

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



Faculté des Mathématiques, d'Informatique et des Sciences de la Matière  
Département : Sciences de la Matière  
Spécialité : Physique

# MEMOIRE

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE

## Master

Spécialité : Physique de la matière condensée

Présenté et soutenu par

**HAMAIDIA Aziza**

---

Simulation ab initio de la structure électronique  
et magnétique des Oxydes Magnétiques Dilués  
(DMOs)

---

Dirigé par :

Dr. Bourouis Chahrazed

Année Universitaire: 2020 /2021

*“Mesure ce qui est mesurable et rends  
mesurable ce qui ne peut pas être mesuré.  
Galileo Galilée (1564-1642)”*

# Remerciements

*Je Remercie, En Premier Lieu, Mon Dieu Qui A Fait Que Nous Soyons Des Musulmans Et Qui A Illuminé Notre Chemin De La Lueur Du Savoir Et De La Science.*

Je tiens avant tout à exprimer ma reconnaissance à **Mme. *BOUROUIS Chahrazed*** pour avoir accepté de m'encadrer dans cette étude. Je la remercie pour son implication, son soutien et pour ses idées constructives sur la physique des matériaux et la simulation numérique. Pour tout cela, sa disponibilité, sa gentillesse et sa confiance, je la remercie énormément.

Merci aux membres de jury de soutenance d'avoir accepté d'évaluer mon modeste travail.

Je conclurai ces remerciements avec une pensée toute particulière pour mes très chers parents qui m'ont beaucoup encouragé pour mener à bien mes études, mon frère Nassereddine, mes cousines Serine et Halla pour leur encouragement permanent.

“HAMAIDIA. Aziza

# Résumé

La méthode de premier principe des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été utilisée dans cet étude pour investiguer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des oxydes magnétiques dilués DMOs à base de CaO  $Ca_{1-x}Ti_xO$  et  $Ca_{1-x}Cr_xO$  induits par le dopage substitutionnelle des impuretés magnétiques Ti et Cr dans le composé CaO respectivement à la concentration  $x=0.25$ . Les approximations GGA-PBE, GGA-PBEsol, LDA et GGA-WC ont été employées pour calculer les paramètres structuraux, tels que la constante de réseau, le module de compressibilité et sa première dérivée. Tandis que les structures électroniques et les propriétés magnétiques sont caractérisées par le potentiel d'échange Becke-Johnson modifié de Tran-Blaha (TB-mBJ) introduite dans le code WIEN2k. Nous avons trouvé que ces composés sont des demi-métallique ferromagnétiques avec un gap demi-métallique et une polarisation en spin égale à 100 % au niveau de Fermi. Les calculs des propriétés magnétiques révèlent que le moment magnétique total des deux composés  $Ca_{0.75}Ti_{0.25}O$  et  $Ca_{0.75}Cr_{0.25}O$  est un nombre entier égal à  $2\mu_B$  et  $4\mu_B$  respectivement, confirmant le comportement demi-métallique de ces matériaux. Par conséquent, ils sont prédits comme des candidats potentiels pour de possibles applications dans l'électronique de spin.

## Mots-clés

DFT, FP-LAPW, structures électroniques, oxyde magnétique diluée DMO, demi-métallique ferromagnétique et l'électronique de spin.

# Abstract

The first principle method of augmented and linearized total potential plane waves (FP-LAPW) in the context of density functional theory (DFT) was used in this study to investigate structural, Electronic and magnetic properties of DMOs diluted magnetic oxides based on CaO,  $Ca_{1-x}Ti_xO$  et  $Ca_{1-x}Cr_xO$  induced by doping substitutional magnetic impurities Ti and Cr in CaO at concentration  $x=0.25$ , respectively. The GGA-PBE, GGA-PBESol, LDA and GGA-WC approximations were used to calculate structural parameters, such as the lattice constant, the compressibility module and its first derivative. While electronic structures and magnetic properties are characterized by the modified Becke-Johnson exchange potential of Tran-Blaha (TB-mBJ) introduced into the WIEN2k code. We found that these compounds are demi-metallic ferromagnetic with a demi-metallic gap and spin polarization equal to 100% at Fermi level. Calculations of magnetic properties reveal that the total magnetic moment of the two compounds  $Ca_{1-x}Ti_xO$  et  $Ca_{1-x}Cr_xO$  is an integer number equal to  $2\mu_B$  and  $4\mu_B$  respectively, confirming the demi-metallic behavior of these materials. Therefore, they are predicted as potential candidates for possible applications in spin electronics.

## Keywords

DFT, FP-LAPW, electronic structures, Diluted Magnetic Oxide (DMO), half-metallic ferromagnetism and spintronics.

# ملخص

الحسابات المتحصل عليها من استعمال نظرية الكثافة الدالة (DFT) باستعمال طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل FP-LAPW لوصف الخواص الهيكلية و الإلكترونية و المغناطيسية للمركبات التالية  $Ca_{1-x}Ti_xO$  و  $Ca_{1-x}Cr_xO$  الناتجة عن الشوائب المغناطيسية Ti و Cr المضافة إلى المركب CaO عند التركيز  $x=0.25$ . التقريبات المستخدمة LDA و GGA-WC GGA-PBEsol GGA-PBE استعملت لحساب مميزات الشبكة، مثل قيم ثابت الشبكة و وحدة قابلية الترابط و مشتقتها الأولى، في حين أستعمل لدراسة الخواص الإلكترونية و المغناطيسية التقريب TB-mBJ ، و ذلك باستخدام WIEN2K . و تبين حسابات الخصائص المغناطيسية أن العزم المغناطيسي للمركبين  $Ca_{1-x}Ti_xO$  و  $Ca_{1-x}Cr_xO$  أنه عدد صحيح. هذه النتائج تؤكد السلوك لأنصاف المعادن لهذه المواد. و وجدنا أن هذه المركبات هي أنصاف معادن فيرو مغناطيسية مع استقطاب دوراني يساوي 100% عند مستوى فيرمي.

## الكلمات المفتاحية

DFT ، FPLAPW ، التركيبية الإلكترونية ، النصف معدنية ، الفيرومغناطيسية ، دورة الإلكترونات.

# Sommaire

Liste d'abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale . . . . .	1
Références bibliographiques . . . . .	5
<b>Chapitre 1.Synthèse bibliographique</b>	
<b>1.1 Introduction . . . . .</b>	<b>7</b>
<b>1.2 L'électronique de spin. . . . .</b>	<b>7</b>
<b>1.2.1 Définition de la spintronique . . . . .</b>	<b>7</b>
<b>1.2.2 La magnétorésistance géante (GMR) . . . . .</b>	<b>8</b>
<b>1.2.3 La magnétorésistance tunnel (TMR) . . . . .</b>	<b>9</b>
<b>1.2.4 L'intégration de semi-conducteurs dans l'électronique de spin . . . . .</b>	<b>11</b>
<b>1.2.4.1 Mémoires Magnétiques à Accès Aléatoires (MRAM) . . . . .</b>	<b>11</b>
<b>1.2.4.2 SpinLED. . . . .</b>	<b>12</b>
<b>1.2.4.3 SpinFET. . . . .</b>	<b>13</b>
<b>1.3 Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) . . . . .</b>	<b>14</b>
<b>1.4 Concepts de base. . . . .</b>	<b>14</b>
<b>1.4.1 Les semi-conducteurs. . . . .</b>	<b>14</b>
<b>1.4.1.1 Types de semi-conducteurs . . . . .</b>	<b>16</b>
<b>a. Semi-conducteurs intrinsèques . . . . .</b>	<b>16</b>
<b>b. Semi-conducteurs extrinsèques. . . . .</b>	<b>16</b>
<b>1.4.2 Notions du magnétisme . . . . .</b>	<b>17</b>
<b>1.5 Familles de semi-conducteurs magnétiques. . . . .</b>	<b>18</b>

1.5.1 Semi-conducteurs où les éléments magnétiques substituent aléatoirement les cations (DMS) . . . . .	19
1.6 Les Oxydes de type Semi-conducteurs Magnétiques Dilués (DMOs) . . . . .	20
1.6.1 Les oxydes magnétiques dilués à haute température de curie . . . . .	21
1.6.2 Les interactions magnétiques dans les DMOs. . . . .	22
1.6.2.1 Super-échange. . . . .	22
1.6.2.2 Double échange. . . . .	23
1.7 Les DMS à base d'Oxydes métalliques . . . . .	24
1.8 Les semi-conducteurs magnétiques dilués II-VI à base de CaO. . . . .	25
1.8.1 Les caractéristiques de CaO. . . . .	25
1.8.2 Structure cristalline. . . . .	26
1.8.3 Propriétés électroniques . . . . .	28
1.9 Conclusion . . . . .	29
Références bibliographiques . . . . .	30
<b>Chapitre 2. Contexte théorique et techniques de calcul</b>	
2.1 Introduction. . . . .	34
2.2 Equation de Schrödinger à un électron. . . . .	34
2.3 Les approximations de bases. . . . .	35
2.3.1 L'approximation de <i>Born- Oppenheimer</i> . . . . .	35
2.3.2 L'approximation de <i>Hartree et Hartree-Fock</i> . . . . .	36
2.4 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) . . . . .	36
2.4.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn. . . . .	37
2.4.2 Les équations de Kohn-Sham. . . . .	38
2.4.3 Les fonctions d'échange et de corrélations . . . . .	39
2.4.3.1 L'approximation de la densité locale (LDA) . . . . .	39
2.4.3.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA) . . . . .	40
2.4.3.3 Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ . . . . .	40
2.4.4 Procédure de résolution des équations de Kohn-Sham. . . . .	41

<b>2.5 Méthodes de calcul</b> .....	42
<b>2.5.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW)</b> .....	42
<b>2.5.2 La méthode des ondes planes augmentées linéaires (LAPW)</b> .....	43
<b>2.5.3 La méthode des Ondes Planes Augmentées Linéaires à Potentiel Total [FP L/APW]</b> .....	44
<b>2.6 La structure du code Wien2k</b> .....	44
<b>2.6.1 Initialisation du calcul</b> .....	44
<b>2.6.2 Calcul auto cohérent</b> .....	44
<b>2.9 Conclusion</b> .....	45
<b>Références bibliographiques</b> .....	46
<b>Chapitre 3. Résultats théoriques et interprétation</b>	
<b>3.1 Introduction</b> .....	49
<b>3.2 Méthode computationnelle et Paramètres des calculs</b> .....	49
<b>3.3 Résultats pour le monoxyde de calcium (CaO) à l'état pur</b> .....	50
<b>3.3.1 Caractéristiques cristallographiques</b> .....	50
<b>3.3.2 Propriétés structurales</b> .....	51
<b>3.3.3 Propriétés électroniques</b> .....	55
<b>3.3.3.1 Structures de bandes d'énergie électroniques</b> .....	56
<b>3.3.3.2 Densité d'états (DOS)</b> .....	58
<b>3.4 Résultats des prédictions des oxydes magnétiques dilués</b> <b>Ca<sub>1-x</sub>MT<sub>x</sub>O (MT=Ti et Cr)</b> .....	62
<b>3.4.1 Structures cristallines</b> .....	62
<b>3.4.2 Propriétés structurales</b> .....	63
<b>3.4.3 Propriétés électroniques</b> .....	65
<b>3.4.3.1 Structure de bandes d'énergie</b> .....	65
<b>3.4.3.2 Densités des états électroniques</b> .....	67
<b>3.4.3.3 Polarisation en spin</b> .....	70
<b>3.4.3.4 Propriétés magnétiques</b> .....	70
<b>Références bibliographiques</b> .....	72
<b>Conclusion et perspectives</b> .....	74

