées dans le **tableau II. 1**. Son nom minéral est "périclase" et utilisé comme source de magnésium métallique [88]. L'oxyde de magnésium est de nature hygroscopique et il faut veiller à le protéger de l'humidité. Il réagit avec l'eau et forme l'hydroxyde :



**Figure II. 8.** Structures de l'oxyde de magnésium [89].

**Tableau II. 1.** Quelques propriétés chimiques et physiques de MgO [90].

Propriété	Valeur (unité)
Paramètre du réseau	4.231(Å)
Masse molaire	40.3044 g/mol
Masse moléculaire	40.304 g/mol
Densité	3.58 g/cm <sup>3</sup>
Point de fusion	2825 K
Indice de réfractifs	1.7255 près de 589 nm 1.7283 près de 750 nm
Constante diélectrique	9.65
Dureté	5.5 à 6 (Mohs)
Température d'ébullition	3600 °C
Température spécifique a 27 °C	0.9288 KJ/Kg.K
Module d'élasticité	C <sub>11</sub> = 294, C <sub>12</sub> = 93, C <sub>44</sub> = 155
Capacité thermique	8.88 cal /Kmol
Coefficient d'absorption	0.05 cm <sup>-1</sup>
Module d'Young	249 (GPa)

### II. 3. 2. 2. Structures cristallographiques de l'oxyde de magnésium

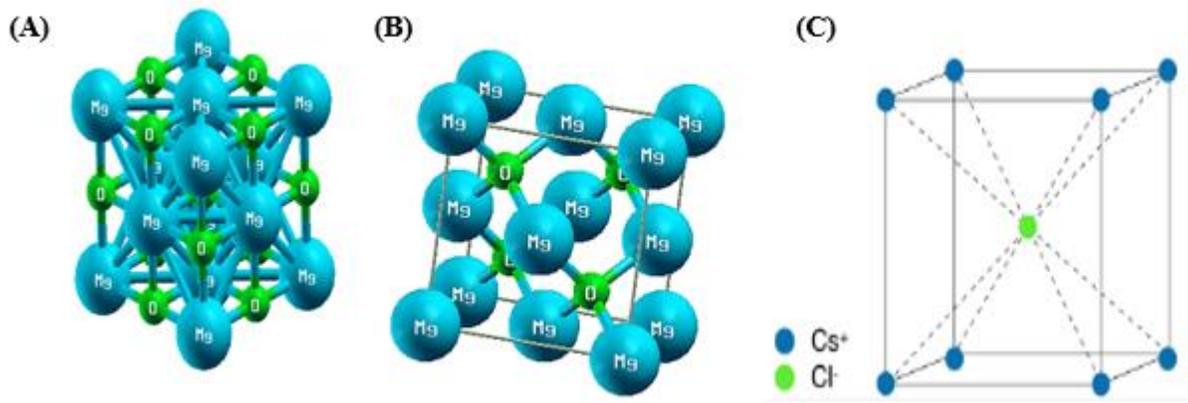
L'oxyde de magnésium adopte une structure cristalline cubique face centrée, similaire à celle du sel de chlorure de sodium (NaCl), dans laquelle chaque atome de magnésium est entouré de six atomes d'oxygène il appartient au groupe (II-VI) [91]. Les ions magnésium Mg<sup>2+</sup> et les ions oxygène O<sup>2-</sup> forment une liaison ionique au sein de la structure cristalline, avec des paramètres cristallins égaux ( $a = b = c = 4.2130 \text{ \AA}$ ) et des angles droits. (**Figure II. 9 (A)**)

L'oxyde de magnésium MgO est également présent dans d'autres structures cristallines différentes, telles que Zinc Blende et la structure CsCl.

La structure cristalline de la Zinc Blende (ZB) est également de type cubique et est représentée par deux cubes à face centrées décalés l'un par rapport à l'autre, avec un groupe d'espace  $F\bar{4}3m$  (**Figure II. 9 (B)**). Dans cette structures, les atomes occupent des positions

tétraédriques alternées qui signifie qu'un atome est entouré par quatre (4) autres atomes et formant un tétraèdre.

Pour la structure de chlorure de césium (CsCl), c'est un autre type dans les systèmes cubiques centré avec un groupe d'espace de  $Pm\bar{3}m$ , avec 8 atomes de césium (Cs) et 8 atomes de chlorure (Cl) comme illustré dans la **Figure II. 9 (C)**. Dans cette structure chaque ion  $Cs^+$  est situé au centre d'un cube et entouré par un arrangement cubique d'ions  $Cl^-$  qui placé aux huit coins du cube.



**Figure II. 9.** Les structure cristalline de l'oxyde de magnésium : (A) (NaCl), (B) ZB, et (C) CsCl.

### II. 3. 3. 3. Propriétés électroniques et optiques

Selon les structures de bande électronique du MgO, il se classe en tant qu'un isolant électrique avec une largeur de bande interdite élevée d'environ 7.8 eV. Ce qui signifie qu'il nécessite une quantité significative d'énergie pour permettre le passage des électrons à travers le matériau. Cela lui confère une faible conductivité. D'autre, la capacité d'isolation électrique élevée, MgO est largement utilisé dans la fabrication de tubes électriques et de tubes chauffants [92].

L'oxyde de magnésium présente également des propriétés optiques intéressantes. MgO pur ne présente aucune absorption notable dans les spectres visible et Infrarouge. Par contre, il affiche une réflectance élevée dans le visible et le proche ultraviolet et présente un pic d'absorption distinctif à 589 nm, Il est transparent dans l'ultraviolet (UV), le visible et l'infrarouge (IR) lointain, avec une transmittance élevée dans le visible (environ 90%). Son indice de réfraction d'environ 1.74 lui confère une faible réflectance dans le visible (environ 4%), qui augmente dans l'UV et l'IR.

### **II. 3. 3. 4. Application de l'oxyde de magnésium**

L'oxyde de magnésium se distingue par ses applications diversifiées à travers plusieurs domaines en raison de ses propriétés physiques et chimiques exceptionnelles. Son exploitation s'étend de l'industrie à la médecine, en passant par la cosmétique et l'agriculture sans oublier l'optoélectronique.

Dans l'industrie, en tant que matériau réfractaire, MgO trouve sa place dans la construction de fours et de revêtements nécessitant une résistance aux températures élevées il est utilisé dans la fabrication de panneaux en céramiques, de sols. Sa contribution à la fabrication du ciment en renforce la solidité et la longévité, tandis que son aptitude à neutraliser les acides en fait un allié précieux pour la purification de l'eau et des gaz. Dans l'industrie du verre, il agit en tant qu'agent stabilisant, améliorant la durabilité et la résistance chimique des produits finis.

Le domaine médical s'approprie également les propriétés uniques du MgO. En tant qu'antiacide, il combat l'acidité gastrique et soulage les maux d'estomac et son utilisation comme complément alimentaire comble les carences en magnésium, un élément vital pour l'organisme, soulignant aussi son rôle dans le domaine pharmaceutique. Ses propriétés exfoliantes permettent d'éliminer les cellules mortes de la peau, tandis que son pouvoir absorbant régule l'excès de sébum dans les produits cosmétiques.

En agriculture, il enrichit le sol en magnésium, ajustant le pH et fournissant du magnésium aux plantes et il permet de précipiter les métaux lourds et de les éliminer. Il agit comme retardateur de flamme dans les matériaux de construction (contribution à la protection contre les incendies)

Ses propriétés électroniques en font un isolant électrique utilisé dans le domaine de l'électronique. De plus, ses caractéristiques optiques, telles que sa transparence dans le spectre visible, le rend précieux dans la fabrication de composants optiques

## **II. 4. Dopage de MgO par des métaux de transition ou de terre rare**

Dans l'étude menée par Kaltoum Klaa et al. [85] les propriétés structurales, électroniques et magnétiques d'un isolant à large bande interdite MgO sont explorées en substituant par Mg par des métaux de transition 3d tels que Fe et Ni. L'analyse des structures de bandes électroniques révèle un caractère isolant pour MgO dopé au Ni, tandis que celui dopé au Fe démontre un caractère semi-conducteur et semi-métallique. L'analyse des densités d'états électroniques suggère que

l'interaction de super-échange p-d confère au matériau un caractère ferromagnétique en raison des impuretés de métaux de transition 3d et d'un atome d'oxygène ainsi que l'hybridation p-d observée au sommet du bord de la bande de valence.

Le palladium, un élément aux caractéristiques multiples, est largement utilisé dans divers domaines et a de nombreuses applications. Il joue un rôle clé en catalyse. Il est utilisé pour la fabrication de prothèses dentaires durables. Dans le domaine de l'électronique, c'est un composant essentiel de dispositifs électroniques et de connecteurs et dans les piles à combustible c'est un bon catalyseur pour générer de l'énergie électrique de manière propre... Bien que les publications sur le palladium soient relativement limitées, l'étude réalisée par Jun bo Zhong et al. [93] du dopage du ZnO par Pd dans le a montré que le dopage augmente l'absorbance du ZnO dans la région visible et améliore le taux de séparation des charges photo induites.

Cependant, J. Belošević-Čavor et al. [94] en utilisant des calculs de premiers principes ont étudié les propriétés d'intérêt pour l'application photo catalytique, à savoir la bande interdite et le coefficient d'absorption, de TiO<sub>2</sub> rutile dopé de manière substitutionnelle avec divers métaux de transition 5d. Dans cette recherche, ils ont testé différentes tailles de super cellules et diverses approximations du potentiel d'échange-corrélation. Les résultats calculés indiquent que tous les systèmes étudiés présentent un écart d'énergie direct au point  $\Gamma$  et à l'exception de Ta, ils conduisent à un rétrécissement de la bande interdite. De plus, ils ont constaté qu'une super cellule (2×2×1) ne convient pas pour la description des systèmes étudiés et que pour obtenir des résultats satisfaisants, une super cellule (2×2×2) doit être utilisée. La tendance globale des changements de la bande interdite reste cohérente avec la DOS obtenu à la fois par les calculs mBJ et hybrides. En tenant compte de tous les critères d'une photo catalyseur efficace les chercheurs en concluent que parmi les métaux de transition étudiés, le Pt et l'Ir sont les meilleurs candidats pour améliorer les propriétés du TiO<sub>2</sub> rutile.

Une autre étude faite par Yifei Chen et al. [91] Porte sur le mono dopage du Cu ainsi que l'effet des lacunes (Cu, Mg ou O) dans MgO. Les résultats indiquent que le mono dopage de Cu dans MgO préfère un état fondamental ferromagnétique et un comportement semi-métallique, avec un moment magnétique de 1  $\mu_B$  par dopant Cu. Ce moment magnétique provient principalement des électrons Cu 3d et O 2p polarisés en spin et qui peut être expliqué en termes de mécanisme d'hybridation p – d. Il a également été constaté que la lacune en Mg est propice à la stabilité du

ferromagnétisme semi-métallique, tandis que la lacune en O perturbe l'état fondamental ferromagnétique dans MgO dopé au Cu.

Guojian Li [95] a également réalisé une étude sur le dopage de ZnO par un métal de transition de la colonne 5d (Au). Une augmentation des paramètres de réseau suite au dopage est mise en évidence quel que soit la position de l'atome d'or, et que l'énergie de formation de Au en position interstitielle est inférieure à celle en position de substitution, ce qui indique une forte solubilité de Au en position interstitielle. Les propriétés magnétiques, sont améliorées dans le modèle de substitution, tandis qu'en position interstitielle, le matériau demeure paramagnétique. La bande interdite diminue et le matériau ZnO dopé à l'or se transforme en semi-conducteur dégénéré de type n en position interstitielle, tandis que pour le modèle de substitution, la bande interdite diminue aussi mais le matériau ZnO dopé avec Au devient un semi-conducteur dégénéré de type p.

Dans une autre étude menée par Korake et al. [96] des nanotiges de ZnO dopées à l'Eu (0.1%, 0.2%, 0.5%) sont préparées par une méthode assistée par micro-ondes. Les résultats ont confirmé l'incorporation d'Eu dans la matrice ZnO. Un élargissement et un déplacement des pics par DRX, vers des angles inférieur. L'énergie de la bande interdite directe des échantillons, diminue avec l'augmentation de la concentration du dopant Eu.

## **II. 5. Objectif générale de cette thèse**

Les semi-conducteurs à large bande interdite ont reçus une attention particulière en raison de leurs excellentes applications dans les domaines de l'optoélectronique, tels que les détecteurs UV, les diodes laser et les applications électromagnétiques. Parmi ces matériaux, l'oxyde non magnétique MgO est largement utilisé dans diverses applications telles que les détecteurs UV-Blue, et principalement dans l'électronique de spin. Il est donc impératif de réduire sa bande interdite et d'introduire un moment magnétique pour optimiser son efficacité dans les applications de l'optoélectronique et le magnéto-électronique.

L'objectif principal de cette thèse est de se concentrer sur l'utilisation des métaux de transition des séries 3d, 4d et 5d en remplacement du cation Mg dans la matrice hôte MgO. Cette approche vise à identifier des combinaisons de métaux dopants susceptibles d'améliorer

significativement les propriétés électroniques magnétiques et optiques de MgO, ouvrant ainsi la voie à de nouvelles applications dans des domaines technologiques avancés.

Le travail consiste à étudier et à analyser par simulations, les propriétés structurales, électroniques, magnétique et optiques de MgO dans sa phase rock salt à la fois pur et dopé avec différents métaux de transitions tels que le Nickel (Ni), le palladium (Pd), le platine (Pt), ainsi que d'autres métaux de transitions en faisant varier la concentration des dopants tels que le cuivre (Cu), l'argent (Ag) et l'or (Au). Par ailleurs, l'effet du co-dopage avec une terre rare telles que l'euporium (Eu) et les métaux nobles (Cu, Ag, Au) est examiné afin de comprendre et d'exploiter leurs vastes applications potentielles. Pour ce faire, la méthode FP-LAPW est employée pour étudier ces systèmes.

## Bibliographie de chapitre II

- [1] Fert. A, et al. *Comptes Rendus Physique*. **20** 7–8 (2019).
- [2] Mott. N. F. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences*. **153** 880 (1936).
- [3] Fert. A, et al. *Physical Review Letters*. **21** 16 (1968).
- [4] Fert. A, et al. *Le Journal de Physique Colloques*. **32** C1 (1971).
- [5] Wang. Y, et al. *In Spintronic 2D Materials Elsevier*. 95-124 (2020).
- [6] Pandey. S. K. *Spintronics Essentials and Applications*.
- [7] De Groot R. A, et al. *J. Appl. Phys.* **55** 2151 (1984).
- [8] Jansen. R. *Nature. Mater.* **11** 400 (2012).
- [9] Rortais, F. Thèse de doctorat. Etude de l'injection et détection de spin dans le silicium et germanium: d'une mesure locale de l'accumulation à la détection non locale du courant de spin. Diss. Université Grenoble Alpes (2016).
- [10] Binasch. G, et al. *Physical review B*. **39** 7 (1989).
- [11] Baibich. M. N, et al. *Physical review letters*. **61** 21 (1988).
- [12] Fert. A. *Reviews of modern physics*. **80** 4 (2008).
- [13] Grünberg. P. A. *Reviews of Modern Physics*. **80** 4 (2008)
- [14] Arras, E. Thèse de doctorat. Etude théorique de la structure et de la stabilité des alliages GeMn dans le cadre de la spintronique. Un prototype de semiconducteur magnétique confronté aux résultats expérimentaux. Université Joseph-Fourier-Grenoble I (2010).
- [15] Abdelli, Z. Thèse de doctorat. Simulation des propriétés électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués à base de: MgS-II-VI et GeX(X=Se, Te)- IV-VI, Université 8 Mai 1945 Guelma (2021).
- [16] Julliere. M. *Physics letters A*. **54** 3 (1975).
- [17] Maekawa. S, et al. *IEEE Transactions on Magnetics*. **8** 2 (1982).
- [18] Moodera. J. S, et al. *Physical review letters*. **74** 16 (1995).
- [19] Hui-yu. C, et al. *Chinese physics letters*. **14** 3 (1997)
- [20] Bowen. M, et al. *Applied Physics Letters*. **79** 11 (2001).
- [21] Yuasa. S, et al. *Nature Materials*. **3** 12 (2004).
- [22] Parkin. S. S, et al. *Nature materials*. **3** 12 (2004).
- [23] Oleinik. I. I., Tsymbal, E. Y., & Pettifor, D. G. *Physical Review B*. **62** 6 (2000).
- [24] Mathon. J, et al. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. **60** 2 (1999).
- [25] De Teresa. J. M., et al. *Science*. **286** 5439 (1999).
- [26] Tayeb Halais. W, et al. *European Physical Journal B*. **96** 6 (2023).

- [27] Ishikawa. T, *et al. Applied Physics Letters*. **89** 19 (2006).
- [28] Wolf. S. A., *et al. IBM Journal of Research and Development*. **50** 1 (2006).
- [29] Daughton. J. M.. *Thin Solid Films*. **216** 1 (1992).
- [30] Lavanant. M. Thèse de doctorat. Spin transfer torque driven magnetization switching in magnetic tunnel junction. Université de Lorraine (2019).
- [31] Lacoste, B. Thèse de doctorat. Mastering the influence of thermal fluctuations on the magnetization switching dynamics of spintronic devices. Université de Grenoble (2017).
- [32] Behera. D, *et al. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. **35** 11 (2022).
- [33] Ainsebaa, A. Thèse de doctorat. Diodes électroluminescentes hybrides organiques inorganiques: Mécanismes aux interfaces, courant et lumière. UNIVERSITE PARIS 7 (2010).
- [34] Joly, A. Thèse de doctorat. Optimisation du transfert du spin électronique à la polarisation d'un laser à semi-conducteur à émission par la surface. Université Rennes 1 (2018).
- [35] Bournel. A. *In Annales de Physique*. EDP sciences **25** 1 (2000).
- [36] Bordjiba, Z. Thèse de doctorat. Etude théorique par la DFT des propriétés structurales, électroniques, et magnétiques des composés  $Mg_{1-x}TM_xSe$  (TM = Mn et Cr) et des propriétés thermodynamiques des composés  $Mg_{1-x}Cr_xSe$ . Université 8 Mai 1945 Guelma (2020).
- [37] Patil. D. (Ed.). *Semiconductor Laser Diode: Technology and Applications*. BoD–Books on Demand (2012).
- [38] Hanlan. J, *et al. Principles of Instrumental Analysis*. **18** 1 (1973).
- [39] Fonctionnement D'une Ampoule Led, <https://Universal-Led.Com/Infos-Led/Principe>, 2018.
- [40] De Groot. R. A. *Physical Review Letters*. **50** 25 (1983).
- [41] Gao. X. Thèse de doctorat. Injection de spin dans les semiconducteurs et les matériaux organiques. Université de Lorraine (2019).
- [42] Boutaleb. M. Thèse de doctorat. Investigations des Propriétés Structurales, Electroniques et Magnétiques de BP, GaP, AlP et InP dopés par V, Cr, Mn et Fe. UDL de Sidi Bel-Abbès (2016).
- [43] Martínez. B. C, *et al. Physical Review B*. **82** 024405 (2010).
- [44] YAHI, H. Thèse de doctorat. Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi- conducteurs magnétiques dilués  $Cd_{1-x}Co_xS$  et  $Cd_{1-x}V_xS$ . Université 8 mai 1945 Guelma (2016).
- [45] Nomura. K. *Radioisotopes*. **62** 11 (2013).
- [46] Dietl. T. *Semiconductor Science and Technology*. **17** 4 (2002).
- [47] Matsumoto. Y, *et al. Science*. **291** 5505 (2001).
- [48] Ueda. K, *et al. Applied Physics Letters*. **79** 988 (2001).
- [49] Coey. J. M. D. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. **10** 2 (2006).

- [50] Zener. C. *Phys.Rev.* **82** 403 (1951).
- [51] Hamidane, O. Thèse de doctorat. Investigation de la demi-métallicité dans les composés  $\text{Ca}_{1-x}\text{M}_x\text{S}$  (M=Cr, V). Université 8 Mai 1945 Guelma (2020).
- [52] Mamouni, N. Thèse de doctorat. Etude ab initio des propriétés magnétiques et optiques des semi-conducteurs magnétiques dilués ZnO, GaN, MgO et TiO<sub>2</sub>. Université Mohammed V, Rabat (2016).
- [53] Kanamori. J. *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* **10** 87 (1959).
- [54] Vargas-Hernández. C, et al. *computational condensed Matter.* **4** 1-5 (2015).
- [55] Scarsella. P. D. F. M, et al. *Biomass and Bioenergy.* **140** 105662 (2020).
- [56] McLeod. J. A. et al. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics.* **81** 24 (2010).
- [57] Gad. S. A, et al. *Indian Journal of Physics.* **93** 8 (2019).
- [58] Vladioiu. R, et al. Polosan. *Journal of Alloys and Compounds.* **869** 159364 (2021)
- [59] Anilkumar. Y. S. V. M.R, et al. *Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* **149** 703–713 (2015).
- [60] Chandrasekar. K. M, et al. *Separation and Purification Technology.* **294** 12118 (2022).
- [61] Thankachan. S. M. V. Femsy, and N. John. *Materials Today: Proceedings.* **25** 289–293 (2020).
- [62] Saravanakumar. K, et al. *Advanced Powder Technology.* **30** 4 (2019).
- [63] Wang. J. Y. Tu, et al. *Journal of Computational Electronics.* **15** 4 (2016).
- [64] Tayeb Halais. W, et al. *Materials Today: Proceedings.* 51 2091–2095 (2021).
- [65] Ramanujam. K, et al. *Photobiol. B: Biol.* **141** 296–300 (2014).
- [66] Makhluif. S, et al. *Advanced functional materials.* **15** 10 (2005).
- [67] Suresh. J, et al. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy.* **6** 2 (2012).
- [68] Huang. N, et al. *Ceramics International.* **45** 12 (2019).
- [69] Almeida-Neto. F. W. Q. et al. *Journal of Applied Physics.* **125** 15 (2019).
- [70] Nourozi. B, et al. *Results in Physics.* **12** 2038–2043 (2019).
- [71] Djezzar. N. E. H, et al. *Materials Today Communications.* **26** 102106 (2021).
- [72] Balakrishnan. G, et al. *Results in Physics.* **16** 103013 (2020).
- [73] Taib. M. F. M, et al. *International Journal of Nanoelectronics & Materials.* **13** (2020).
- [74] Liu. G, et al. *Journal of Physics Condensed Matter.* **22** 4 (2010).
- [75] Martínez. B.C, et al. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics.* **82** 2 (2010).
- [76] Wu. P, et al. *Computational Materials Science.* **86** 180–185 (2014).
- [77] SHI. Li-Jie. *Physics Letters A.* **374** 10 (2010).

- [78] Moghadam. A, et al. *Physica C: Superconductivity and its Applications*. **549** 33–36 (2018).
- [79] Bilal. M, et al. *Journal of Molecular Liquids*. **339** 117176 (2021).
- [80] Obeid. M. M, et al. *Superlattices and Microstructures*. **122** 124-139 (2018).
- [81] Dutta. P, et al. *Journal of Applied Physics*. **103** 7 (2008).
- [82] Azzaza. S, et al. *Materials Chemistry and Physics*. **143** 3 (2014).
- [83] Seike. M, et al. *Physica B: Physics of Condensed Matter*. **407** 15 (2012).
- [84] Teli. N. A, et al. *Solid State Sciences*. **99** 106048 (2020).
- [85] Klaa. K, et al. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **475** 44–53, (2019).
- [86] Pardo. V, et al. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. **78** 13 (2008).
- [87] O'neil. M.J. The Merck index: an encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals. RSC Publishing, (2013).
- [88] Patnaik. P. Handbook of inorganic chemicals. New York : McGraw-Hill, (2003).
- [89] Carter. C. B, et al. *Ceramic materials: science and engineering* . New York: springer. **716** 712 (2007).
- [90] Sawai. J, et al. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*. **16** 187-194 (2000).
- [91] Chen. Y, et al. *Solid state communications*. **194** 1-5 (2014).
- [92] Guckan.V, et al. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. **503** 53–61 (2021).
- [93] Zhong. J. B. *et al. Current Applied Physics*. **12** 3 (2012).
- [94] Belošević-Čavor. J, et al. *Computational Materials Science*. **151** 328–337 (2018).
- [95] Li. G, et al. *Physica B: Condensed Matter*. **562** 67-74 (2019).
- [96] Korake. P. V, et al . *Journal of Rare Earths*. **32** 4 (2014).

## CHAPITRE III

### **Simulation des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques de la matrice hôte MgO et des composés $X_{0.125}Mg_{0.875}O$ (X = Ni, Pd et Pt)**

La première partie de ce chapitre est une étude comparative des propriétés structurales, élastiques, électroniques, magnétiques et optiques et de l'oxyde MgO en utilisant différentes approximations alors que la seconde partie, traite l'oxyde l'effet du dopage de MgO avec des atomes de métaux de transition 3d-Ni, 4d-Pd et 5d-Pt, dans la structure rock salt sur la structure électronique, les propriétés magnétiques et optiques en relation avec le numéro atomique des dopants..

« Toutes les théories sont légitimes, peu importe. Ce qui compte, c'est ce que vous en faites »

Jorge Luis Borges

## Table des matières

<b>CHAPITRE III</b> .....	82
<b>Simulation des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques de la matrice hôte MgO et des composés <math>X_{0.125}Mg_{0.875}O</math> (X = Ni, Pd et Pt)</b> .....	82
<b>III. 1. Etude de la matrice hôte de l'oxyde MgO</b> .....	84
<b>III. 1.1. Introduction</b> .....	84
<b>III. 1. 2. Considérations générales</b> .....	84
<b>III. 1. 3. Détails de calculs</b> .....	86
<b>III. 1. 4. Résultats et discussions</b> .....	87
<b>III. 1. 4. 1. Propriétés structurales</b> .....	87
<b>III. 1. 3. 4. Propriétés élastiques</b> .....	89
<b>III. 1. 4. 2. Propriétés électroniques</b> .....	90
<b>III. 1. 4. 2. 1. Structures de bandes (SB)</b> .....	90
<b>III. 1. 4. 2. 2. Densités d'états électroniques (DOS)</b> .....	92
<b>III. 1. 4. 3. Propriétés optiques</b> .....	94
<b>III.2. Simulation des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques des composés <math>X_{0.125}Mg_{0.875}O</math> (X = Ni, Pd et Pt)</b> .....	99
<b>III. 2. 1. Introduction</b> .....	99
<b>III. 2. 2. Méthode et détails de calculs</b> .....	99
<b>III. 2. 3. Résultats et discussions</b> .....	100
<b>III. 2. 3. 1. Propriétés structurales</b> .....	100
<b>III. 2. 3. 2. Propriétés électroniques</b> .....	102
<b>III. 2. 3. 2. 1. Structures de bandes (SB)</b> .....	102
<b>III. 2. 3. 2. 2. Densité d'états électroniques (DOS)</b> .....	105
<b>III. 2. 3. 3. Propriétés magnétiques</b> .....	107
<b>III. 2. 3. 4. Propriétés optiques</b> .....	108
<b>III. 2. 4. Conclusion</b> .....	110
<b>Bibliographie de chapitre III</b> .....	112

## III. 1. Etude de la matrice hôte de l'oxyde MgO

### III. 1.1. Introduction

Les calculs ab initio pour les semi-conducteurs à large bande interdite, tel que MgO, revêtent une importance significative dans la recherche en physique des matériaux et l'ingénierie électronique. Ces calculs offrent une compréhension approfondie des propriétés électroniques, y compris la largeur de la bande interdite et les niveaux d'énergie des électrons. De plus, les calculs ab initio fournissent des informations sur les interactions atomiques, les forces électroniques et les propriétés structurales, contribuant ainsi à la compréhension de la stabilité cristalline de MgO. Ces calculs ab initio ouvrent la voie à une utilisation plus efficace de MgO dans diverses applications électroniques.

L'oxyde de magnésium (MgO) connu sous le nom de magnésie est un matériau céramique appartenant à la famille des oxydes métalliques alcalinoterreux [1]. Sa structure cristallographique dans les conditions ambiantes est cubique à face centrée (CFC), et sa surface est considérée comme basique (TH2014PEST1082) [2]. La maille conventionnelle de l'oxyde MgO contient 8 atomes [3]. C'est un semi-conducteur de large gap.

En raison de ces propriétés remarquables, MgO a fait l'objet de nombreuses recherches tant expérimentales que théoriques pour évaluer sa pertinence dans divers domaines, notamment les applications électroniques. Sa polyvalence permet son utilisation dans des secteurs variés tels que les piles solaires et la géophysique. L'étude du dopage de MgO avec des métaux de transition constitue une étape cruciale de ces recherches, qui requiert souvent l'utilisation des techniques expérimentales et théoriques. Cette approche est essentielle pour comprendre les changements de ses propriétés induites par le dopage et optimiser les conditions de ce processus. L'objectif associé à ces travaux est de concevoir des matériaux dotés de caractéristiques particulières afin de répondre aux exigences spécifiques des diverses applications technologiques.

### III. 1. 2. Considérations générales

Le tableau (III. 1) montre les tests effectués pour choisir la valeur optimale de  $R_{MT} \times K_{max}$ . Dans ces tests, le même nombre de K points, la même valeur de  $R_{MT}$  pour toutes les structures et des paramètres du réseau fixes sont utilisés pour chaque calcul. À chaque itération du cycle d'auto-cohérence (SCF), l'énergie totale est enregistrée pour chaque exécution et l'objectif recherché est de

déterminer l'énergie minimale. À partir des résultats du tableau (III. 1) la valeur optimale constatée de  $R_{MT} \times K_{max}$  est de 7.5 pour la LDA, et de 7 pour la GGA.

Pour un système périodique, les intégrales dans l'espace réel sur le système (infiniment étendu) sont remplacées par des intégrales sur la première zone de Brillouin (finie) dans l'espace réciproque, conformément au théorème de Bloch. Dans le code Wien2K, ces intégrales sont calculées en sommant les valeurs de fonction de l'intégrante (par exemple : la densité de charge) en un nombre fini de points dans la zone de Brillouin, appelé maillage à K points [4]. Le choix d'un maillage suffisamment dense de points d'intégration est crucial pour la convergence des résultats, et constitue donc l'un des objectifs majeurs lors de la réalisation de tests de convergence.

Des tests sont effectués avec les méthodes GGA-WC, GGA-PBEsol et LDA pour sélectionner les meilleurs K points, comme indiqué dans le tableau (III. 2), en cours d'exécution (SCF) et en recherchant l'énergie minimale. Il est clair que pour la GGA les meilleurs K points, sont au nombre de 1000 avec une matrice de  $(10 \times 10 \times 10)$ , tandis que pour la LDA, ils sont au nombre de 900 points avec une matrice de  $(9 \times 9 \times 9)$ .

**Tableau III. 1.** Test de convergence ( $R_{MT} \times K_{max}$ ) par les approximations LDA et GGA.

LDA			GGA-WC			GGA-PBEsol		
No	$R_{MT} \times K_{max}$	$E_{tot}$	No	$R_{MT} \times K_{max}$	$E_{tot}$	No	$R_{MT} \times K_{max}$	$E_{tot}$
1	5	-548.8353	1	5	-550.8110	1	5	-550.0776
2	6	-548.9197	2	6	-550.8130	2	6	-550.0792
3	6.5	-548.9305	3	6.5	-550.8232	3	6.5	-550.0808
4	7.00	-548.9330	4	7	-550.8240	4	7	-550.0880
5	7.5	-548.9351	5	7.5	-550.8238	5	7.5	-550.0860
6	8	-548.9343	6	8	-550.8236	6	8	-550.0832

**Tableau III. 2.** Test de convergence (K points) par les approximations LDA et GGA.

LDA			GGA-WC			GGA-PBEsol		
No	$K_{point}$	$E_{tot}$	No	$K_{point}$	$E_{tot}$	No	$K_{point}$	$E_{tot}$
1	600	-548.8215	1	600	-550.7960	1	600	-550.0795
2	700	-548.8220	2	700	-550.7980	2	700	-550.0712

3	800	-548.8282	3	800	-550.8002	3	800	-550.0745
4	900	-548.8341	4	900	-550.8019	4	900	-550.0889
5	1000	-548.8316	5	1000	-550.8040	5	1000	-550.0890
6	1200	-548.8334	6	1200	-550.8021	6	1200	-550.0886

### III. 1. 3. Détails de calculs

Dans ce travail, les calculs sont réalisés en utilisant le code Wien2K. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre des approximations suivantes :

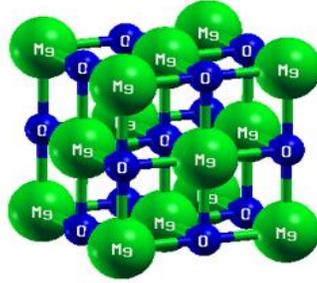
- ✓ L'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation) paramétrées par Perdew, Burke et Ernzerhof, appelé (GGA-PBE).
- ✓ L'approximation du gradient généralisé : GGA : paramétrées par Wu-Cohen (GGA-WC)
- ✓ L'approximation du gradient généralisé : révisée de Perdew, Burke, Ernzerhof du sol solide (GGA-PBEsol).
- ✓ L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation)

Les calculs des propriétés MgO sont effectués dans la phase rock salt. Les états de valence pour les éléments utilisés sont les suivant : Mg [Ne] ( $3s^2$ ), O [He] ( $2s^2 2p^4$ ). Au début de cette étude, une série de tests est menée pour déterminer les paramètres adéquats, notamment le choix de  $R_{MT} \times K_{max}$  et le nombre de K points. Pour le calcul de ces structures un paramètre de coupure  $R_{MT} \times K_{max} = 7$  est choisi, des rayons muffin-tin ( $R_{MT}$ ) de 1.5 et 1.6 a. u. Bohr. Un ensemble de 1000 K points spéciaux est utilisé [5]. Les fonctions de base, la densité de charge et le potentiel sont étendus à l'intérieur des sphères en forme de muffin en combinaison avec des fonctions harmoniques sphériques avec une coupure  $l_{max} = 10$  et en série de Fourier dans la région interstitielle. Le processus d'itération est répété jusqu'à ce que l'énergie totale calculée du cristal converge vers moins de  $10^{-4}$  Ry assurant ainsi la stabilité et la précision des résultats obtenus

### III. 1. 4. Résultats et discussions

#### III. 1. 4. 1. Propriétés structurales

L'oxyde de magnésium appartient au groupe spatial  $Fm\bar{3}m$  N° 225 et de constante de réseau expérimentale égale à 4.213 Å (**Fig. III. 1**) [6]. Les positions des atomes de Mg et O se trouvent respectivement sur les sites Wyckoff 4a (0, 0, 0) et 4b (0.5, 0.5, 0.5).