## Liste d'abréviations

GMR	Giant Magnetoresistance
TMR	Tunnel Magnetoresistance
MRAM	Magnetoresistive Random Access Memory
SpinLED	Spin Light Emitting Diode
SpinFET	Spin Field Effect Transistor
DMS	Diluted Magnetic Semiconductor
DMOs	Diluted Magnetic oxide Semiconductor
FM	Ferromagnetic
DFT	Density Functional Theory
MT	Muffin-Tin
LDA	Local-Density Approximations
GGA	Generalised Gradient Approximation
TB-mBJ	Trans-Blaha modified Becke Johnson
SCF	Self-Consistent-Field
APW	Augmented Plane Wave
LAPW	Linearized Augmented Plane Wave
FP-LAPW	Full Potential-Linearized Augmented Plane Wave
RS	Rock-Salt structure
BZ	Brillouin Zone
DOS	Density Of States

# Liste des figures

<b>Figure.1.1</b> : Principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante. (a)Magnétisation parallèle et (b) Magnétisation antiparallèle. . . . .	8
<b>Figure.1.2</b> : Effet tunnel entre deux couches ferromagnétiques F1 et F2 séparées par une barrière isolante I du potentiel rectangulaire déformée par l'application d'une tension V. . . . .	10
<b>Figure .1.3</b> : architecture d'une mémoire MRAM constituée d'une matrice de jonctions tunnels magnétiques . . . . .	12
<b>Figure. 1.4:</b> Diode électroluminescente SpinLED (Spin Light Emitting Diode). . . . .	12
<b>Figure.1.5</b> : Représentation schématique du SpinFET (Spin Field Effect Transistor). . . . .	13
<b>Figure.1.6</b> : Structure de bande d'un semi-conducteur. . . . .	15
<b>Figure.1.7</b> : Structure électronique d'un semi-conducteur à température élevée, formation des paires électron-trou. . . . .	15
<b>Figure.1.8.</b> Représentation du niveau énergétique de l'élément dopant : (a) Dopage de type p, (b) Dopage de type n. . . . .	17
<b>Figure.1.9</b> : Différentes catégories magnétiques. . . . .	18
<b>Figure.1.10</b> : (a) Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique. (b) Semi-conducteurs traditionnels sans éléments magnétiques. (c) Semi-conducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire. . . . .	19
<b>Figure 1.11</b> : température de curie calculée pour différents semi-conducteurs avec un dopage 5 % de Mn et de $3.5 \cdot 10^{20}$ trous $cm^{-3}$ . . . . .	21
<b>Figure 1.12</b> : Couplages magnétiques: (a) super échange, (b) double échange. . . . .	22
<b>La figure 1.13</b> : les différentes configurations cation-anion-cation à $180^\circ$ . . . . .	23
<b>Figure.1.14</b> : Représentation schématique de la maille élémentaire de la phase NaCl (Rocksalt-type B1): (a) à 3 dimension et (b) à 2 dimension dans le plan (110). . . . .	26
<b>Figure.1.15</b> : structure Rocksalt de CaO. . . . .	27
<b>Figure1.16</b> : Structure de bandes électroniques de CaO en phase NaCl (B1) calculées avec la méthode FP-LAPW+GGA-WC. . . . .	28

<b>Figure.2.1</b> : Schéma de correspondance un à un entre la densité électronique, le potentiel extérieur, l'Hamiltonien, la fonction d'onde et l'énergie d'un système. ....	37
<b>Figure.2.2</b> : Cycle des calculs SCF pour la résolution des équations de Kohn-Sham. ....	41
<b>Figure.2.3</b> : Méthode FP-LAPW : l'espace est divisé en deux régions : région des sphères muffin tin et région interstitielle. ....	42
<b>Figure.3.1:(a)</b> La première zone de Brillouin d'une maille (cfc)type chlorure de sodium, <b>(b)</b> : Première zone de Brillouin du réseau cubique à faces centrées. Octaèdre tronqué. ....	50
<b>Figures.3.2 (a)</b> : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composéCaO dans la phase chlorure de sodium calculé par l'approximation LDA.....	52
<b>Figures.3.2 (b)</b> : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé CaO dans la phase chlorure de sodium calculé par les approximations (GGA-PBE, GGA- WC). ....	53
<b>Figures.3.2 (c)</b> : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composéCaO dans la phase chlorure de sodium calculé par l'approximation GGA-PBESol. .	54
<b>La figure.3.3 (a)</b> : Structure de bandes d'énergie du binaire CaO dans la phase chlorure de sodium, calculée par GGA-PBE, GGA-WC, GGA –PBESol. ....	57
<b>La figure.3.3 (b)</b> : Structure de bandes d'énergie du binaire CaO dans la phase chlorure de sodium, calculée par LDA et mBJ–LDA. ....	58
<b>La figure.3.4 (a)</b> :Densités d'états totales et partielles du composé CaO obtenues par la GGA-PBE. ....	60
<b>La figure.3.4 (b)</b> :Densités d'états totales et partielles du composé CaO obtenues par la LDA. ....	61
<b>La figure.3.5</b> : Structures cristallines des alliages : (a) CaO, (b) $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$ et (c) $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$ . ....	63
<b>La figure.3.6</b> : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des deux alliages (a) $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$ et (b) $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$ . ....	64
<b>La figure.3.7</b> : Structure de bandes d'énergies polarisées en spin de l'alliage $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$ (a) Spin up (b) Spin down. ....	66
<b>La figure.3.8</b> : Structure de bandes d'énergies polarisées en spin du l'alliage $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$ (a) Spin up (b) Spin down. ....	66
<b>La figure.3.9 : (a)</b> Densités d'états totales et partielles du composé: $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$ ....	68
<b>La figure.3.9 : (b)</b> Densités d'états totales et partielles du composé: $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$ .....	69

# Liste des tableaux

<b>Tableau 1.1</b> : Données cristallographiques de CaO à température ambiante. . . . .	27
<b>Tableau 3.1</b> : Les points de haute symétrie de la zone de Brillouin du réseau réciproque d'une maille(cfc) . . . . .	51
<b>Tableau.3.2</b> : Paramètre de maille $a_0$ (Å), module de rigidité $B$ (GPa), sa dérivée $B'$ et l'énergie totale minimale $E_{\min}(\mathbf{Ry})$ du CaO dans la phase chlorure de sodium, comparés aux valeurs expérimentales et à celles d'autres travaux théoriques. . . . .	54
<b>Tableau 3.3</b> : Valeurs du gap énergétique du composé CaO calculé par les différentes approximations GGA-PBE, GGA-WC, GGA-PBEsol, LDA et mBJ-LDA. . . . .	58
<b>Tableau.3.4</b> : Valeurs calculés du Paramètre du réseau $a_0$ (Å), du module de compression $B$ (GPa), de sa dérivée $B'$ des composés CaO et $Ca_{0.75}MT_{0.25}O$ (MT=Ti et Cr). . . . .	65
<b>Tableau.3.5</b> : Valeurs calculées du gap ( $E_g$ ) dans la configuration spin down et du gap demi-métallique ( $G_{HM}$ ) des oxydes magnétiques diluées $Ca_{0.75}Ti_{0.25}O$ et $Ca_{0.75}Cr_{0.25}O$ . . . . .	67
<b>Tableau.3.6</b> : Moment magnétique total $M^{Tot}$ ( $\mu_B$ ) par les atomes Ti et Cr, moments magnétiques locaux des éléments Ti, Cr, Ca et O ( $\mu_B$ ) dans les composés $Ca_{0.75}Ti_{0.25}O$ et $Ca_{0.75}Cr_{0.25}O$ et le moment interstitiel, Comparées aux valeurs de la littérature. . . . .	71



# Introduction générale

*“La vie, est comme une bicyclette il faut  
avancer pour ne pas perdre l'équilibre.*

*Albert Einstein*

# Introduction générale

---

Le progrès de la civilisation est toujours associé à l'utilisation des matériaux, rien ne peut le prouver que l'histoire humaine suivant sa classification de développement des connaissances. En effet, même si nous l'oublions la plupart du temps, la technologie qui nous entoure, à laquelle nous nous sommes si familiarisés et qui détermine les grandes lignes de notre mode de vie, n'a connu une poussée aussi éminente que depuis que l'homme a appris à se servir des propriétés innombrables de ces matériaux.

Aujourd'hui, la modélisation et la simulation numérique sont les outils de base du "guide" de la technologie des matériaux, il est évident qu'il n'est pas possible de laisser une technologie aussi poussée, tâtonner aveuglément son chemin parmi l'infinité des alternatives qui se présentent.

Compte tenu de son succès dans la description et la prédiction des propriétés des matériaux, la modélisation physique et la simulation numérique joue un rôle de plus en plus important dans de nombreux domaines allant de la physique du solide à la chimie moléculaire. L'émergence de processeurs de plus en plus puissants sur le marché permet de mettre en œuvre des méthodes de calcul complexes afin de rendre les résultats expérimentaux toujours plus précisés.

La physique du solide est étroitement liée aux progrès technologiques dans les domaines de la microélectronique et de la nanoélectronique. Il est important de bien comprendre les propriétés des matériaux, d'une part pour maîtriser la fabrication des appareils électroniques, et d'autre part pour découvrir de nouveaux matériaux aux propriétés intéressantes.

Parmi les théories qui font considérablement progresser la physique du solide, on peut citer la théorie de la fonctionnelle de la densité, qui vise à expliquer l'état fondamental du système et ses applications numériques sont devenues possibles. Par Hohenberg, Kohn et Sham dans les années 1960 et 1970. L'émergence des algorithmes de dynamique moléculaire, notamment due à Roberto Car et Michelle Parinello dans les années 1980, ont permis l'étude de la dynamique des réactions chimiques et la relaxation structurale des matériaux. Enfin, dans les dernières années, la simulation est devenue un outil intéressant pour étudier les différentes propriétés physiques sans passer même par l'expérience. Les atouts de ces méthodes sont leur prédictibilité (il est possible d'atteindre des gammes inaccessibles à l'expérience) et la possibilité de pouvoir traiter à priori n'importe quel composé.

Ces dernières années, les matériaux demi-métalliques ferromagnétiques (HMF) ont suscité un intérêt considérable pour leur large application dans les appareils spintroniques comme capteurs magnétiques, jonctions de tunnel et sources d'injection de spin d'électrons. L'électronique de spin (spintronique) exploite le spin magnétique de l'électron pour la technologie des appareils électroniques, elle provient de la découverte de la magnétorésistance géante. La technologie spintronique est axée sur le contrôle et la manipulation simultanée de la charge électronique ainsi que de son moment magnétique (spin) afin de réaliser des applications substantielles dans les

## Introduction générale

---

dispositifs de mémoire et les capteurs pour améliorer les performances des nouveaux dispositifs de stockage logique et d'information.

L'avantage attendu de la spintronique par rapport à l'électronique conventionnelle serait la non-volatilité, la vitesse accrue de traitement des données, l'augmentation de la densité des transistors et la réduction de la consommation d'énergie.

Une révolution a été marquée par l'intégration de la spintronique pour les dispositifs basés sur les semi-conducteurs magnétiques par la possibilité de combiner les fonctions de stockage et de manipulation à travers des éléments magnétiques et semi-conducteurs.

Les semi-conducteurs dopés par un élément magnétique appelé semi-conducteur magnétique dilué (DMS) qui sont obtenus par les semi-conducteurs de type II–VI induisant des changements dans leur structure, électronique et les propriétés magnétiques, qui sont liées à la concentration des impuretés magnétiques.

Nombreux chercheurs ont étudié en profondeur ces composés parce qu'ils présentent une caractéristique demi-métallique et en raison de leur stabilité ferromagnétique à des températures supérieures à température ambiante, ainsi que ils sont des candidats prometteurs pour des applications innovantes dans la spintronique, comme un exemple pour les mémoires non volatiles, les commutateurs optiques et les dispositifs magnéto-optiques.

Les chalcogénures alcalino-terreux sont des matériaux importants ayant une large application technologique allant de la catalyse à la microélectronique, en passant par les dispositifs électroluminescents et photo-luminescents.

Les chalcogénures de calcium  $\text{CaX}$  ( $X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) appartiennent au type II–VI, en particulier le  $\text{CaO}$  est un semi-conducteur à large gap de la famille des chalcogénures de calcium, dans les conditions ambiante il cristallise dans la structure Rocksalt  $\text{NaCl}$  type (B1), à haute pression ils subissent une transition structurelle de premier ordre de la structure à cristaux de type  $\text{NaCl}$  (B1) à type  $\text{CsCl}$  (B2).