**Figure III. 1.** Structure de MgO dans la phase rock salt.

Tout d'abord, les paramètres de réseau de ce composé sont optimisés, en minimisant l'énergie totale  $E_{\text{Tot}}$  à l'aide de différentes approximations, en fonction du volume. Cette minimisation est réalisée en utilisant l'équation d'état de Murnaghan [7] donnée par la relation suivante :

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

Avec :

$E_0$  = énergie totale

$V_0$  = volume à l'équilibre

$B'$  = dérivée première du B par rapport à la pression

B = coefficient de compressibilité donné par :

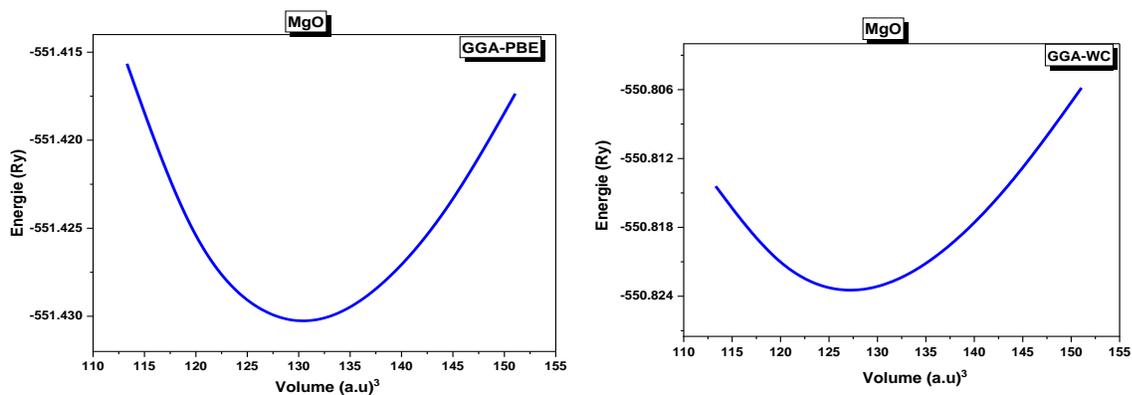
$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial^2 v} \quad (\text{III. 2})$$

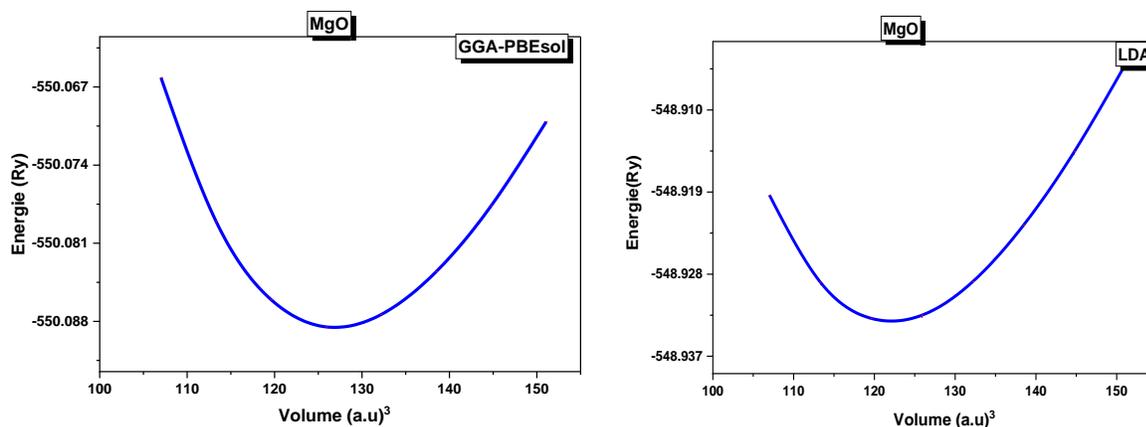
A partir de cette optimisation, il est possible de déterminer différentes caractéristiques de MgO à l'équilibre, dont le volume optimal  $V$ , les paramètres de maille, le coefficient de compressibilité B,  $B'$  la dérivée première du coefficient de compressibilité par rapport à la pression et l'énergie totale E.

La **figure (III. 2)**, illustre l'énergie calculée du composé hôte MgO en fonction du volume dans la structure rock salt en utilisant les approximations GGA : PBE, WC, PBEsol et LDA, respectivement. Les valeurs optimisées obtenues par les différentes approximations sont répertoriées dans le **tableau (III. 3)**, où elles sont comparées aux résultats théoriques et expérimentaux. Ceci sert comme test de validation de la méthodologie.

Dans le cas du composé binaire MgO, la constante de réseau calculée avec l'approximation GGA-PBEsol ( $a = 4.220 \text{ \AA}$ ) et GGA-WC ( $a = 4.222 \text{ \AA}$ ) montrent un excellent accord avec la valeur expérimentale ( $a = 4.213 \text{ \AA}$ ) [7]. La différence ne dépasse pas 1 %, ce qui est notablement meilleure que celle calculée avec l'approximation GGA-PBE utilisée par Chen et al. [8]. Pour la LDA, le paramètre de réseau calculé est légèrement inférieur aux valeurs expérimentales, mais sera proche d'une valeur de  $4.206 \text{ \AA}$  calculée par Taib et al. en adoptant l'approche LDA [9].

D'après les résultats des GGA, le paramètre de réseau de MgO est surestimé de 4.64 %, 0.91 % et 0.77 % avec PBE, WC et PBEsol, respectivement par rapport aux autres valeurs expérimentales. En revanche, dans le cas de la LDA, le paramètre de réseau sous-estime la valeur expérimentale de 4.65 %. Les approximations GGA-PBEsol et GGA-WC sont mieux adaptées pour le calcul des paramètres structuraux.





**Figure III. 2.** Variation de l'énergie totale du composé hôte MgO en fonction du volume dans la structure rock salt par différentes approximations.

**Tableau III. 3.** Paramètre du réseau  $a_0$  (Å), module de compressibilité  $B_0$  (GPa) et sa dérivé  $B'$  de MgO.

L'approximation	$a$ (Å)	$B$ (GPa)	$B'$
	Présent travail		
<b>GGA-PBE</b>	4.2594	148.8113	4.2951
<b>GGA-WC</b>	4.2221	157.4312	4.4202
<b>GGA-PBEsol</b>	4.2207	156.5702	4.1588
<b>LDA</b>	4.1665	172.7289	4.3631
<b>Valeur expérimentale</b>	4.213 [7, 10]	160	
<b>Autres valeurs théoriques</b>	4.168 (LDA) [11]	172.7 [13]	
	4.237 (GGA- PW91) [12]	172.72 [11]	4.36 [13]
	4.166 (LDA) [13]		
	4.206 [9]		
	4.286 (GGA-PBE) [8]		
	4.239 (GGA-PBE) [14]		

### III. 1. 3. 4. Propriétés élastiques

Compte tenu de la symétrie cubique de l'oxyde MgO, trois constantes élastiques ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ ) suffisent pour décrire les propriétés élastiques du composé. Les propriétés élastiques sont calculées à une pression nulle en utilisant les différentes approximations GGA et LDA. la méthode utilisée est celle, récemment développée par M Jamal et intégrée dans le package Wien2k [15]. Les résultats sont présentés dans le tableau (III. 4). Elles sont comparées à d'autres valeurs théoriques

trouvées dans la littérature [16–18]. D'après les résultats de MgO pur, les valeurs des constantes  $C_{11}$  et  $C_{44}$  sont relativement élevées, tandis que la valeur de  $C_{12}$  est plus basse ; avec les deux approximations. Cela suggère que le composé est élastiquement stable avec une résistance à la compression unidirectionnelle [19]. L'anisotropie élastique  $A$  est aussi calculée et les valeurs indiquent que MgO est un matériau anisotropie ( $A > 1$ ) [20]. Cela signifie que ses propriétés élastiques varient selon la direction dans laquelle elles sont mesurées. Selon les calculs du rapport  $B/G$  l'oxyde MgO est un matériau fragile [21]. De plus, en considérant les modules de cisaillement MgO est un matériau ionique et stable mécaniquement.

**Tableau III. 4.** Constantes élastiques ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ ), module de compressibilité  $B$ , module de Young  $E$ , module de cisaillement  $G$ , coefficient de poisson  $\nu$  et paramètre d'anisotropie  $A$ .

Méthode	$C_{11}$ (GPa)	$C_{12}$ (GPa)	$C_{44}$ (GPa)	$B$	$E$	$G$	$\nu$	$A$	$B/G$
<b>GGA-PBE</b>	291.13	87.87	184.14	155.62	332.03	145.06	0.14	1.81	1.07
<b>GGA-WC</b>	295.50	88.79	147.28	157.70	301.85	127.79	0.18	1.42	1.23
<b>GGA-PBEsol</b>	295.83	88.99	151.25	157.94	305.81	129.88	0.17	1.46	1.21
<b>LDA</b>	334.20	96.36	152.07	175.64	327.72	137.81	0.18	1.27	1.27
<b>EXP</b>	294.0 [22]	93.0 [22]	155.0 [22]	163.1		121.8 [2]			
<b>Autre calculs</b>	297.9 [18]	95.8[18]	154.4 [18]	[16]					
	291.0 [15]	92.0 [15]	139.0 [2]						
	338 [16]	91.0 [2]	118 [16]						

### III. 1. 4. 2. Propriétés électroniques

#### III. 1. 4. 2. 1. Structures de bandes (SB)

En utilisant le code Wien2K, l'exploration de la structure de bandes et le calcul de la bande interdite pour MgO sont effectués de manière facile. Le calcul de la largeur de la bande interdite est très important car il permet de déterminer si le composé est métallique, semi-conducteur ou isolant. En parcourant les "spaghettis", il devient très accessible de calculer la bande interdite.

La figure III. 3, présente les structures de bandes de MgO dans la phase rock salt calculées par les approximations LDA et GGA combinée avec la correction TB-mBJ. Les valeurs des bandes interdites (Tableaux III. 5) sont de 4.970 eV par LDA, 4.429 eV par GGA-PBE, 4.611 eV par WC et 4.588 eV par GGA-PBEsol, correspondant à une transition directe au point  $\Gamma$ . Quand la correction TB-mBJ est appliquée, les valeurs se rapprochent davantage des valeurs expérimentales, à savoir 6.876 eV avec GG-PBE, 7.155 eV avec GGA-WC, 7.147 avec GGA-PBEsol, et enfin 7.550 avec la LDA. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de H. Baltache et al. [16]. MgO est un semi-conducteur à grand gap direct avec le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence en point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin, selon les calculs utilisant les approches de GGA et LDA. Cependant, lorsque la correction TB-mBJ est appliquée, MgO se comporte comme un isolant avec une large bande interdite. Dans des conditions normales, MgO possède à la fois les propriétés d'un isolant avec une large bande interdite et celles d'un semi-conducteur, avec une grande largeur de bande de valence.

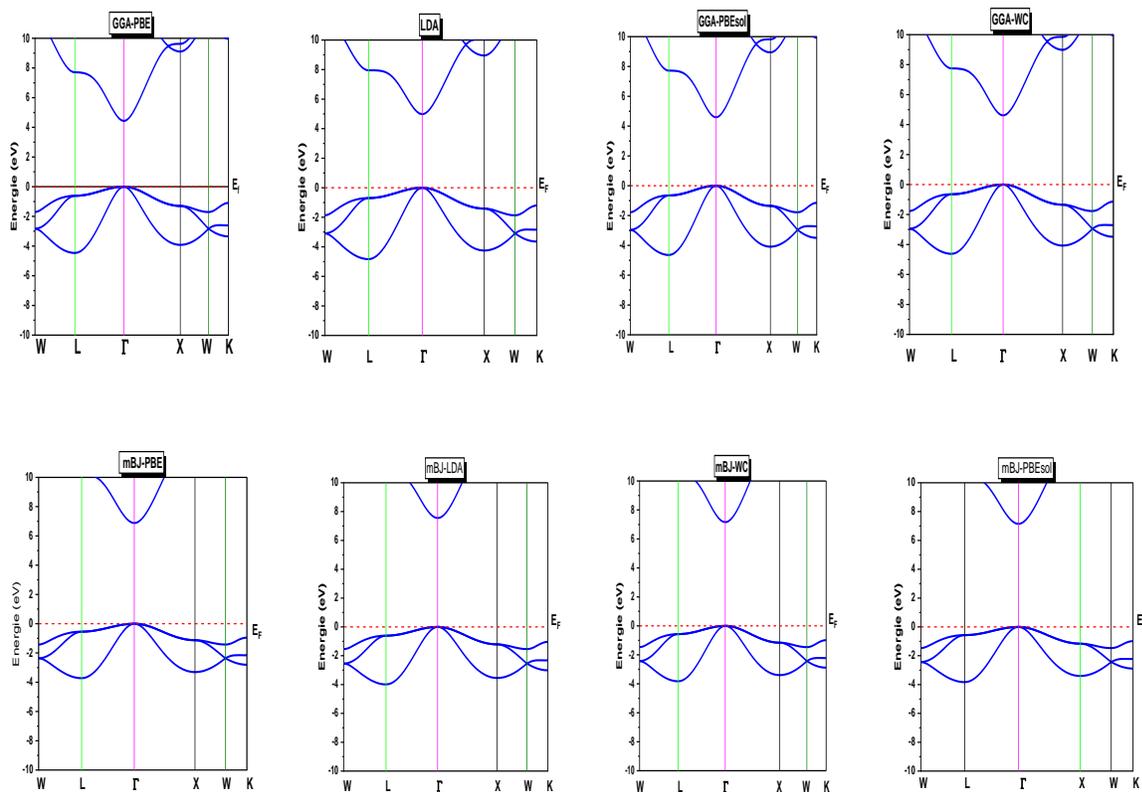


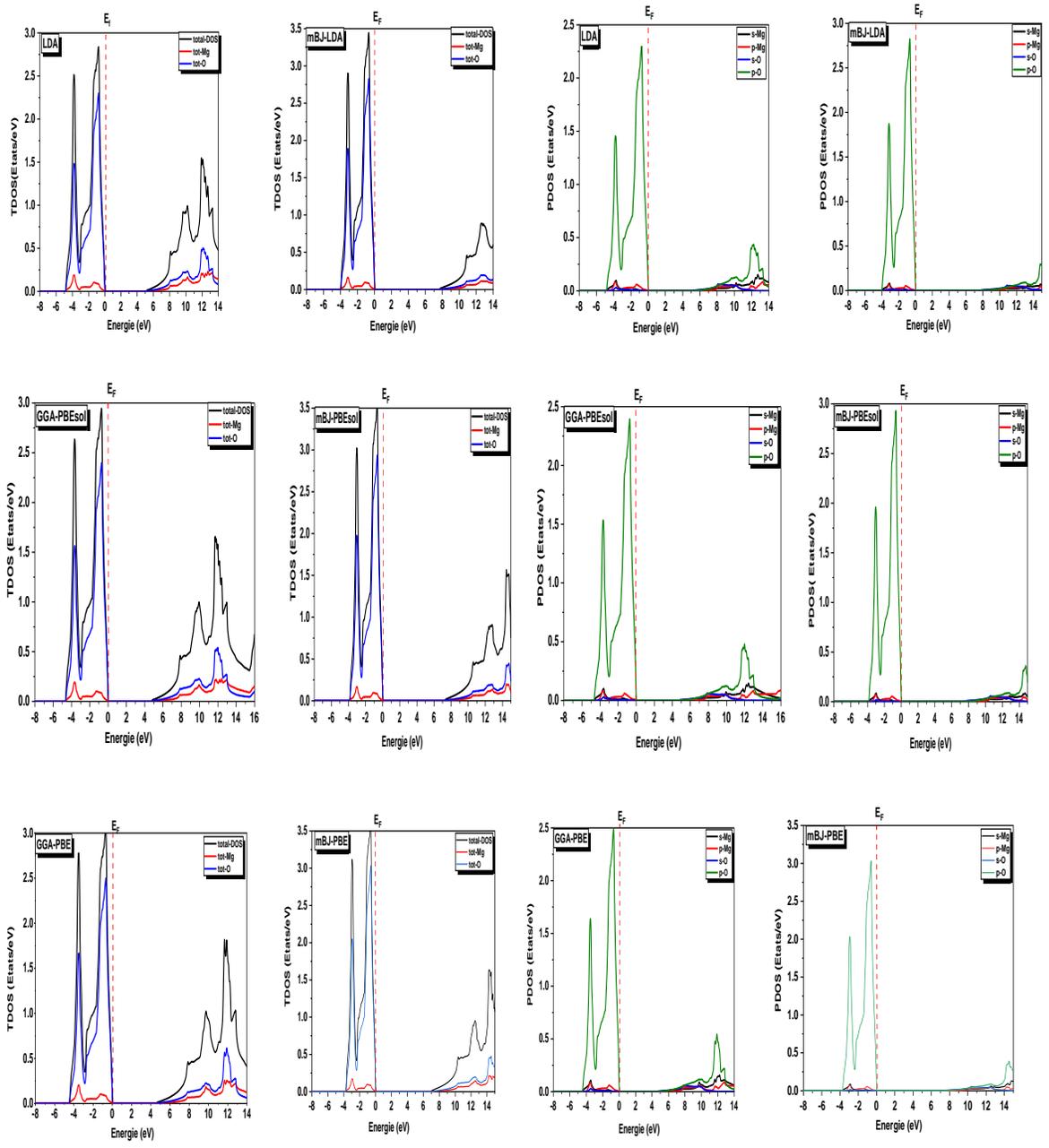
Figure III. 3. Structures de bandes de MgO, dans la phase rock salt, calculées par les différentes approximations.

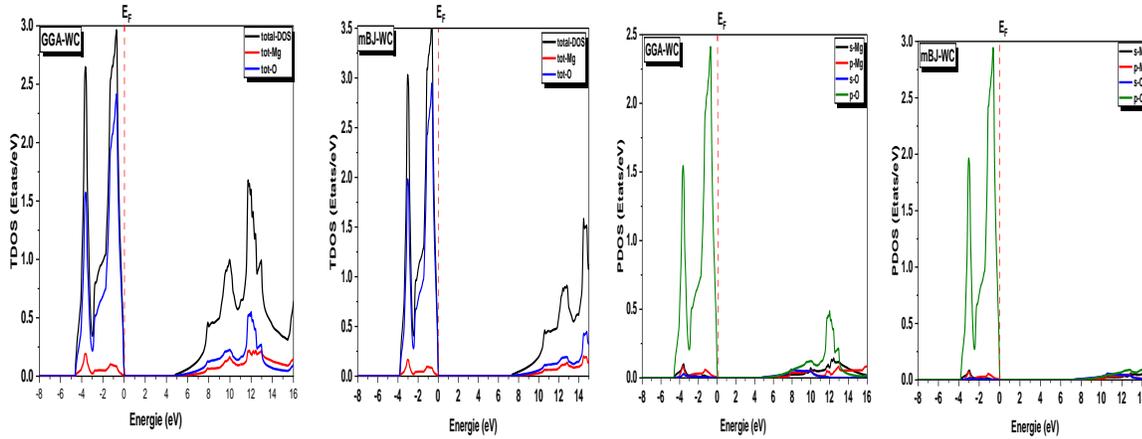
**Tableau III. 5.** Valeurs des gaps en (eV) pour MgO.

L'approximation	Gap (eV)	Présent travail	Avec mBJ
<b>GGA-PBE</b>		4.429	6.876
<b>GGA-WC</b>	Direct ( $\Gamma$ - $\Gamma$ )	4.611	7.155
<b>GGA-PBEsol</b>		4.588	7.147
<b>LDA</b>		4.970	7.550
<b>Exp</b>	7.8 [23] 7.7 [24]		
<b>Autre calculs</b>	4.97 [13] 4.06 [23] 4.83 [25] 7.28 [25] 4.49 [26] 4.90 [12] 4.61 [23]		

### III. 1. 4. 2. 2. Densités d'états électroniques (DOS)

La densité d'état d'un système décrit le nombre d'états à chaque niveau d'énergie susceptibles d'être occupés. La figure **III. 4** montre les densités d'états totales et partielles de MgO, dans la phase rock salt, calculées par les approximations LDA et GGA, ainsi que la correction TB-mBJ. Les courbes de densité d'état sont tracées dans une plage d'énergie allant de -8 eV à 14 eV. La densité d'états est caractérisée par deux régions essentielles : la bande de valence et la bande de conduction. En examinant la région [-5 eV à 0 eV] au niveau de la bande de valence, celle-ci est essentiellement dominée par l'état O-2p. L'autre région de la bande de conduction inférieure, s'étend d'environ 4.6 eV à 15 eV, comprend les états O-2p ainsi que les états 3s et 2p de l'atome de Mg. Ces observations concordent favorablement avec les résultats des structures de bandes électroniques.





**Figure III. 4.** Densités d'états totales et partielles de MgO, calculées par les différentes approximations.

### III. 1. 4. 3. Propriétés optiques

La réponse optique d'un matériau dans un milieu peut être appréhendée en étudiant ses propriétés optiques. Dans le cas des oxydes à large gap, ces matériaux, couvrent une gamme de longueurs d'onde allant de l'ultraviolet au visible, ils peuvent être traités comme un milieu continu. Lorsqu'ils sont excités optiquement, ces matériaux ont la capacité de générer des électrons et/ou des trous.

La fonction diélectrique complexe  $\epsilon(\omega)$  est une propriété optique cruciale qui relie le processus physique de transition électronique à la structure de la bande d'énergie. Elle reflète la réponse macroscopique linéaire du matériau face au rayonnement électromagnétique. La fonction diélectrique est donnée par  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ , où  $\epsilon_2(\omega)$  représente la partie imaginaire qui caractérise l'absorption optique. D'autre part, la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$ , obtenue à partir de la relation de Kramers-Kronig [27] en se basant sur la partie imaginaire, offre des informations sur la dispersion du rayonnement électromagnétique sur une plage de fréquences  $\omega$ . D'autres paramètres optiques tels que la réflectivité, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinctions et le coefficient d'absorption peuvent être calculés à partir des composantes réelles et imaginaires de la fonction diélectrique.

Pour acquérir une compréhension complète des propriétés optiques de MgO non dopé, divers paramètres optiques sont calculés et les courbes correspondantes sont générés (**figure III. 5**

et **figure III. 6**), en utilisant l'approximation GGA-WC et WC-mBJ dans la plage d'énergie photonique de 0 à 30 eV.

La **figure III. 5** présente les profils de la fonction diélectrique réelle de l'oxyde pur. Une distinction notable, surtout aux basses énergies, est observée entre les profils avec le changement de l'approximation. La constante diélectrique statique,  $\epsilon_1(0)$ , fait référence à la valeur de la partie réelle de la fonction diélectrique à énergie nulle. Des pics nets prononcés, aux valeurs positives, indiquant des caractéristiques semi-conductrices, sont observés du côté des basses énergies. Les valeurs de  $\epsilon_1(0)$  sont 3.17 et 2.40 en utilisant la GGA-WC et WC-mBJ respectivement. Les profils  $\epsilon_1(\omega)$  déduits des deux approximations présentent une tendance globale similaire, se déplaçant vers les énergies plus élevées. À une énergie photonique d'environ 4.9, 8.23 et 10.46 eV  $\epsilon_1(\omega)$  atteint ses valeurs maximales avec la GGA-WC, correspondant à des valeurs diélectriques de 4.34, 5.16 et 4.43. Avec la WC-mBJ, les pics sont situés à une énergie photonique d'environ 7.44, 10.95 et 13.15 eV avec des valeurs de 3.40, 4.08 et 3.71. Par la suite,  $\epsilon_1(\omega)$  subit une forte baisse et devient négative après 15.36 eV avec la GGA-WC et 19.03 eV avec WC-mBJ. Les valeurs négatives de  $\epsilon_1(\omega)$  indiquent une réflectivité élevée et une excitation plasmique dans la plage d'énergie de 16 à 24 eV, suggérant un comportement métallique. De plus, à mesure que l'énergie des photons augmente,  $\epsilon_1(\omega)$  montre une tendance à devenir plus stables. Ce comportement suggère une limitation ou une diminution de l'interaction du matériau avec les photons incidents à haute énergie. Ces résultats sont en accord avec les calculs théoriques et les valeurs expérimentales de  $\epsilon_1(\omega)$  [25, 28, 29].

La partie imaginaire de la fonction diélectrique fournit des informations spectrales précieuses sur la réaction des matériaux au rayonnement électromagnétique incident. De plus, cela illustre le phénomène de décalage inter bande, qui résulte de l'interaction entre les électrons dans la bande de valence occupée et le rayonnement absorbé dans le matériau en dessous du niveau d'énergie de Fermi. Contrairement au comportement de la constante diélectrique réelle, la constante diélectrique imaginaire de MgO présente des valeurs positives élevées, suivies d'une forte diminution et de plusieurs pics de transition se produisant à des vitesses différentes dans la région des basses énergies. Les pics caractéristiques du MgO pur se situent entre 8 eV et 14 eV. L'origine de ces pics, si l'on se réfère aux courbes TDOS et PDOS du MgO pur, résulte des transitions électroniques impliquant principalement les orbitales 3s et 2p de Mg vers l'orbitale 2p de l'oxygène.

Le pic autour de 10 eV provient des transitions entre les états p-O occupés au sommet de la bande de valence.

La **figure III. 5.** représente la partie imaginaire de la fonction diélectrique, calculée à l'aide des approximations GGA-WC et WC-mBJ. Les courbes de la partie imaginaire, de MgO pur, montrent des seuils de transition égaux respectivement à 4.66 eV (GGA-WC) et 7.22 eV (WC-mBJ). Ces valeurs sont proches des valeurs des bandes interdites. Des pics situés à 8, 6.9, 10.95 et 15.24 eV (GGA-WC) et 11.30, 13.51 et 17.56 eV (WC-mBJ) sont également observés. Ces pics résultent des transitions électroniques entre les états occupés et inoccupés. Les pics autour de 8.0 et 11.0 eV sont principalement dus à des transitions directes entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction au-dessus du niveau d'énergie de Fermi. Après 23 eV, aucune transition n'est observée, similaire à un comportement transparent. Après 20 eV, les résultats du mBJ sont comparables à ceux de la GGA, néanmoins avec quelques différences, telles que la diminution du nombre de pics.

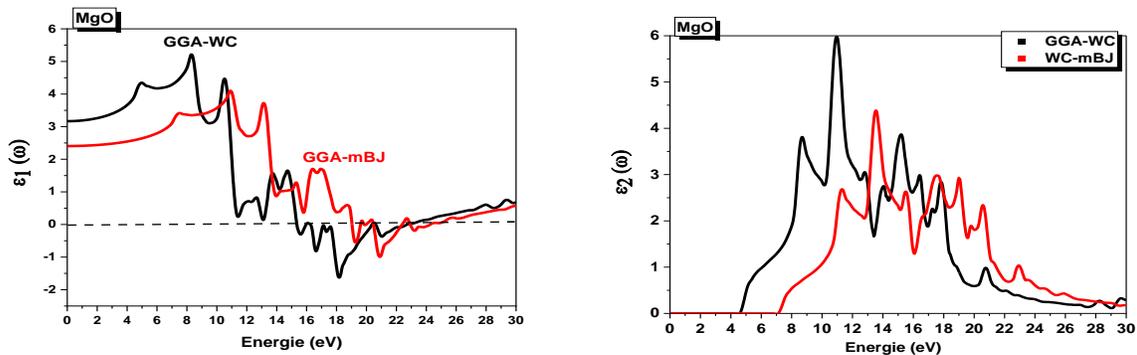
Le coefficient d'absorption calculé de MgO non dopé en fonction de l'énergie est illustré à la **figure III. 6 (a)**. MgO absorbe la lumière dans la gamme UV selon les approximations GGA-WC et WC-mBJ. La majeure partie de la lumière absorbée traverse le matériau ou est utilisée lors des transitions électroniques. Ainsi, dans cette gamme d'énergie (10-20 eV), contrairement aux basses énergies, MgO se comporte comme un matériau transparent, alors qu'il est opaque aux basses énergies, ce qui montre que la variation de l'énergie des photons incidents conduit à des comportements optiques différents dans ce composé. Les transitions électroniques de la bande de valence O-2p vers la bande de conduction Mg-3s démontrent ce comportement. L'intensité du coefficient d'absorption est nulle pour des énergies égales à 4.66 eV (GGA-WC) et 7.22 eV (WC-mBJ). Ces données, simulées avec les deux approximations, s'accordent bien avec les données de propriétés électroniques ; les seuils d'absorption de MgO sont situés à proximité de leurs gaps énergétiques respectifs. Il est également souligné que la GGA entraîne un décalage vers le rouge, tandis que dans la zone UV, le comportement d'absorption des deux approximations est similaire.

La **figure. III. 6 (b)**, représente la réflectivité  $R(\omega)$  de MgO en fonction de l'énergie. Celle-ci caractérise la puissance réfléchiée à l'interface du solide. La réflectivité maximale est d'environ 46.7 % à 18.32 eV avec GGA-WC et 37.27 % à 20.93 eV avec WC-mBJ, où la valeur

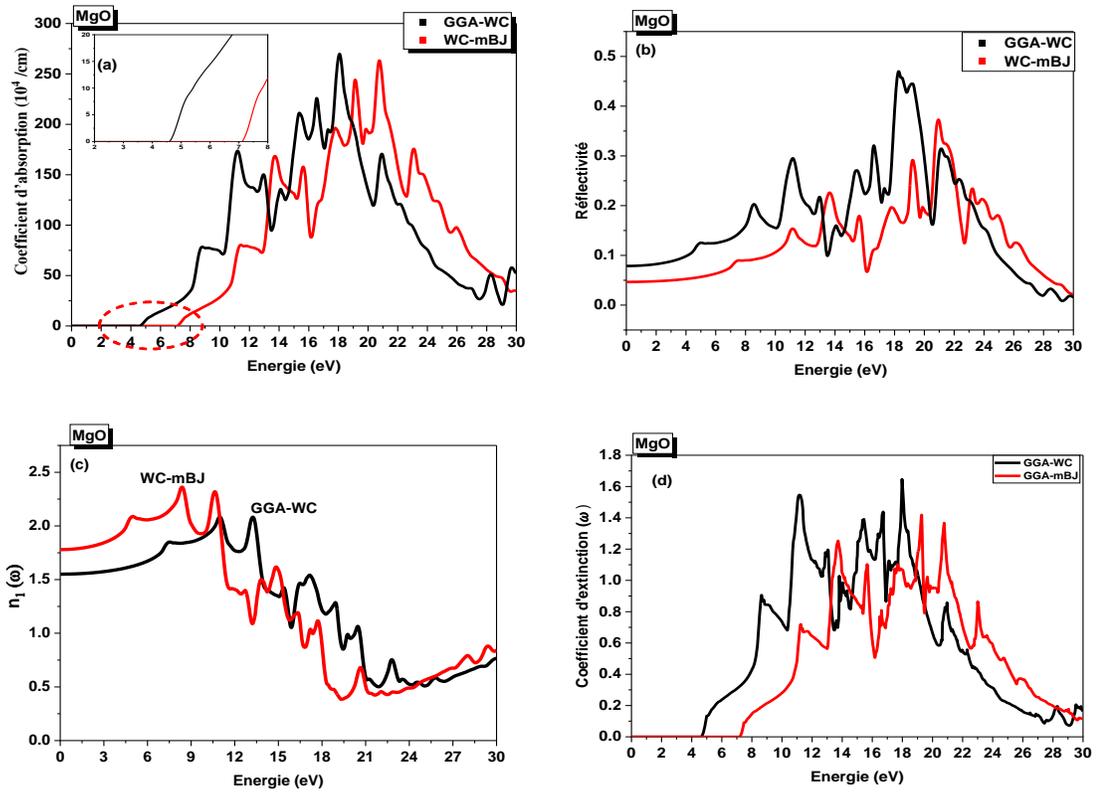
minimale  $\epsilon_1(\omega)$  a été estimée. L'absorption est moindre et les composés montrent la transition inter bande des photons dans cette région.

L'indice de réfraction  $n(\omega)$  renseigne sur la propagation d'une onde électromagnétique dans un solide et sa connaissance est fondamentale pour caractériser les matériaux utilisés dans les dispositifs optoélectroniques [52]. La **figure III. 6 (c)** montre la courbe  $n(\omega)$  calculée entre 0 et 30 eV. L'indice de réfraction statique est égal à 1.77 avec WC-mBJ et avec GGA-WC sa valeur est de 1.55, indiquant un comportement semi-conducteur. Dans la région de 6 à 9 eV, où la transition d'électrons se produit et  $\epsilon_1(\omega)$  est maximale, il y a une augmentation relative de l'indice de réfraction. Mais avec l'augmentation de l'énergie du photon incident, l'amplitude de l'indice de réfraction diminue lentement. Après 12 eV, l'indice de réfraction calculé avec les deux approximations est inférieur à 1.

La partie imaginaire du coefficient de réfraction définit le coefficient d'extinction  $k(\omega)$ , qui fait référence à la réduction de l'amplitude de la lumière lors de sa propagation à travers le matériau. Comme le montrent les **fig. III. 5 et 6 (d)**, la réponse de la matière à la lumière incidente, représentée par la courbe  $\epsilon_2(\omega)$  se produit dans la plage de 10 eV pour GGA-WC et 12 eV pour WC-mBJ. Les maximums de  $k(\omega)$  dans la région ultraviolette, apparaissent dans MgO pur autour de 8.72 eV et 11.19 eV avec des amplitudes égales respectivement à 0.87 et 1.54 avec GGA-WC. Dans le cas de la correction WC-mBJ, les pics se situent à 13.70 eV et 11.22 eV avec des amplitudes égales respectivement à 1.24 et 0.71. En augmentant l'énergie lumineuse, la réponse de la matière diminue. Cela suggère que bien qu'il y ait une absorption notable de lumière, elle n'est pas caractérisée par une perte excessive d'amplitude.



**Figure III. 5.** Fonction diélectrique complexe de MgO avec approximations GGA et mBJ.



**Figure III. 6.** Paramètres optiques de MgO par GGA-WC et WC- mBJ : a) Coefficients d'absorption b) réflectivité c) L'indice de réfraction et d) le coefficient d'extinction.

## **III.2. Simulation des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques des composés $X_{0.125}Mg_{0.875}O$ ( $X = Ni, Pd$ et $Pt$ )**

### **III. 2. 1. Introduction**

Un matériau qui présente à la fois des propriétés ferromagnétiques et à large bande interdite offre la perspective passionnante de combiner le stockage magnétique non volatil avec l'électronique conventionnelle à semi-conducteurs (isolants) dans un seul dispositif. Cet hybride prometteur ouvre de nouvelles voies dans le domaine de la "spintronique", une branche de la science et de la technologie qui explore de nouveaux dispositifs électroniques exploitant les propriétés de spin des électrons. Dans ce contexte, comment favoriser le magnétisme dans un semi-conducteur (isolant) est la clé pour résoudre ce défi. Le dopage avec les métaux de transitions se présente comme un outil qui permet de modifier les propriétés physiques des matériaux. Cette étude se focalise sur l'oxyde de magnésium MgO dopé avec trois métaux de transition distincts (Ni, Pd, et Pt) chacun caractérisé par un nombre atomique Z différent.

Les investigations portent sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques du matériau dopé. L'objectif ultime est de comprendre comment le dopage avec ces métaux de transition (3d, 4d et 5d) peut influencer ces propriétés, particulièrement en ce qui concerne la promotion du magnétisme au sein du semi-conducteur MgO. Ces avancées pourraient contribuer au développement de dispositifs spintronique novateurs, fusionnant les avantages du stockage magnétique avec ceux de l'électronique conventionnelle à semi-conducteurs.

### **III. 2. 2. Méthode et détails de calculs**

Les calculs sont effectués à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant le code Wien2K. Pour le traitement du potentiel d'échange et de la corrélation, l'approximation du gradient généralisé (GGA) révisée par Perdew, Burke, Ernzerhof du solide (GGA-PBE. PBEsol) est adoptée. Cependant, le potentiel de Becke-Johnson modifié Tran-Blaha (TB-mBJ) a également été appliqué afin d'améliorer la précision des caractéristiques magnétiques et optiques, ainsi que pour corriger la bande interdite électronique. Le choix de la TB-mBJ est motivé par sa capacité reconnue à s'aligner de manière robuste avec les valeurs expérimentales, renforçant ainsi la fiabilité des conclusions obtenues. Dans la région des sphères muffin-tin utilisée pour assurer la convergence

des harmoniques sphériques avec  $l_{\max} = 10$ , les fonctions d'onde, dans la région interstitielle sont étendues en ondes planes avec une énergie de coupure  $R_{\text{MT}} \times K_{\max} = 7$  (où  $R_{\text{MT}}$  est le petit rayon des sphères muffin-tin. L'énergie de coupure définit la séparation entre les états de cœur et de valence est de -6 Ry [30]. Les rayons Muffin-Tin ( $R_{\text{MT}}$ ) sont pris égaux à 2 u.a pour les atomes Ni, Pd, Pt, 1.86 et 1.72 pour Mg et O, respectivement. La configuration électronique des atomes est Mg [Ne]  $3s^2$ , O [He]  $2s^2 2p^4$ , Ni [Ar]  $3d^8 4s^2$ , Pd [Kr]  $4d^{10}$ , Pt [Xe]  $4f^{14} 5d^9 6s^1$ . Pour simuler la structure cristalline des systèmes dopés MgO (Ni, Pd et Pt), une super cellule de 16 atomes ( $2 \times 2 \times 2$ ) est construite. Celle-ci contient 8 atomes de Mg et 8 atomes d'oxygène, sur la base d'une cellule unitaire conventionnelle NaCl de MgO. Pour atteindre une concentration totale d'ions d'impuretés de 12.50 %, une substitution est réalisée en remplaçant un atome de (Ni, Pd et Pt) sur les sites Mg (c'est-à-dire  $X_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$ ). Ainsi, la configuration finale de la forme  $X_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$ , où X représente l'élément dopant (Ni, Pd ou Pt). Cette substitution vise à reproduire les conditions expérimentales où cette concentration spécifique d'impuretés peut être obtenue de manière pratique dans les expériences.

Pour effectuer le calcul de l'optimisation géométrique et des structures électroniques, l'intégration de la zone de Brillouin est effectuée en utilisant le schéma Monkhorst - Pack [5] avec une grille de  $10 \times 10 \times 10$  k points pour les cellules. L'itération est poursuivie jusqu'à ce que la différence d'énergie totale soit inférieure à  $10^{-4}$  Ry, indiquant une convergence satisfaisante du calcul. Pour illustrer la structure cristalline, le logiciel Vesta [31] est utilisé. Vesta permet de visualiser de manière intuitive les configurations atomiques et les arrangements cristallins, offrant ainsi une représentation graphique de la géométrie optimisée résultante.

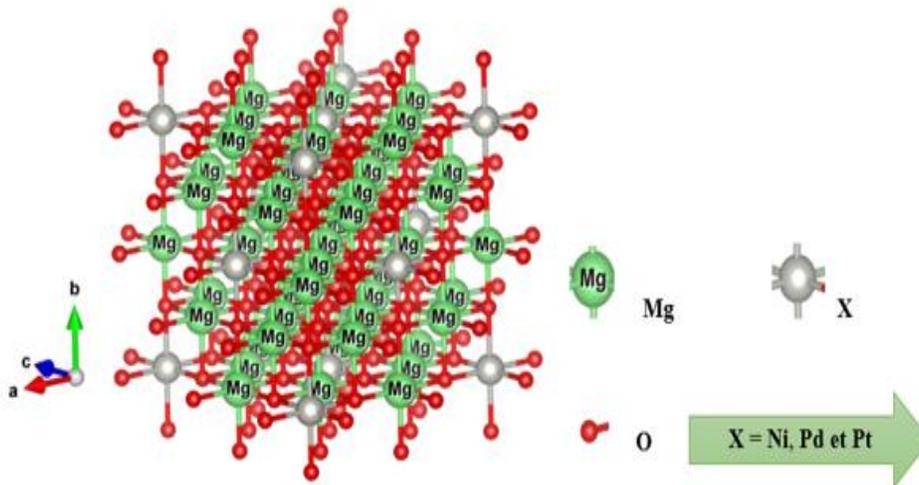
### III. 2. 3. Résultats et discussions

#### III. 2. 3. 1. Propriétés structurales

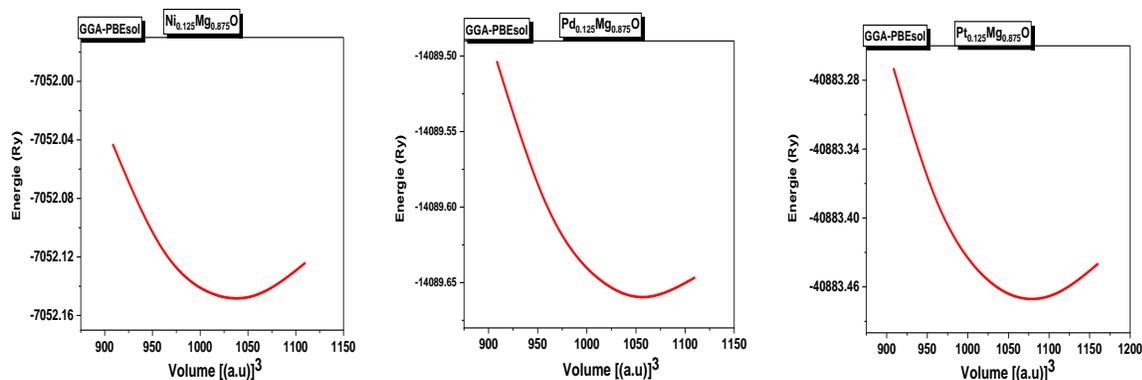
Les propriétés structurales notamment les constantes de réseau optimisé ( $a$ ), le module de compressibilité ( $B$ ), sa dérivée ( $B'$ ) et l'énergie minimale ( $E$ ) sont calculés pour les trois composés étudiés  $\text{Ni}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$ ,  $\text{Pd}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$  et  $\text{Pt}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$ . Les structures de ces derniers sont présentées dans la **Figure III. 7**. La variation de l'énergie totale (Ry) en fonction du volume ( $\text{au}^3$ ) est ajustée en utilisant l'équation de Murnaghan (**équation III. 1**).

Les paramètres structuraux optimisés des systèmes dopés, dans la configuration FM, (la phase magnétique stable, **Fig. III. 8**) sont répertoriés dans le **tableau III. 6**. Ceux-ci sont comparés à ceux du MgO pur (**tableau III. 3**). Pour le nickel, le paramètre de maille est plus petit que celui de MgO pur à cause du plus petit rayon ionique de Ni (0.69 Å), par rapport à Mg (0.72 Å). En revanche pour les deux dopants Pd et Pt les valeurs sont plus grandes (Pd= 0.86 Å et Pt= 0.86 Å) par rapport MgO pur.

L'accroissement progressif de la constante de réseau  $a$  avec l'augmentation de  $Z$ , indiquant une expansion du réseau, résultant du rayon ionique plus restreint du Mg par rapport aux dopants. Parallèlement, Les modules de compressibilité  $B$  montrent une légère décroissance, avec la diminution du numéro atomique  $Z$ , suggérant une réduction de la dureté pour les systèmes dopés [32]. Les résultats montrent que les données simulées sont en bon accord avec les valeurs obtenues par d'autres calculs théoriques par rapport aux données expérimentales d'études antérieures sur MgO pur telles que publiées dans les références suivantes [33–35].



**Figure III. 7.** Cellules cristallines des composés  $X_{0.125}Mg_{0.875}O$  ( $X = Ni, Pd$  et  $Pt$ ).



**Figure III. 8.** Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés  $X_{0.125}Mg_{0.875}O$  ( $X = Ni, Pd$  et  $Pt$ ) dans la phase (RS).

**Tableau III. 6.** Valeurs calculées de la constante de réseau  $a$  (Å), module de compressibilité  $B$  (GPa), et sa dérivé  $B'$  des composés  $X_{0.125}Mg_{0.875}O$  ( $X = Ni, Pd,$  et  $Pt$ ).

Composé	Constante de réseau $a$ (Å)	Module de compressibilité $B$ (GPa)	$B'$
$Ni_{0.125}Mg_{0.875}O$	4.2072	165.1479	4.2675
$Pd_{0.125}Mg_{0.875}O$	4.279	163.9584	4.8058
$Pt_{0.125}Mg_{0.875}O$	4.306	162.2916	4.2149

### III. 2. 3. 2. Propriétés électroniques

#### III. 2. 3. 2. 1. Structures de bandes (SB)

L'examen de la structure des bandes électroniques et de la densité partielle et totale des états (PDOS et TDOS) nécessite des recherches sur les propriétés électroniques des matériaux. Le gap énergétique est une grandeur physique essentielle utilisée dans les structures électroniques pour décrire la différence d'énergie entre le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM).

Des observations antérieures (MgO pur) indiquent que les bandes interdites des matériaux sont généralement sous-estimées lors de l'utilisation de l'approximation WC-GGA en raison de la

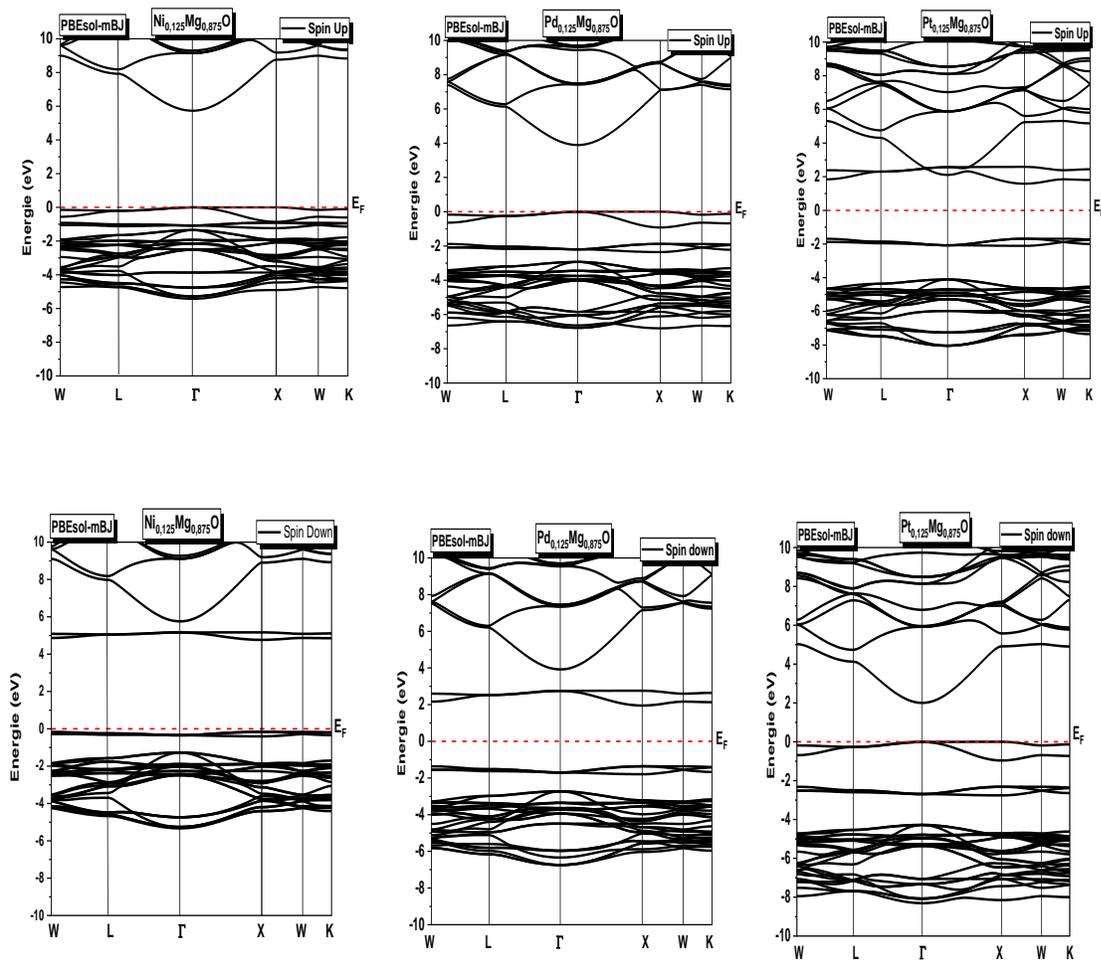
présence d'erreurs d'auto-interaction [36]. Bien que des résultats plus précis puissent être obtenus en employant d'autres méthodes coûteuses en calcul telles que la DFT avec correction d'auto-interaction (DFT+U) ou les fonctionnelles hybrides (HSE) [37], une approche alternative consiste à recourir à la fonctionnelle d'échange mBJ. Cette méthode s'est avérée susceptible de fournir des calculs de bande interdite raisonnablement précis sans engendrer les coûts de calculs élevés. Ainsi, une étude est menée pour mieux comprendre l'impact du dopage sur les structures électroniques des systèmes  $X_{0.125}Mg_{0.875}O$  ( $X=Ni, Pd, Pt$ ) en utilisant la correction du potentiel mBJ. La **figure III. 9.** présentent les structures de bandes polarisées en spin, dans la première Zone de Brillouin (BZ) de ces composés. Le niveau de Fermi  $E_F$  est représenté par une ligne pointillée et est pris égal à 0 eV.

Le niveau de Fermi ( $E_F$ ) reste inoccupé, étant positionné entre la VBM et CBM sans chevauchement de ces bandes, il ressort que tous les systèmes ( $Ni_{0.125}Mg_{0.875}O$ ,  $Pd_{0.125}Mg_{0.875}O$  et  $Pt_{0.125}Mg_{0.875}O$ ) étudiés sont des matériaux semi-conducteurs. Pour les spins majoritaire, le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM) sont situés au point  $\Gamma$ , tant pour le composé  $Ni_{0.125}Mg_{0.875}O$  que pour  $Pd_{0.125}Mg_{0.875}O$ , conduisant à une bande interdite directe large de 5.729 eV et 3.89 eV respectivement. Par contre dans le cas du composé  $Pt_{0.125}Mg_{0.875}O$  elles sont situées au point X, avec un gap direct de 3.267 eV. Dans le cas des spins minoritaire, pour les deux composés  $Ni_{0.125}Mg_{0.875}O$  et  $Pd_{0.125}Mg_{0.875}O$  le VBM et le CBM est situé au point X, indiquant une bande interdite directe. Pour le composé  $Pt_{0.125}Mg_{0.875}O$  le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM) sont situés au point  $\Gamma$ . L'ampleur de la bande interdite diminue à mesure que le nombre atomique Z augmente, avec des valeurs de 4.92 eV, 3.31 eV et 2.02 eV pour le dopage Ni, Pd et Pt, respectivement.

En outre, Il est pertinent de noter que le VBM dans les structures de bandes des trois composés sont situées à proximité immédiate de  $E_F$ , ce qui indique leur caractéristique de semi-conducteurs de type p. Ces résultats sont présentés dans le **tableau III. 7.** Comparé au MgO pur, qui présente le caractère isolant [38], l'introduction de porteurs de type trou par le dopage des métaux de transition conduit à une réduction des valeurs de la bande interdite et déplace le niveau de Fermi  $E_F$  vers le bas, ce qui entraîne un comportement semi-conducteur.

**Tableau III. 7.** Valeurs des gaps énergétiques pour les canaux à spin majoritaire (up) et minoritaire (down), à l'aide des différentes approximations des composés  $X_{0.125}Mg_{0.875}O$  (X : Ni, Pd et Pt).

Composé	Eg (eV)		Méthodes
	Up	Down	
$Ni_{0.125}Mg_{0.875}O$	3.087	1.332	GGA-PBEsol
	5.729	4.929	PBEsol- mBJ
$Pd_{0.125}Mg_{0.875}O$	1.309	1.546	GGA-PBEsol
	3.891	3.312	PBEsol- mBJ
$Pt_{0.125}Mg_{0.875}O$	0.00	00.00	GGA-PBEsol
	3.267	2.002	PBEsol- mBJ



**Figure III. 9.** Structures de bandes polarisées en spin des composés  $X_{0.125}Mg_{0.875}O$  (X = Ni, Pd et Pt) calculées avec l'approximation PBEsol-mBJ.

### III. 2. 3. 2. 2. Densité d'états électroniques (DOS)

Pour mieux élucider la nature de la structure de la bande électronique et pour analyser les contributions des différents atomes et orbitales, les densités d'états électroniques totales (TDOS) et de partielles (PDOS) par cellule unitaire, pour les systèmes  $\text{Ni}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$ ,  $\text{Pd}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$  et  $\text{Pt}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$  sont calculées et discutées.

La **figure III. 10.** représentent les densités d'états totale et partielle pour chaque composé où la ligne pointillée rouge représente le niveau de Fermi. Il convient de noter que tous les composés  $\text{X}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$  présentent un caractère semi-conducteur pour les deux spins, en raison de l'absence de chevauchement au niveau de Fermi. La valeur de la bande interdite obtenue et la nature semi-conductrice sont en bon accord avec les résultats des structures de bandes. L'émergence de cette bande interdite dans les TDOS témoigne de la caractéristique semi-conductrice des composés  $\text{X}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$ . Les contributions les plus significatives au TDOS proviennent des orbitales Ni-3d ( $\text{Ni}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$ ), Pd-4d ( $\text{Pd}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$ ), Pt-5d ( $\text{Pt}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$ ). Les spectres DOS sont examinés dans un intervalle d'énergie de  $-7.0$  à  $7.0$  eV. Les densités d'états partielles, PDOS, sont également calculées pour les atomes X (Ni (3d-eg, 3d-t<sub>2g</sub>), Pd (3deg, 3dt<sub>2g</sub>), Pt (3deg, 3dt<sub>2g</sub>)), Mg (3s) et O (2s, 2p).

La bande interdite d'énergie dans ces systèmes trouve son origine principalement dans les atomes de Ni, Pd et Pt respectivement. Une analyse détaillée des PDOS révèle que les états partiels Ni-3d, Pd-4d et Pt-5d, contribuent majoritairement à la formation des bandes de conduction dans leur composé  $\text{X}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$  correspondant. Selon la théorie du champ cristallin, les cinq orbitales dégénérées de d-TM subissent une division en deux parties : les niveaux t<sub>2g</sub> ( $d_{xz}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ) trois fois dégénérés de basse énergie et les niveaux eg ( $d_{x^2-y^2}$ , et  $d_{z^2}$ ) deux fois dégénérés de haute énergie symétriques, créant ainsi des états liants et anti-liants, ceci joue un rôle majeur dans l'induction du ferromagnétisme dans les composés  $\text{X}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$ .

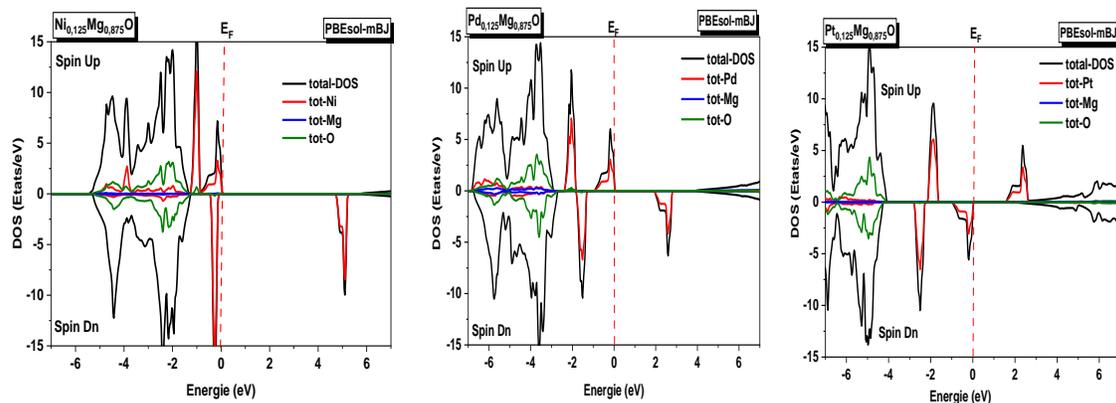
Pour le composé  $\text{Ni}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$ , la bande de valence peut être divisée en trois parties distinctes. Dans la première plage, allant du niveau de Fermi jusqu'à  $-1$  eV, les états  $d_{eg}$ -Ni dominant pour les spins majoritaires, tandis que pour les spins minoritaire d-t<sub>2g</sub>-Ni qui sont dominants. La seconde plage, située entre  $-1$  eV et  $-2$  eV est principalement occupée par les états d-t<sub>2g</sub>-Ni. Pour la parité entre ( $-1.5$  eV et  $-5$  eV), les atomes de p-O dominant avec de faible contributions des autres

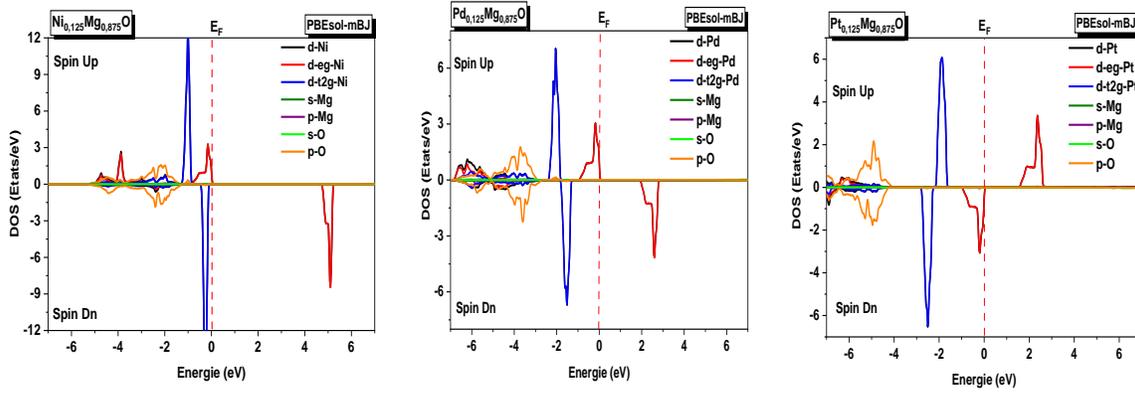
atomes. Dans la bande de conduction, les états d-eg poussent les états d'oxygène vers des énergies plus basses, créant ainsi un gap énergétique dans le nouveau composé.

Pour le composé  $\text{Pd}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$  et  $\text{Pt}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$  la bande de conduction est caractérisée par une dominance des états d-eg, entraînant un déplacement des états d'oxygène vers des énergies plus basse. En revanche, la bande de valence peut être divisée en trois parties : la première au niveau de fermi, est principalement occupée par les états d-eg-(Pd, Pt). Alors que la partie de -1.5eV à -3 eV, ce sont les états d- $t_{2g}$ -(Pd, Pt) qui contribuent de manière significative à la bande de valence. Enfin, pour la partie de -4eV à -6 eV, les orbitales de p-O qui dominent avec une forte contribution pour Pd et faible contributions des autres atomes (Mg, et Pt), tandis qu'une contribution relativement faible des autres atomes est observée. Dans la bande de conduction, dans la région de 2 eV à 3 eV, les états d-eg poussent les états d'oxygène au basse énergie et induit le gap énergétique de nouveaux composés.

Les orbitales O-2p sont repoussées au niveau de Fermi par les orbitales 3d, 4d et 5d des métaux de transition. Cela empêche ainsi l'hybridation, conduit à la séparation des orbitales les unes des autres et entraîne ainsi la création d'une bande interdite dans les deux états de spin-down (minoritaire) et spin-up (majoritaire).

En résumé, l'origine de la bande interdite d'énergie dans ces systèmes est attribuée aux contributions majeures des états partiels des orbitales de Ni-3d, Pd-4d et Pt-5d, conformément à la théorie du champ cristallin qui divise les orbitales dégénérées en niveaux  $t_{2g}$  et eg, influant ainsi sur la formation des bandes de conduction et induisant le ferromagnétisme dans les composés  $\text{X}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$ .





**Figure III. 10.** Densité d'états électroniques total et partielle des composés  $X_{0.125}Mg_{0.875}O$  ( $X = Ni, Pd$  et  $Pt$ ).

### III. 2. 3. 3. Propriétés magnétiques

Les atomes de métaux de transition 3d (Ni), 4d (Pd) et 5d (Pt) substitués dans l'oxyde alcalino-terreux MgO, créent un moment magnétique dans les super cellules  $X_{0.125}Mg_{0.875}O$  ( $X = Ni, Pd, Pt$ ). Le moment magnétique de spin total des supers cellules, y compris la contribution de chaque atome à la création du moment magnétique dans les composés (super cellules), sont regroupés dans le **tableau III. 8**. Le moment magnétique du composé hôte (MgO non dopé) est nul cependant, ce moment magnétique des composée augmente suite au dopage avec des atomes de métaux de transition Ni, Pd et Pt.

La configuration électronique de valence des différents atomes est la suivante, Mg [Ne]  $3s^2$ , O [He]  $2s^2 2p^4$ , Ni [Ar]  $3d^8 4s^2$ , Pd [Kr]  $4d^{10}$ , Pt [Xe]  $4f^{14} 5d^9 6s^1$ . Dans les super-cellules, la création du moment magnétique est attribuée aux électrons de valence. Cela signifie donc que les atomes de métaux de transition jouent un rôle important dans la production de magnétisme dans les oxydes alcalino-terreux. Le site cationique de substitution des systèmes Ni ( $3d^8$ ), Pd ( $4d^{10}$ ), Pt ( $5d^9$ ) a une configuration électronique de  $(t_{eg}^6, e_g^2)$ ,  $(t_{eg}^6, e_g^4)$  et  $(t_{eg}^6, e_g^3)$ , respectivement, dans l'environnement octaédrique.

**Tableau III. 8.** Moments magnétiques totaux, locaux et interstitiels calculés à l'aide des approximations GGA-PBEsol et PBEsol-mBJ, pour les composés  $X_{0.125}Mg_{0.875}O$  ( $X = Ni, Pd, Pt$ ).

Composé		Total	Mg	O	TM	Interstitiel
$Ni_{0.125}Mg_{0.875}O$	PBEsol-mBJ	2.000	0.0087	0.0402	1.7946	0.03792
	GGA-PBEsol	1.995	-0.0154	0.0682	1.5554	0.02792
$Pd_{0.125}Mg_{0.875}O$	PBEsol-mBJ	2.000	0.01927	0.09926	1.430	0.02927
	GGA-PBEsol	2.016	-0.02762	0.10598	1.235	0.13129
$Pt_{0.125}Mg_{0.875}O$	PBEsol-mBJ	1.99	0.02436	0.02206	1.3990	0.02016
	GGA-PBEsol	0.45	-0.00572	0.09489	0.264	0.05610

### III. 2. 3. 4. Propriétés optiques

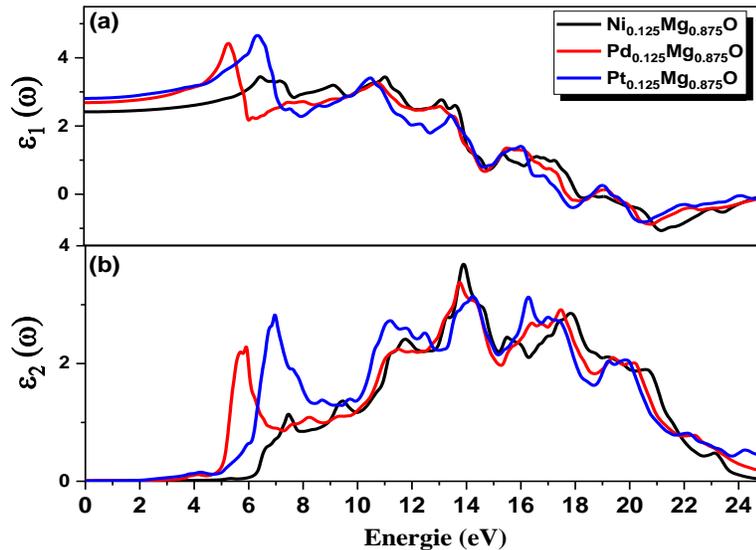
Les propriétés optiques d'un matériau sont étroitement liées à sa structure cristalline et à sa structure de bande électronique. La réponse linéaire des matériaux peut être décrite par la fonction diélectrique complexe  $\epsilon(\omega)$  [38].

La manifestation de divers phénomènes dans un milieu exposé à la lumière trouve son explication à travers plusieurs paramètres optiques qui définissent les propriétés optiques de ce milieu, comme indiqué dans la référence [39]. Parmi ces paramètres, la fonction diélectrique, représentant la réponse linéaire du milieu à la lumière, se décompose en parties réelle ( $\epsilon_1(\omega)$ ) et imaginaire ( $\epsilon_2(\omega)$ ). Ces deux composantes contribuent à caractériser les propriétés optiques globales du milieu.

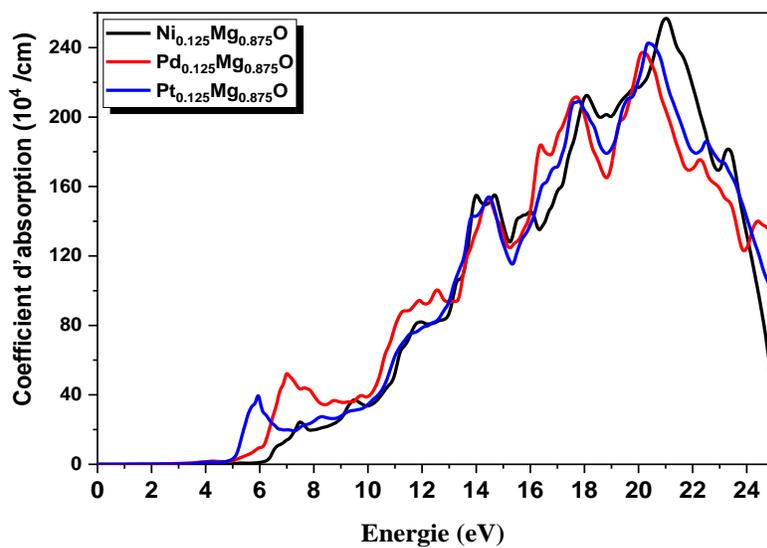
La figure (III. 11) montre les variations des parties réelles  $\epsilon_1(\omega)$  et imaginaires  $\epsilon_2(\omega)$ , de la fonction diélectrique, en fonction de l'énergie. Les valeurs de la constante diélectrique statique sont 2.41, 2.68, et 2.90 pour  $Ni_{0.125}Mg_{0.875}O$ ,  $Pd_{0.125}Mg_{0.875}O$ , and  $Pt_{0.125}Mg_{0.875}O$ , respectivement. Une tendance positive de la variation de  $\epsilon_1(\omega)$  est observée jusqu'à 18 eV, indiquant un comportement diélectrique, Au-delà de 18 eV,  $\epsilon_1(\omega)$  devient négative, puis augmente à nouveau à partir de 24.5 eV pour devenir positive.  $\epsilon_1(\omega)$  augmente avec le numéro atomique des dopants. La partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\epsilon_2(\omega)$  se manifeste à un seuil d'environ 7.47 eV, 6.97

eV, et 5.89 eV pour  $\text{Ni}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$ ,  $\text{Pd}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$ , and  $\text{Pt}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$ , respectivement. Ceci est étroitement lié à la transition directe au point  $\Gamma$  résultant de l'excitation d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Les valeurs maximales  $\epsilon_2(\omega)$  sont atteintes aux énergies autour 13.94 eV, 13.74 eV, et 14.27 eV, respectivement, pour  $\text{Ni}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$ ,  $\text{Pd}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$ , et  $\text{Pt}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$ . Au-delà de ces valeurs, à mesure que l'énergie augmente,  $\epsilon_2(\omega)$  diminue.