L'oxyde de calcium  $\text{CaO}$  peut être un oxyde magnétique dilué (DMO) potentiel pour la spintronique selon des études théoriques de premier principe de Kenmochi et al [1, 2], et An Dinh et al [3], qui ont étudié une nouvelle classe de DMO basée sur le  $\text{CaO}$  sans métaux de transition, où le DMO à base du  $\text{CaO}$  induit par l'effet de substitution des impuretés non magnétiques de carbone (C) et d'azote (N) sur les sites d'oxygène montre un ferromagnétisme à température ambiante avec une propriété demi-métallique.

# Introduction générale

---

Récemment, Jun et al [4] ont prédit de nouveaux demi-métaux ferromagnétiques à base de CaO dopé à l'euporium (Eu).

Le travail de mémoire qui est exposé dans ce manuscrit présente une étude modélisatrice au sein de la DFT des oxydes magnétiques dilués (DMOs) à base du CaO.

## Références bibliographiques

- [1] K. Kenmochi, M. Seike, K. Sato, A. Yanase and H. Katayama-Yoshida, New class of diluted ferromagnetic semiconductors based on CaO without transition metal elements. *Jpn. J. Appl. Phys* 43 (2004), pp. L934.
- [2] K. Kemmochi, M. Seike, K. Sato, A. Yanase and H. Katayama-Yoshida, New class of high-TC diluted ferromagnetic semiconductors based on CaO without transition metal elements. *J. Supercond* 18 (2005), pp. 37–40.
- [3] V. An Dinh, M. Toyoda, K. Sato and H. Katayama-Yoshida, Exchange interaction and TC in alkaline-earth-metal-oxide-based DMS without magnetic impurities: First principle pseudo-SIC and Monte Carlo calculation. *J. Phys. Soc. Jpn* 75 (2006), pp. 093705.
- [4] L. Jun, Y. Xiao-Lan and K. Wei, Research on new rare-earth half-metallic ferromagnets  $X_{0.75}Eu_{0.25}O$  ( $X = Ca, Sr$  and  $Ba$ ) based on the first-principles calculations. *Solid State Commun* 242 (2016), pp. 11–15.

Chapitre **1**

# Synthèse bibliographique

# CHAPITRE .1 Synthèse bibliographique

---

## 1.1 Introduction

La recherche permanente sur les technologies actuelles pour améliorer la miniaturisation ainsi que la rapidité des dispositifs met aujourd'hui en évidence les limites de l'électronique classique. C'est pourquoi de plus en plus de projets recherchent de nouveau type d'électronique : la spintronique ou électronique de spin, qui utilise le spin des électrons pour traiter ou stocker des informations.

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

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

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

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

Dans les années 80 Albert Fert et ses collaborateurs peuvent être met en évidence la magnétorésistance géante (GMR). Son utilisation a permis d'augmenter les capacités de stockage des disques durs des ordinateurs. Albert Fert et Peter Grünberg se sont ainsi vu décerner le prix Nobel de physique en 2007 pour leur découverte.

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

## 1.2 L'électronique de spin

### 1.2.1 Définition de la spintronique

« La spintronique ou l'électronique de spin est une thématique de recherche récente. En effet l'électronique classique est basée sur le contrôle des porteurs, mais dans la spintronique on utilise une caractérisation quantique des électrons (spin) quantifiés selon deux valeurs opposées, spin up (+1/2) et spin down (-1/2). Ainsi la combinaison de la charge électrique et du spin de l'électron donne un nouveau degré de liberté, qui est la base de la spintronique » [1].

# CHAPITRE .1 Synthèse bibliographique

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

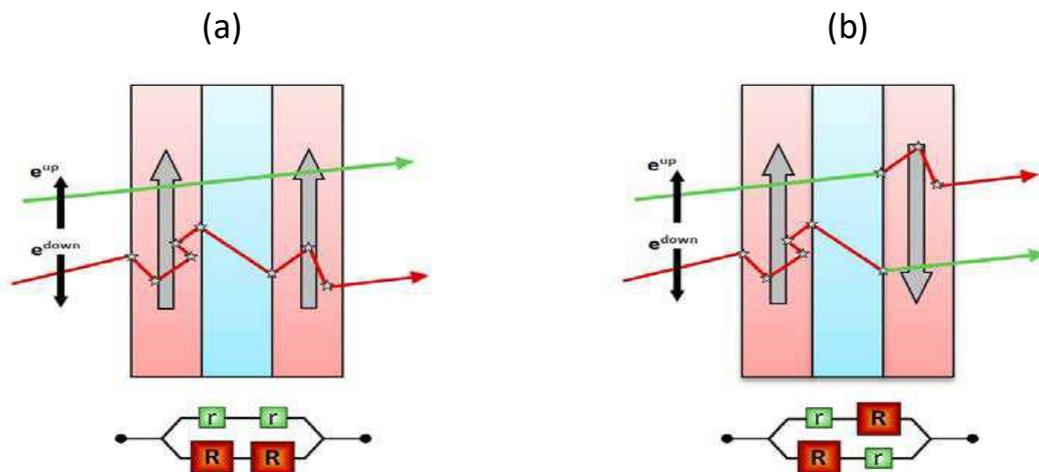
## 1.2.2 La magnétorésistance géante (GMR)

La GMR est basée sur un empilement de multicouches métalliques, ferromagnétiques et non magnétiques, par exemple de Fe et Cr et Co et le Ni [2-3]. On observe un changement de résistance important lorsqu'on applique un champ magnétique extérieure, les aimantations macroscopiques des couches magnétiques successives, basculent d'un état antiparallèle à un état parallèle aligné.

Afin d'illustrer le principe de fonctionnement de l'effet GMR, on considère deux configurations caractérisées par un empilement de deux couches ferromagnétiques à magnétisation parallèle (figure 1.1.a) et antiparallèle (figure 1.1.b) séparées par une couche conductrice non-magnétique [4]. Par rapport à l'aimantation des couches, les électrons de conduction peuvent avoir un spin parallèle (majoritaire  $\uparrow$ ) ou opposé (minoritaire  $\downarrow$ ). Les trajectoires des électrons sont déterminées par leur spin car les phénomènes de diffusion sont forts dans le cas d'un spin opposé à la magnétisation et plus faible dans le cas contraire.

Dans la configuration avec des couches à magnétisation parallèle les électrons de spin majoritaire ( $e^{up}$ ) passent à travers la structure presque sans diffusion (flèche verte), tandis que les électrons de spin minoritaire ( $e^{down}$ ) sont plus fortement diffusés (flèche rouge). Dans la configuration antiparallèle, les électrons sont tous diffusés et donc la résistance de la structure est plus élevée.

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



**Figure.1.1** : Principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante. (a) Magnétisation parallèle et (b) Magnétisation antiparallèle.

# CHAPITRE .1 Synthèse bibliographique

---

## 1.2.3 La magnétorésistance tunnel (TMR)

Comme la magnétorésistance géante, il y a un autre effet appelé magnétorésistance tunnel (TMR), a été observé dans des systèmes constitués de deux électrodes ferromagnétiques (couche libre et couche piégée) séparées par une fine couche isolante (appelée barrière tunnel) dont l'épaisseur est de l'ordre du nanomètre. Et avec le principe de fonctionnement ; La couche piégée joue le rôle de couche de référence, son aimantation étant figée soit par couplage avec une couche fortement antiferromagnétique, soit du fait de son caractère magnétique plus dur (champ coercitif plus élevé).

L'autre couche ferromagnétique conserve la possibilité de changer son orientation selon celle du champ magnétique appliqué.

Au milieu des années 70, Jullière [5] observe la magnétorésistance tunnel dans une tricouche FE/GeO<sub>x</sub>/Co (GeO<sub>x</sub>: oxyde de germanium amorphe) à basse température. Avec l'effet disparaît par l'application d'une faible tension ou par élévation de la température.

Pour rendre compte de cette TMR, Jullière a développé un modèle basé sur deux hypothèses :

-La première hypothèse est que le spin de l'électron est conservé lors du transport tunnel.

-La seconde est que la probabilité de transmission des électrons à travers la barrière est proportionnelle à la densité d'états au niveau de Fermi dans l'électrode réceptrice. Le nombre d'électrons candidats au passage est proportionnel à la densité d'états au niveau de Fermi dans l'électrode émettrice. Le courant pour chaque canal de spin est donc proportionnel au produit des densités d'états au niveau de Fermi des deux électrodes.

Le modèle de Jullière est schématisé dans La figure 1.2 les densités d'états des électrons de spins majoritaire et minoritaire ( $n_{\uparrow}$  et  $n_{\downarrow}$ ) sont représentées par des paraboles décalées en énergie. Ce décalage en énergie induit ce que Jullière définit comme la polarisation P des matériaux ferromagnétiques :

$$P = \frac{n_{\uparrow} - n_{\downarrow}}{n_{\uparrow} + n_{\downarrow}} \quad (1.1)$$

Pour la configuration d'aimantations parallèle des deux matériaux ferromagnétiques, dans l'électrode émettrice F<sub>1</sub> et dans l'électrode réceptrice F<sub>2</sub> la densité d'état au niveau de Fermi des électrons de spin majoritaire est importante. Pour ce canal de spin la résistance correspondante est donc faible  $r_{\uparrow}$ , la densité d'état au niveau de fermi des électrons de spin minoritaire est faible dans les deux électrodes, la résistance tunnel  $R_{\downarrow}$  dans ce cas est importante.

Par conséquent, le courant est principalement dû au canal de spin majoritaire. La résistance globale de la jonction tunnel magnétique dans l'état parallèle est donnée par :

$$R_{\uparrow\uparrow} = \frac{r_{\downarrow} \cdot R_{\uparrow}}{r_{\downarrow} + R_{\uparrow}} \quad (1.2)$$

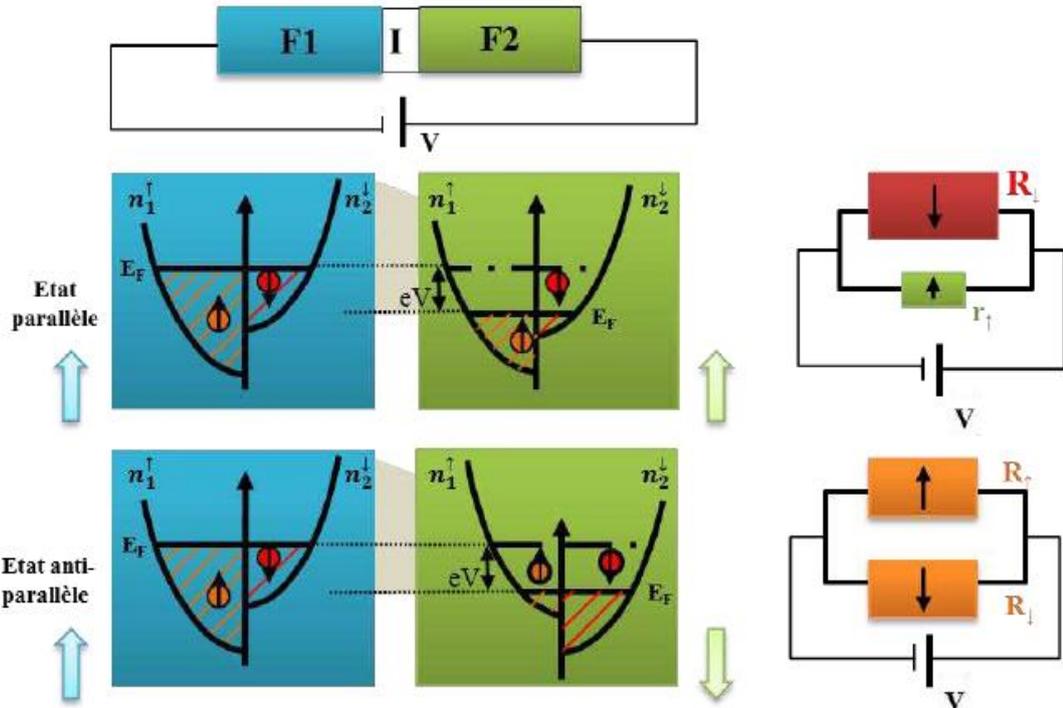
## CHAPITRE .1 Synthèse bibliographique

Pour une configuration antiparallèle des aimantations, soit dans l'électrode émettrice  $F_1$  soit dans l'électrode réceptrice  $F_2$  la densité d'état au niveau de Fermi des électrons de spin majoritaire ou minoritaire est faible. La conduction dans les deux canaux est équivalente et globalement plus faible que dans le cas d'aimantations parallèles.