Le coefficient d'absorption optique  $\alpha(\omega)$ , illustré dans la figure (III. 12), quantifie la capacité d'un matériau à absorber l'énergie des photons. En d'autres termes, il renseigne sur la fraction de lumière incidente qui est absorbée par le solide. Les composés étudiés sont caractérisés par une très faible absorption dans la région visible tandis qu'ils présentent une absorption significative dans la région ultraviolette d'énergie de 5 eV à 25 eV. À mesure que le numéro atomique augmente de la série 3d à 4d, puis à 5d, la région de forte absorption se décale vers des énergies élevées, ce qui entraîne un déplacement du bord d'absorption vers le spectre ultraviolet. L'extension du bord d'absorption vers l'UV est due à l'augmentation de la largeur de la bande interdite et à la modification de la structure de la bande électronique [40]. Dans la gamme d'énergie de 8 à 18 eV, la majeure partie de la lumière incidente traverse le matériau, le rendant transparent. À des énergies plus basses, le matériau devient opaque, absorbant la lumière incidente.



**Figure III. 11.** Partie réelle (a) et partie imaginaire (b) de la fonction diélectrique des oxydes ternaires  $\text{Ni}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$ ,  $\text{Pd}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$ , and  $\text{Pt}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$  en utilisant l'approximation PBEsol-mBJ.



**Figure III. 12.** Coefficient d'absorption des oxydes ternaires  $\text{Ni}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$ ,  $\text{Pd}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$ , et  $\text{Pt}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$  en utilisant l'approximation PBEsol-mBJ.

### III. 2. 4. Conclusion

La première partie de ce travail est une étude comparative des propriétés structurales, électroniques et élastiques de l'oxyde MgO. Les calculs sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW). Pour le potentiel d'échange et de corrélation, deux approximations sont utilisées : la densité locale et le gradient généralisé.

Les paramètres structuraux tels que la constante de réseau ( $a$ ), le module de compressibilité ( $B$ ) et sa dérivée ( $B'$ ) sont calculés dans la structure NaCl (B1). Le composé est stable dans la phase non magnétique (paramagnétique). L'analyse et le calcul des paramètres élastiques, tels que le module de Young ( $E$ ), le module de cisaillement ( $G$ ), le rapport  $B/G$ , le coefficient de poisson ( $\nu$ ), le facteur d'anisotropie ( $A$ ) montrent que MgO est de nature anisotrope et que le composé est mécaniquement stable et fragile. Les propriétés électroniques sont calculées en utilisant les approximations mBJ-LDA et mBJ-GGA. Les résultats montrent que l'oxyde MgO est un matériau isolant avec une bande interdite directe de 7.55 eV avec mBJ-LDA en bon accord avec les résultats expérimentaux. Pour les propriétés optiques, un décalage vers les bases énergies

dans la zone UV dans l'absorption. Les résultats théoriques sont en bon accord avec les travaux expérimentaux et théoriques trouvés dans la littérature.

Dans la seconde partie, les oxydes alcalino-terreux MgO, dopés avec des atomes de métaux de transition 3d-Ni, 4d-Pd et 5d-Pt, dans la structure rock salt sont étudiés afin d'examiner la structure électronique, les propriétés magnétiques et optiques. Nous avons utilisé à la fois l'approximation GGA-PBEsol et l'approche TB-mBJ sont utilisées pour le traitement de l'échange-corrélation. Les composés dopés  $X_{0.125}Mg_{0.875}O$  ( $X = Ni, Pd, Pt$ ) présentent un comportement semi-conducteur ferromagnétique, mis en évidence par les structures de bandes et les DOS. L'analyse de PDOS révèle une contribution notable des orbitales 3d, 4d, et 5d, entraînant la formation de bandes interdites spécifiques dans les canaux de spin majoritaires et minoritaires (spin up et down) autour du niveau de Fermi. Cette caractéristique souligne l'importance des métaux de transition (Ni, Pd, Pt) dans l'augmentation des moments magnétiques de la matrice hôte MgO. En effet, les valeurs des moments magnétiques totaux pour les super cellules de  $Ni_{0.125}Mg_{0.875}O$ ,  $Pd_{0.125}Mg_{0.875}O$  et  $Pt_{0.125}Mg_{0.875}O$  sont respectivement de 2, 2, et 1.99  $\mu_B$ . Les composantes de la constante diélectrique (réelle et imaginaire), et l'absorption des composés sont calculées et analysées. Les composés présentent des propriétés électroniques, magnétiques et optiques pouvant être utilisés dans les domaines de la spintronique et l'optoélectronique.

### Bibliographie de chapitre III.

- [1] Jalili. S, et al. *Physica B: Condensed Matter*. **403** 19-20 (2008).
- [2] Karki. B. B, et al. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. **103** 6 (1998).
- [3] Dadsetani. M, et al. *Solid State Sciences*. **11** 12 (2009).
- [4] Blaha. P, et al. *Journal of Chemical Physics*. **152** 7 (2020).
- [5] Monkhorst. H. J, et al. *Physical Review B*. **13** 12 (1976).
- [6] Kruk. A, et al. *Acta Physica Polonica A*. **138** 3 (2020).
- [7] Huang. N, et al. *Ceramics International*. **45** 12 (2019).
- [8] Chen.Y, et al. *Solid State Communications*. **194** 1–5, (2014).
- [9] Taib. M. F. M, et al. *International Journal of Nanoelectronics and Materials*. **13** 225–234 (2020).
- [10] Meskine. S, et al. *Optik*. **138** 295–301 (2017).
- [11] Labidi. M, et al. *Physica Scripta*. **82** 045605 (2010).
- [12] Sharma. V, et al. *AIP Advances*. **1** 3 (2011)
- [13] Tayeb Halais. W, et al. *Materials Today: Proceedings*. **51** 2091–2095 (2022).
- [14] Zhang. J, et al. *International Journal of Modern Physics C*. **24** 8 (2013).
- [15] Jamal. M, et al. *Computational Materials Science*. **95** 592–599, (2014).
- [16] Baltache. H, et al. *Physica B: Condensed Matter*. **344** 1–4 (2004).
- [17] Karki. B. B. *Science*. **286** 5445 (1999).
- [18] Duffy. T. S, et al. *Physical Review Letters*. **74** 8 (1995).
- [19] Semassel. E, et al. *Physica B: Condensed Matter*. **657** 414778 (2023).
- [20] Mayer. B, et al. *Intermetallics*. **11** 1 (2003).
- [21] Pugh. S. F. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. **45** 367 (1954).
- [22] Slagle. D.D, et al. *J. Appl. Phys*. **38** 446 (1967).
- [23] Wang. J, et al. *Journal of Computational Electronics*. **15** 4 (2016).
- [24] Taib. M. Z. A, et al. *Materials Research Express*. **6** 9 (2019).
- [25] Almeida-Neto. F. W. Q. et al. *Journal of Applied Physics*. **125** 15 (2019).
- [26] Teli. N. A, et al. *Computational Condensed Matter*. **20** e00386 (2019).
- [27] Bouhlala. A, et al. *European Physical Journal B*. **95** 11 (2022).

- [28] Kariper. A, et al. *Journal of Energy Storage*. **32** 101958 (2020).
- [29] Yang. X, et al. *Computational Materials Science*. **121** 61–66 (2016).
- [30] Schwarz. K, et al. *Computational Materials Science*. **28** 2 (2003).
- [31] Heydon. A, et al. *SRC Technical Note*. (1999).
- [32] Misra. D, et al. *Scientific Reports*. **9** 1 (2019).
- [33] Tayeb Halais. W, et al. *European Physical Journal B*. **96** 6 (2023).
- [34] Bilal. M, et al. *Journal of Molecular Liquids*. **339** 117176. (2021).
- [35] Shi. L. J. *Physics Letters A*. **374** 10 (2010).
- [36] Perdew. J.P, et al. *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865 (1996).
- [37] Heyd. J, et al. *The Journal of chemical physics*. **123** 17 (2005).
- [38] Al-Douri. Y, et al. *Materials Express*. **9** 2 (2019).
- [39] Fox. M. Oxford Univ. 1269-1270 (2002).
- [40] Saeed. M, et al. *Materials Science in Semiconductor Processing*. **139** 106364 (2022).

## CHAPITRE IV

### **Étude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques des composés $\text{TM}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ (TM= Cu, Ag, et Au ; x = 3.125%, 6.25%, 12.5%, et 25%)**

Dans ce chapitre, les résultats de calculs de la stabilité structurale des propriétés électroniques, optiques et magnétiques des composés  $\text{TM}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  (TM= Cu, Ag, et Au ; x = 3.125%, 6.25%, 12.5%, et 25%) sont présentés et discutés. L'étude est réalisée dans les phases ferromagnétiques (FM) et paramagnétique (PM), en utilisant l'approximation GGA-WC avec la correction TB-mBJ associée à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

*" Si l'électron nous a servi à comprendre beaucoup de choses, nous n'avons jamais bien compris l'électron lui-même."*

Louis de Broglie

## Table des matières

<b>CHAPITRE IV</b> .....	114
<b>Etude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques des composés <math>\text{TM}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}</math> (TM= Cu, Ag, et Au ; x = 3.125%, 6.25%, 12.5%, et 25%)</b> .....	114
<b>IV. 1. Introduction</b> .....	116
<b>IV. 2. Méthode et détails de calculs</b> .....	116
<b>IV. 3. Résultats et discussions</b> .....	117
<b>IV.3.1. Propriétés structurales</b> .....	117
<b>IV. 3. 2. Propriétés électroniques</b> .....	122
<b>IV. 3. 2.1. Structures de bandes d'énergie (SB)</b> .....	122
<b>IV. 3. 2. 2. Densités d'états électroniques (DOS)</b> .....	129
<b>IV. 3. 3 Propriétés magnétiques</b> .....	137
<b>IV. 3. 3. 1. Moment magnétique</b> .....	137
<b>IV. 3. 3. 2. Constantes de couplage d'échange</b> .....	138
<b>IV. 3. 4. Propriétés optiques</b> .....	140
<b>IV. 4. Conclusion</b> .....	142
<b>Bibliographie de chapitre IV</b> .....	144

## IV. 1. Introduction

L'oxyde de magnésium, un composé largement étudié, se trouve au cœur de nombreux efforts des recherches académiques considérables pour éclairer et contrôler les mécanismes de dopage de MgO, avec l'objectif ultime d'améliorer ses propriétés physiques et prédire de nouvelles applications prometteuses [1–4]. Dans ce chapitre, les résultats de calculs relatifs à la stabilité structurale ainsi qu'aux propriétés électroniques, optiques et magnétiques des composés  $\text{TM}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  sont présentés, avec les concentrations qui varient de  $x = 3.125\%$ ,  $6.25\%$ ,  $12.5\%$ , à  $25\%$  et aussi les effets du dopage avec les métaux de transition des séries 3d à 4d à 5d sont également analysés. L'étude prend en compte les phases magnétiques, notamment les états ferromagnétiques (FM), et paramagnétique (PM). Les calculs sont menés en se basant sur l'approximation GGA-WC avec la correction TB-mBJ associée à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette étude fournit une analyse approfondie de la structure et des propriétés des composés étudiés, mettant ainsi en lumière les influences subtiles du dopage et de la concentration des dopants sur les caractéristiques fondamentales de ces matériaux.

## IV. 2. Méthode et détails de calculs

Dans ce travail, les calculs sont effectués avec le progiciel de simulation Wien2k [5] pour étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de MgO dopé par des TM (Cu, Ag, et Au). La méthode d'onde plane augmentée linéarisée à plein potentiel plus orbitales locales (FP-LAPW + lo) [6] basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est utilisée [7]. Pour le calcul des propriétés structurales, le potentiel d'échange-corrélation est traité par l'approximation de gradient généralisée proposé par Wu-Cohen (GGA-WC) [8]. De plus le potentiel d'échange de Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha (TB-mBJ) est employé pour calculer les propriétés électroniques, offrant une estimation précise de la bande interdite des semi-conducteurs [9–11]. Les calculs sont basés sur trois types de super cellules ( $2 \times 2 \times 2$ ), réseau cubique à faces centrées (FCC), réseau cubique centré (BCC) et réseau cubique simple (SC), appartenant aux groupes d'espace  $N^\circ$  (225),  $N^\circ$  (229), et  $N^\circ$  (221), respectivement. La concentration obtenue est de  $x = 0.25$ ,  $0.012$ ,  $0.06$  et  $0.03$  avec le remplacement des atomes de Mg par des atomes de cuivre, d'argent et l'or.

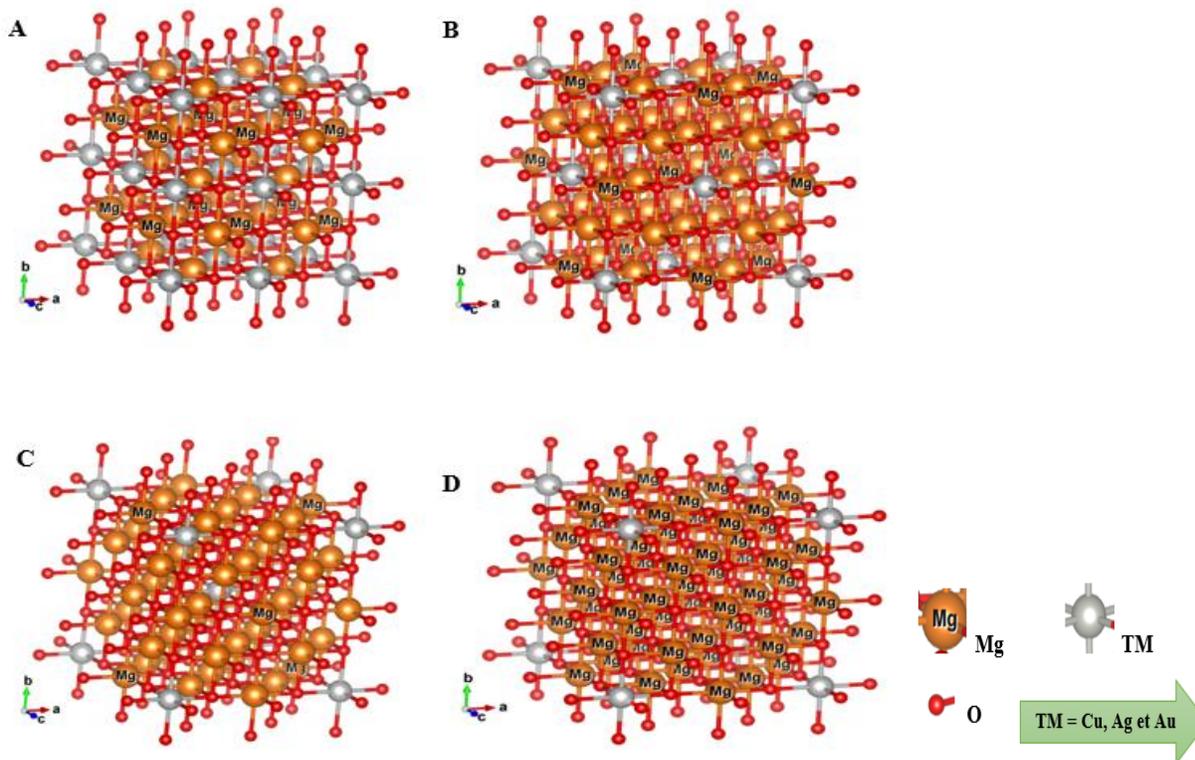
Les rayons Muffin-Tin (MT) sont égaux à 2, 1.86 et 1.72 a. u. pour TM, Mg et O, respectivement. L'équation d'états de Murnaghan est utilisée pour ajuster l'énergie totale en fonction du volume et pour déterminer les paramètres structuraux. Les configurations électroniques utilisées dans ce travail pour caractériser les différents atomes sont les suivantes : Mg [Ne] 3 s<sup>2</sup>, O [He] 2 s<sup>2</sup> 2 p<sup>4</sup>, Cu [Ar] 3 d<sup>10</sup> 4 s<sup>1</sup>, Ag [Kr] 4 d<sup>10</sup> 5 s<sup>1</sup>, Au [Xe] 5 d<sup>10</sup> 6 s<sup>1</sup>. L'intégration de la première zone de Brillouin est réalisée avec un maillage Monkhorst Pack de dimensions (12 × 12 × 12) [12], et un maillage de points k de dimensions (17 × 17 × 17) est utilisé pour échantillonner et pour obtenir les propriétés électroniques. Les paramètres d'entrée, à savoir L<sub>max</sub>, R<sub>Kmax</sub> et G<sub>max</sub> sont fixés respectivement à 7, 10 et 12 pour toutes les configurations étudiées. La séparation entre l'état de valence et de cœur est établie à de -6 Ry. Les cycles auto-cohérents sont interrompus lorsque l'énergie totale converge vers 10<sup>-4</sup> Rydberg. Pour illustrer la structure cristalline, le logiciel Xcrysden est utilisé [13].

### IV. 3. Résultats et discussions

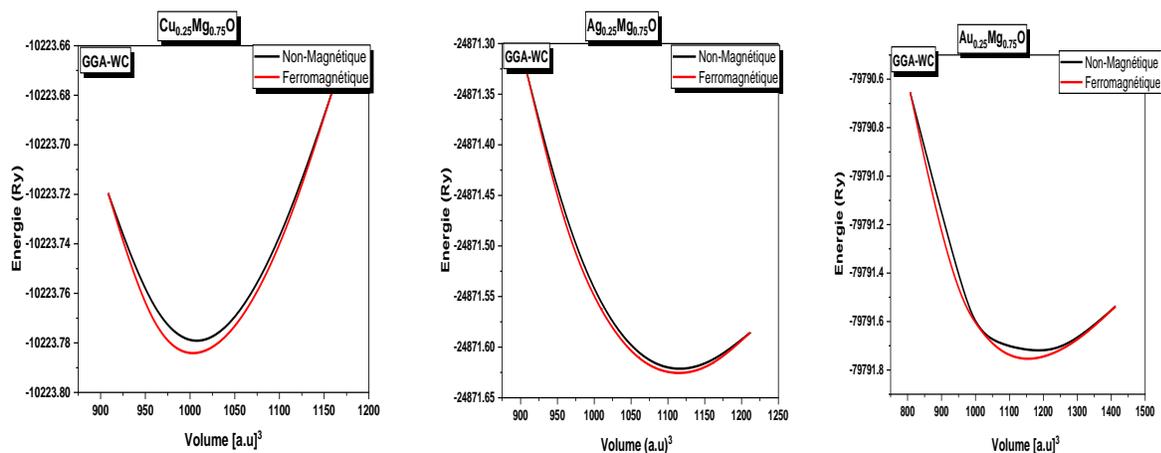
#### IV.3.1. Propriétés structurales

L'oxyde MgO cristallise dans une structure type NaCl (B1) dans des conditions normales [14]. Pour optimiser les paramètres structuraux et étudier la stabilité des phases structurales, les courbes des énergies totales en fonction du volume sont ajustées en utilisant l'équation d'état empirique de Murnaghan [15]. Les caractéristiques structurales des systèmes TM<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>O (x = 3.125 %, 6.25 %, 12.5 % et 25 %) sont obtenues par substitution d'un atome de TM dans une super cellule MgO. Un atome de Mg est remplacé par un atome de TM dans les trois types de super cellules cubiques (respectivement SC, BCC et FCC) pour les concentrations (x = 3.125 %, 6.25 %, 12.5 %) et deux atomes de Mg pour la concentration 25 %. Les structures géométriques sont illustrées par la **figure IV. 1**.

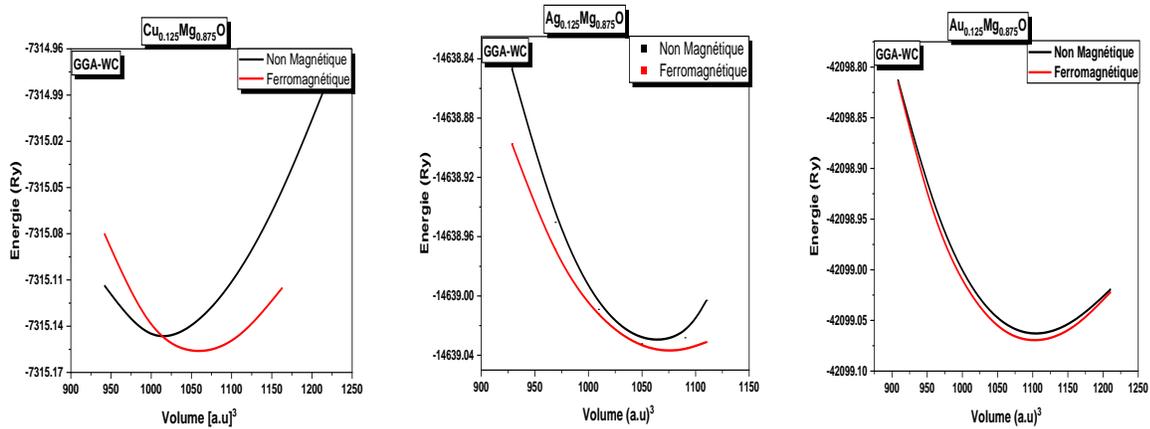
Les **figures (IV. 2-5)** représentent, l'énergie calculée, dans les phases non magnétiques NM (état non spin polarisé) et ferromagnétiques FM (état spin polarisé) des composés dopés TM<sub>0.25</sub>Mg<sub>0.75</sub>O, TM<sub>0.125</sub>Mg<sub>0.875</sub>O, TM<sub>0.062</sub>Mg<sub>0.938</sub>O, TM<sub>0.031</sub>Mg<sub>0.969</sub>O, en fonction du volume. Tous les systèmes susmentionnés sont énergétiquement stables dans l'état de spin polarisé, avec une énergie plus faible à un volume donné.



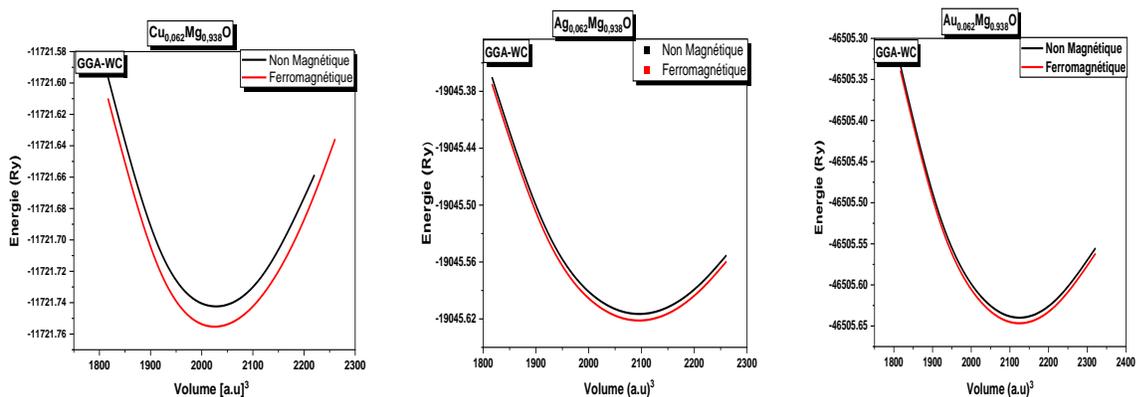
**Figure IV. 1.** Cellules cristallines  $\text{TM}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  (A) 25% (FCC), (B) 12.5% (FCC), (C) 6.25% (BCC), et (D) 3.125 % (SC).



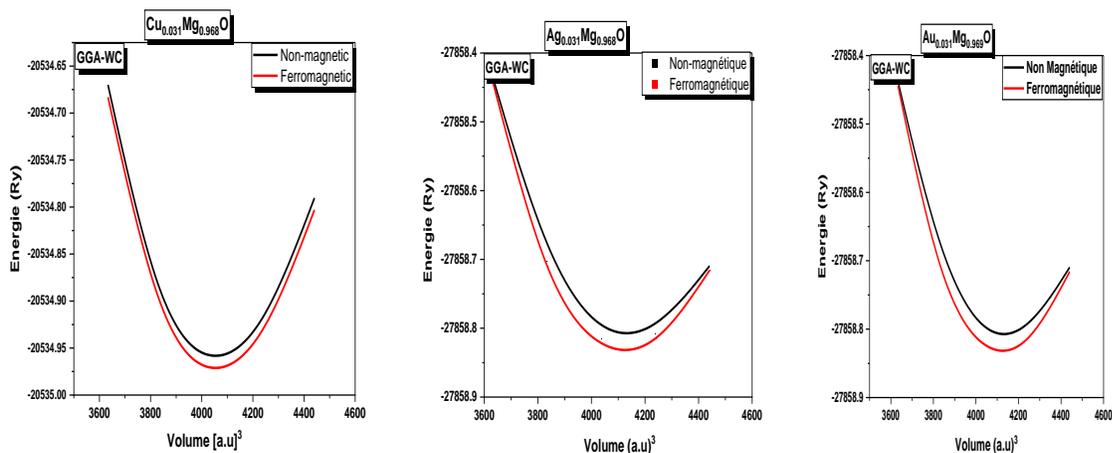
**Figure IV. 2.** Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour  $\text{TM}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{O}$  (TM = Cu, Ag, et Au) dans les états NM et FM.



**Figure IV. 3.** Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour  $\text{TM}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$  (TM = Cu, Ag, et Au) dans les états NM et FM.



**Figure IV. 4.** Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour  $\text{TM}_{0.062}\text{Mg}_{0.938}\text{O}$  (TM = Cu, Ag, et Au) dans les états NM et FM.



**Figure IV. 5.** Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour  $\text{TM}_{0.031}\text{Mg}_{0.969}\text{O}$  (TM = Cu, Ag, et Au) dans les états NM et FM.

Les valeurs de la constante de réseau ( $a$ ), du module de compressibilité ( $B$ ) et de sa première dérivée ( $B'$ ) pour les composés ternaire  $TM_xMg_{1-x}O$ , calculées à l'aide de l'approximation GGA-WC, sont présentées dans le **tableau IV. 1**. Ces résultats sont comparés aux données théoriques de la littérature.

**Tableau IV.1.** Valeurs calculées de la constante de réseau  $a$  (Å), module de compressibilité  $B$  (GPa), et sa dérivé  $B'$  des composés  $TM_xMg_{1-x}O$  ( $TM = Cu, Ag, \text{ et } Au$  ;  $x = 3.125 \%, 6.25 \%, 12.5 \%$  et  $25 \%$ ).

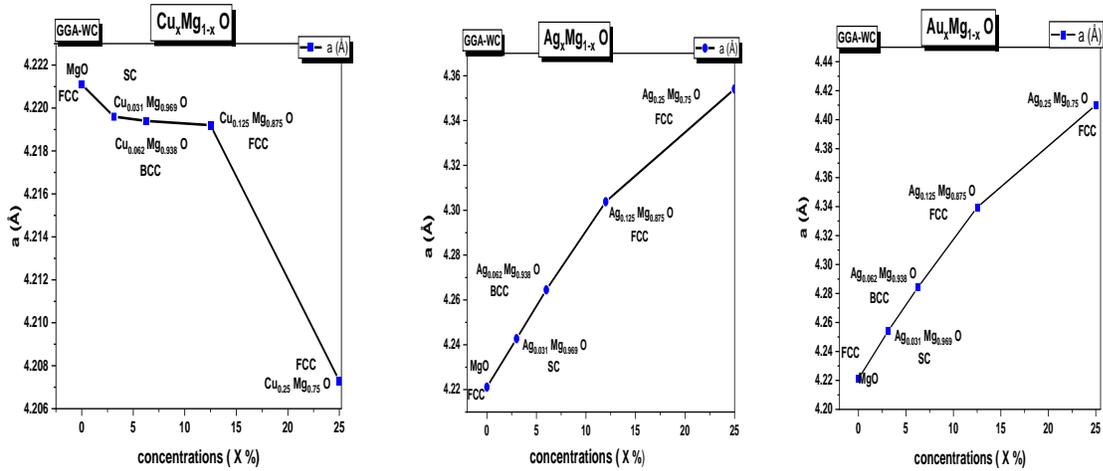
<b>Supercellule (<math>2 \times 2 \times 2</math>)</b>	<b>Concentration (x)</b>	<b><math>TM_xMg_{1-x}O</math></b>		
<b><math>Cu_xMg_{1-x}O</math></b>		<b><math>a</math> (Å)</b>	<b><math>B</math> (GPa)</b>	<b><math>B'</math></b>
<b>Cu/MgO (CS)</b>	3.125 %	4.2196	158.8178	4.2063
<b>Cu/MgO (CC)</b>	6.25 %	4.2194	159.8691	4.2018
<b>Cu/MgO (FCC)</b>	12.5 %	4.2192	161.8911	4.3052
<b>Cu/MgO (FCC)</b>	25 %	4.2073	169.4236	4.3283
<b><math>Ag_xMg_{1-x}O</math></b>		<b><math>a</math> (Å)</b>	<b><math>B</math> (GPa)</b>	<b><math>B'</math></b>
<b>Ag/MgO (CS)</b>	3.125 %	4.242	156.024	4.124
<b>Ag/MgO (CC)</b>	6.25 %	4.264	156.353	4.124
<b>Ag/MgO (FCC)</b>	12.5 %	4.303	157.142	4.413
<b>Ag/MgO (FCC)</b>	25 %	4.354	159.359	4.191
<b>Résultats Théoriques</b>	12.5 %	4.37 [16]		
<b><math>Au_xMg_{1-x}O</math></b>		<b><math>a</math> (Å)</b>	<b><math>B</math> (GPa)</b>	<b><math>B'</math></b>
<b>Au/MgO (CS)</b>	3.125 %	4.2541	156.3004	4.0802
<b>Au/MgO (CC)</b>	6.25 %	4.2841	155.7414	4.1654
<b>Au/MgO (FCC)</b>	12.5 %	4.3395	154.9697	4.1293
<b>Au/MgO (FCC)</b>	25 %	4.4100	154.5794	4.1889

L'analyse des données de ce tableau montre que la constante de réseau calculée, des systèmes dopés, augmente avec le numéro atomique du dopant pour toutes les concentrations, puisque plus le rayon ioniques des atomes dopants est grand Cu (0.54 Å), Ag (1.26 Å), et Au (1.37 Å), plus la constante de réseau est grande.

La **Figure IV. 6** montre la variation du paramètre de réseau en fonction de la concentration des dopants. Les valeurs des paramètres de réseau des composés ternaires  $\text{Ag}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  et  $\text{Au}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  sont supérieures à celles de la structure binaire en raison de l'effet de taille des rayons ioniques entre Mg (0.72), Ag (1.26 Å) et Au (1.37 Å). Cette augmentation du paramètre de réseau est d'autant plus marquée que la concentration en éléments dopants Ag ou Au s'accroît, reflétant l'influence directe de la substitution de Mg par des ions plus larges sur la structure cristalline. En revanche, hormis pour l'ion Cu, une tendance générale à la diminution du paramètre de maille est observée avec l'augmentation de la concentration des dopants comparativement à celle de la matrice hôte MgO, phénomène qui peut être expliqué par la différence de rayon ionique entre les ions concernés. Cette variation, à la fois d'augmentation pour certains et de réduction pour d'autres, des paramètres structuraux est cohérente avec des observations similaires rapportées dans la littérature pour d'autres systèmes dopés tels que Ag-ZrO<sub>2</sub>, Ca-CeO<sub>2</sub> Cu-MgO et Ag-CeO<sub>2</sub> [17-20].

Par ailleurs, il convient de noter l'absence d'études théoriques permettant une comparaison avec les valeurs prédites des propriétés structurales pour les concentrations de  $x = 3.125\%$ ,  $6.25\%$ , et  $25\%$  pour les trois métaux de transitions. Uniquement, pour le composé  $\text{TM}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$ , les résultats sont comparables à ceux publiés par Teli et al. [16] ayant utilisé la symétrie  $Fm\bar{3}m$ . Ainsi, ces résultats constituent une référence théorique pour orienter les futures recherches.

En conséquence, les propriétés électroniques et magnétiques des composés étudiés sont évaluées en utilisant les constantes de réseau calculées dans l'état ferromagnétique spin polarisé.



**Figure IV. 6.** Variation du paramètre de réseau  $a$  (Å) en fonction de la concentration des dopants en utilisant l'approximation GGA-WC.

### IV. 3. 2. Propriétés électroniques

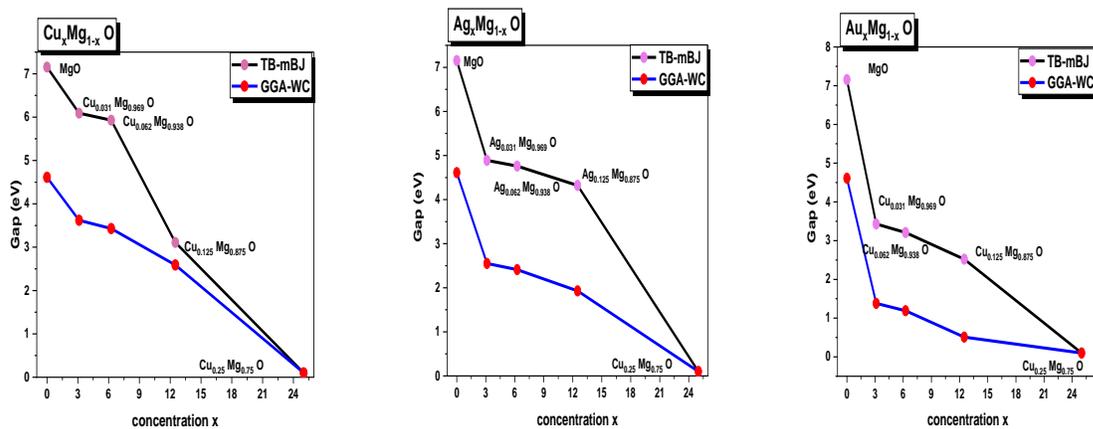
Dans cette section, les propriétés électroniques des composés étudiés, telles que les structures de bandes, les densités d'états et les densités de charges, sont examinées par les deux approches GGA-WC et GGA-WC-mBJ. Les résultats obtenus sont comparés les uns aux autres et avec d'autres résultats disponibles. Désormais, toutes les propriétés mentionnées sont simulées en utilisant la constante de réseau d'équilibre précédemment calculée avec l'approximation GGA-WC.