Par conséquent, les résistances tunnel des électrons de spins majoritaires  $R_{\uparrow}$  et spins mineurs  $R_{\downarrow}$  sont moyennes. La résistance totale de la jonction tunnel magnétique dans l'état antiparallèle est :

$$R_{\uparrow\downarrow} = \frac{R_{\downarrow} \cdot R_{\uparrow}}{R_{\downarrow} + R_{\uparrow}} \quad (1.3)$$

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



**Figure.1.2** : Effet tunnel entre deux couches ferromagnétiques F1 et F2 séparées par une barrière isolante I du potentiel rectangulaire déformée par l'application d'une tension V.

La variation relative de la résistance du système entre ses deux valeurs extrêmes, définie la magnéto-résistance tunnel :

$$TMR = \frac{R_{\downarrow\uparrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\uparrow}} = \frac{G_P - G_{AP}}{G_{AP}} = \frac{(n_1^{\uparrow}n_2^{\uparrow} + n_1^{\downarrow}n_2^{\downarrow}) - (n_1^{\uparrow}n_2^{\downarrow} + n_1^{\downarrow}n_2^{\uparrow})}{n_1^{\uparrow}n_2^{\downarrow} + n_1^{\downarrow}n_2^{\uparrow}} = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2} \quad (1.4)$$

Où :

$TMR$  est sans dimension et s'exprime couramment en %.

## CHAPITRE .1 Synthèse bibliographique

---

$G$  est la conduction électrique de la jonction ( $G_P$ : configuration d'aimantations parallèle et  $G_{AP}$ : configuration d'aimantations antiparallèle),  $n_i^\uparrow$  et  $n_i^\downarrow$  avec  $i = 1$  ou  $2$  représentent les densités d'états des électrons de spin majoritaire et minoritaire dans chaque électrode, et  $P_j$  avec  $j = 1$  ou  $2$  la polarisation du courant dans chacune des électrodes au niveau de Fermi.

Le but des études est de trouver une TMR conséquente à température ambiante, ce qui a été observé par Moodera et al en 1995 [6], mesurée sur une jonction de  $\text{CoFe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$  ou  $\text{NiFe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ . La TMR atteinte est 11.8% à 295 K.

### 1.2.4 L'intégration de semi-conducteurs dans l'électronique de spin

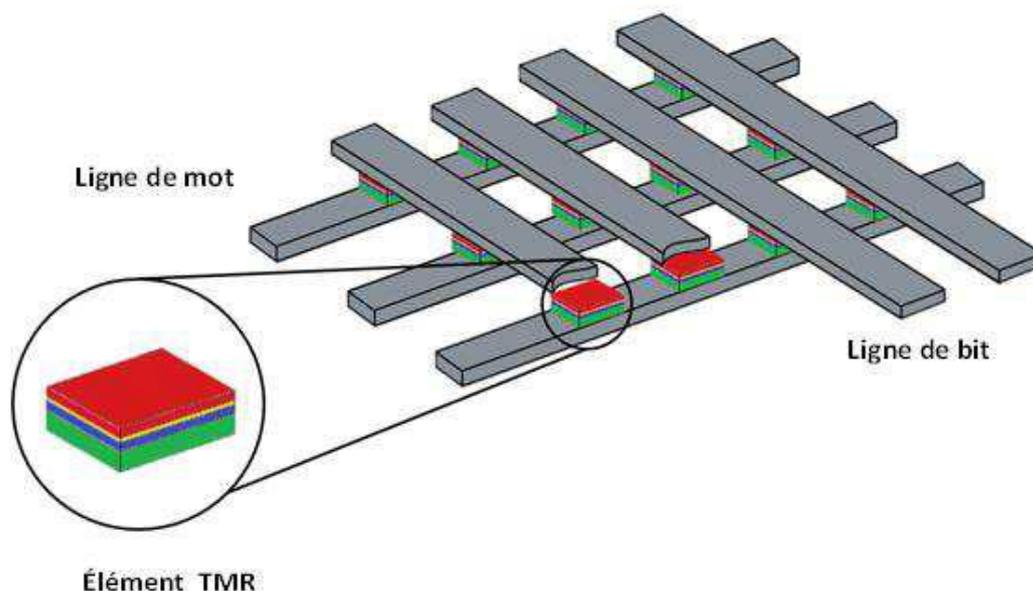
En particulier, l'électronique de spin a été largement développée dans les domaines de l'enregistrement magnétique et des mémoires magnétiques intégrées. Plusieurs chercheurs estiment que la spintronique s'élargit au domaine des semi-conducteurs. En effet, l'exploitation du spin de l'électron dans des structures hybrides métal/semi-conducteur ouvre un champ d'application totalement nouveau.

La spintronique à base des semi-conducteurs a plusieurs intérêts: une longueur de cohérence de spin plus élevée par rapport aux métaux et en plus un seul composant pourrait combiner la détection de l'information (stockage dans une mémoire MRAM). Il s'ouvrira alors un vaste champ de possibilités, comme par exemple la réalisation d'un transistor de spin à effet de champ (SpinFET: Spin Field Effect Transistor), et d'un transistor de spin diode électroluminescente (SpinLED : Spin Light Emitting Diode).

#### 1.2.4.1 Mémoires Magnétiques à Accès Aléatoires (MRAM)

La magnétorésistance tunnel a rapidement trouvé des applications dans le stockage magnétique. Il est possible de fabriquer des matrices de jonctions (TMR) de taille submicronique pour coder l'information par une série de 0 et de 1 : état « 0 » correspond à la configuration parallèle (résistance faible) et état « 1 » correspond à la configuration antiparallèle (résistance forte). En pratique, plus la différence entre les deux niveaux de résistance est élevée, plus la lecture de l'état est rapide. La non-volatilité de ces systèmes magnétiques et la démonstration d'écriture subnanoseconde permettent d'envisager leur utilisation en tant que mémoire de stockage d'une grande fiabilité et de support pour le traitement de données logiques. De tels systèmes sont appelés MRAM.

La figure 1.3 représente l'architecture des MRAM : une jonction tunnel magnétique connectée en série avec un transistor de sélection, une ligne de bit et une ligne de mot. L'écriture est effectuée en fermant le transistor et en faisant passer des courants à travers la ligne de bit et la ligne de mot qui se croisent au niveau du point mémoire adressé. On crée ainsi deux champs magnétiques orthogonaux au niveau de la jonction. Ces deux champs sont suffisants pour changer l'orientation de la couche libre. Chaque champ magnétique pris indépendamment ne permet pas le renversement de l'aimantation de la couche libre car le champ magnétique créé à l'intersection des deux courants doit être supérieur au champ coercitif de la couche libre.

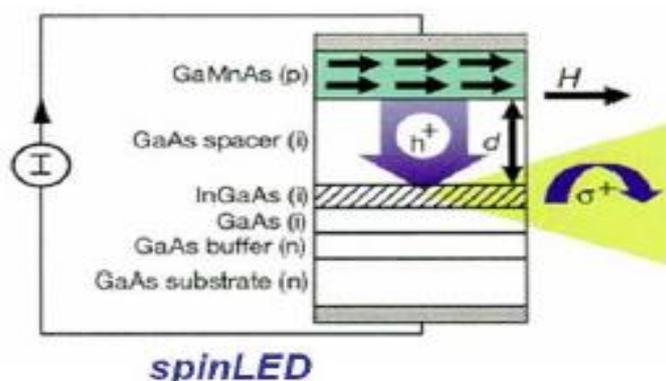


**Figure .1.3 :** architecture d'une mémoire MRAM constituée d'une matrice de jonctions tunnels magnétiques [7].

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

### 1.2.4.2 SpinLED

L'un des exemples d'injection et de détection de spin est la Spin LED constituée d'un injecteur en matériau ferromagnétique qui injecte des porteurs polarisés en spin dans un puits quantique. La recombinaison radiative de ces porteurs induit l'émission de lumière polarisée circulairement. L'injecteur de spin peut être réalisé en semi-conducteur magnétique dilué. La figure I.4 montre le schéma d'un tel dispositif [8].



**Figure. 1.4 :** Diode électroluminescente SpinLED (Spin Light Emitting Diode).

## CHAPITRE .1 Synthèse bibliographique

Des trous spin-polarisés sont injectés via un semi-conducteur magnétique GaMnAs. Un courant spin-polarisé est véhiculé dans la couche non-magnétique GaAs jusqu'au puits quantique InGaAs où les trous polarisés se recombinent avec les électrons de même spin provoquant l'émission de photons polarisés circulairement. Le fonctionnement de ce type de structure marche en l'absence de champ magnétique pour des températures inférieures à 110 K qui est la température de Curie de GaMnAs.

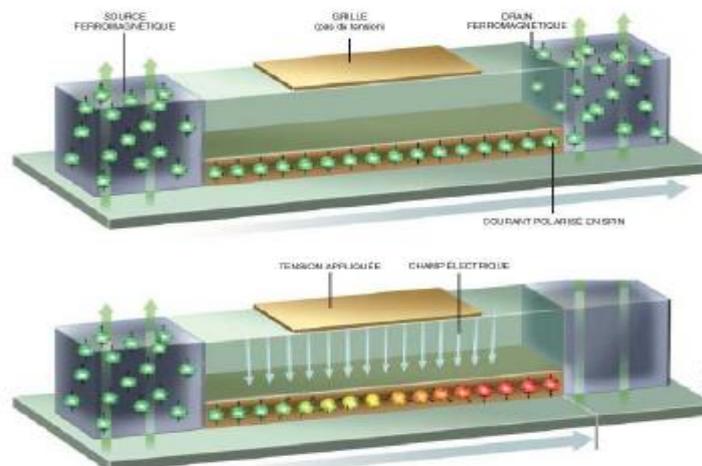
D'autres types de dispositifs ont aussi été réalisés avec un semi-conducteur II-VI tel que ZnMnSe sous champ magnétique intense et basse température pour aligner les spins des ions Mn [9].

### 1.2.4.3 SpinFET

Datta et Das ont proposés théoriquement le composant SpinFET (Spin Field effect Transistor) [10], Il faudrait injecter des porteurs de charge spin-polarisés dans des nanostructures semi-conductrices (La figure 1.5).

Le SpinFET est constitué d'une source et d'un drain en matériau ferromagnétique de moments magnétiques parallèles. Ils sont séparés par un canal constitué d'une hétéro-structure semi-conductrice formant un gaz d'électrons libres bidimensionnel.

La grille métallique est isolée du canal par une couche de matériau isolant. La source (injecteur de spin) injecte des électrons spin-polarisés dans le canal vers le drain (détecteur de spin). Une tension de grille crée dans le canal un champ électrique qui va provoquer ou non la rotation des spins électroniques par le phénomène de précession de Rashba. Ainsi, si les spins des porteurs injectés restent orientés dans le sens de l'aimantation de la source et du drain, le courant passe, le transistor est ON alors que dans le cas contraire le courant ne passe pas (pour simplifier, en réalité la résistance  $\mu\text{a}$  l'interface augmente) le transistor est OFF. Un tel dispositif n'a pas encore été réalisé expérimentalement et reste un des principaux challenges de la recherche en spintronique [11].



**Figure.1.5** : Représentation schématique du SpinFET (Spin Field Effect Transistor).

# CHAPITRE .1 Synthèse bibliographique

---

## 1.3 Les Semi-conducteurs Magnétiques Dilués (DMS)

Dans les années 70, les chercheurs ont découvert une nouvelle classe de matériaux connue sous le nom de Semi-conducteurs Magnétiques Dilués. Un semi-conducteur magnétique peut être obtenu par dopage, concerne des composés légèrement dopés par des ions d'éléments de transition [12], [13].