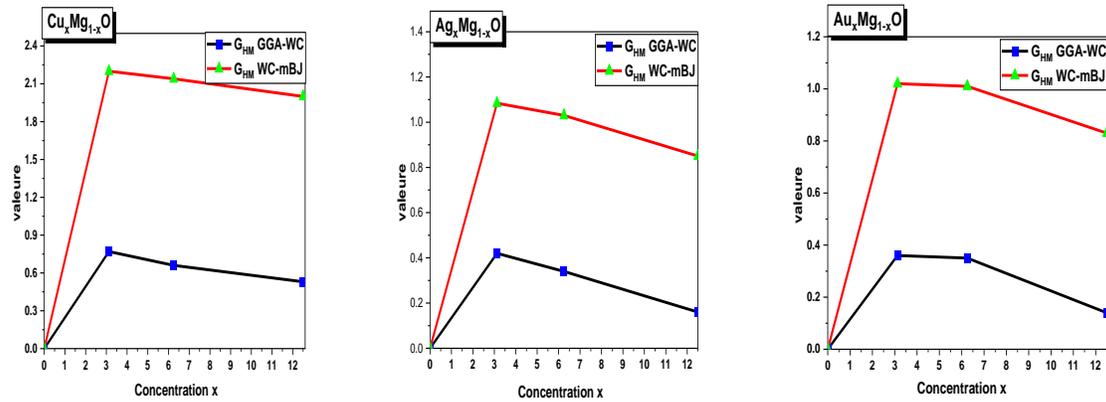
#### IV. 3. 2.1. Structures de bandes d'énergie (SB)

Les structures de bandes de MgO pur dans la phase non magnétique (NM) sont calculées et présentées dans le chapitre (§III. 1. 4. 2. 1). Le composé hôte MgO ( $x = 0\%$ ) est un semi-conductrice, avec une bande interdite directe aux points de symétrie  $\Gamma$  égale à 4.49 eV en utilisant GGA-WC, tandis qu'en utilisant l'approximation WC-mBJ, la valeur du gap est égale à 7.15 eV, cette valeur est proche des données expérimentales. Les structures de bandes électroniques polarisées en spin des composés  $TM_xMg_{1-x}$  ( $TM = Cu, Ag, et Au$ ;  $x = 3.125\%, 6.25\%, 12.5\%$  et  $25\%$ ) (**Fig. VI. 8-10**) montrent un caractère métallique dans le spin minoritaire (spin down) car la bande d'énergie traverse le niveau de Fermi au point de  $\Gamma$  de haute symétrie. Pour le spin majoritaire (spin up), seuls les composés  $TM_{0.25}Mg_{0.75}O$  ( $Cu, Ag, et Au$ ) présentent un comportement métallique. En revanche,  $TM_{0.125}Mg_{0.875}O$ ,  $TM_{0.062}Mg_{0.938}O$ ,  $TM_{0.031}Mg_{0.969}O$  préservent le comportement semi-conducteur. Les structures de bande de  $TM_{0.125}Mg_{0.875}O$ ,  $TM_{0.062}Mg_{0.938}O$

indiquent une bande interdite directe, alors que  $\text{TM}_{0.031}\text{Mg}_{0.969}\text{O}$  présentent une bande interdite indirecte qui passe du point  $\Gamma$  au point X pour le composé  $\text{Cu}_{0.031}\text{Mg}_{0.969}\text{O}$  et de  $\Gamma$  au point M pour le composé  $\text{Ag}_{0.031}\text{Mg}_{0.969}\text{O}$  en utilisant les deux approximations GGA-WC et WC-mBJ. Pour le composé  $\text{Au}_{0.031}\text{Mg}_{0.969}\text{O}$ , la bande interdite indirecte passe du point R au point  $\Gamma$ . En conséquence, pour des concentrations de  $x = 3.125\%$ ,  $6.25\%$  et  $12.5\%$ , les nouveaux composés ternaires sont ferromagnétiques semi-métalliques avec une polarisation de spin de  $100\%$ . Le même phénomène, le caractère métallique, est constaté lorsqu'un essai est effectué avec une autre super cellule ( $1 \times 1 \times 1$ ) a une concentration de  $25\%$ .

Les bandes de spin minoritaires du MgO dopé au TM (Cu, Ag, et Au) présentent deux caractéristiques fondamentales qui revêtent une grande importance dans le domaine des dispositifs spintronique. La première caractéristique est le gap ferromagnétique ( $E_g$ ), qui correspond à la différence d'énergie entre le VBM et le CBM. Ce gap ferromagnétique définit la bande interdite fondamentale. La seconde caractéristique, le gap demi-métallique ( $G_{\text{HM}}$ ), représente l'écart énergétique entre  $E_F$  et le niveau d'énergie le plus proche entre le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence [21]. Le **tableau IV. 2** présentes les résultats calculés des gaps énergétiques  $E_g$  (eV) et des gaps demi-métalliques ( $G_{\text{HM}}$ ) des composés dopés.





**Figure IV. 7.** Variations de gap  $E_g$  et gap  $G_{HM}$  des composés  $TM_xMg_{1-x}O$  en fonction de la concentration avec les deux approximations GGA-WC et TB-mBJ.

Les valeurs des gaps énergétiques calculées pour les composés  $TM_xMg_{1-x}O$  dans le canal de spin majoritaire sont de 2.59 eV, 3.43 eV et 3.62 eV pour les composés  $Cu_xMg_{1-x}O$ . Pour les composés  $Ag_xMg_{1-x}O$ , les valeurs sont de 1.93 eV, 2.41 eV et 2.55 eV et elles sont de 0.51 eV, 1.19 eV et 1.38 eV, pour le composé  $Au_xMg_{1-x}O$ , correspondant aux concentrations respectives de  $x = 12.5 \%$ ,  $6.25 \%$ , et  $3.125 \%$ . Ces écarts énergétiques sont évalués par rapport au niveau de Fermi en utilisant la GGA-WC.

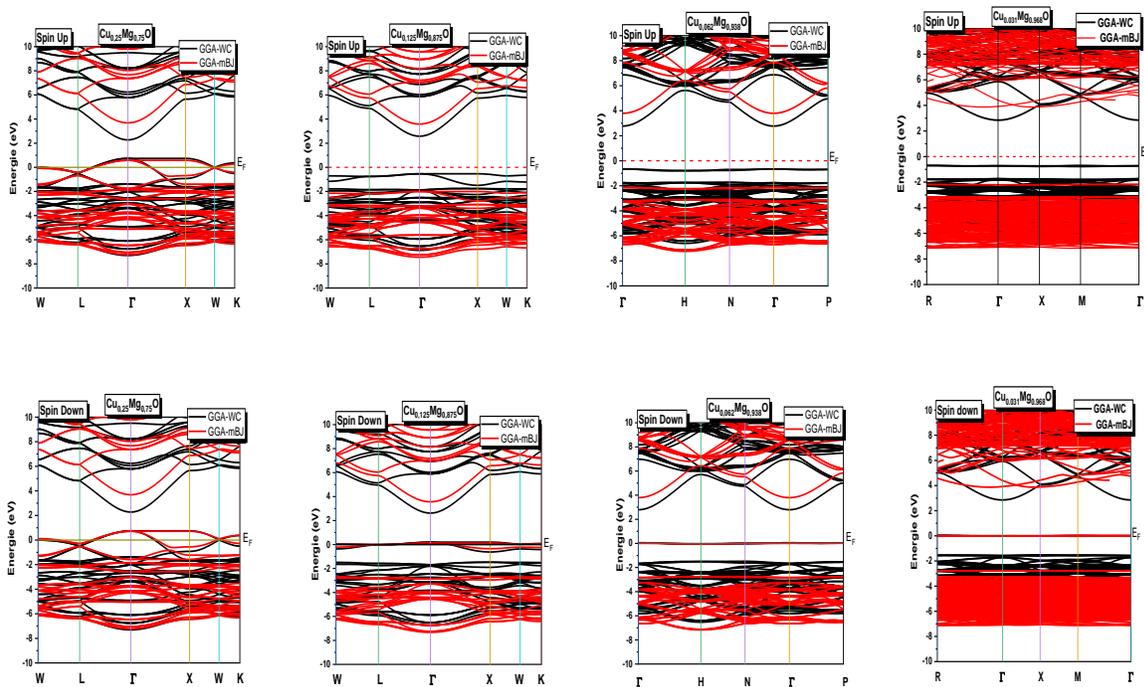
Les valeurs sont de 3.11, 5.93, et 6.09 eV pour  $Cu_xMg_{1-x}O$ . Pour  $Ag_xMg_{1-x}O$  les valeurs équivalentes sont de 4.32 eV, 4.76 eV, 4.89 eV. Pour  $Au_xMg_{1-x}O$ , les écarts énergétiques sont de 2.52 eV, 3.21 eV, 3.43 eV pour les concentrations respectives de  $x = 12.5 \%$ ,  $6.25 \%$ , et  $3.125 \%$  en utilisant l'approche WC-mBJ. Ces résultats mettent en lumière les propriétés énergétiques distinctes de chaque composé dopé, fournissant des informations cruciales pour la compréhension et la conception de dispositifs basés sur ces matériaux dans le domaine de la spintronique.

Les données du tableau démontrent une tendance significative : l'énergie de la bande interdite diminue à mesure que la concentration augmente pour les trois métaux de transition, à savoir le cuivre (Cu), l'argent (Ag) et l'or (Au). Les résultats d'après le tableau et la **figure IV. 7.** montrent que l'énergie de la bande interdite diminue avec l'augmentation de la concentration pour les trois métaux de transition (Cu, Ag et Au), jusqu'à  $x = 0.125$ .

Plus la teneur en TM est élevée, plus les énergies de la bande interdite sont faibles. Le rétrécissement observé de la bande interdite dans les matériaux MgO dopés au TM est dû à la

présence des niveaux d'énergie 3d, 4d et 5d supplémentaires dans la structure de la bande électronique et la perturbation du réseau cristallin du l'incorporation de ces ions dopant dans le réseau cristallin qui modifie les interactions entre les ions Mg et O.

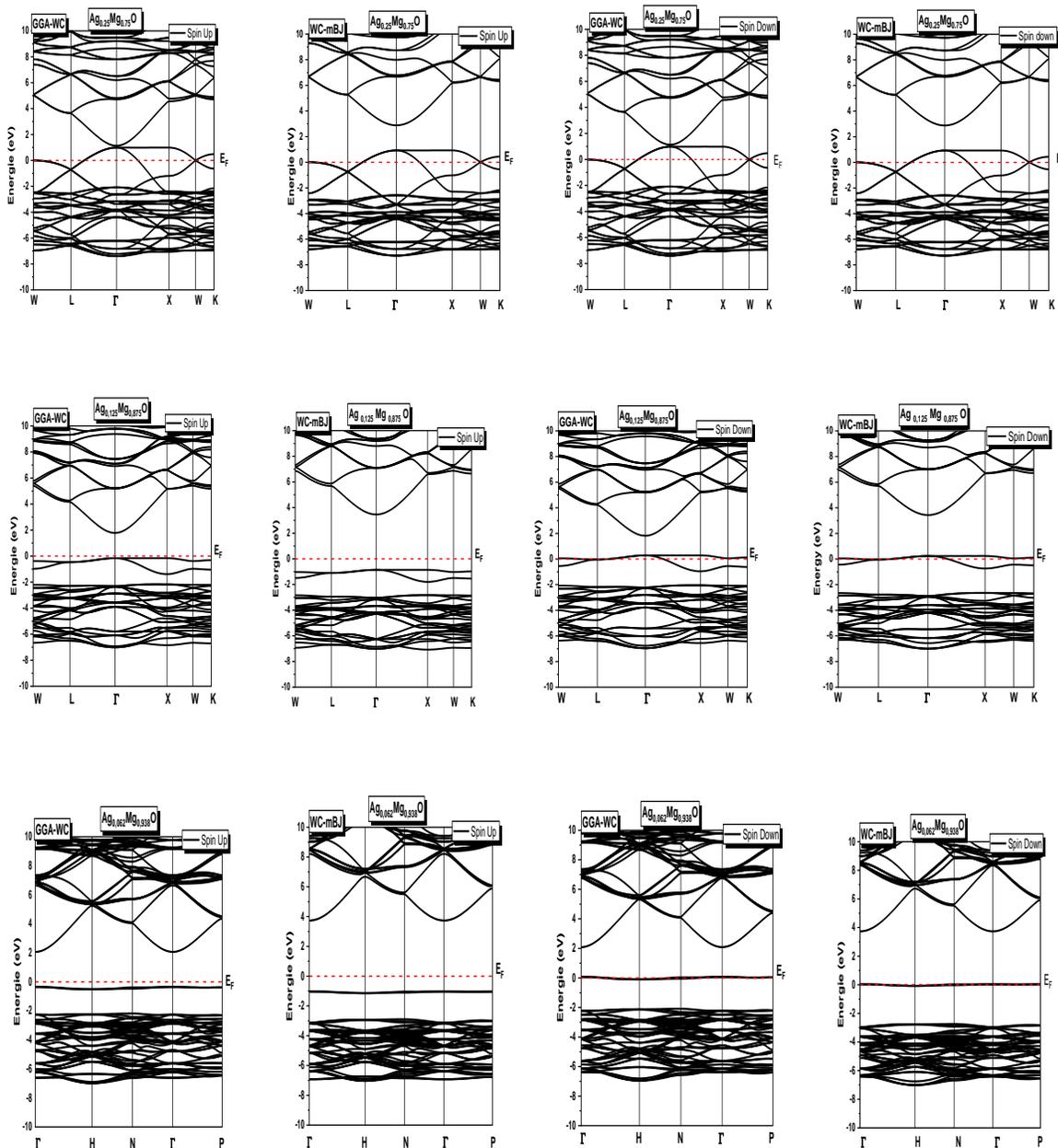
Une tendance monotone est observée, en augmentant le numéro atomique du dopant, l'énergie de gap diminue pour toutes les concentrations. Cette diminution peut être attribuée aux électrons des couches internes des dopants 4d et 5d qui ont un effet d'écrantage plus important que ceux des dopants 3d et un élargissement des orbitales des dopants 4d et 5d qui sont plus diffuses que celles des dopants 3d, ce qui favorise la délocalisation des électrons et la diminution de  $E_g$ .



**Figure IV. 8.** Structures de bandes polarisées en spin des composés  $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  calculées avec l'approximation GGA-WC et TB-mBJ.

Les résultats pour les composés  $\text{TM}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$ ,  $\text{TM}_{0.062}\text{Mg}_{0.938}\text{O}$ ,  $\text{TM}_{0.031}\text{Mg}_{0.969}\text{O}$  pour tous les dopants révèlent une diminution du  $G_{\text{HM}}$  avec l'augmentation de la concentration de dopage de 3.125 % à 6.25 %, jusqu'à 12.5 % tels que illustrés par les courbes de la **figure IV. 7**. Sur une perspective du numéro atomique, l'analyse des données montre que les valeurs calculées, du gap  $G_{\text{HM}}$  des systèmes dopés, diminuent avec l'augmentation de numéro atomique du dopant pour toutes les concentrations. Ces valeurs étant assez élevées suggèrent la possibilité d'atteindre des

températures de Curie élevées. Les valeurs de  $E_g$  obtenues via WC-mBJ dans ce travail sont comparées à celles obtenues par H. Absike et coll. (l'approche TB-mBJ). Les résultats montrent une concordance, suggérant que la méthode mBJ améliore considérablement la précision de la bande interdite [22]. Ces observations renforcent la robustesse des résultats obtenus et mettent en évidence la pertinence de l'approche mBJ dans l'évaluation des propriétés électroniques des composés dopés [20].



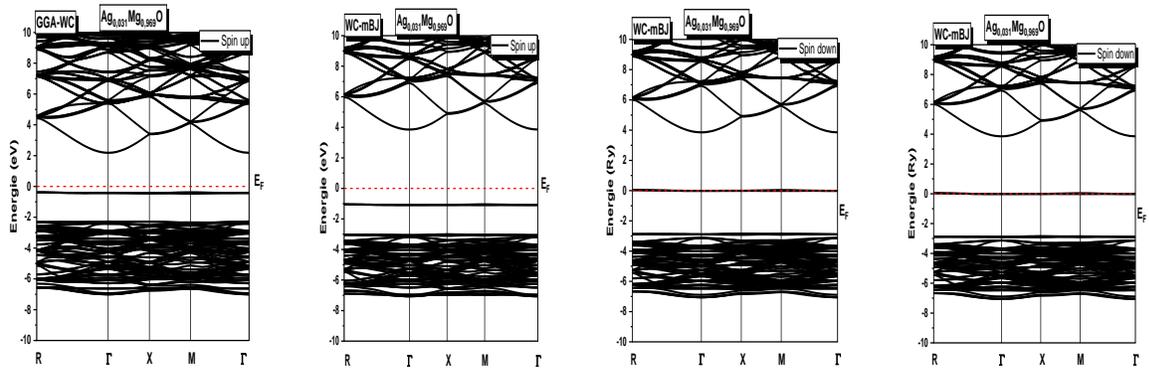
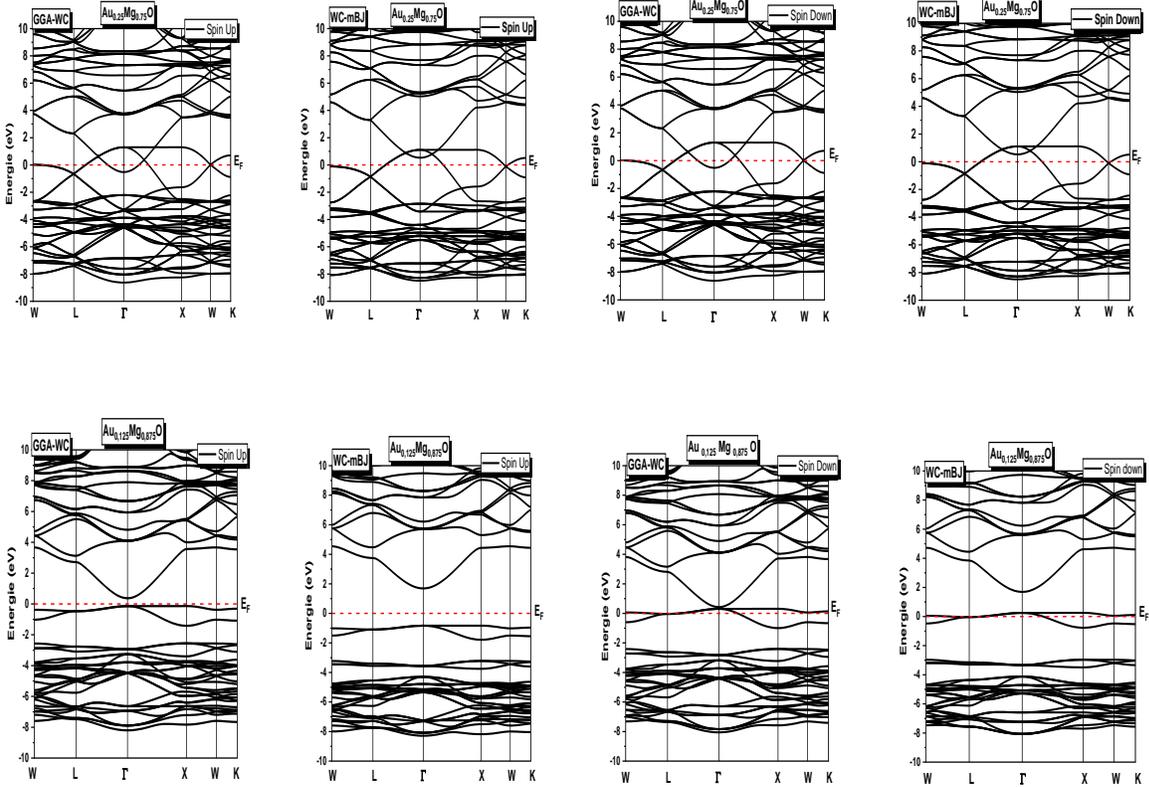
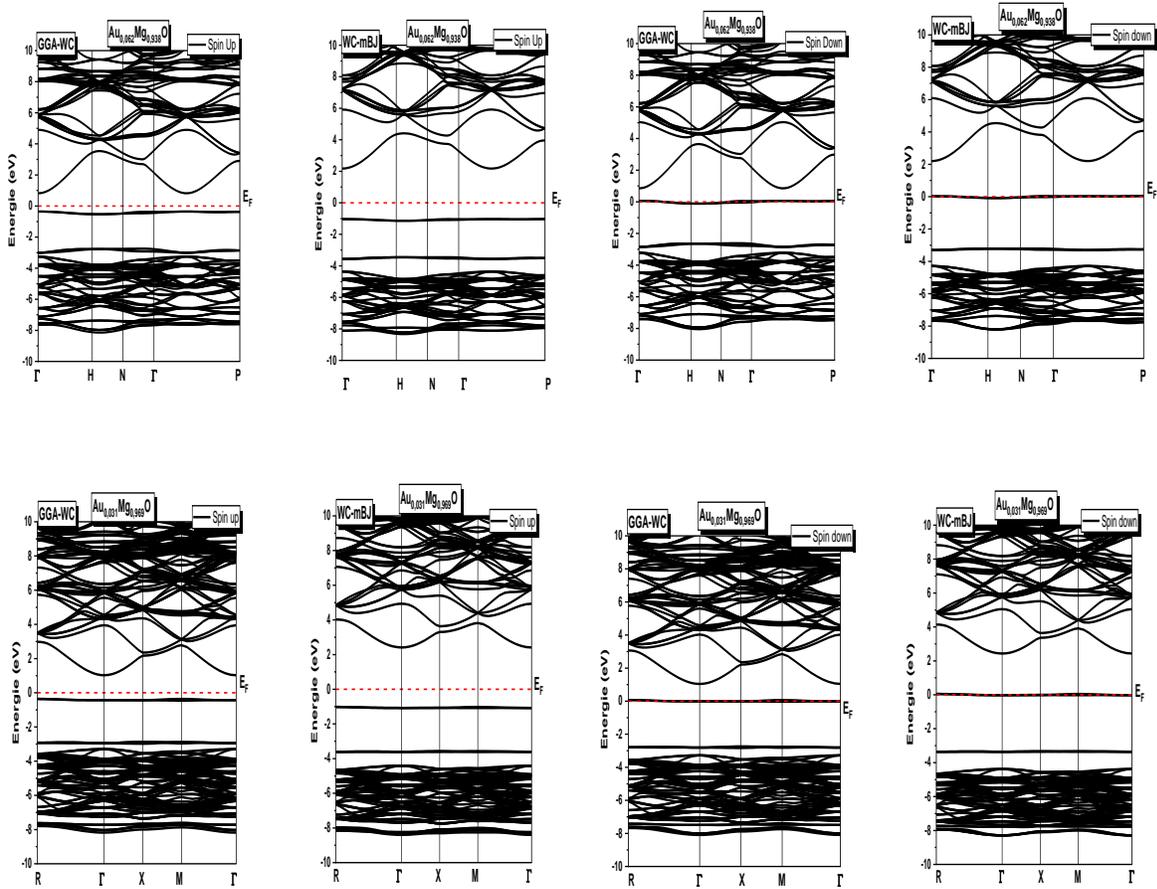


Figure IV. 9. Structures de bandes polarisées en spin des composés  $Ag_xMg_{1-x}O$  calculées avec l'approximation GGA-WC et TB-mBJ.





**Figure IV. 10.** Structures de bandes polarisées en spin, des composés  $Au_xMg_{1-x}O$ , calculées avec l'approximation GGA-WC et TB-mBJ.

**Tableau IV. 2.** Gaps énergétiques  $E_g$  (eV) et gap demi-métallique  $G_{HM}$  des composé  $TM_xMg_{1-x}O$  calculés avec les deux approximations GGA-WC et l'approche TB-mBJ

Composés	$E_g$ (eV)	$G_{HM}$ (eV)	Méthode
<b><math>Cu_xMg_{1-x}O</math></b>			
<b>Cu 0.031 Mg 0.968 O (<math>\Gamma</math>-M)</b>	6.09	2.20	TB-mBJ
	3.62	0.77	GGA-WC
<b>Cu 0.062 Mg 0.938 O (<math>\Gamma</math>-<math>\Gamma</math>)</b>	5.93	2.14	TB-mBJ
	3.43	0.66	GGA-WC
<b>Cu 0.125 Mg 0.875 O (<math>\Gamma</math>-<math>\Gamma</math>)</b>	3.11	2.00	TB-mBJ
	2.59	0.53	GGA-WC
<b>Cu 0.25 Mg 0.75 O</b>	Metallic	Metallic	TB-mBJ

	Metallic	Metallic	GGA-WC
<b>Autres calculs</b>			
<b>MgO</b>	4.49 [16]		
<b>Composés</b>	<b>E<sub>g</sub> (eV)</b>	<b>G<sub>HM</sub> (eV)</b>	<b>Méthode</b>
<b>Ag<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>O</b>			
<b>Ag<sub>0.031</sub>Mg<sub>0.969</sub>O (Γ-M)</b>	4.89	1.084	WC-mBJ
<b>(SC)</b>	2.55	0.42	GGA-WC
<b>Ag<sub>0.062</sub>Mg<sub>0.938</sub>O (Γ-Γ)</b>	4.76	1.03	WC-mBJ
<b>(BCC)</b>	2.41	0.34	GGA-WC
<b>Ag<sub>0.125</sub>Mg<sub>0.875</sub>O (Γ-Γ)</b>	4.32	0.85	WC-mBJ
<b>(FCC)</b>	1.93	0.16	GGA-WC
<b>Ag<sub>0.25</sub>Mg<sub>0.75</sub>O (FCC)</b>	Metallic	Metallic	WC-mBJ
	Metallic	Metallic	GGA-WC
<b>Autre calculs</b>			
<b>Ag<sub>0.125</sub>Mg<sub>0.875</sub>O (FCC)</b>	2.20 [16]	/	GGA
<b>Composés</b>	<b>E<sub>g</sub> (eV)</b>	<b>G<sub>HM</sub> (eV)</b>	<b>Méthode</b>
<b>Au<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>O</b>			
<b>Au<sub>0.031</sub>Mg<sub>0.969</sub>O (R-Γ)</b>	3.43	1.02	WC-mBJ
<b>(SC)</b>	1.38	0.36	GGA-WC
<b>Au<sub>0.062</sub>Mg<sub>0.938</sub>O (Γ-Γ)</b>	3.21	1.01	WC-mBJ
<b>(BCC)</b>	1.19	0.35	GGA-WC
<b>Au<sub>0.125</sub>Mg<sub>0.875</sub>O (Γ-Γ)</b>	2.52	0.83	WC-mBJ
<b>(FCC)</b>	0.51	0.14	GGA-WC
<b>Au<sub>0.25</sub>Mg<sub>0.75</sub>O (FCC)</b>	Metallic	Metallic	WC-mBJ
	Metallic	Metallic	GGA-WC

#### IV. 3. 2. 2. Densités d'états électroniques (DOS)

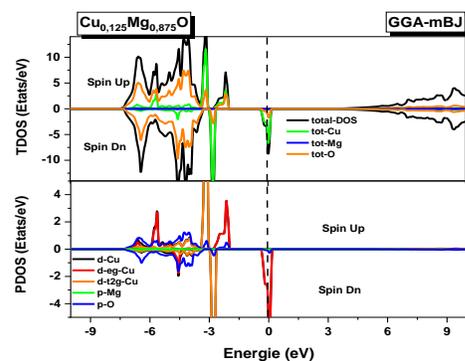
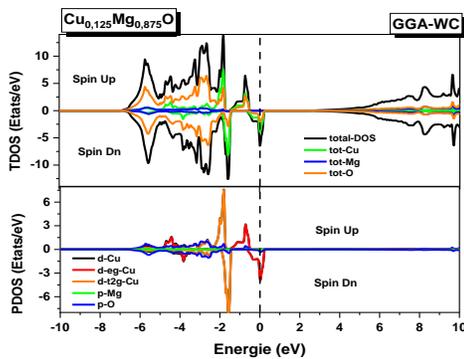
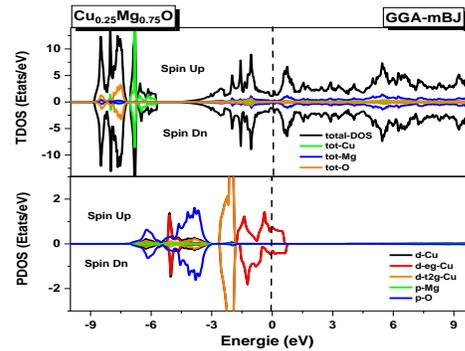
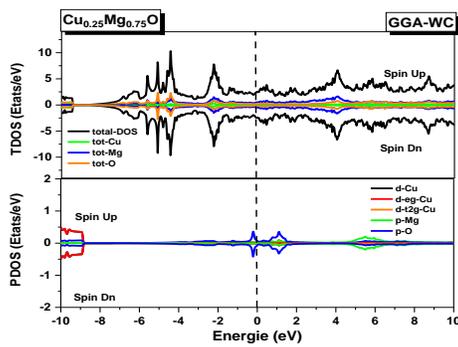
Pour mieux comprendre et expliquer les propriétés électroniques ainsi que l'origine du ferromagnétisme au sein des composés  $TM_xMg_{1-x}O$ , les courbes de densités d'états totales (TDOS) et de densités d'états partielles (PDOS) dans la première zone de Brillouin (BZ) pour les deux orientations de spin up et down sont examinés. Les densités d'états totales et partielles constituent une description fondamentale de la nature du ferromagnétisme, en fournissant des informations à

la fois qualitatives et quantitatives sur les contributions atomiques à divers états électroniques présents dans les bandes d'énergie des composés  $\text{TM}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ . Les courbes TDOS et PDOS sont présentées dans les **Fig. 11** jusqu'à **13**, où l'énergie de Fermi est prise égale à zéro. Les courbes sont tracées sur un intervalle d'énergie de  $-10$  à  $10$  eV. La densité d'états est caractérisée par deux régions essentielles : la bande de valence et la bande de conduction. En utilisant la densité d'état partielle, il est possible de définir le caractère de chaque région pour MgO et  $\text{TM}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ .

Pour la densité totale et partielle des états de MgO non dopé ( $x = 0$ ), la région de  $-5$  à  $0$  eV, au niveau de la bande de valence, les orbitales O-2p dominent. À l'inverse, dans la région de la bande de conduction inférieure, qui s'étend d'environ  $4.6$  à  $15$  eV, une contribution notable provient des états O-2p ainsi que les états 3s et 2p de l'atome de Mg (**§III. 1. 4. 2. 2**). Comme mentionné précédemment, dans la partie de la structure de bande, les composés  $\text{TM}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$ ,  $\text{TM}_{0.062}\text{Mg}_{0.938}\text{O}$ ,  $\text{TM}_{0.031}\text{Mg}_{0.969}\text{O}$ , se comportent en tant que semi-conducteurs dans le canal de spin up et comme des conducteurs métalliques dans le canal de spin down. En revanche, le caractère métallique du composé  $\text{TM}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{O}$  est justifié par la présence d'états électroniques au niveau de Fermi dans les deux orientations de spin. Ces observations concordent avec les résultats de densités d'états électroniques. En examinant les courbes PDOS (**Fig. IV. 11-13**) pour le cas  $x = 25\%$ , la bande de valence est dominée par l'état O-p dans la plage  $[-5, 3.5]$  et l'état d-TM dans la plage  $[-3.5, 2.5]$ . Au niveau de Fermi, les orbitales d-eg-TM se dispersent dans les deux canaux de spin et s'élargissent considérablement dans la plage d'énergie compris entre  $-2$  et  $1$  eV, ce qui confirme le caractère métallique du composé  $\text{TM}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{O}$ . Dans le cas de  $x = 3.125\%$ ,  $6.25\%$  et  $12.5\%$ , les courbes PDOS montrent qu'au maximum de la bande de valence et près du niveau de Fermi, il y a une asymétrie entre le spin-up et le spin-down. Les états TM-3d, 4d et 5d se chevauchent avec ceux de O-2p à  $x = 12.5\%$ , au niveau de Fermi, en raison de la forte hybridation subsistant entre les états TM-d et O-p et de la division importante par échange de spin des états TM-d. Selon la théorie du champ cristallin, les cinq orbitales dégénérées des orbitales d-TM sont divisées en deux parties : les trois orbitales à basse énergie ( $t_{2g}$ ) ( $d_{xz}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ) et les deux orbitales à haute énergie générées (eg) ( $d_{x^2-y^2}$ , et  $d_{z^2}$ ), de manières symétriques.

Par conséquent, cela donne lieu à la création d'états liants et anti-liants, jouant un rôle majeur dans l'induction du ferromagnétisme HM dans  $\text{TM}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  pour les concentrations  $x = 0.6$ , et  $0.3$ . Les orbitales 4d ( $t_{2g}$ ) sont localisées au niveau de Fermi. Les états TM- 3d, 4d et 5d sont repoussés du niveau de Fermi, ce qui génère un écart énergétique qui donne le comportement semi-

conducteur aux composés résultants. Dans la partie inférieure de la BV, de  $-7$  à  $-2$  eV, les orbitales TM-d  $t_{2g}$  sont dominantes avec une contribution significative des états O-p. Dans la bande de conduction, de  $4.5$  à  $11$  eV, la contribution principale provient des atomes O-p, avec une petite contribution des états s-Mg. La contribution de s-Mg et de s-O, en général est négligeable. À partir des PDOS, les valeurs de  $E_g$  diminuent lorsque la concentration de dopage augmente pour tous les dopants (Cu, Ag, Au). Alors qu'à  $x = 3.125\%$ , la valeur est de  $3.62$ ,  $2.55$ , et  $1.38$  eV, pour Cu, Ag et Au respectivement avec GGA-WC. Des valeurs de  $6.09$ ,  $4.89$ , et  $3.43$  eV pour Cu, Ag, et Au avec WC-mBJ., Les orbitales TM-  $3d$ ,  $4d$ ,  $5d$ -eg sont repoussées vers  $E_F$  et  $E_g$  diminue avec l'augmentation des concentrations et du numéro atomique des dopants. À forte concentration,  $x = 25\%$ , les composés deviennent métalliques en utilisant les deux approximations. Ce résultat est similaire à celui observé dans ZnO dopé avec Ag [23].