En effet, un semi-conducteur magnétique dilué est un semi-conducteur dans lequel une certaine quantité d'atomes du semi-conducteur hôte est substitué par des atomes portant un moment magnétique. La combinaison des propriétés électroniques des semi-conducteurs avec les propriétés magnétiques d'un matériau ferromagnétique donne naissance à la possibilité d'intégrer dans un seul dispositif des fonctionnalités électroniques et magnétiques. C'est une thématiques en plein essor dans le domaine de l'électronique de spin, où la manipulation du spin dans les semi-conducteurs est une alternatif intéressante pour l'électronique conventionnelle qui est basée sur la manipulation de la charge électronique, ce domaine alternatif permet de lire et d'écrire des informations non volatiles grâce au magnétisme créé.

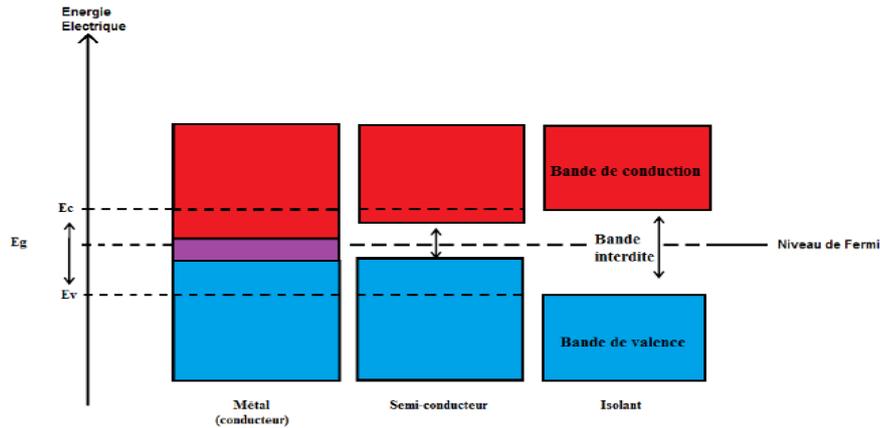
L'intérêt actuel porté sur les DMS consiste à améliorer leurs propriétés magnétiques, et ainsi à trouver des semi-conducteurs ferromagnétiques à température ambiante. La concentration en ions dopant et la nature du dopant affectent aussi les propriétés électriques des matériaux, comme le niveau de Fermi.

## 1.4 Concepts de base

Les propriétés magnétiques intéressantes des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) sont obtenues en dopant les matériaux semi-conducteurs à de faibles concentrations en métaux de transition, de façon à ce que les propriétés semi-conductrices et ferromagnétiques coexistent. Cette partie est dédiée à l'explication de certains concepts de base qui nous permettront de situer progressivement le cadre scientifique de notre étude et qui seront utiles à la bonne compréhension de ce manuscrit.

### 1.4.1 Les semi-conducteurs

Selon la largeur de leur bande interdite  $E_g$  qui sépare la bande de valence de la bande de conduction, il existe trois classes de matériaux qui se distinguent par leur conductivité électrique (la figure 1.6).



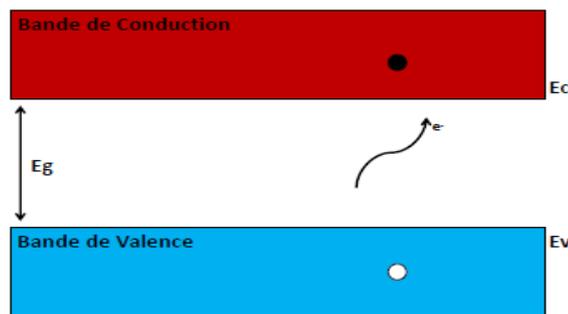
**Figure.1.6 :** Structure de bande d'un semi-conducteur.

Un semi-conducteur est un solide cristallin dont les propriétés de conduction électrique sont déterminées par deux bandes d'énergie particulières : d'une part, la bande de valence, qui correspond aux électrons impliqués dans les liaisons covalentes ; d'autre part, la bande de conduction, comprenant les électrons dans un état excité, qui peuvent se déplacer dans le cristal.

Ces deux bandes sont séparées par un gap ou une bande interdite que les électrons ne peuvent franchir que grâce à une excitation extérieure telle que, l'absorption d'un photon.

$E_g$  est l'énergie nécessaire pour atteindre un passage d'électron de la bande de valence vers la bande de conduction; création d'une paire électron-trou. Plus que cette énergie est faible, la probabilité de passage devient plus élevée.

L'électron laisse un excès de charge positive appelé « trou », si une liaison de valence est brisée comme décrit dans la figure 1.7.



**Figure.1.7 :** Structure électronique d'un semi-conducteur à température élevée, formation des paires électron-trou.

La cassure des liaisons covalentes due à l'excitation thermique permet la création simultanée d'électrons et de trous. Sous l'effet d'un champ électrique ces porteurs de charge peuvent se déplacer dans le solide, et l'on obtient donc un conducteur à faible nombre de porteurs par unité de volume, avec l'appellation de « semi-conducteur ».

On parle d'ionisation thermique et la conductivité d'un semi-conducteur augmente quand la température croît.

## CHAPITRE .1 Synthèse bibliographique

---

*« Il y a une différence essentielle entre un semi-conducteur comme le germanium et un bon conducteur comme l'argent... La résistance d'un bon conducteur décroît rapidement lorsque la température décroît, tandis que celle d'un mauvais conducteur augmente et devient très importante quand la température approche du zéro absolu ».*

*A. H. Wilson*

### 1.4.1.1 Types de semi-conducteurs

#### a. Semi-conducteurs intrinsèques

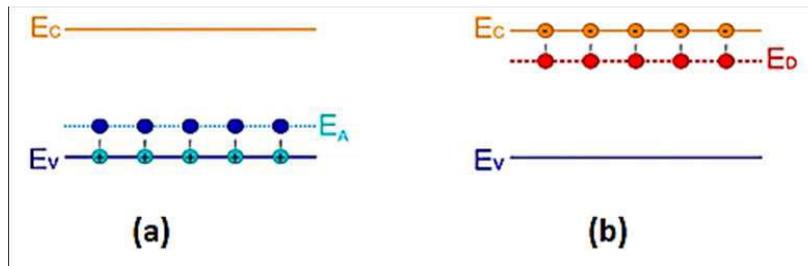
Un semi-conducteur est dit intrinsèque lorsqu'il est pur ou ne comporte aucune impureté chimique. Dans un semi-conducteur intrinsèque, le nombre d'électrons dans la bande de conduction est égal au nombre de trous dans la bande de valence. Sous l'influence d'une agitation thermique ou par photo excitation, les électrons peuvent transiter de la bande de valence vers la bande de conduction. Dans ce cas il y aura création d'électrons libres dans la bande de conduction et des trous dans la bande de valence qui permettent d'augmenter la conduction électrique du matériau. Dans ce type de semi-conducteur (intrinsèque), les concentrations d'électrons (n) et de trous (p) sont égales et le niveau de fermi se trouve au milieu de la bande interdite.

#### b. Semi-conducteurs extrinsèques

Lorsque certains atomes du cristal sont remplacés par d'autres atomes d'un autre élément (également appelés impuretés), le semi-conducteur est dit dopé ou extrinsèque. La densité de dopage est dans l'ordre de  $10^{15}$  à  $10^{17}$  atomes/cm<sup>2</sup>.

Le dopage est un autre moyen d'augmenter la conductivité électrique du semi-conducteur. Il existe deux types de semi-conducteurs extrinsèques : le premier (type n) est formé en introduisant des impuretés pentavalentes, dans lesquelles des atomes dopants (appelés atomes donneurs) fournissent des électrons pour la bande de conduction. Le deuxième type (type p) est formé par l'introduction d'impuretés trivalentes, dans lesquelles les atomes dopants (appelés atomes accepteurs) manquent d'électrons par rapport à la matrice et captent les électrons de la bande de valence, ce qui leurs permettent d'accroître le nombre de trous dans la bande de valence. Le dopage fait apparaître de nouveaux niveaux d'énergie d'accepteur et de donneur d'électrons dans la structure de bande du matériau dopé. Ces niveaux apparaissent dans le gap, entre la bande de conduction et la bande de valence (figure 1.8) [14].

# CHAPITRE .1 Synthèse bibliographique



**Figure.1.8** : Représentation du niveau énergétique de l'élément dopant : (a) Dopage de type p, (b) Dopage de type n [14].

## 1.4.2 Notions du magnétisme

De nos jours, il est adopté que le magnétisme est la branche de la physique qui étudie les propriétés magnétiques dues aux moments magnétiques des particules qui constituent la matière. Toute la matière est formée d'atomes composés d'un nuage électronique tourne autour d'un noyau. Le comportement de ces atomes sous l'effet d'un champ magnétique appliqué est traduit par un mouvement supplémentaire des électrons, ce dernier crée un moment magnétique induit.

Du point de vue du magnétisme coopératif, Les matériaux magnétiques sont divisés en deux catégories : les matériaux magnétiques désordonnés et les matériaux magnétiques ordonnés. Le premier groupe correspond au magnétisme non coopératif, dans lequel on trouve les catégories diamagnétiques et paramagnétiques. Les matériaux de ce groupe sont ceux qui ne présentent aucune interaction magnétique collective et n'ont pas d'ordre magnétique. Le deuxième est au magnétisme coopératif nous avons trouvé les ferromagnétiques, antiferromagnétiques et Ferrimagnétiques (figure 1.9). On a les cités comme suit :

**Nature paramagnétique** : Le matériau paramagnétique est un solide magnétique non ordonnés (magnétisme non-coopératif) qu'il n'a pas d'aimantation spontanée, mais sous l'action d'un champ magnétique extérieur appliqué, il obtient une aimantation dans le même sens que le champ d'excitation, celle-ci disparaît directement lorsque le champ d'excitation est indisponible.

**Nature diamagnétique** : un matériau diamagnétique est un solide adopté par le magnétisme non-coopératif. En absence du champ magnétique appliqué, il ne comporte pas des moments magnétiques, où tous les électrons sont appariés en doublets associant deux électrons de spin opposés occupants le même niveau d'énergie, son moment magnétique global résultant est nul, donc ces matériaux ne sont pas aimantés. Quand il soumit à un champ magnétique, prend une aimantation proportionnelle au champ mais plus faible et dirigée en sens inverse.

**Ordre ferromagnétique** : un matériau ferromagnétique est un solide magnétique ordonné (magnétisme coopératif), qui sous l'effet d'un champ magnétique externe possède une aimantation dirigée dans le même sens que ce champ et garde une aimantation spontanée à l'annulation de celui-ci.

# CHAPITRE .1 Synthèse bibliographique

Les matériaux ferromagnétiques sont devenus très importants dans peu de temps, ceci est dû essentiellement à leurs propriétés spécifiques, car on retrouve dans chacun d'entre eux que les moments magnétiques interagissent entre eux et tendent à s'aligner parallèlement les uns par rapport aux autres. Cette interaction des moments entre eux est appelée interaction d'échange d'Heisenberg.

**Ordre antiferromagnétique** : un matériau antiferromagnétique est un solide magnétique ordonné qui est composé d'atomes ont des moments magnétiques permanents identiques caractérisé par un arrangement antiparallèle de manière à générer une aimantation totale nulle en absence du champ et ceci est dû aux interactions d'échange négatives entre atomes voisins.

**Ordre ferrimagnétique** : un matériau ferrimagnétique est un solide adopté par le magnétisme coopératif qui est caractérisé par un arrangement antiparallèle des moments magnétiques, ces derniers vont manifester différentes amplitudes de manière à générer une aimantation totale non nulle spontanée, même en l'absence d'un champ extérieur appliqué, ce dernier varie en fonction de la température. Une température spécifique, dite température de Curie.

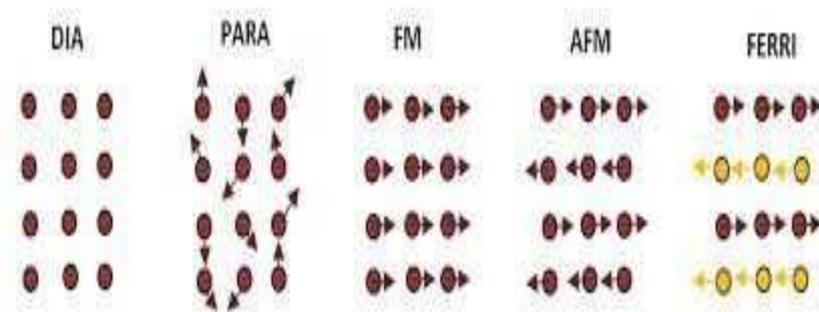


Figure.1.9 : Différentes catégories magnétiques.

## 1.5 Familles de semi-conducteurs magnétiques

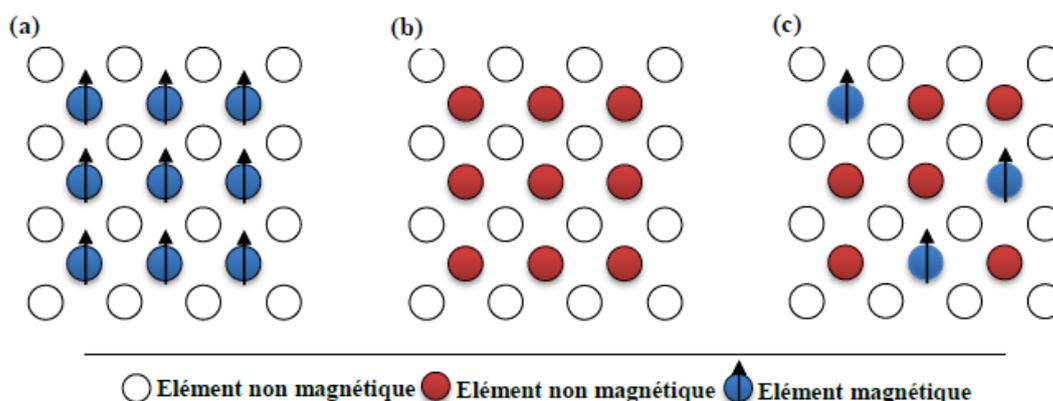
Les semi-conducteurs magnétiques peuvent être divisés en deux familles distinctes suivant la concentration et la répartition des atomes magnétiques dans le semi-conducteur hôte :

(a) Les semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique (Semi-conducteurs magnétiques) : parmi ces matériaux, l'ordre ferromagnétique coexiste avec les caractéristiques des semi-conducteurs. Les composants magnétiques sont introduits avec une grande quantité, formant un réseau ordonné avec le semi-conducteur hôte. Cette classe de semi-conducteurs magnétiques, tels que le chalcogène européen  $\text{EuX}$  ( $X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ) ou les semi-conducteurs de type spinelle, tels que  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$ , présentent un comportement ferromagnétique à basse température. Mais la structure cristalline de ces matériaux est très différente des matériaux semi-conducteurs microélectroniques habituels. Ils sont donc difficiles à intégrer ; figure 1.10 (a).

(b) Les semi-conducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire : pour obtenir cette famille on dope un semi-conducteur par un élément magnétique avec un faible pourcentage (généralement 2%

## CHAPITRE .1 Synthèse bibliographique

à 6%) par exemple par le Fe, Mn ou Co pour lui rendre ferromagnétique. Les DMS ont de grands avantages dans les l'application de la spintronique.



**Figure.1.10 :** (a) Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique. (b) Semi-conducteurs traditionnels sans éléments magnétiques. (c) Semi-conducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire.

### 1.5.1 Semi-conducteurs où les éléments magnétiques substituent aléatoirement les cations (DMS)

Depuis le début des années 1990, l'intérêt de la communauté scientifique pour ces matériaux s'est stimulé par leur application en spintronique. En effet, le couplage semi-conducteur/ferromagnétique permet d'envisager le puissant potentiel de la spintronique, et ses applications comme les transistors de spin à effet de champ, la logique et des mémoire ultra denses non volatiles et des émetteurs de lumière à spin polarisée. On distingue plusieurs types de DMS (figure 1.10.c) :

- **Le type III-V où l'on trouve entre autre le GaMnAs et l'InMnAs :** est basé sur le dopage au manganèse, Le premier composé étudié en couche mince fut l'arséniure d'indium dopé au Mn. Le groupe de H. En 1989 Ohno a reporté l'existence d'une phase homogène d'  $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  ferromagnétique [15], puis ils ont montré en 1992 que le ferromagnétisme était induit par les trous [16]. Nombreux chercheurs ont été encouragés pour étudier les semi-conducteurs III-V dopés au Mn et notamment le composé  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  qui fait l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques depuis 1996 [17]. Mais l'obstacle majeur de ces DMS est la température de Curie.

En effet, température observée la plus élevée qui est celle du GaMnAs élaboré par épitaxie par jet moléculaire (MBE) n'est que de l'ordre de 173 K [18].

L'inconvénient pour étudier et comprendre les DMS III-V composés de manganèse; dont les ions magnétiques divalents  $\text{Mn}^{2+}$  sont accepteurs et le couplage ferromagnétique véhiculé par les porteurs est dominant, est que Le caractère magnétique et le dopage sont totalement liés.

## CHAPITRE .1 Synthèse bibliographique

---

-**Le type IV à base de Si ou de Ge dopés au Cr, Mn, Ni ou Fe** : Ont été les derniers à investir le champ d'étude des semi-conducteurs magnétiques dilués. à cause des gaps indirects du silicium et du germanium des DMS tient probablement aux difficultés à y étudier la polarisation en spin des porteurs par des moyens optiques. De plus, l'utilisation des semi-conducteurs IV a généralement pour conséquence la formation de composés métalliques (siliciures, germaniures).

- **Le type IV-VI comme le  $Pb_{1-x-y}Sn_xMn_yTe$**  : dans ces matériaux (IV-VI) les interactions ferromagnétiques qu'ils véhiculent soient plus fortes que l'antiferromagnétiques, à cause de son très grande densité de porteurs. Leur structure cristallographique est différente, en effet, ils ne sont pas compatibles avec ceux constituant l'électronique moderne.

- **Le type II-VI comme le  $ZnTMO$  et le  $CdTMTe$  ( $TM$  =ion de la série des métaux de transition)** : essentiellement tellure et sélénure dopés au manganèse, ont été intensivement étudiés dans des années 70 et 80. Les interactions de super-échange antiferromagnétiques entre les spins localisés dominent les propriétés magnétiques de ces matériaux. Ceci induit un caractère paramagnétique, antiferromagnétique ou verre de spin selon la concentration d'ions magnétiques incorporés. Les progrès des techniques de croissance et notamment le meilleur contrôle du dopage de ces semi-conducteurs ont permis de mettre en évidence une phase ferromagnétique induite par les porteurs (trous) itinérants [19-20].

Actuellement les études se consacrent aux propriétés magnétiques, électriques et optiques d'hétéro structures (par exemple puits quantiques) et sur les semi-conducteurs ferromagnétiques à température ambiante ( $Zn_{1-x}Co_xO$ ,  $Zn_{1-x}Cr_xTe$ ).

Dans les DMS IIVI (CdTe, ZnSe, ...) ne changent pas les propriétés électriques du semi-conducteur. Par conséquent, les propriétés magnétiques et le dopage sont alors découplés, car les ions magnétiques sont isoélectriques.

### 1.6 Les Oxydes de type Semi-conducteurs Magnétiques Dilués (DMOs)

Comme nous avons évoqué auparavant, le domaine des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS), a émergé dans les années 70. Ces matériaux comme l'arséniure de gallium (GaAs), le nitrure d'aluminium (AlN), ou l'antimoniure d'indium (InSb) sont des semi-conducteurs devenus ferromagnétiques (FM) une fois dopés avec des ions des métaux de transition (TM) comme le manganèse (Mn), le fer (Fe), le cobalt (Co), ou le cuivre (Cu). Puis un autre domaine connu des (DMS) s'est développé, il s'agit de celui des oxydes magnétiques dilués(DMO) comme l'oxyde de zinc, l'oxyde de cuivre (I), l'oxyde d'étain (IV), ou le dioxyde de titane dopés.

Les oxydes magnétiques dilués (DMO) apportent une solution intéressante pour pallier le problème du désaccord d'impédance et permettre une injection de spin efficace dans un semi-conducteur. Ces matériaux offrent un potentiel intéressant dans le domaine de la spintronique. Le challenge actuel auquel s'intéressent divers auteurs, tant sur le plan théorique qu'expérimental, est l'observation du comportement ferromagnétique à température ambiante de ces composés.

Des centaines d'articles sur les propriétés magnétiques des oxydes dopés sont publiés, ce qui montre l'intérêt apporté à l'étude du sujet.

# CHAPITRE .1 Synthèse bibliographique

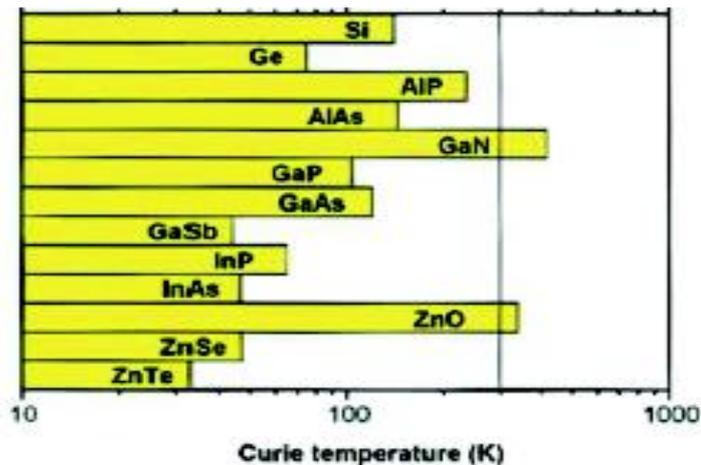
## 1.6.1 Les oxydes magnétiques dilués à haute température de curie

Les DMS sont sujets à une forte sensibilité face au champ magnétique et à la température. Le problème majeur pour les applications des DMS est que généralement la température de Curie n'est pas suffisamment élevée, et le matériau perd son aimantation à température ambiante. Dans ce contexte, la recherche sur DMOs a connu un essor considérable durant ces dernières années. Certains de ces oxydes ont montré un comportement ferromagnétique au-delà de 300 K. En effet, l'étude théorique de Dietl *et al.* [23] indique que la température de Curie pourrait atteindre des valeurs plus élevées de la température ambiante dans des DMS obtenus par dopage au Mn de différents semi-conducteurs de type *p* et un des meilleurs candidats est l'oxyde de zinc ZnO (la figure 1.11).

Cette étude représente le premier pas pour les semi-conducteurs magnétiques dilués à base d'oxydes, également appelés DMOs.

Un comportement ferromagnétique à température ambiante a été reporté aussi pour TiO<sub>2</sub> et SnO<sub>2</sub> substitué avec un métal de transition 3d (Co, Mn...).

Matsumoto *et al.*, ont montré l'existence d'un ordre ferromagnétique à longue distance dans des couches minces d'anatase TiO<sub>2</sub> dopées au cobalt, qui était le point de départ de travaux des nombreux groupes de recherche.



**Figure 1.11 :** Température de curie calculée pour différents semi-conducteurs avec un dopage 5 % de Mn et de  $3.5 \cdot 10^{20} \text{trons cm}^{-3}$ .