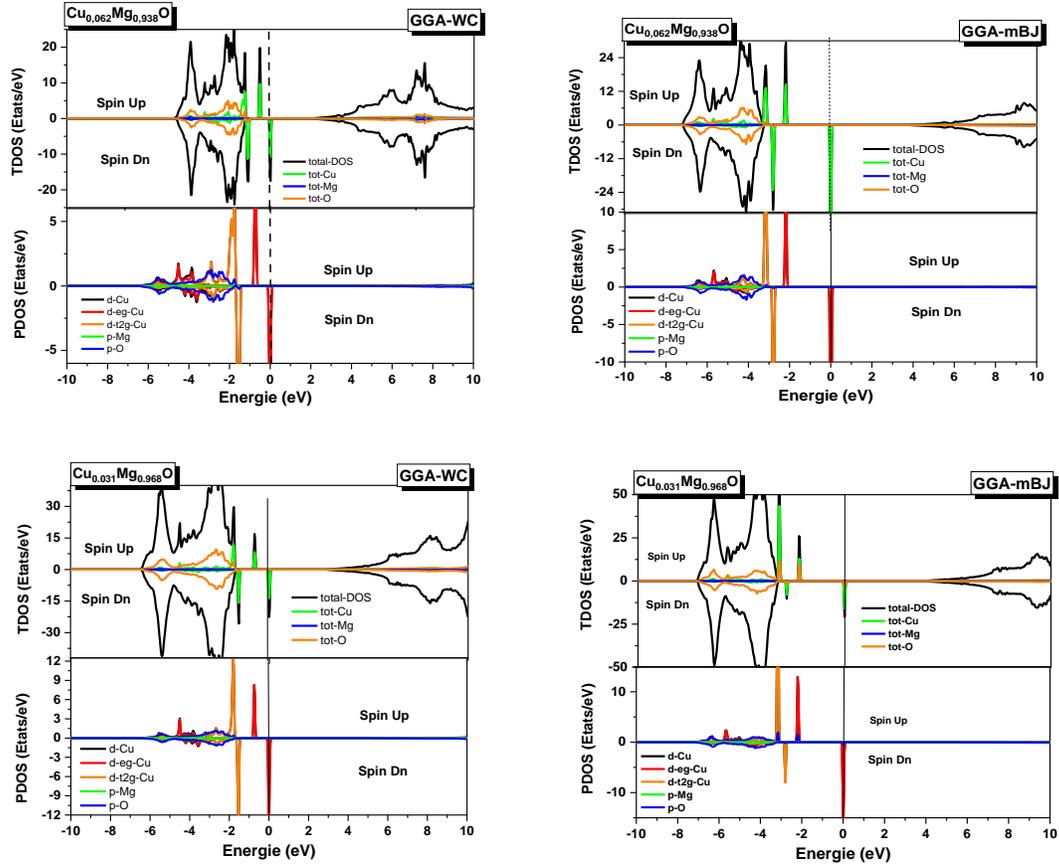
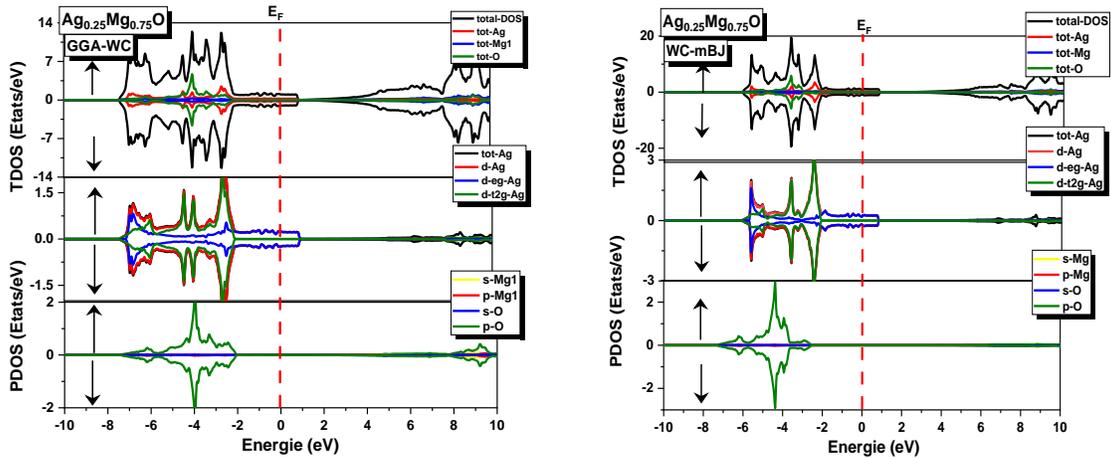


Figure IV. 11. TDOS et PDOS calculées des composés  $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ , par GGA-WC et WC-mBJ.



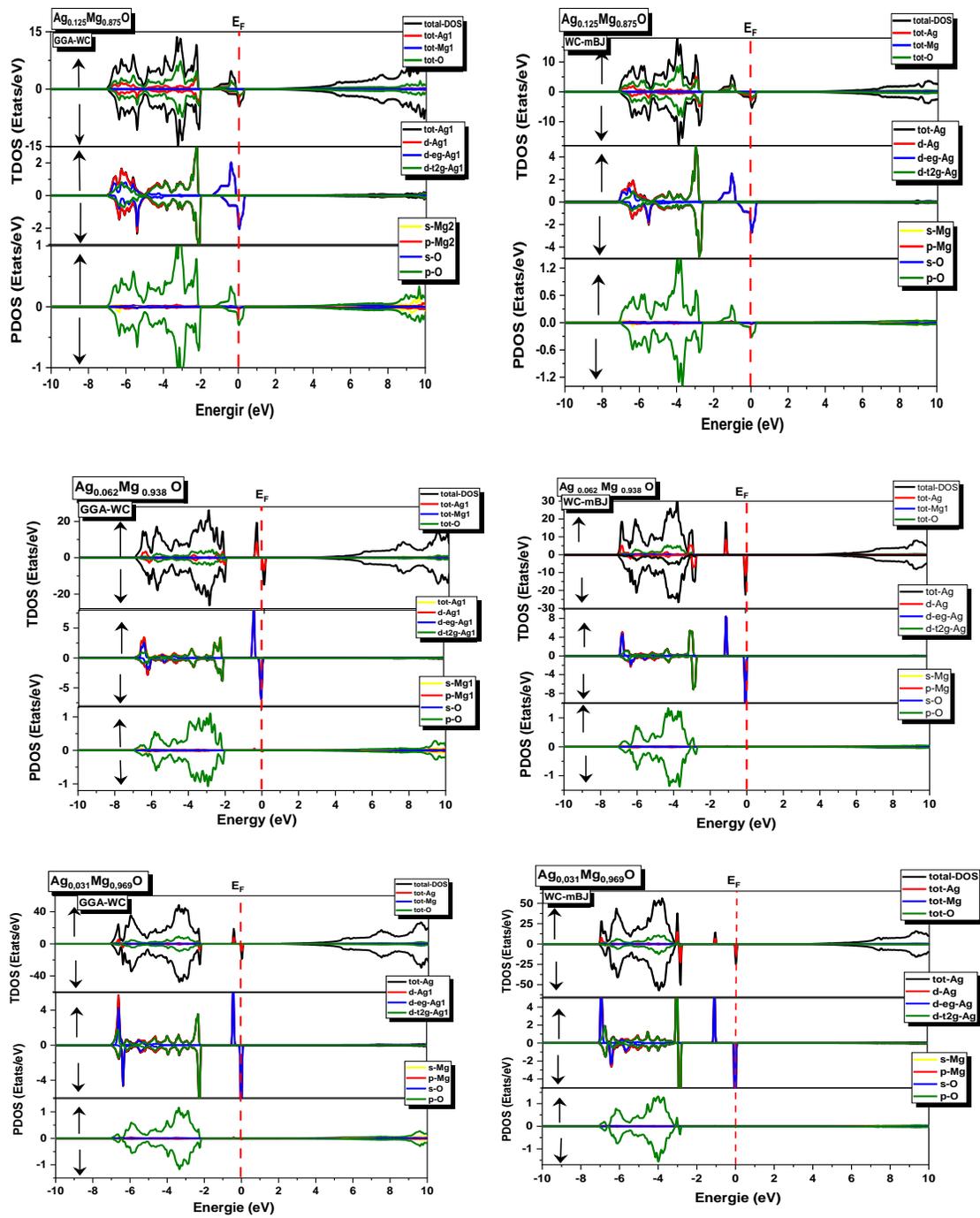
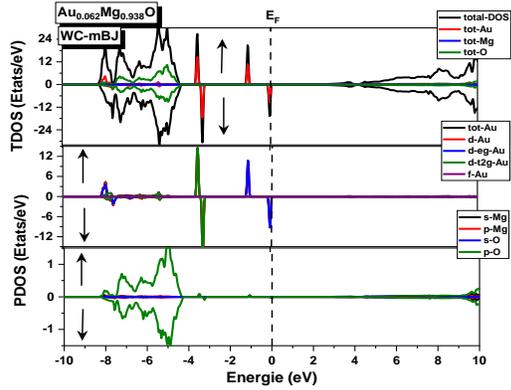
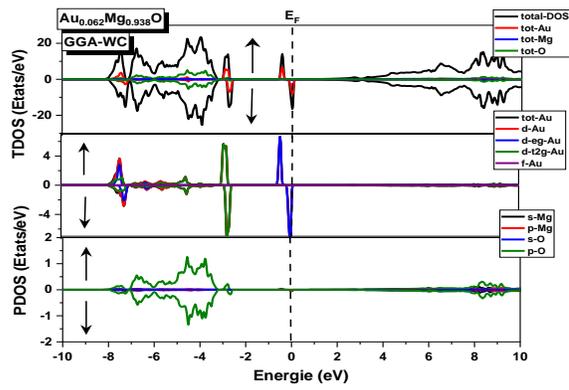
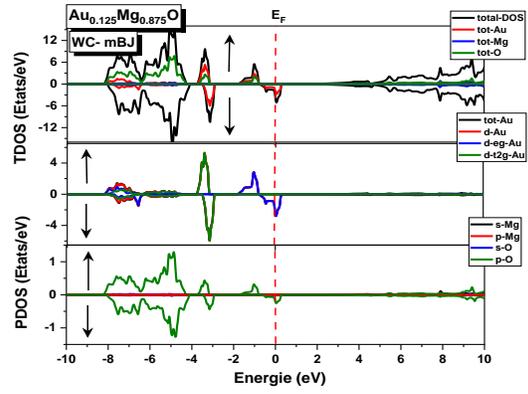
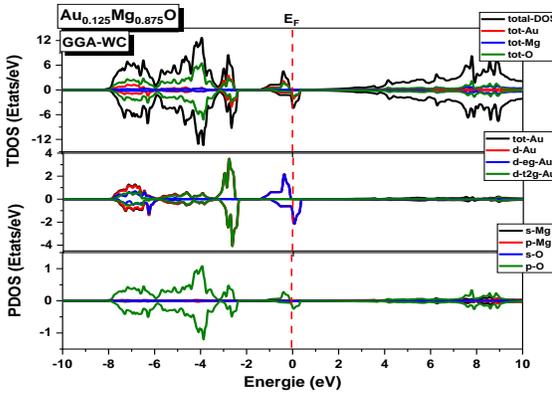
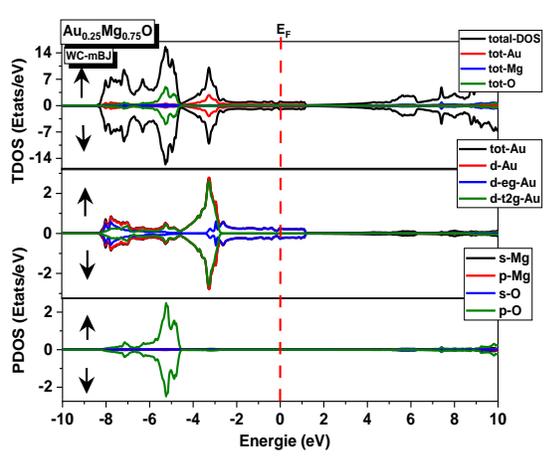
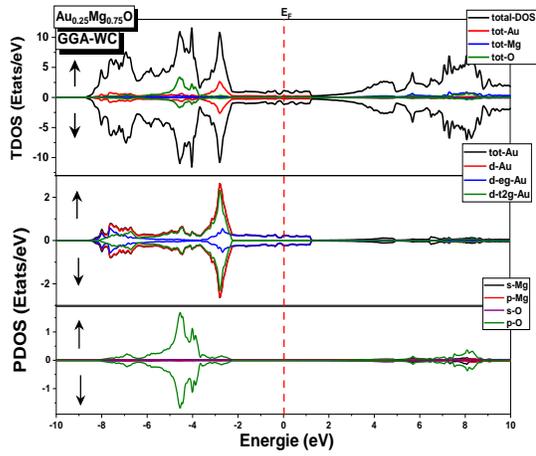
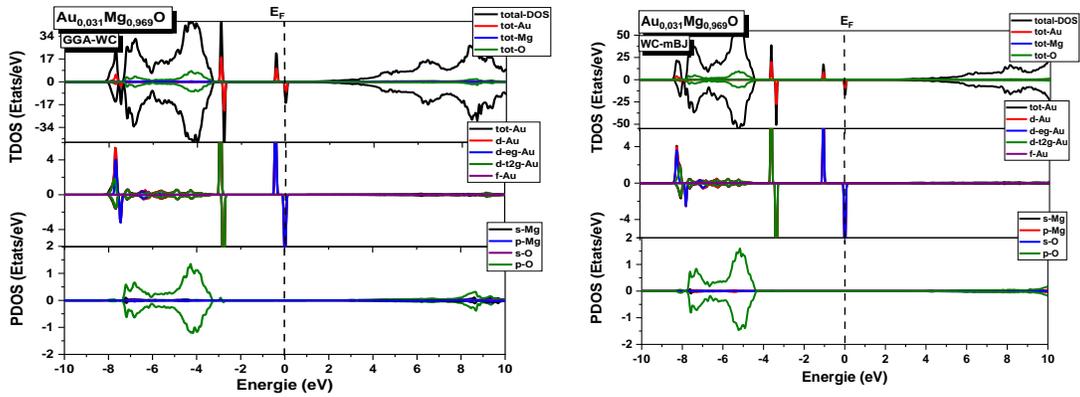


Figure IV. 12. TDOS et PDOS calculées des composés Ag<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>O, par GGA-WC et WC-mBJ.





**Figure IV. 13.** TDOS et PDOS calculées des composés  $Au_xMg_{1-x}O$ , par GGA-WC et WC-mBJ.

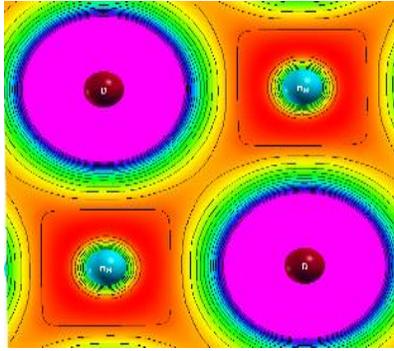
### IV.3.2.3 Densité de charge électronique

Pour illustrer la nature des liaisons chimiques entre les atomes et décrire leur transfert de charge, la densité de charge de MgO non dopé et de MgO dopé à l'Ag pour des concentrations de = 3.125 %, 6.25 %, 12.5 % et 25 % est calculée en utilisant la méthode WC-mBJ, comme indiqué sur les **figures. IV. 14 et 15**. L'atome de Mg est moins électronégatif que les atomes d'Ag et d'O. Leurs valeurs d'électronégativité sont respectivement de 1.31, 1.93 et 3.44.

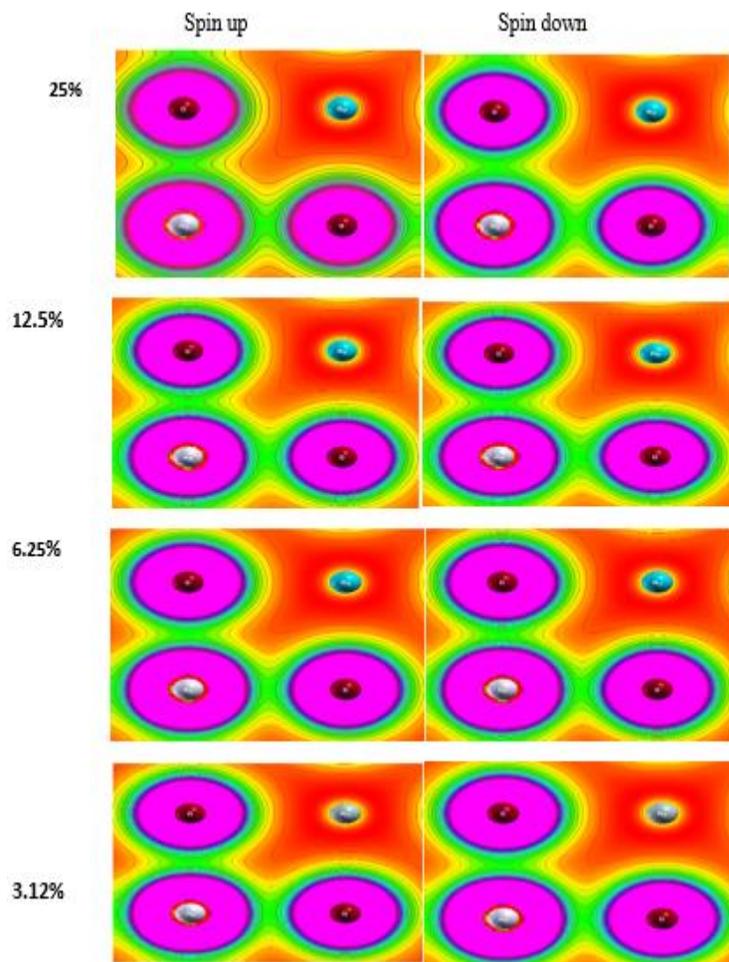
La densité de charge de MgO projetée sur le plan (100) montre une nature ionique, car les contours électroniques de charge sont isolés. Pour les composés dopés, la **Fig. IV. 15** indique clairement qu'ils présentent une nature de liaison mixte. La liaison Mg-O est ionique, tandis que pour Mg-Ag et Ag-O, il y a un chevauchement entre le cation ( $Ag^+$ ) et l'anion ( $O^{2-}$ ), ainsi qu'entre ( $Ag^+$ ) et ( $Mg^{+2}$ ), ceci peut être considéré comme une liaison covalente, Cela implique l'existence d'une charge partagée (électron) entre les atomes liés pour les deux canaux de spin. Les mêmes liaisons covalentes se forment lorsque MgO, SrO et CaO sont dopés avec Ag et Cu [24], la règle de Pauling permet d'identifier le type de liaison entre les atomes. C'était une méthode très efficace, qui estime le facteur d'ionicité  $F_i$  par l'expression suivante [25]:

$$F_i = 1 - \exp\left(\frac{-(X_A - X_B)^2}{4}\right) \quad (IV. 1.)$$

Où  $X_A$  et  $X_B$  représentent respectivement les électronégativités des atomes A et B. Une valeur " $F_i$ " proche de zéro indique la prédominance du caractère covalent, tandis qu'une valeur proche de 1 représente une liaison ionique. Les résultats du facteur d'ionicité sont :  $F_i : Mg-O = 0.98$ ,  $F_i : Mg-Ag = 0.10$ ,  $F_i : Ag - O = 0.44$ , qui confirment les résultats des densités de charges.



**Figure IV. 14.** Densité de charge de MgO non dopé dans le plan (100) utilisant la fonctionnalité WC-mBJ.



**Figure IV. 15.** Courbe des densités de charge des composés  $Ag_xMg_{1-x}O$  dans le plan (100) en utilisant WC-mBJ.

### IV. 3. 3 Propriétés magnétiques

#### IV. 3. 3. 1. Moment magnétique

Le **tableau. IV. 3.** résume les moments magnétiques totaux et locaux calculés par atomes TM = Cu, Ag, Au, Mg, O ainsi que pour les sites interstitiels en utilisant les approximations GGA-WC et l'approche WC-mBJ. Le composé hôte MgO est non magnétique. Après dopage avec des atomes de métaux de transition (Cu, Ag et Au) non magnétiques à différentes concentrations ( $x = 3.125\%$ ,  $6.25\%$ ,  $12.5\%$  et  $25\%$ ), les composés dopés sont magnétiques. Ces résultats concordent avec ceux du MgO dopé au Cu [26], du ZnO dopé avec Ag [23] SnO<sub>2</sub> dopé à Ag [27] et TiO<sub>2</sub> dopé (Cu, Ag et Au) [28].

En raison du transfert d'électrons de type p-d, de petits moments magnétiques locaux permanents sont produits sur les sites non magnétiques des atomes de Mg et O, qui présentent un signe positif indiquant des arrangements de spins parallèles. Les atomes de Cu, Ag et Au contribuent considérablement au moment magnétique total des composés, et la valeur de moment magnétique diminue à mesure que la concentration augmente. Le site interstitiel contribue également au moment magnétique total de la super cellule avec des valeurs positives.

Les composés ternaires TM<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>O sont obtenus en incorporant de Cu, Ag et Au avec la configuration électronique  $4s^1 3d^{10} (t_{2g}^6 - e_g^4)$ ,  $5s^1 4d^{10} (t_{2g}^6 - e_g^4)$ , et  $6s^1 5d^{10} (t_{2g}^6 - e_g^4)$ , respectivement. Le moment magnétique provient de la division des états d des atomes de métaux de transition Cu, Ag, et Au ( $t_{2g}^6 - e_g^4$ ). Les atomes de transition (TM) contribuent avec un seul électron aux états de liaison des porteurs des bandes de valence et deviennent Cu<sup>+1</sup> [ $4s^0 3d^{10} (t_{2g}^6 - e_g^4)$ ], Ag<sup>+1</sup> [ $5s^0 4d^{10} (t_{2g}^6 - e_g^4)$ ], et Au<sup>+1</sup> [ $6s^0 5d^{10} (t_{2g}^6 - e_g^4)$ ]. Alors que l'atome Mg possède deux électrons de valence (Mg<sup>+2</sup>), ce qui respecte la loi de Hund et Pauli [29]. Selon les mécanismes du MgO dopé au TM, il peut être décrit par la création d'états d'impuretés attribués aux atomes de TM et par l'hybridation entre les orbitales TM-3d, 4d et 5d, et les états O-2p proches pour 12.5% et TM-d pour les autres concentrations.

Les résultats calculés montrent que TM<sub>0.125</sub>Mg<sub>0.875</sub>O, TM<sub>0.062</sub>Mg<sub>0.938</sub>O, TM<sub>0.031</sub>Mg<sub>0.969</sub>O offrent à l'expérimentateur une nouvelle voie pour des applications potentielles dans les dispositifs de spintronique.

**Tableau VI. 3.** Moment magnétique total et local en  $\mu_B$  pour les composés  $TM_xMg_{1-x}O$  en utilisant l'approximation GGA-WC et l'approche TB-mBJ.

Composé	Approximations	Total ( $\mu_b$ )	Cu ( $\mu_b$ )	Mg ( $\mu_b$ )	O ( $\mu_b$ )	Interstitiel ( $\mu_b$ )
<b>Cu<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>O</b>						
<b>Cu<sub>0.031</sub>Mg<sub>0.968</sub>O</b>	GGA-WC	0.9	0.62479	0.00108	0.05734	0.01451
	TB-mBJ	1	0.79578	0.00167	0.00085	0.05081
<b>Cu<sub>0.062</sub>Mg<sub>0.938</sub>O</b>	GGA-WC	0.9	0.62377	0.00182	0.05602	0.00262
	TB-mBJ	1	0.79468	0.00052	0.04351	0.05324
<b>Cu<sub>0.125</sub>Mg<sub>0.875</sub>O</b>	GGA-WC	0.9	0.61310	0.00642	0.06286	0.00144
	TB-mBJ	1	0.77945	0.00090	0.04802	0.06371
<b>Cu<sub>0.25</sub>Mg<sub>0.75</sub>O</b>	GGA-WC	0.0	0.00410	0.0002	0.00046	0.00038
	TB-mBJ	0.1	0.10137	0.0000	0.00593	0.00130
Composé	Approximations	Total ( $\mu_b$ )	Ag ( $\mu_b$ )	Mg ( $\mu_b$ )	O ( $\mu_b$ )	Interstitiel ( $\mu_b$ )
<b>Ag<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>O</b>						
<b>Ag<sub>0.031</sub>Mg<sub>0.968</sub>O</b>	GGA-WC	1	0.47884	0.00589	0.07544	0.05722
	TB-mBJ	1	0.55622	0.00347	0.08396	0.06449
<b>Ag<sub>0.062</sub>Mg<sub>0.938</sub>O</b>	GGA-WC	0.9	0.47369	0.00415	0.07493	0.04735
	TB-mBJ	1	0.55209	0.00303	0.08779	0.06779
<b>Ag<sub>0.125</sub>Mg<sub>0.875</sub>O</b>	GGA-WC	0.9	0.46208	0.00754	0.08727	0.03439
	TB-mBJ	1	0.53697	0.00349	0.09764	0.10750
<b>Ag<sub>0.25</sub>Mg<sub>0.75</sub>O</b>	GGA-WC	0.0	0.00571	0.00028	0.00266	0.00912
	TB-mBJ	0.0	0.00187	0.00001	0.00838	0.00064
Composé	Approximations	Total ( $\mu_b$ )	Au ( $\mu_b$ )	Mg ( $\mu_b$ )	O ( $\mu_b$ )	Interstitiel ( $\mu_b$ )
<b>Au<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>O</b>						
<b>Au<sub>0.031</sub>Mg<sub>0.968</sub>O</b>	GGA-WC	0.9	0.51987	0.005412	0.05734	0.07370
	TB-mBJ	1	0.59052	0.00405	0.0664	0.03989
<b>Au<sub>0.062</sub>Mg<sub>0.938</sub>O</b>	GGA-WC	1	0.51813	0.00746	0.06877	0.07254
	TB-mBJ	1	0.59005	0.00368	0.07607	0.05347
<b>Au<sub>0.125</sub>Mg<sub>0.875</sub>O</b>	GGA-WC	0.9	0.51322	0.00891	0.07725	0.09072
	TB-mBJ	1	0.58076	0.00442	0.08594	0.03816
<b>Au<sub>0.25</sub>Mg<sub>0.75</sub>O</b>	GGA-WC	0.004	0.004	0.00005	0.00015	0.00489
	TB-mBJ	0.000	0.0000	0.00000	0.00001	0.00000

### IV. 3. 3. 2. Constantes de couplage d'échange

Les constantes d'échanges s-d ( $N_{0\alpha}$ ) de la bande de conduction et p-d ( $N_{0\beta}$ ) de la bande de valence sont calculées pour déterminer la nature de l'attraction dans  $TM_xMg_{1-x}O$  selon les expressions de la théorie des champs suivante :

$$N_{0\alpha} = \frac{\Delta E_c}{x \langle s \rangle} \quad (IV. 2)$$

$$N_{0\beta} = \frac{\Delta E_v}{x \langle s \rangle} \quad (IV. 3)$$

Où  $\Delta E_c$  et  $\Delta E_v$  représentent respectivement l'énergie de séparation des bords de la bande de conduction et de valence. Leurs équations sont :

$$\Delta E_c = E_{CB \text{ Min}}^{\downarrow} - E_{CB \text{ Min}}^{\uparrow} \quad (\text{IV. 4})$$

$$\Delta E_v = E_{CB \text{ Max}}^{\downarrow} - E_{CB \text{ Max}}^{\uparrow} \quad (\text{IV. 5})$$

$x = 0.250, 0.125, 0.062, 0.031$ , sont les concentrations d'impuretés (TM)

$\langle s \rangle$  est la moitié de moment magnétique total calculé par ion de métaux de transition.

Le **tableau IV.4** résume tous les résultats calculés à savoir  $\Delta E_c$ ,  $\Delta E_v$ ,  $N_{0\alpha}$  et  $N_{0\beta}$ . Les valeurs de  $N_{0\alpha}$  et  $N_{0\beta}$  sont positives pour tous les composés avec différentes concentrations, indiquant un couplage ferromagnétique entre les états d (TM) et la bande de conduction et de valence. Cependant, pour les deux composés  $\text{Cu}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$  et  $\text{Au}_{0.031}\text{Mg}_{0.968}\text{O}$ , il semble que le couplage d'échange sd entre la bande de conduction des niveaux de MgO et de d-Cu soit antiferromagnétique, expliquant le signe négatif de la constante  $N_{0\alpha}$ . De plus, la constante  $N_{0\beta}$  est négative pour  $\text{Au}_{0.031}\text{Mg}_{0.968}\text{O}$ , suggérant un échange p-d entre la bande de valence et les niveaux de d-Au de type antiferromagnétique.

$N_{0\alpha}$  et  $N_{0\beta}$  augmentent lorsque la concentration des atomes d'impuretés diminue pour le cas de  $\text{Ag}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  et  $\text{Au}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ . Par contre, dans le cas de  $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  les valeurs de  $N_{0\alpha}$  augmentent puis diminuent avec la diminution de la concentration. La constante d'échange conserve la valeur positive, indiquant que le couplage est ferromagnétique et confère le caractère FM. Ces résultats de prédiction sont en accord avec les résultats théoriques rapportés pour d'autres DMS [30-31].

Dans la plupart des travaux existants sur les semi-conducteurs HMF, la valeur de  $N_{0\alpha}$  est généralement estimée comme positive, alors que la valeur de  $N_{0\beta}$  est toujours négative [32-33]. Cette tendance est complètement inversée dans la situation actuelle. Néanmoins, la diminution de la symétrie et l'éventuel effet de confinement quantique pourraient être responsables du signe inversé de  $N_{0\alpha}$  et  $N_{0\beta}$ . De plus, Mac et coll. sont les premiers à prédire le signe positif de  $N_{0\beta}$  dans le semi-conducteur magnétique dilué  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ , attribuant le changement de signe notable à la position de l'état d dans la bande de valence [34]. Les résultats confirment l'effet magnétique retrouvé dans ce matériau.

**Tableau IV. 4.** Séparation des bords de bande de conduction  $\Delta E_c$  (eV), séparation des bords de bande de valence  $\Delta E_v$  (eV) et constantes d'échange  $N_{0\alpha}$  et  $N_{0\beta}$  en utilisant l'approche WC-mBJ.

Composé	x	$\Delta E_c$ (eV)	$\Delta E_v$ (eV)	$N_{0\alpha}$	$N_{0\beta}$
<b>Cu<sub>0.125</sub>Mg<sub>0.875</sub>O (FCC)</b>	0.125	-0.024	2.1257	-0.384	34.011
<b>Cu<sub>0.062</sub>Mg<sub>0.938</sub>O (BCC)</b>	0.063	0.0486	2.1588	1.542	68.53
<b>Cu<sub>0.031</sub>Mg<sub>0.969</sub>O (SC)</b>	0.031	0.0045	2.1841	0.29	140.64
Composé	x	$\Delta E_c$ (eV)	$\Delta E_v$ (eV)	$N_{0\alpha}$	$N_{0\beta}$
<b>Ag<sub>0.125</sub>Mg<sub>0.875</sub>O (FCC)</b>	0.125	0.04114	0.44829	0.65824	7.17
<b>Ag<sub>0.062</sub>Mg<sub>0.938</sub>O (BCC)</b>	0.063	0.02331	0.41884	0.7519	13.5109
<b>Ag<sub>0.031</sub>Mg<sub>0.969</sub>O (SC)</b>	0.031	0.03897	0.4303	2.514	27.7612
Composé	x	$\Delta E_c$ (eV)	$\Delta E_v$ (eV)	$N_{0\alpha}$	$N_{0\beta}$
<b>Au<sub>0.125</sub>Mg<sub>0.875</sub>O (FCC)</b>	0.125	0.00213	1.0834	0.0196	17.33
<b>Au<sub>0.062</sub>Mg<sub>0.938</sub>O (BCC)</b>	0.063	0.0265	1.0699	0.0841	33.96
<b>Au<sub>0.031</sub>Mg<sub>0.969</sub>O (SC)</b>	0.031	0.0209	-0.9685	1.34	-6.248

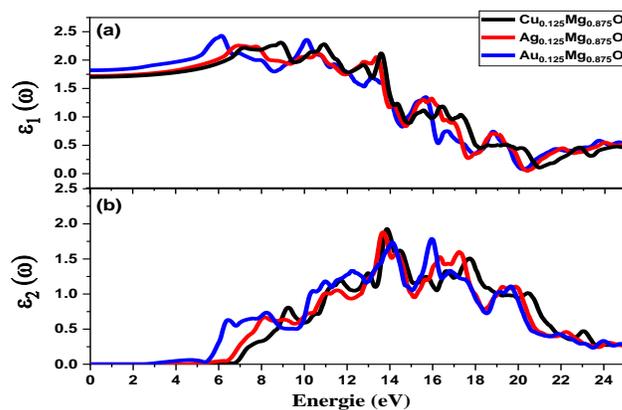
#### IV. 3. 4. Propriétés optiques

Pour étudier les propriétés optiques des oxydes ternaires, la fonction diélectrique complexe en fonction de l'énergie des photons,  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ , est calculée.  $\varepsilon_1(\omega)$  et  $\varepsilon_2(\omega)$  sont les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique [35].

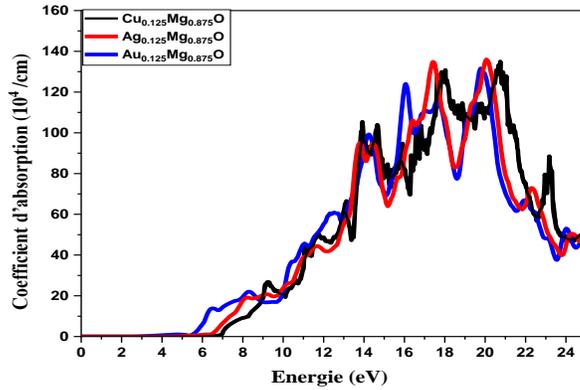
Les résultats des composantes réelles et imaginaires calculées de la fonction diélectrique sont présentés dans la **Figure IV. 16** Les constantes diélectriques statiques obtenus à l'aide de la fonctionnelle TB-mBJ sont 1.70, 1.72, et 1.82 pour  $\text{Cu}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$ ,  $\text{Ag}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$ , et  $\text{Au}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$ , respectivement, ce qui révèle une variation positive de  $\varepsilon_1(\omega)$ , suggérant ainsi un comportement diélectrique. La partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  émerge à un seuil d'environ 6.81 eV, 4.93 eV, et 2.92 eV pour  $\text{Cu}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$ ,  $\text{Ag}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$ , et  $\text{Au}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$ , respectivement. Ce seuil est associé à la transition directe au point  $\Gamma$  résultant de la migration des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Les valeurs maximales de  $\varepsilon_2(\omega)$  se situent autour de 13.86 eV, 13.70 eV, et 14.29 eV, respectivement, pour  $\text{Cu}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$ ,  $\text{Ag}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$ , et  $\text{Au}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$ .