Les résultats obtenus dans le domaine des DMOs peuvent être organisés en plusieurs groupes distincts :

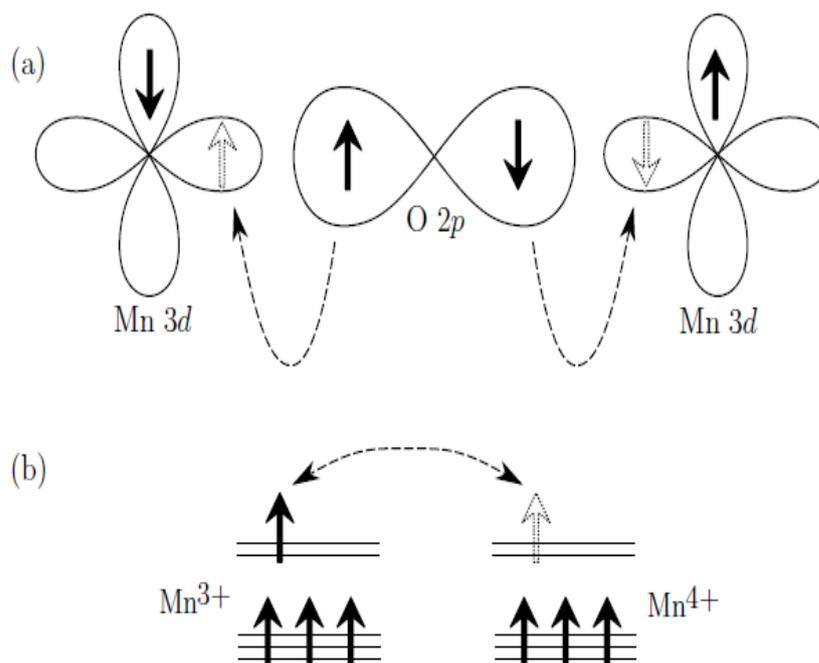
- ✓ Les matériaux à base ZnO ( $Zn_{1-x}M_xO$ ,  $M = Co, Mn, V, Fe, \dots$ ),
- ✓ les matériaux à base de TiO<sub>2</sub>, anatase et rutile, dopés avec divers métaux de transition mais surtout dopés au cobalt,
- ✓ les matériaux à matrice de type pérovskite de formule générale ( $A_x^{3+}B_{1-x}^{2+}MnO_3$ ) ou autre ( $BaTiO_3, SrTiO_3, (La, Sr)TiO_3, SnO_3, Cu_2O$ ) et autres dopés par des métaux de transition).

## CHAPITRE .1 Synthèse bibliographique

De ce fait, les oxydes magnétiques dilués sont des matériaux prometteurs. Cependant, l'origine intrinsèque du ferromagnétisme dans ces composés est encore un sujet à débat.

### 1.6.2 Les interactions magnétiques dans les DMOs

Dans la plupart des oxydes magnétiques les interactions à l'origine du couplage entre ions magnétiques sont du type super échange (La figure 1.12.a) ou double échange (La figure 1.12.b).



**Figure 1.12 :** Couplages magnétiques : (a) super échange,(b) double échange.

#### 1.6.2.1 Super-échange

C'est un processus indirect pour que deux ions magnétiques (cations), les plus proches voisins, interagissent via un ion d'oxygène (anion) (Figure 1.12. (a)). Les moments magnétiques des ions sont corrélés par une interaction d'échange entre eux et la bande de valence p. Il n'y a pas dans ce cas recouvrement d'orbital entre les ions magnétiques les plus proches voisins. Le super-échange ne nécessite pas la présence des porteurs de charges délocalisés.

Goodenough *et al.* [21] ont formalisé l'interaction de super-échange dans les matériaux isolants d'après la configuration des orbitales d des ions magnétiques et l'angle de la liaison (ion magnétique-oxygène-ion magnétique), ce qui a donné lieu aux règles de Goodenough-Kanamori.

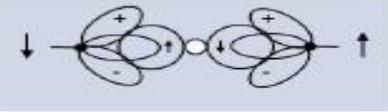
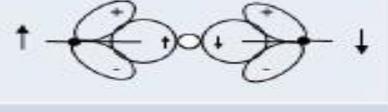
La figure 1.13, donne les différentes configurations cation-anion-cation à 180°.

## CHAPITRE .1 Synthèse bibliographique

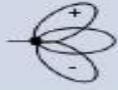
Dans le (cas 1) les deux cations ont une orbitale  $e_g$  à moitié pleine pointant dans la direction de l'anion, le couplage est direct par les règles de Hund et donne de l'antiferromagnétisme fort.

Dans le (cas 2) les deux orbitales  $e_g$  sont vides, donne également de l'antiferromagnétisme mais faible.

Par contre, dans le (cas 3), un des cations a une orbitale  $e_g$  à moitié pleine et l'autre vide. Pour que les deux cations aient leurs spins parallèles, l'électron peut virtuellement passer d'un cation à l'autre. Ce passage virtuel donne naissance à l'interaction ferromagnétique faible.

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

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

Anion	Description
	Orbitale $p\sigma$

La figure 1.13 : Les différentes configurations cation-anion-cation à  $180^\circ$  [21].

### 1.6.2.2 Double échange

Jusqu'aux années 70 tous les phénomènes de magnétisme ont été étudiés avec les alliages métalliques de type II-VI. Dans le cas des oxydes, les interactions produites sont essentiellement de type « double échange » de ZENER.

En 1951, Le mécanisme « double échange » a été proposé par ZENER et *al* [22], dans lequel il fait intervenir les ions oxygène pour assurer le transport des électrons entre les cations manganèse de charges  $3+$  et  $4+$ , qui sont séparés par une distance trop grande et pour lesquels, l'échange direct (cation-cation) est nul. La configuration du système (Figure I.12. ( b)), avant et après le transfert électronique, on peut décrire cette configuration par les fonctions d'ondes dégénérées :

$$\psi_1: Mn^{3+}O^{2-}Mn^{4+} \text{ et } \psi_2: Mn^{4+}O^{2-}Mn^{3+} .$$

## CHAPITRE .1 Synthèse bibliographique

---

On peut obtenir deux autres fonctions d'ondes d'après les deux premiers :  $\psi_+ = \psi_1 + \psi_2$  et  $\psi_- = \psi_1 - \psi_2$ .

Lorsque l'orientation des spins des cations de manganèse voisins est parallèle, l'énergie du système est minimale. Conduisant ainsi à des interactions ferromagnétiques et en même temps, à une délocalisation des électrons.

### 1.7 Les DMS à base d'Oxydes métalliques

Dans le contexte des semi-conducteurs magnétiques dilués, la perspective de combiner les propriétés magnétiques aux propriétés semi-conductrices a attiré l'attention des chercheurs depuis une décennie. Cette perspective est considérée comme une voie prometteuse dans le développement des oxydes magnétiques dilués. Parmi les oxydes synthétisés, les oxydes métalliques dopés peuvent présenter sous certaines conditions des propriétés magnétiques, telles que le ferromagnétisme observé à température ambiante.

En général, les oxydes métalliques sont des matériaux composés d'atomes métalliques et d'oxygène. Les oxydes métalliques peuvent être classés selon les propriétés de conductivité des électrons ou des trous, et peuvent également être classés selon qu'il s'agit d'oxydes métalliques simples ou d'oxydes métalliques complexes.

Les oxydes métalliques jouent un rôle très important dans de nombreux domaines de la chimie, de la physique et de la science des matériaux. En raison de la différence de structure électronique, les oxydes métalliques ont des propriétés métalliques, semi-conductrices ou isolantes. D'une manière générale, les oxydes formés par des métaux situés à gauche ou à droite du tableau périodique sont généralement de nature isolante (par exemple, MgO, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>), tandis que les oxydes formés par des métaux situés au milieu du tableau périodique sont des semi-conducteurs. Ou des propriétés métalliques (par exemple, ZnO, NiO, TiO<sub>2</sub>, CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ...).

Ces dernières années, les semi-conducteurs à oxyde métallique ont reçu une large attention en raison de leurs propriétés optiques et électriques et de leur large éventail d'applications. Certains d'entre eux sont de bons candidats pour les films transparents conducteurs. Les semi-conducteurs à base d'oxyde sont préférés en photo électrochimie car ils présentent une excellente stabilité à la photo-corrosion lors d'une excitation lumineuse dans la bande interdite, et de plus, car la bande interdite de ce matériau est très large (supérieure à 3 eV). Les films d'oxyde non dopés et dopés ont un large éventail d'applications en tant que matériaux semi-conducteurs importants, tels que les cellules solaires et les dispositifs électriques, piézoélectriques ou électroluminescents, ainsi que les capteurs de gaz et chimiques. Comme nous le savons tous, le dopage chimique affecte grandement les propriétés électroniques et optiques des films d'oxyde.

# CHAPITRE .1 Synthèse bibliographique

---

## 1.8 Les semi-conducteurs magnétiques dilués II-VI à base de CaO

### 1.8.1 Les caractéristiques de CaO

Les semi-conducteurs II-VI sont des composés formés par les éléments des groupes II et VI du tableau périodique, dont les propriétés sont généralement similaires à celles des semi-conducteurs du groupe III-V et IV. En raison du transfert de charge électronique de l'atome du groupe II à celui du groupe VI, les liaisons deviennent de plus en plus ioniques lorsque l'on passe des semi-conducteurs du groupe IV aux semi-conducteurs du groupe II-VI. L'interaction de Coulomb entre les ions augmente en même temps que la largeur du gap fondamental. Ainsi, la plupart des semi-conducteurs II-VI se caractérisent par une bande interdite supérieure à 1eV.

Les atomes de la colonne II ne possèdent que deux électrons de valence sur leur dernière orbitale s alors que les orbitales s et p de l'atome VI possèdent six électrons. La liaison II-VI résulte donc de l'hybridation  $sp^3$  des orbitales atomiques (liaison covalente) avec une part ionique non négligeable qui provient de la différence de nature entre l'atome VI, très électronégatif (anion), et l'élément II (cation). La liaison II-VI est donc iono-covalente contrairement à la liaison IV-IV (Si, Ge) qui est purement covalente. Cette ionicité va conférer aux matériaux II-VI leurs propriétés remarquables, les bonnes (large bande interdite, fortes interactions coulombiennes) comme les moins bonnes (faible rigidité).

Les matériaux semi-conducteurs II-VI à grand gap ont un grand intérêt pour les applications électroniques et magnétiques.

La famille des chalcogénures des alcalino-terreux (AEC, Alkaline-Earth Chalcogenides, AE (*Mg, Ca, Ba, Sr*) et C (*O, S, Se, Te*) forme un groupe important des semi-conducteurs et spécialement la famille des chalcogénures de calcium ( $CaX$ ) qui fait le sujet d'étude de plusieurs travaux de recherche, soit mesures expérimentaux ou calculs théoriques.

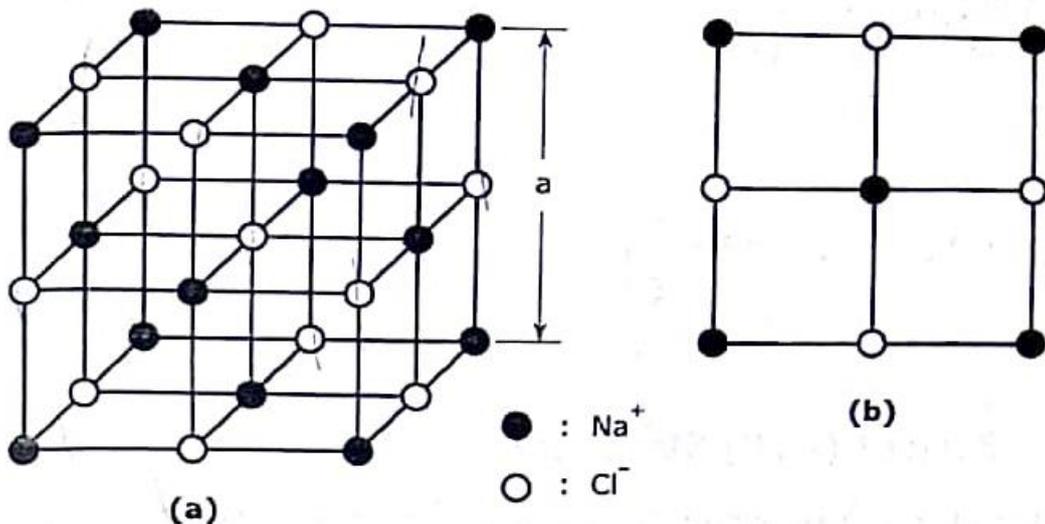
Au cours des dernières décennies, la famille des chalcogénures de calcium est devenue l'objet de travaux théoriques et expérimentaux. Dans des conditions ambiantes et sous l'influence de contraintes externes (généralement la pression), leurs propriétés structurales, électroniques et magnétiques ont été étudiées par différentes méthodes de calcul. Dans la littérature, il existe peu de résultats expérimentaux sur ces propriétés.