L'absorption caractérise la profondeur à laquelle une longueur d'onde spécifique de la lumière peut pénétrer dans un matériau avant qu'elle ne soit absorbée. Cette propriété peut être calculée à partir de la partie imaginaire de la fonction diélectrique [36]. La **Figure IV. 17** révèle une forte absorption pour tous les oxydes ternaires dans la région de 4 eV à 16 eV. Cette région de forte absorption présente un déplacement vers des énergies plus élevées à mesure que le numéro atomique passe de 3d à 4d puis à 5d. En raison des gaps énergétiques élevés, tous les spectres d'absorption des composés dopés sont essentiellement confinés dans la plage du spectre d'ultraviolet.

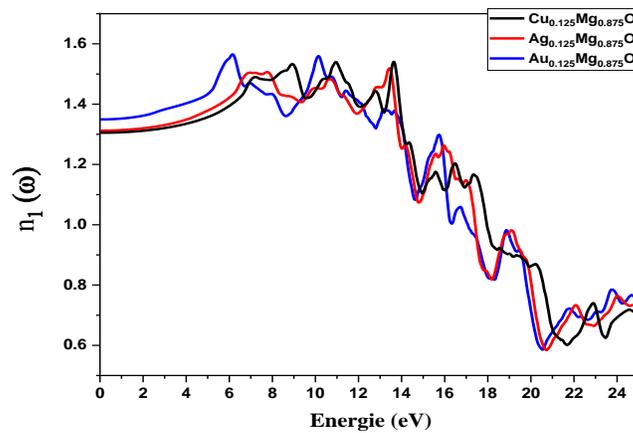
L'indice de réfraction  $n(\omega)$  est un paramètre optique essentiel, mesurant la déviation d'un rayon lumineux lors de son passage d'un milieu à un autre. Les indices de réfraction calculés des composés MgO dopés sont présentés dans la **Figure IV. 18** sur une plage d'énergie de 0 à 20 eV. Les indices de réfraction statiques sont 1.30, 1.31, et 1.34 pour les oxydes ternaires dopés  $\text{Cu}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$ ,  $\text{Ag}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$ , et  $\text{Au}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$  respectivement. Les valeurs calculées de l'indice de réfraction augmentent proportionnellement à l'énergie et atteignent des valeurs maximales autour de 13.61, 13.59, et 10.21 eV respectivement pour les composés  $\text{Cu}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$ ,  $\text{Ag}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$ , et  $\text{Au}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$ . L'évolution de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  suit la tendance de la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$ . Ces valeurs se manifestent principalement dans la région ultraviolette suggérant des applications potentielles dans le domaine des LED et de détecteurs électromagnétiques UV.



**Figure IV. 16.** Partie réelle (a) et partie imaginaire (b) de la fonction diélectrique des oxydes ternaires  $\text{Cu}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$ ,  $\text{Ag}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$ , and  $\text{Au}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$  en utilisant l'approximation WC-mBJ.



**Figure IV. 17.** Coefficient d'absorption des oxydes ternaires  $\text{Cu}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$ ,  $\text{Ag}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$ , et  $\text{Au}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$  en utilisant l'approximation WC-mBJ.



**Figure IV. 18.** Indice de réfraction pour oxydes ternaires  $\text{Cu}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$ ,  $\text{Ag}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$ , et  $\text{Au}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$  en utilisant l'approximation WC-mBJ.

#### IV. 4. Conclusion

Cette étude a utilisé la méthode de calcul DFT pour examiner le dopage de l'oxyde de magnésium MgO par des métaux de transition 3d, 4d et 5d (Cu, Ag et Au) pour de faibles concentrations [ $x = 3.125\%$  (SC),  $6.25\%$  (BCC),  $12.5\%$  (FCC) et  $25\%$  (FCC)]. La structure, TDOS, PDOS, la densité de charge, les propriétés optiques et les moments magnétiques sont rigoureusement analysés en utilisant les approximations GGA-WC et WC-mBJ.

Les paramètres du réseau augmentent en fonction de numéro atomique ainsi qu'avec la concentration de dopant pour Ag et Au. Par contre il diminue avec la concentration de dopant Cu. L'analyse des structures de bandes, des TDOS et PDOS Pour les composés ternaires, révèle que  $\text{TM}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$ ,  $\text{TM}_{0.062}\text{Mg}_{0.938}\text{O}$ ,  $\text{TM}_{0.031}\text{Mg}_{0.969}\text{O}$  ont un caractère ferromagnétique semi-métallique, avec une transition d'un gap direct à un gap indirect et une polarisation de spin à 100 %. Pour  $x = 0.25$ , le composé présente un comportement métallique. L'hybridation p-d entre les états 3d -4d et 5d des TM et les états 2p-O pour la concentration de 12.5 % (FCC) est responsable de la demi-métalllicité et du ferromagnétisme induits dans les super cellules. Pour les autres concentrations, 3.125 % (SC) et 6.25 % (BCC), les états 3d, 4d et 5d génèrent le comportement semi-métallique.

De plus, lorsque les concentrations de dopage des TM augmentent, une diminution du gap semi-métallique, passant de  $\text{TM}_{0.031}\text{Mg}_{0.969}\text{O}$  à  $\text{TM}_{0.062}\text{Mg}_{0.938}\text{O}$  puis à  $\text{TM}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$  et un moment total par atome TM égal à  $1 \mu_B$  est observée, en utilisant l'approximation WC-mBJ. L'analyse de la densité de charge a identifié deux types de liaisons entre les atomes : une liaison covalente pour Ag-O, Mg-Ag et une liaison ionique associée Mg-O. Grâce au processus de dopage, les matériaux dopés présentent des changements notables dans les propriétés optiques, ouvrant ainsi la voie à un large éventail d'applications technologiques.

Comparé au DMS conventionnel, MgO se distingue par l'absence d'ions magnétiques intrinsèques. Le dopage avec des ions de TM (Cu, Ag et Au) non magnétiques lui confère des propriétés magnétiques prometteuses, le rendant attractif pour la spintronique. Cette observation offre une base théorique solide pour la synthèse et le développement de ces matériaux en vue de l'application future.

## Bibliographie de chapitre IV

- [1] Mishra. D, et al. *Applied Physics Letters*. **102** 18 (2013).
- [2] Köbel. S, et al. *Journal of the European Ceramic Society*. **24** 8 (2004).
- [3] Tayeb Halais. W, et al. *Materials Today: Proceedings*. **51** 2091-2095 (2021).
- [4] Kant. R, et al. *Vacuum*. **189** 110247 (2021).
- [5] Schwarz. K, et al. *Computational Materials Science*. **28** 2 (2003).
- [6] Blaha. P, et al. *Journal of Chemical Physics*. **152** 7 (2020).
- [7] Eschrig. H, et al. *Solid State Communications*. **56** 9 (1985).
- [8] Tran. F, et al. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. **75** 11 (2007)
- [9] Koller. D, et al. *Physical Review B*. **83** 19 (2011).
- [10] Elaggoune. W, et al. *Solid State Communications*. **361** 115060 (2022).
- [11] Hamidane. O, et al. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. **32** 7 (2019).
- [12] Monkhorst. H. J, et al. *Physical Review B*. **13** 12 (1976).
- [13] Kokalj. A. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*. **17** 3–4 (1999).
- [14] Tayeb Halais. W, et al. *European Physical Journal B*. **96** 6 (2023).
- [15] Murnaghan. F. D. 244–247 (1944).
- [16] Teli. N. A, et al. *Computational Condensed Matter*. **20** e00386 (2019).
- [17] Chouhan. L, et al. *Vacuum*. **182** 109716 (2020).
- [18] Ali. A, et al. *Ceramics International*. **44** 11 (2018).
- [19] Bouhlala, A, et al. *The European Physical Journal B*. **95** 10 (2022).
- [20] Fadilah. C. N , et al. *Solid State Phenomena*. **290** 323–328 (2019).
- [21] Bourega. A, et al. *Optical and Quantum Electronics*. **51** 12 (2019).
- [22] Absike. H, et al. *Superlattices and Microstructures*. **127** 128-138 (2019).
- [23] Li. A, et al. *Solid state sciences*. **14** 7 (2012).
- [24] Sousa. C, et al. **72** 15 (2005).
- [25] Bouafia. H, et al. *Physica B: Condensed Matter*. **530** 167-176 (2018).
- [26] Chen. Y, et al. *Solid State Communications*. **194** 1–5 (2014).
- [27] Xiao. W. Z, et al. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*. **248** 8 (2011).
- [28] Guo. M, et al. *Physica B: Condensed Matter*. **407** 6 (2012).

- [29] Bonchev. D. *International Journal of Quantum Chemistry*. **19** 4 (1981).
- [30] Teli. N. A, et al. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. **33** 9 (2020).
- [31] Yahi. H, et al. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. **33** 1917-1926 (2020).
- [32] Lin. H.-F, et al. *Scientific Reports*. **7** 1 (2017).
- [33] Choutri. H, et al. *Materials Chemistry and Physics*. **148** 3 (2014).
- [34] Mac. W, et al. *Physical review letters*. **71** 14 (1993).
- [35] Ali. A, et al. *Thin Solid Films*. **705** 138045 (2020).
- [36] Saeed. M, et al. *Materials Science in Semiconductor Processing*. **139** 106364 (2021).

## Chapitre V

### **Propriétés structurales, magnétiques et optoélectroniques de MgO de type rock salt co-dopé avec Eu-TM (TM = Cu, Ag, et Au) en vue d'applications en spintronique et détecteurs UV**

*Au cours de ce chapitre, les résultats de calculs des propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques des composés co-dopés  $\text{Eu}_{0.125}\text{TM}_{0.125}\text{Mg}_{0.75}\text{O}$ , à une concentration  $x = 12.5\%$ , sont présentés et interprétés. Les calculs sont effectués en se basant sur l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour décrire le potentiel d'échange et de corrélation.*

*« Une théorie qui a donné de tels résultats doit contenir une grande part de vérité »*

*(H.A. Lorentz)*

## Table des matières

<b>Chapitre V</b> .....	146
<b>Propriétés structurales, magnétiques et optoélectroniques de MgO de type rock salt co-dopé avec Eu-TM (TM = Cu, Ag, et Au) en vue d'applications en spintronique et détecteurs UV</b> .....	146
<b>V.1. Introduction</b> .....	148
<b>V.2. Méthodes de calcul</b> .....	148
<b>V.3. Résultats et discussion</b> .....	149
<b>V.3.1. Propriétés structurales</b> .....	149
<b>V. 3.2. Propriétés électroniques</b> .....	151
<b>V. 3.3. Propriétés magnétique</b> .....	156
<b>V. 3. 4. Propriétés optiques</b> .....	157
<b>V. 4. Conclusion</b> .....	160
<b>Bibliographie de chapitre V</b> .....	162

## V.1. Introduction

Le domaine du co-dopage de MgO demeure largement inexploré d'où l'importance de l'étude du co-dopage de MgO spécifiquement par les métaux de transition (3d (Cu), 4d (Ag) et 5d (Au)) combinés avec un élément des terres rares 4f (Eu). Ceci est effectué en remplaçant deux atomes de Mg par un atome de Eu et un atome parmi les métaux de transition (3d/4d et 5d). L'objectif de cette étude, basée sur des calculs de premiers principes, est de prédire les propriétés optiques, électroniques et magnétiques des composés co-dopés.

## V.2. Méthodes de calcul

Cette étude vise à examiner en profondeur les propriétés essentielles de MgO co-dopé avec l'euporium, ainsi que les trois métaux de transition (Cu, Ag et Au) à une concentration de  $x = 12.5\%$  pour chaque élément. La méthode des ondes planes augmentées linéarisée à potentiel total plus orbitales locale (FP/LAPW+lo), implémentée dans le code Wien2k [1], est utilisée pour résoudre l'équation de *Kohn-Sham* dans le contexte de la théorie de la fonctionnelle de la densité polarisée en spin (SP-DFT) [2]. Les approximations du gradient généralisée (GGA-WC) et la correction de Becke-Johnson modifiée par Tran-Blaha (WC-TB-mBJ) sont sélectionnées pour traiter le potentiel d'échange-corrélation [3].

Une super cellule ( $2 \times 2 \times 2$ ) est utilisée, où deux atomes de Mg sont remplacés par un atome de TM et un Eu, situés respectivement aux coins (0, 0, 0) et aux bords (0.5, 0, 0). Le paramètre de coupure  $R_{MT} \times K_{MAX}$  est fixé à 9, avec une expansion angulaire maximale des fonctions d'onde de valence étant fixée à  $l_{max} = 12$  et la densité de charge expansée de Fourier est estimée à  $G_{max} = 14$  (a.u)<sup>-1</sup>. Les électrons Mg [ $3s^2$ ], O [ $2s^2 2p^4$ ], Cu [ $4s^1 3d^{10}$ ], Ag [ $5s^1 4d^{10}$ ], Au [ $6s^1 5d^{10} 4f^{14}$ ] et Eu [ $6s^2 4f^7$ ] sont traités comme des électrons de valence. Un maillage de points k ( $10 \times 10 \times 10$ ) est utilisé pour échantillonner la Zone de Brillouin (BZ), composé d'un total de 1000 points [4]. De plus, les rayons des sphères muffin-Tin ( $R_{MT}$ ) sont égaux à 1.98, 2.00, 2.02, 1.84, 1.86 et 2.02 (a, u) pour Cu, Ag, Au, Mg, O et Eu, respectivement.

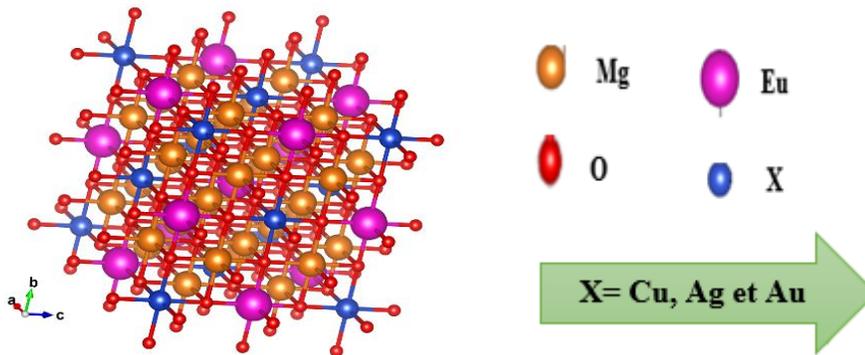
## V.3. Résultats et discussion

### V.3.1. Propriétés structurales

Pour calculer les paramètres structuraux optimisés de la matrice hôte MgO et des composés co-dopés  $\text{Eu}_{0.125}\text{TM}_{0.125}\text{Mg}_{0.750}\text{O}$  (TM = Cu, Ag et Au), comme précédemment mentionné (§ III. 1. 4. 1), l'approximation du gradient généralisé de Wu et Cohen (WC-GGA) est utilisée en raison à sa précision supérieure par rapport à la LDA et la GGA-PBE. L'énergie totale, la constante de réseau d'équilibre ( $a$ ), le module de compressibilité ( $B$ ), sa dérivée de pression ( $B'$ ) et les écarts énergétiques ( $\Delta E = E_{\text{NM}} - E_{\text{FM}}$ ) sont ajustées à l'équation d'états de Birch-Murnaghan donnée par l'expression suivante [5] :

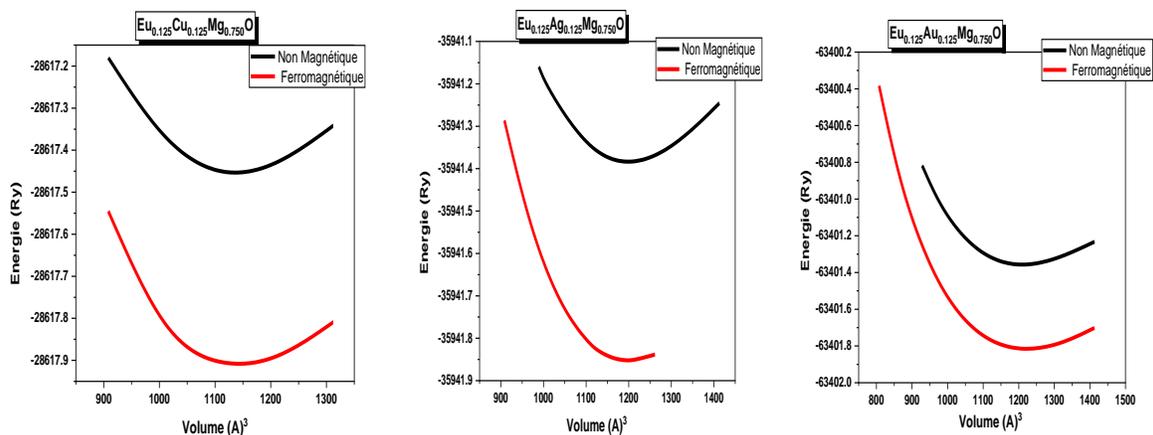
$$E_{\text{TOT}}(V) = E_0(V) + \frac{B_0 V}{B'_0 (B'_0 - 1)} \left[ B'_0 \left( 1 - \frac{v_0}{V} \right) + \left( \frac{v_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (\text{V. 1})$$

La **figure V.1** montre les structures cristallines des composés  $\text{Eu}_{0.125}\text{TM}_{0.125}\text{Mg}_{0.750}\text{O}$  (TM = Cu, Ag et Au) dessinées par le logiciel Vesta [6-7] ceux-ci ont des structures cristallines de type NaCl et appartiennent au groupe spatial  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ .



**Figure V. 1.** Structure cristalline simulée des composés  $\text{Eu}_{0.125}\text{TM}_{0.125}\text{Mg}_{0.750}\text{O}$ . (TM = Cu, Ag et Au).

La **figure V. 2** représente l'optimisation énergétique totale, en fonction du volume, des composés co-dopés  $\text{Eu}_{0.125}\text{TM}_{0.125}\text{Mg}_{0.750}\text{O}$  dans les états ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM). Il est clair que pour tous les composés, l'état FM est la phase la plus stable présentant une énergie inférieure à celle de l'état NM.



**Figure V. 2.** Variation de l'énergie totale en fonction du volume, des composés  $\text{Eu}_{0.125}\text{TM}_{0.125}\text{Mg}_{0.750}\text{O}$  (TM = Cu, Ag et Au), dans les deux états, non magnétique et ferromagnétique.

Le **Tableau V.1** présente les paramètres de réseau optimisés et le module de compressibilité issus de cette étude. Étant donné l'absence de donnée théorique ou expérimentale préalables dans la littérature pour les composés co-dopés  $\text{Eu}_{0.125}\text{TM}_{0.125}\text{Mg}_{0.750}\text{O}$ , la présente étude est considérée comme une analyse prédictive détaillée.

**Tableau V.1 :** Constante de réseau  $a$  (Å), module de compressibilité  $B$  (GPa), sa dérivée  $B'$ , écart énergétiques ( $\Delta E$ ) et l'énergie de formation de  $\text{Eu}_{0.125}\text{TM}_{0.125}\text{Mg}_{0.750}\text{O}$  (TM : Cu, Ag et Au).

Composé	Constante de réseau $a$ (Å)	Module de compressibilité		$B'$	$\Delta E$ (Ry)	E Formation (Ry)	
			B (GPa)				
<b>Eu<sub>0.125</sub> Cu<sub>0.125</sub> Mg<sub>0.750</sub> O</b>	FM 4.3911	FM	148.6474	FM	4.2690	0.4494	-6.4800
	NM 4.3903	PM	144.7959	NM	1.4238		
<b>Eu<sub>0.125</sub> Ag<sub>0.125</sub> Mg<sub>0.750</sub> O</b>	FM 4.4620	FM	145.6023	FM	4.2617	0.4552	-6.1100
	NM 4.4526	PM	146.7815	NM	4.2924		
<b>Eu<sub>0.125</sub> Au<sub>0.125</sub> Mg<sub>0.750</sub> O</b>	FM 4.4906	FM	144.7312	FM	4.2722	0.4578	-6.0300
	NM 4.4824	PM	147.8287	NM	4.1528		

Le composé  $\text{Eu}_{0.125}\text{Au}_{0.125}\text{Mg}_{0.750}\text{O}$  à une constante de réseau plus grande que les autres composés, De plus, le module de compressibilité de  $\text{Eu}_{0.125}\text{Cu}_{0.125}\text{Mg}_{0.750}\text{O}$  est supérieur à celui des deux autres composés. Le composé  $\text{Eu}_{0.125}\text{Au}_{0.125}\text{Mg}_{0.750}\text{O}$  est plus résistant à la compression et a tendance à être rigide et moins déformable sous pression par rapport aux autres composés. L'énergie de formation  $\Delta E$  diminue uniformément avec la diminution du numéro atomique et de la constante de réseau. En progression de Cu à Ag puis à Au la constante de réseau augmente. Celle-ci est liée à l'augmentation des rayons ioniques respectifs de Cu (0.54 Å), Ag (1.26 Å) et Au (1.37 Å) ainsi qu'au numéro atomique des TM.

Pour évaluer la possibilité de synthétiser expérimentalement ces composés, une analyse de leur stabilité thermodynamique est réalisée en calculant l'énergie de formation  $E_f$  donnée par l'équation [8] :

$$\Delta H_f = E_{\text{Total}} (\text{codoped MgO}) - A E_{\text{TM}} - l E_{\text{Eu}} - m E_{\text{Mg}} - n E_{\text{O}} \quad (\text{V. 2})$$

Où  $E_{\text{Total}}$  représente les énergies des systèmes co-dopés, et  $A E_{\text{TM}}, l E_{\text{Eu}}, m E_{\text{Mg}}, n E_{\text{O}}$  représentent respectivement les énergies global calculées par DFT de Cu, Ag, Au, Eu, Mg et O dans la phase cubique. Les énergies de formation calculées sont également répertoriées dans le **tableau V.1**. Le signe négatif de ces énergies indique que ces systèmes sont relativement stables. En raison de sa plus faible énergie de formation,  $\text{Eu}_{0.125}\text{Au}_{0.125}\text{Mg}_{0.750}\text{O}$  est la configuration la plus stable parmi les différentes structures. Les paramètres optimisés répertoriés dans le **tableau V.1** sont utilisés pour calculer les autres propriétés électroniques, optiques et magnétiques en utilisant l'approximation WC-GGA et la fonctionnelle WC-mBJ.

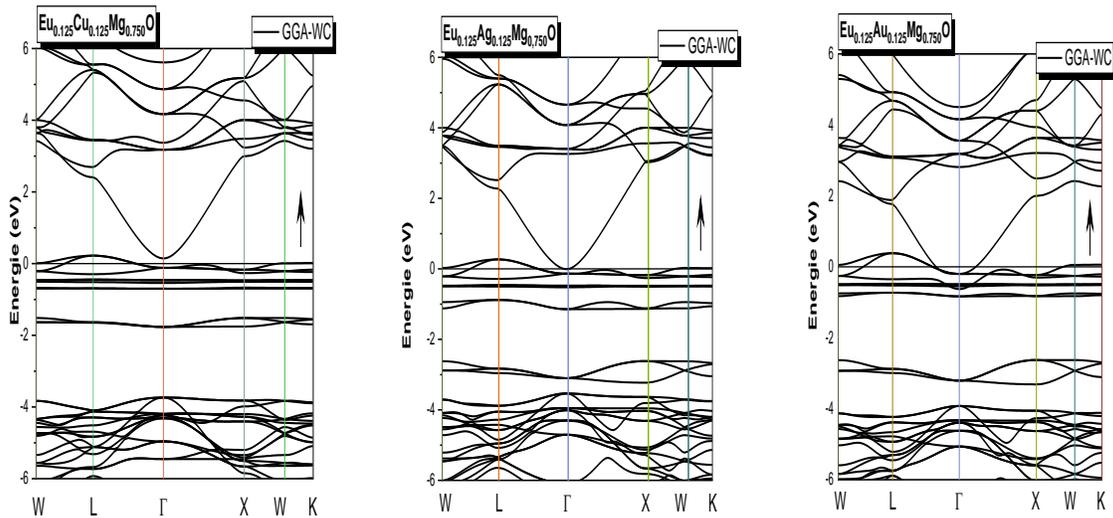
### V. 3.2. Propriétés électroniques

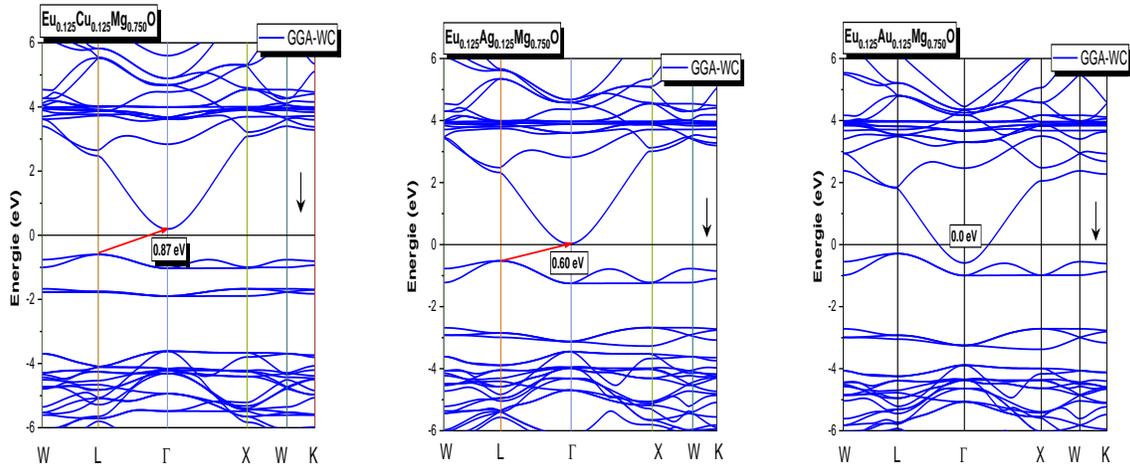
La plupart des propriétés physiques des solides sont régies par leurs structures de bandes électroniques et leurs densités d'états. Par conséquent, la connaissance de ces caractéristiques est essentielle pour leur utilisation efficace dans les dispositifs optoélectroniques, magnéto-optiques et électromagnétiques. Cette section étudie les propriétés électroniques du MgO co-dopé, dans la phase ferromagnétique, avec l'euporium (Eu) et les métaux de transition (TM = Cu, Ag et Au).

La structure de bandes du composé hôte MgO dans la phase non magnétique (NM) est simulée et présentée dans la **figure (§III. 1. 4. 2. 1)** La GGA-WC sous-estime l'écart énergétique,

ce qui entraîne un gap direct égal à 4.61 eV. Les résultats pour la fonctionnelle TB-mBJ se situent dans la région des résultats expérimentaux avec une valeur de 7, 15 eV. Les **figures V. 3. et V. 4.** représentent les structures de bandes électroniques polarisées en spin des composés  $\text{Eu}_{0.125}\text{TM}_{0.125}\text{Mg}_{0.750}\text{O}$  (TM = Ag, Cu et Au) pour les spins majoritaires et minoritaires en utilisant les approximations GGA-WC et GGA mBJ, le long de la direction de plus haute symétrie dans la zone de Brillouin.

L'approximation GGA-WC révèle un comportement demi-métallique pour les composés MgO co-dopés avec Eu-Ag et Eu-Cu, mais elle présente un caractère métallique pour le MgO co-dopé avec Eu-Au. Ces résultats sont conformes aux approximations limitées de la GGA pour calculer le gap énergétique.





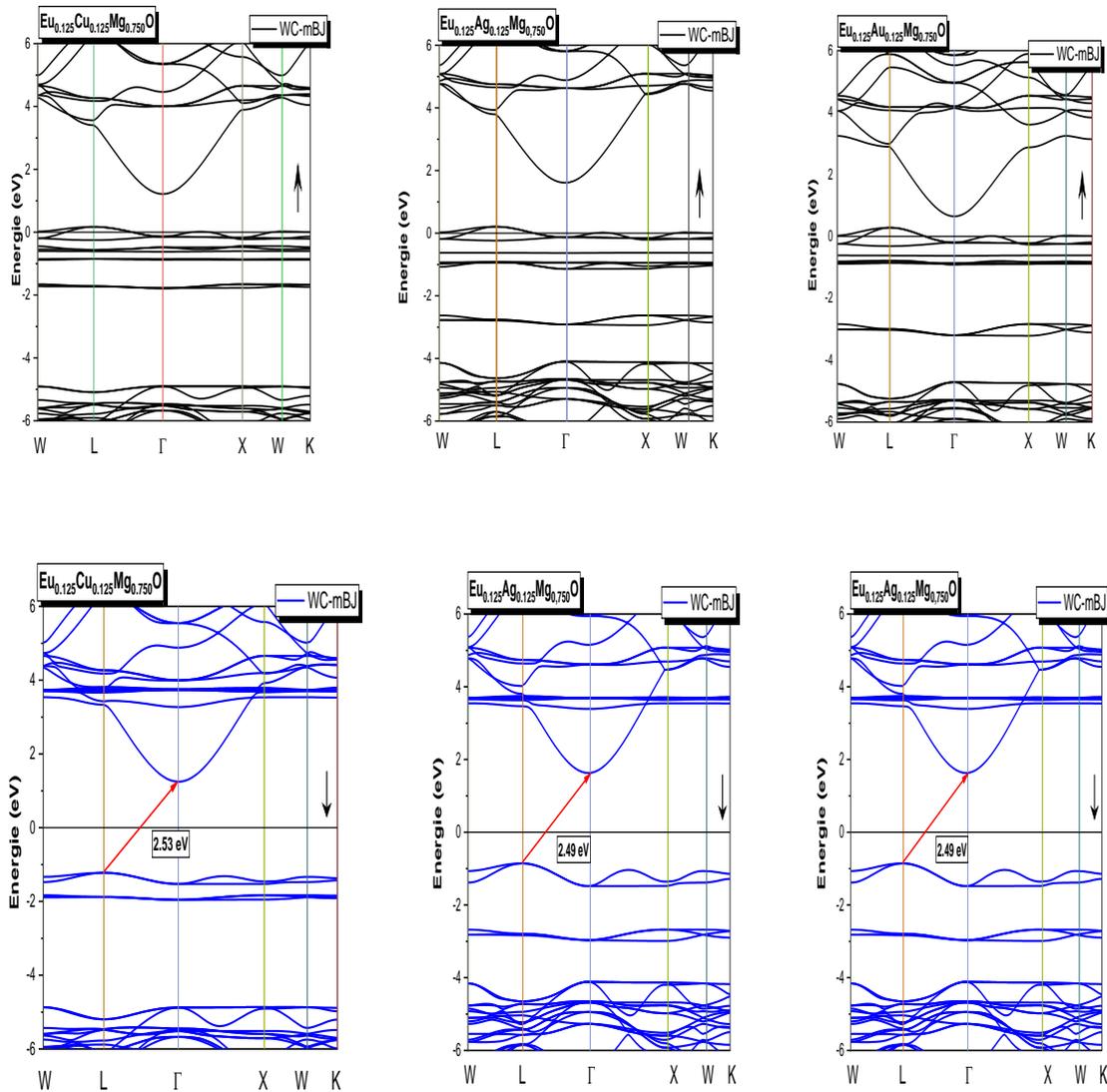
**Figure V. 3.** Structures de bandes polarisées en spin des composés  $\text{Eu}_{0.125}\text{TM}_{0.125}\text{Mg}_{0.750}\text{O}$  (TM : Cu, Ag et Au) pour les états de spin up majoritaires ( $\uparrow$ ) en couleur noire et les états de spin down minoritaires ( $\downarrow$ ) en couleur bleue en utilisant l'approximation GGA-WC.

Les valeurs de la bande interdite (gap énergétique) calculées pour Eg et HM sont répertoriées dans le **tableau V. 2**. Le calcul de la bande interdite est basé sur la différence entre le minimum de bande de conduction (CBM) et le maximum de bande de valence (VBM), où l'écart HM est défini comme la différence entre les valeurs de l'énergie supérieure des bandes de valence de spin minoritaires (ou majoritaires) et l'énergie inférieure des bandes de conduction de spin minoritaires (ou majoritaires) par rapport au niveau de Fermi. De plus, le CBM et le VBM se trouvent à des points symétriques différents, ce qui entraîne une bande interdite indirecte au point L- $\Gamma$ , le VBM est déplacé vers le bas et s'éloigne du niveau de Fermi. À l'inverse, le CBM se déplace vers le bas et se rapproche de  $E_F$ . En raison du co-dopage, la largeur de la bande interdite se rétrécit et de nouveaux niveaux d'énergie émergent autour du niveau de Fermi et dans la région de la bande de valence. Les électrons peuvent passer plus facilement de la bande de valence à la bande de conduction, cela se produit au sein des états majoritaires de Eu-4f, qui sont partiellement occupés, alors que tous les états minoritaires sont vides, ce qui indique la nature demi-métallique du système. Les valeurs de la bande interdite calculées à l'aide de l'approximation GGA-WC sont respectivement de 0.87, 0.60 et 0 eV pour TM = Cu, Ag et Au.

**Tableau V.2** : Valeurs calculées, des gaps ferromagnétiques ( $E_g$ ) et des gaps demi-métalliques (HM), des canaux à spin minoritaire, à l'aide des approximations GGA-WC et WC-mBJ pour les composés  $\text{Eu}_{0.125}\text{TM}_{0.125}\text{Mg}_{0.750}\text{O}$  (TM : Cu, Ag et Au).

Composé	$E_g$ (eV)	HM (eV)	Méthodes
$\text{Eu}_{0.125}\text{Cu}_{0.125}\text{Mg}_{0.750}\text{O}$	0.87	0.19	GGA-WC
	2.53	1.18	WC- mBJ
$\text{Eu}_{0.125}\text{Ag}_{0.125}\text{Mg}_{0.750}\text{O}$	0.60	0.06	GGA-WC
	2.49	0.80	WC- mBJ
$\text{Eu}_{0.125}\text{Au}_{0.125}\text{Mg}_{0.750}\text{O}$	0.00	/	GGA-WC
	1.39	0.67	WC- mBJ

Le potentiel d'échange Becke-Johnson modifié (mBJ) est employé pour améliorer les résultats des propriétés électroniques, à savoir la structure de bande et des densités d'états pour les composés  $\text{Eu}_{0.125}\text{TM}_{0.125}\text{Mg}_{0.750}\text{O}$ . Cette méthode offre des améliorations notables de la largeur de bande interdite ( $E_g$ ) des semi-conducteurs, des isolants, les positions de l'état d, et les propriétés optiques par rapport aux résultats GGA. Ces avantages découlent de l'utilisation du potentiel d'échange BJ qui démontre son efficacité pour divers types de matériaux. Ces observations peuvent être clairement déduites en examinant les résultats du **tableau V. 2**, où les valeurs de  $E_g$  et HM affichent un comportement linéaire en relation avec l'augmentation du numéro atomique des métaux de transition, passant de 3d à 4d à 5d. L'explication réside dans le processus de co-dopage de Eu : TM qui induit des états d'impureté dans la bande interdite de  $\text{MgO}$ , ce qui provoque un rétrécissement substantiel et abrupt de la bande interdite. À mesure que le numéro atomique augmente, la teneur en impuretés fait décaler simultanément le VBM et le CBM, avec une réduction nette de la bande interdite de 0.00 eV en utilisant GGA et de 1.39 eV en utilisant la méthode TB-mBJ-GGA par rapport à l'oxyde de  $\text{MgO}$  pur. Ce décalage vers le bas est due à la diminution de l'interaction du cation Mg et de l'anion O avec le dopage du TM en fonction de la répulsion orbitale, ce qui réduit considérablement la bande interdite.



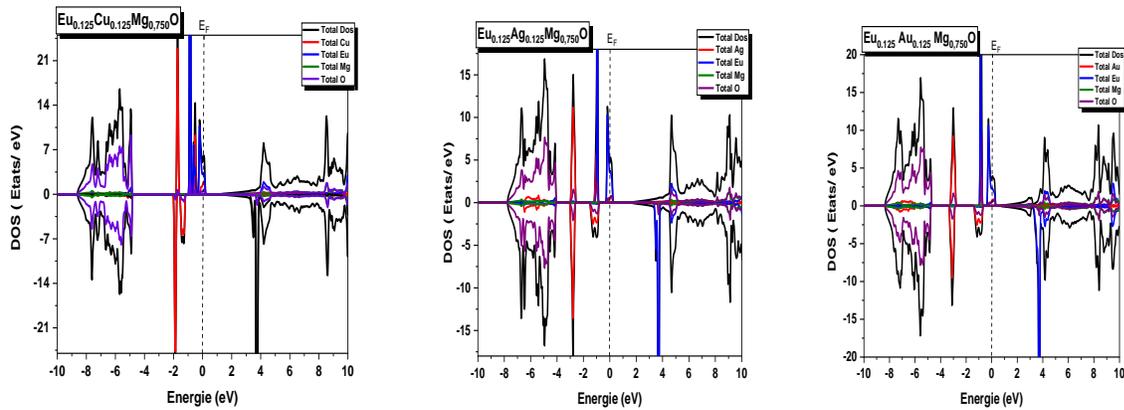
**Figure V. 4.** Structures de bandes polarisées en spin des composés  $\text{Eu}_{0.125}\text{TM}_{0.125}\text{Mg}_{0.750}\text{O}$  (TM : Cu, Ag et Au) pour les états de spin up majoritaires ( $\uparrow$ ) en couleur noire et les états de spin down minoritaires ( $\downarrow$ ) en couleur bleue en utilisant l'approximation WC-mBJ.

Les densités d'états fournissent une explication qualitative des états énergétiques de la CB et de la VB, ainsi que la distribution de chaque orbitale atomique. C'est pourquoi les densités d'états sont calculées, en utilisant la TB-mBJ, dans le domaine d'énergie de -10 à 10 eV pour les trois composés et sont présentés dans la **figure V. 5**.

Le spectre TDOS peut être divisé en différentes parties. La partie inférieure de la bande de valence de -7 eV à -4 eV, est principalement constituée des états p de l'oxygène et un petit

nombre d'états d-eg des métaux de transition (Cu, Ag et Au). D'autre part, les états d- $t_{2g}$  des métaux de transition dominent la région comprise entre -3 eV et -2 eV avec une certaine contribution des états p-O.

Au niveau de l'énergie de Fermi ( $E_F$ ), il existe une hybridation entre les états f-Eu, les états p-O et les états d-eg des métaux de transition (Cu, Ag et Au). Cette hybridation contribue à la formation du gap dans le canal spin-down et est à l'origine du comportement du HM. En outre, la bande de conduction montre que les états f et d- $t_{2g}$  de l'Eu dominent de 3 à 6 eV, tandis que p-O n'apporte qu'une petite contribution. Les valeurs des bandes interdites calculées à partir des structures de bandes sont similaires à celles calculées à partir des densités d'états. Cependant, les données théoriques et mesures expérimentales n'ont pas encore été rapportées dans la littérature, les résultats de ces travaux sont donc prédictifs pour les trois composés.



**Figure V. 5.** Densités d'états totales et partielles (spin polarisées) pour les composés  $\text{Eu}_{0.125}\text{TM}_{0.125}\text{Mg}_{0.750}\text{O}$  (TM : Cu, Ag et Au) pour les états majoritaires de spin up ( $\uparrow$ ) et minoritaires ( $\downarrow$ ), en utilisant la fonctionnalité WC-mBJ.

### V. 3.3. Propriétés magnétique

Le **tableau V. 3** présente les moments magnétiques totaux, locaux et interstitiels pour Eu, Cu, Ag, Au, Mg et O, obtenus à partir de calculs polarisés en spin en utilisant les approximations WC-GGA et TB-mBJ. Il convient de noter que MgO non dopé présente un comportement non magnétique, car il ne possède aucun moment magnétique. Le co-dopage avec des atomes de métaux de transition des groupes 3d, 4d et 5d, et un élément de terres rares 4f, a abouti à la création de moments magnétiques dans le composé co-dopé d'une valeur de  $6 \mu_B$ . Malgré divers dopants, la

valeur du moment magnétique total ( $M_{TOT}$ ) est restée constante au sein de la super cellule et est principalement générée à partir de l'élément Eu, avec des contributions mineures des atomes de métaux de transition (Cu, Ag et Au) et de la région interstitielle.

Un électron de TM ; Cu ( $3d^{10} 4s^1$ ), Ag ( $4d^{10} 4s^1$ ), Au ( $5d^{10} 6s^1$ ) et un électron de Eu ( $4f^7 6s^2$ ) forment des liaisons avec deux atomes O voisins ( $2 p^4 2 s^2$ ). En revanche, les six électrons restants de Eu contribuent aux moments magnétiques du composé. Cela démontre que le TM ne contribue pas directement au moment magnétique, mais influe plutôt sur d'autres ions, qui influencent le moment magnétique résultant dans le système MgO co-dopé. En conséquence, l'impureté Eu est cruciale pour améliorer les propriétés magnétiques de MgO. Comme l'illustre la **figure V. 5**, les composés semi-métalliques présentent une polarisation de spin à 100 %. Pour le composé  $Eu_{0.125}Au_{0.125}Mg_{0.750}O$ , la P % est égal à zéro (0 %) en utilisant GGA-WC car les métaux ont une bande interdite nulle.

**Tableau V. 3 :** Valeurs des moments magnétiques totaux et locaux à l'aide des approximations GGA-WC et WC-mBJ, pour les composés FM  $Eu_{0.125}Au_{0.125}Mg_{0.750}O$ , dans les sphères à Muffin-Tin et dans les sites interstitiels.

Composé		Total	Mg	O	TM	Eu	Interstitial
$Eu_{0.125}Cu_{0.125}Mg_{0.750}O$	WC-mBJ	6	0.0006	-0.0298	-0.031	6.180	0.186
	GGA-WC	6	0.0013	-0.2948	-0.2399	6.1623	0.2454
$Eu_{0.125}Ag_{0.125}Mg_{0.750}O$	WC-mBJ	6	0.0004	-0.019	-0.149	6.068	0.197
	GGA-WC	6	0.0011	-0.039	-0.1602	6.1263	0.2688
$Eu_{0.125}Au_{0.125}Mg_{0.750}O$	WC-mBJ	6	0.0010	-0.0080	-0.233	6.215	0.195
	GGA-WC	5.94	0.0018	-0.0470	-0.2569	6.2487	0.2378

### V. 3. 4. Propriétés optiques

L'analyse de la réponse des composés au rayonnement électromagnétique permet d'évaluer leurs propriétés optiques pour le développement de dispositifs optoélectroniques. Comme on le sait, les propriétés optiques de la matière sont déterminées par le tenseur de la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$ , qui décrit la structure de bande et les caractéristiques optiques des matériaux et constitue l'interface entre la transition électronique et la structure électronique des solides. Il existe deux contributions à  $\epsilon(\omega)$ , à savoir les transitions intrabande et interbande, responsables de la réponse optique dans les métaux et les semi-conducteurs, respectivement. Dans la zone Brillouin,

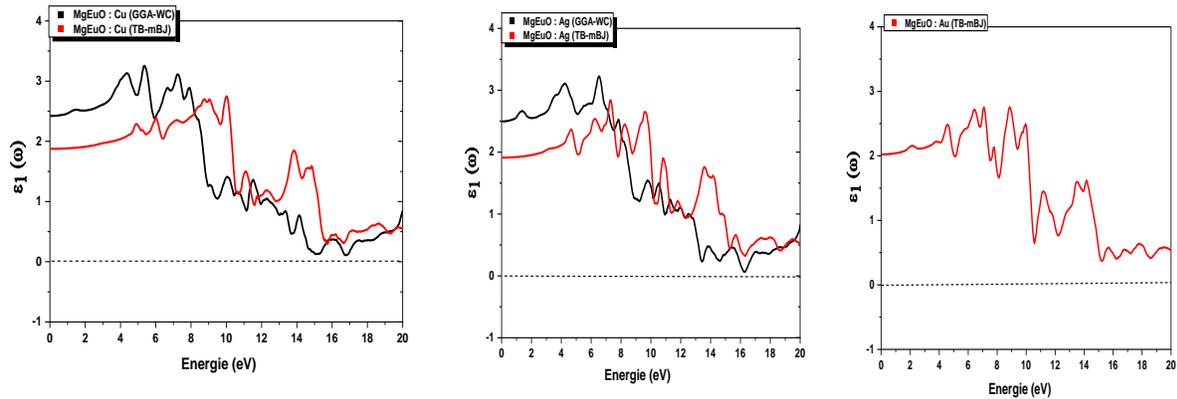
les transitions interbandes peuvent être divisées en transitions directes et indirectes d'un état occupé à un état inoccupé, seuls les métaux sont significatifs pour la contribution des transitions intrabandes.

La fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ , qui reflète la réponse du matériau à un champ électrique, se compose d'une composante réfléchissante,  $\varepsilon_1(\omega)$ , la partie réelle, et d'une composante absorbante,  $\varepsilon_2(\omega)$ , la partie imaginaire de la fonction diélectrique.  $\varepsilon_1(\omega)$  et  $\varepsilon_2(\omega)$  sont fournis respectivement par le calcul théorique des éléments de la matrice de moment des états occupés et inoccupés et par les relations de dispersion de Kramers-Kronig [9-10].

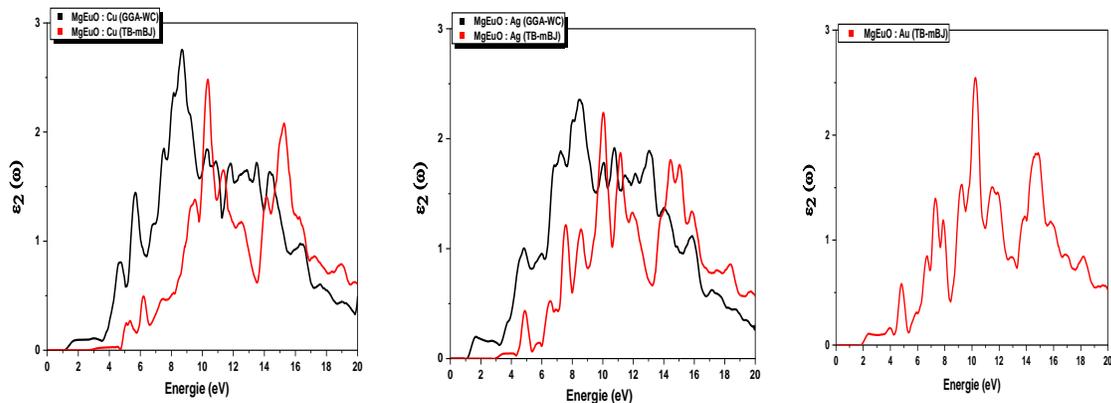
Les paramètres optiques, telles que l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et le coefficient de réflexion, sont dérivées de la fonction diélectrique déjà calculée. Les propriétés optiques de tous les composés sont étudiées à l'aide des approximations GGA-WC et TB-mBJ dans le domaine d'énergie des photons allant de 0 à 20 eV au-dessus du niveau de Fermi (**Figures V. 6 a V. 8**).

Après co-dopage et en utilisation l'approximation WC-mBJ, les valeurs de la fonction diélectrique statique sont de 2.02, 1.90 et 1.85 pour  $\text{Eu}_{0.125}\text{Cu}_{0.125}\text{Mg}_{0.750}\text{O}$ ,  $\text{Eu}_{0.125}\text{Ag}_{0.125}\text{Mg}_{0.750}\text{O}$ ,  $\text{Eu}_{0.125}\text{Au}_{0.125}\text{Mg}_{0.750}\text{O}$  respectivement. Ils sont inférieurs à ceux du MgO non dopé. Ceci est en accord avec le modèle de Penn [11], où la constante diélectrique statique  $\varepsilon_1(0)$  est fortement liée à la bande interdite, qui diminue de la même manière. Les maximums sont décalés vers des énergies plus basses, de Cu à Ag puis à Au et l'énergie de coupure est absente. Ici aussi, on assiste à une évolution vers les hautes énergies grâce au GGA-WC. Des tendances similaires ont été observées dans d'autres oxydes co-dopés précédemment étudiés [12-14].

La **figure V. 7** représente la partie imaginaire de la fonction diélectrique, calculée à l'aide des approximations GGA-WC et WC-mBJ pour tous les composés étudiés. La partie imaginaire des courbes après co-dopage de MgO,  $\varepsilon_2(\omega)$  des composés Eu : TM (Cu, Ag et Au)/MgO démontre un déplacement du seuil de transition, en utilisant l'approximation GGA-WC à 1.18 et 1.15 pour Cu et Ag, respectivement. En revanche, il révèle un maximum vers les basses énergies (4.63, 5.67 pour Cu, et 1.62, 4.91 pour Ag). Avec l'approximation WC-mBJ,  $\varepsilon_2(\omega)$  montre un déplacement des seuils de transition (2.82, 3.08 et 1.91 pour Cu, Ag et Au) et des maxima vers les basses énergies à 5.10, 6.19 pour Cu, 4.93, 6.51 pour Ag, et 3.95, 4.77 pour Au. Les courbes semblent être similaires.



**Figure V. 6.** Partie réelle de la fonction diélectrique pour  $\text{Eu}_{0.125}\text{Cu}_{0.125}\text{Mg}_{0.750}\text{O}$  (TM : Cu, Ag et Au) en utilisant les approximations GGA-WC et WC-mBJ.



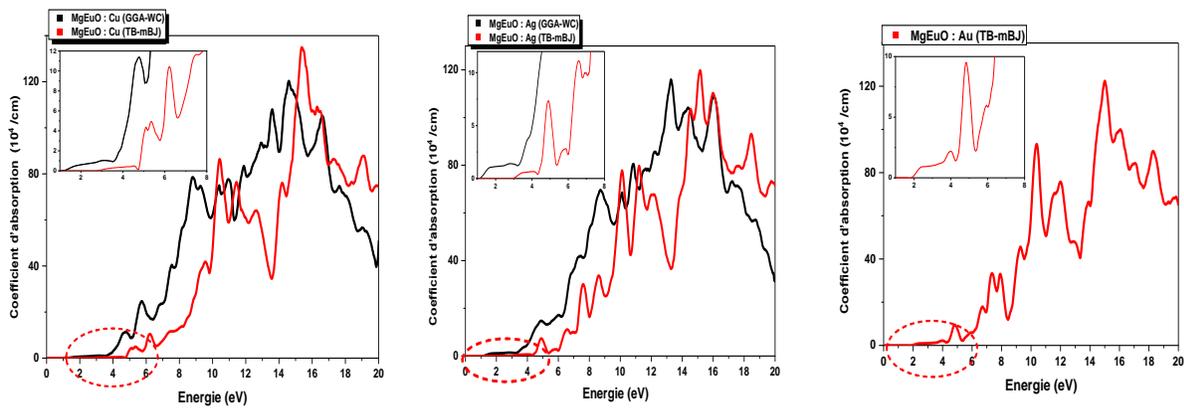
**Figure V. 7.** Partie imaginaire de la fonction diélectrique pour  $\text{Eu}_{0.125}\text{TM}_{0.125}\text{Mg}_{0.750}\text{O}$  (TM : Cu, Ag et Au) en utilisant les approximations GGA-WC et WC-mBJ.

La valeur du coefficient d'absorption reflète la capacité du matériau à générer des paires électron-trou et décrit le transfert d'énergie de l'onde électromagnétique vers le matériau. L'absorption définit jusqu'où la lumière d'un matériau spécifique d'une longueur d'onde particulière peut pénétrer dans un matériau avant d'être absorbée. L'absorption optique joue un rôle important en influençant l'activité photo catalytique. Cette propriété peut être calculée à partir de la partie imaginaire de la fonction diélectrique [15, 16].

Le coefficient d'absorption calculé des composés co-dopés, en fonction de l'énergie, est illustré à la **figure V. 8**. MgO absorbe la lumière dans la gamme UV selon les approximations

GGA-WC et WC-mBJ. Les transitions électroniques de la bande de valence O-2p vers la bande de conduction Mg-3s le démontrent. Pour les composés co-dopés Eu:TM (Cu, Ag et Au)/MgO et en utilisant l'approximation GGA-WC, les pics d'absorption d'intensité 11.33, 24.54 et 78.49 sont situés à 4.74, 5.70 et 8.93 eV, respectivement, dans le cas de  $\text{Eu}_{0.125}\text{Cu}_{0.125}\text{Mg}_{0.750}\text{O}$ ,  $\text{Eu}_{0.125}\text{Ag}_{0.125}\text{Mg}_{0.750}\text{O}$  a des pics situés à 4.85, 6.02 et 8.72 avec des intensités de 14.70, 17.17 et 69.60, respectivement. Le caractère métallique de  $\text{Eu}_{0.125}\text{Au}_{0.125}\text{Mg}_{0.750}\text{O}$  n'a pas été traité.

Le même schéma avec un déplacement des pics vers les hautes énergies est observé suite à l'approximation WC-mBJ pour Cu et Ag co-dopés. Les résultats de  $\text{Eu}_{0.125}\text{Au}_{0.125}\text{Mg}_{0.750}\text{O}$  sont aux positions 4.77, 6.70 et 7.93, avec des pics d'intensité d'absorption autour de 9.20, 17.92 et 32.97. Après co-dopage, Eu : TM (Au, Ag et Cu)/ MgO présentent un décalage vers la lumière visible. Le décalage du bord d'absorption se produit en raison de changements significatifs dans les structures électroniques dus à l'introduction de niveaux d'énergie d'impuretés dans la bande de valence. Les résultats suggèrent que les composés co-dopés pourraient constituer des matériaux potentiels pour des applications optoélectroniques et photo catalytiques, car ils présentent une absorption optique de la lumière visible et ultraviolette.



**Figure V. 8.** Coefficient d'absorption pour  $\text{Eu}_{0.125}\text{TM}_{0.125}\text{Mg}_{0.750}\text{O}$  (TM : Cu, Ag et Au) en utilisant les approximations GGA-WC et WC-mBJ.

## V. 4. Conclusion

En employant la méthode ab initio, les propriétés optoélectroniques et magnétiques de la structure électronique de MgO co-dopé avec Eu-TM, adoptant la structure de type NaCl, sont

étudiées. Les calculs sont effectués en prenant en compte les effets de spin polarisé dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé adoptée pour le potentiel d'échange-corrélation. Le terme TB-mBJ est intégré au terme d'échange-corrélation pour une exploration plus précise des propriétés optiques et magnétoélectriques.

Les résultats de l'optimisation structurale du MgO co-dopé révèlent une augmentation des constantes de réseau et une diminution du module de compressibilité avec l'augmentation du numéro atomique des métaux de transition, favorisant ainsi la stabilité dans la phase magnétique. De plus, les valeurs d'énergie de formation confirment la stabilité de la structure cubique  $Fm\bar{3}m$ , la plus basse énergie de formation étant observée pour  $\text{Eu}_{0.125}\text{Cu}_{0.125}\text{Mg}_{0.750}\text{O}$ .

Pour les structures de bandes électroniques, la valeur du gap au niveau de Fermi suggère la demi-métallicité ferromagnétique de  $\text{Eu}_{0.125}\text{TM}_{0.125}\text{Mg}_{0.750}\text{O}$  avec une large bande interdite dans le canal à spin minoritaire, en utilisant l'approche TB-mBJ. Les diagrammes de densités d'états partielles montrent que Eu-4f, TM-d et O-2p présentent une hybridation évidente dans la région de Fermi.

De plus, une étude du magnétisme est menée, révélant une origine principale de l'interaction p-d-f entre les orbitales des métaux de transition (TM), des terres rares (Eu), et les orbitales p de l'oxygène (O). Un moment magnétique entier de  $6 \mu_B$  confirmant la caractéristique des matériaux demi-métalliques.

Enfin, les propriétés optiques sont été étudiées, révélant un potentiel évident dans les domaines des LED et des détecteurs UV. Ces résultats constituent un point de départ prometteur pour explorer davantage leur potentiel, tant sur le plan expérimental que théorique.

## Bibliographie de chapitre V

- [1] Schwarz. K, et al. *Computational Materials Science*. **28** 2 (2003).
- [2] Tran. F, et al. *Journal of Applied Physics*. **126** 11 (2019).
- [3] Haas. P, et al. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. **80** 19 (2009).
- [4] Monkhorst. H. J, et al. *Physical Review B*. **13** 12 (1976).
- [5] Katsura. T, et al. *Minerals*. **9** 12 (2019).
- [6] Stephan. K, et al. *Icarus*. **259** 162-180 (2015).
- [7] Heydon. A, et al. *The Vesta Approach to Software Configuration Management*. 1999.
- [8] Wang. M, et al. *Physica B: Condensed Matter*. **590** 412214 (2020)
- [9] Shi. L. J. *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics*. **374** 10 (2010)
- [10] Labidi, M, et al. *Physica Scripta*. **82** 045605 (2010).
- [11] Penn. D.R. *Physical Review B*. **11** 12 (1975).
- [12] Guckan.V, et al. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. **503** 53-61 (2021).
- [13] Özgür. Ü, et al. *Journal of Applied Physics*. **98** 4 (2005).
- [14] Md. Mainul. A, et al. *Materials Today Communications*. **32** 103923 (2022)
- [15] Teliya N. A, et al. *Physica Scripta*. **95** 025801 (2019).
- [16] Tayeb Halais, W, et al. *Modern Physics Letters B*. **38** 2450180 (2024).

## **Conclusion générale**

L'oxyde de magnésium, en tant que matériau transparent dans le visible, suscite un intérêt croissant pour ses applications potentielles en optoélectronique. Sa bande interdite étendue, dans son état pur, en fait un candidat attrayant pour des technologies telles que les écrans plats et les LED. Lorsqu'il est dopé avec des métaux de transition, MgO acquiert des propriétés magnétiques, optiques et de transport uniques, le transformant ainsi en un matériau multifonctionnel adapté à une gamme variée d'appareils innovants. Les recherches continues et les avancées dans le domaine du dopage et de la synthèse, ouvrent la voie, dans le futur, à des développements révolutionnaires notamment dans le domaine de l'optoélectronique et d'autres domaines connexes.

Cette thèse vise à améliorer les propriétés physiques de MgO, un oxyde à large bande interdite, en le dopant et en le co-dopant avec des métaux de transition (Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, et Au) et un élément des terres rares (Eu). Pour ce faire, une étude théorique approfondie est effectuée en utilisant la méthode d'ondes planes augmentées linéarisées à plein potentiel (FP-LAPW). Cette méthode est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité polarisée en spin (SP-DFT) et l'approximation du gradient généralisé (GGA), pour décrire le potentiel d'échange et de corrélation. De plus et pour affiner les résultats des propriétés optoélectroniques, le potentiel d'échange modifié de Becke-Johnson (TB-mBJ) est également utilisé.

La première étape de cette recherche est une étude comparative des propriétés structurales, élastiques, électroniques, magnétiques et optiques de l'oxyde MgO dans la structure de type NaCl (B1). Cette comparaison vise à identifier la méthode appropriée pour l'étude de ces composés. Les deux approximations : la densité locale (LDA) et le gradient généralisé (GGA) sont utilisées pour le traitement du potentiel d'échange et de corrélation. Les résultats obtenus avec la GGA, pour les paramètres structuraux (constantes de réseau et modules de compressibilité), sont cohérents avec les données expérimentales disponibles de la littérature. L'analyse et le calcul des paramètres élastiques, tels que le module de Young (E), le module de cisaillement (G), le rapport B/G, le coefficient de poisson ( $\nu$ ) et le facteur d'anisotropie (A) révèlent que MgO est de nature anisotrope et est mécaniquement stable et fragile. L'analyse des structures de bandes et de densité d'états a permis de confirmer que l'oxyde de magnésium (MgO) est un matériau isolant avec une bande interdite directe. L'utilisation de l'approche TB-mBJ a permis d'obtenir des valeurs des gaps énergétiques en bon accord avec les résultats expérimentaux. Pour les propriétés optiques, la GGA

a induit un décalage vers les basses énergies dans la zone UV dans l'absorption. Cette concordance valide l'utilisation de ces potentiels pour l'étude des propriétés électroniques du MgO

La deuxième étape de la recherche consiste à étudier l'effet du dopage de MgO avec des métaux de transition : le nickel (Ni), le palladium (Pd) et le platine (Pt). En faisant varier le numéro atomique ( $Z$ ), tandis que la concentration est fixée à 12.5 %. L'objectif est d'évaluer l'influence de ces dopants sur les propriétés du MgO. Les composés dopés  $X_{0.125}Mg_{0.875}O$  ( $X = Ni, Pd, Pt$ ) présentent un comportement semi-conducteur ferromagnétique. L'analyse des PDOS, révèle une contribution significative des orbitales 3d, 4d et 5d des dopants à la structure électronique du matériau. Cette contribution est à l'origine de la modification de bandes interdites dans les canaux de spin up et down autour du niveau de Fermi. Le dopage a pour effet d'augmenter considérablement les moments magnétiques par rapport à la matrice hôte MgO. Les moments magnétiques total des super cellules  $Ni_{0.125}Mg_{0.875}O$ ,  $Pd_{0.125}Mg_{0.875}O$ ,  $Pt_{0.125}Mg_{0.875}O$  sont égaux respectivement de 2, 2, et 1.99  $\mu_B$ . Cette augmentation est due à la contribution des moments magnétiques localisés des dopants dus à leurs électrons 3d, 4d ou 5d non appariés et à leur interaction d'échange avec les électrons du MgO. Les paramètres optiques tels que la constante diélectriques (réelles et imaginaires), et l'absorption des composés sont calculés. Les résultats montrent une large absorption dans le domaine UV. Cette absorption est attribuée aux transitions électroniques entre les bandes nouvellement créées par le dopage.

La deuxième partie de la recherche se focalise sur une analyse approfondie des effets spécifiques du dopage du MgO avec trois métaux de transition : le cuivre (Cu), l'argent (Ag) et l'or (Au). L'influence de l'incorporation de ces dopants et les variations de leurs numéros atomiques et de leurs concentrations sont étudiées en détail. Pour ce faire, les propriétés structurales, électroniques et magnétiques d'une série de composés  $TM_xMg_{1-x}O$  à différentes concentrations [ $x = 0\%$ , 3.125% (SC), 6.25 % (BCC), 12.5 % (FCC) et 25 % (FCC)] sont étudiés

L'étude des paramètres de réseau du MgO dopé avec des métaux de transition (TM) révèle des tendances distinctes en fonction du numéro atomique et de la concentration du dopant. Pour les dopants Ag et Au, une expansion du paramètre de réseau est observée, en raison du plus grand rayon ionique de l'Ag et de l'Au par rapport au Mg, avec une augmentation tant du numéro atomique que de la concentration. En revanche, le dopage avec le Cu présente un comportement opposé, avec une contraction du paramètre de réseau en fonction de la concentration, attribuée à la différence de

taille entre les ions Cu et Mg ainsi que l'effet induite par le dopage dans la structure cristalline du MgO. L'étude révèle que les composés nouvellement formés après le dopage du MgO avec des métaux de transition sont structurellement stables en phase ferromagnétique.

L'étude des structures électroniques des composés  $TM_xMg_{1-x}O$ , (TM=Cu, Ag et Au,  $x = 0.125, 0.062$  et  $0.031$ ) révèle qu'ils sont semi-métalliques avec un comportement ferromagnétique et un moment magnétique total de  $1 \mu_B$  ainsi qu'ils sont 100 % polarisés en spin. Ces observations permettent de conclure que les atomes d'impuretés TM (Cu, Ag et Au) sont les principaux contributeurs au moment magnétique total des composés. En effet, MgO pur est intrinsèquement non magnétique, et l'introduction des dopants TM induit le ferromagnétisme. Avec l'augmentation de la concentration d'impuretés et à une concentration de 25 %, ils se comportent comme des métaux et l'espace ferromagnétique semi-métallique se rétrécit. Il convient de noter que les composés présentent une transition en fonction de la concentration de dopants ; il y a passage d'un semi-conducteur direct ( $x = 0\%$ ) à un semi-métal direct (6.25% (BCC) et 12.5% (FCC)) puis à un semi-métal indirect (3.125% (SC)).

L'hybridation p-d entre les états 3d -4d et 5d TM et 2p-O à une concentration de 12,5 % (FCC) est responsable de la demi-métallicité et du ferromagnétisme induit dans les super cellules. À des concentrations plus faibles, soient 3.125 % (SC) et 6.25 % (BCC), les états 3d, 4d et 5d génèrent le comportement semi-métallique. Les propriétés magnétiques notamment les constantes d'échange  $N_{0\alpha}$  et  $N_{0\beta}$  sont également étudiées et confirment le comportement ferromagnétique. L'analyse de la densité de charge pour le composé  $Ag_xMg_{1-x}O$  indique l'existence de deux types de liaisons entre les atomes : une liaison covalente avec Ag-O, Mg-Ag ainsi qu'une liaison ionique avec Mg-O.

La dernière partie de cette étude explore l'impact du co-dopage du MgO avec de l'euporium (Eu) associé à l'un des métaux de transition (Cu, Ag et Au) à une concentration de 12.5% (pour chacun des dopants) sur ses propriétés physiques. Cette approche vise à améliorer les propriétés du MgO de manière synergique en exploitant les caractéristiques individuelles de chaque dopant. Les résultats de l'optimisation structurale montrent que les constantes de réseau augmentent, tandis que le module de masse diminue. Le module compressibilité des DMO diminue avec l'augmentation du numéro atomique des TM. Les oxydes magnétiques dilués résultants sont

stables dans la phase ferromagnétique polarisée en spin, et les valeurs d'énergie de formation confirment leur stabilité dans la structure cubique  $Fm\bar{3}m$ ,

De même, les calculs des propriétés électroniques démontrent que les trois composés présentent un comportement semi-métallique avec une bande interdite indirecte à L- $\Gamma$  égale à 2.53, 2.49 et 1.39 eV pour  $\text{Eu}_{0.125}\text{Cu}_{0.125}\text{Mg}_{0.750}\text{O}$ ,  $\text{Eu}_{0.125}\text{Ag}_{0.125}\text{Mg}_{0.750}\text{O}$  et  $\text{Eu}_{0.125}\text{Au}_{0.125}\text{Mg}_{0.750}\text{O}$ , respectivement. Ils possèdent un moment magnétique total entier de  $6 \mu_B$ , confirmant leur nature ferromagnétique. L'analyse de la densité d'états révèle que les états 4f-Eu, d-TM et p-O contribuent à la création de nouveaux niveaux d'énergie au niveau de Fermi. Cette hybridation f-p-d est à l'origine des propriétés ferromagnétiques observées dans ces composés. En outre, la fonction diélectrique et les spectres d'absorption des composés co-dopés sont calculés et analysés. Les résultats prédisent un comportement optique intéressant avec une absorbance optique plus élevée que MgO pur et dopé.

L'exploration du dopage et du co-dopage de MgO avec des métaux de transition et l'euporium ouvre des perspectives prometteuses pour la conception et la réalisation de matériaux (DMO) aux fonctionnalités avancées. La recherche dans ce domaine est susceptible de révolutionner le domaine de la spintronique, de l'optique et d'autres technologies basées sur les propriétés magnétiques et optiques des matériaux.

En perspective, poursuivre l'étude en explorant d'autres propriétés telles que les propriétés thermodynamiques, thermoélectriques et les phonons. Il est également envisagé de modifier l'élément des terres rares en variant les concentrations. Une compréhension globale de cet oxyde, à la recherche de nouveaux matériaux solides multifonctionnels, serait ainsi obtenue. Ces investigations plus approfondies devraient permettre une meilleure compréhension des matériaux étudiés et ouvrir de nouvelles perspectives pour leur utilisation dans des applications technologiques innovantes.