La structure électronique de ces matériaux montre une certaine particularité que l'on ne trouve dans aucune autre série de semi-conducteurs : large gamme de bande interdite, existence de transitions électroniques (métal/semi-conducteur et gap direct/indirect), effet de résonance spin-orbite, effets spécifiques liés à l'introduction d'ions magnétiques dans le réseau cristallin, etc.

Les chalcogénures de calcium sont des composés semi-conducteurs de groupe II-VI à base de calcium, avec un gap énergétique allant de 1,53 eV (CaS) à 2,89 eV (CaTe); cela rend ces composés très utiles dans la fabrication de diodes lasers (DLs)

## CHAPITRE .1 Synthèse bibliographique

[24]. Comme les sels de plomb, les chalcogénures de calcium  $\text{CaX}$  ( $X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$  et  $\text{Te}$ ), ainsi que d'autres chalcogénures alcalino-terreux cristallisent dans la structure  $\text{NaCl}$ ; (figure 1.14) à température et pression ambiante. Ce sont des matériaux technologiquement importants car ils sont Dispositifs électroluminescents, imagerie infrarouge et dispositifs sensibles [25-27]. Les propriétés optiques de ces composés leur confèrent diverses applications potentielles dans le domaine de l'optoélectronique. D'autres composés à trois et quatre éléments utilisés dans la fabrication de diodes laser constituent également des semi-conducteurs. Ce sont des semi-conducteurs ternaires et quaternaires.



**Figure.1.14** : Représentation schématique de la maille élémentaire de la phase  $\text{NaCl}$ : (a) à 3 dimension et (b) à 2 dimension dans le plan (110).

### 1.8.2 Structure cristalline

La structure cristalline est complètement décrite par les paramètres de son réseau de Bravais, son groupe d'espace et la position des atomes dans la maille. Ces atomes se répètent dans l'espace sous l'action des opérations de symétrie du groupe d'espace et forment ainsi la structure cristalline. Cette structure est un concept de base dans de nombreux domaines science et technologie.

Comme la plus part des chalcogénures des alcalino-terreux, les chalcogénures de calcium cristallisent sous deux phases : le chlorure de sodium  $\text{NaCl}$ , appelée halite, et le chlorure de césium  $\text{CsCl}$  (B2). Pour le sulfure de calcium on peut aussi trouver la structure Zinc blende (B3) et wurtzite (B4). La plupart des composés II-VI, quand ils sont comprimés à haute pression, on observe une transition de la structure tétraédrique à la structure  $\text{NaCl}$ .

Le composé binaire  $\text{CaO}$  se cristallise dans la structure Rocksalt (figure 1.15) à l'équilibre thermodynamique qui est la structure plus stable. Le monoxyde de calcium en Chlorure de sodium a une structure de réseau cubique à faces centrées avec un seul paramètre de maille à l'état massif  $a = 4.805\text{\AA}$  [28] et chaque atome se trouve dans un site octaédrique, où la base est formée par un atome de d'Oxygène O et un atome

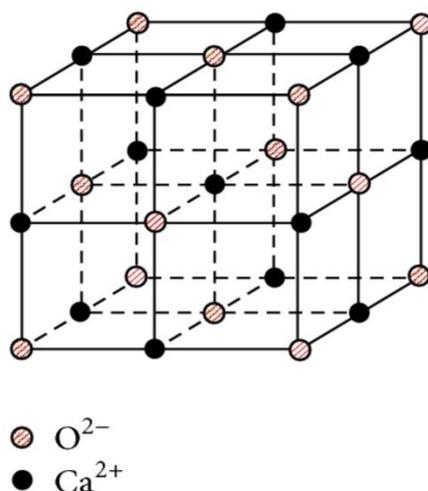
## CHAPITRE .1 Synthèse bibliographique

de Calcium Ca séparé par une demi de diagonale de cube de sorte que chaque atome de Ca est entouré par six atomes de O est vice versa. On retrouve quatre fois cette base dans chaque cube élémentaire, les atomes ayant les positions suivantes. L'oxyde de calcium cristallise dans la phase chlorure de sodium (NaCl) appartient au groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  No.225.

La structure du réseau cristallin d'oxyde de calcium CaO (structure cubique) est fortement symétrique. Les positions des atomes de calcium et d'oxygène sont se situés respectivement à :

Ca :  $(0, 0, 0)$  ;  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$  ;  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  ;  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ .

O :  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  ;  $(0, 0, \frac{1}{2})$  ;  $(0, \frac{1}{2}, 0)$  ;  $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ .



**Figure.1.15** : structure Rocksalt de CaO.

Les caractérisations structurales de CaO sont reportées dans le tableau (1.1).

**Tableau 1.1** : Données cristallographiques de CaO à température ambiante.

<b>CaO</b>	
Système cristallin	Cubique
Groupe d'espace	$Fm\bar{3}m$ (n°225)
Paramètre de maille ( $a$ Å)	4.805
Masse volumique ( $g \cdot cm^{-3}$ )	3.34
Nombre d'atome	4

L'étude des propriétés des composés se fera dans la première zone de Brillouin pour une structure Rocksalt. Cette première zone de Brillouin possède la forme d'un octaèdre tronqué. Cet espace réduit du réseau réciproque est caractérisé par des points de haute symétrie. La première zone de Brillouin pour la structure NaCl à la forme d'un octaèdre tronqué.

# CHAPITRE .1 Synthèse bibliographique

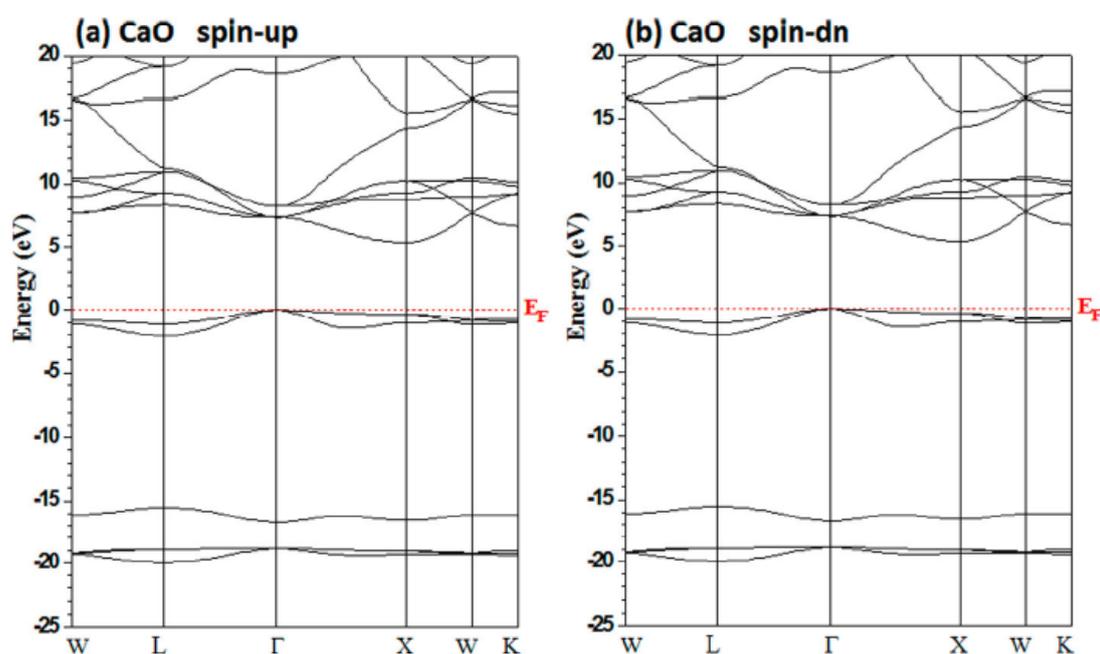
## 1.8.3 Propriétés électroniques

Une revue de la littérature montre que les propriétés électroniques ont été largement enquêtées sur la phase B1 de CaX. L'intérêt des chercheurs réside dans la détermination de la structure de la bande qui détermine les propriétés du matériau (conducteur, semi-conducteur ou bien isolant), la nature du gap et leur valeur d'énergie.

La structure de bande du composé binaire étudié CaO a été calculée avec le paramètre de maille théorique plutôt que ceux fournis par l'expérience. Cette démarche est logique dans le contexte d'un calcul du premier principe auto cohérent et qui permet de comparer les résultats théoriques à l'expérience.

Comme pour tous les semi-conducteurs, le CaO se caractérise par sa bande interdite (gap), qui sépare les derniers états occupés de la bande de valence et les états libres de la bande de conduction.

La figure 1.16 montre que le CaO est un semi-conducteur à gap indirect [30], situé entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont respectivement aux points de symétries  $\Gamma$  et X de la zone de Brillouin ( $\Gamma$ -X). La largeur de la bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et la concentration de dopage. Les propriétés électriques des cristaux de CaO non dopés dépendent fortement de la méthode et des conditions thermodynamiques de croissance de ces derniers.



**Figure 1.16 :** Structure de bandes électroniques de CaO en phase NaCl (B1) calculées avec la méthode FP-LAPW+GGA-WC [30].

## CHAPITRE .1 Synthèse bibliographique

---

D'après ce qu'on a vu dans ce chapitre, nous pouvons affirmer que le monoxyde de Calcium (CaO) est un bon candidat pour l'électronique de spin ou la spintronique, surtout avec les métaux de transitions, car il présente une phase ferromagnétique à haute température de Curie qui est proche de l'ambiante, et aussi grâce à sa stabilité physicochimique.

### 1.9 Conclusion

Au fur et à mesure que les matériaux sont étudiés, les étapes de modélisation sont essentielles pour mieux comprendre les phénomènes mis en jeu et pour guider les expérimentateurs vers des matériaux toujours plus performants et efficaces. En théorie, il s'agit d'une méthode de recherche *ab initio* dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour clarifier fondamentalement les problèmes liés aux matériaux et aux propriétés physiques.

# CHAPITRE .1 Synthèse bibliographique

---

## Références bibliographiques

- [1] Arnaud FOUCHET. Doctorat de l'université de CAEN, laboratoire CRISMAT-ENSICAEN.2006.
- [2] M.N. Baibich, J. M. Broto , A. Fert , F. N.Vandau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet A. Friederich, J. Chazelas, "Giant magnetoresistance of (001)fe/(001)Cr magnetic superlattices", *Phys. Rev. Lett.* **61** 21 (1988), 2472-2475.
- [3] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, "Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange". *Phys. Rev. B* **39** 7(1989), 4828-4830.
- [4] Maria marins de castrosuza, "Commutation précessionnelle de mémoire magnétique avec polariseur à anisotropie perpendiculaire", Thèse de doctorat, Université de Grenoble (2011).
- [5] M. Julliere. "Tunneling between ferromagnetic films ", *Phys. Lett. A*, **54** 3 (1975), 225-226.
- [6] J.S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, R. Meservey, "Large magnetoresistance at room temperature in ferromagnetic thin film tunnel junctions", *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995), 3273-3276.
- [7] W.J. Gallagher and S. P. P. Parkin, "Development of the magnetic tunnel junction MRAM at IBM: From first junctions to a 16-Mb MRAM demonstrator chip", *IBM J. Res. & Dev.* **50** (2006), 1-5.
- [8] Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno, D. D. Awschalom, *Nature*, **402** (1999) 790.
- [9] B. T. Jonker, Y. D. Park, B. R. Bennett, H. D. Cheong, G. Kioseoglou, A. Petrou, *Phys. Rev. B*, **62** (2000) 8180.
- [10] S. Datta and B. Das, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 665 (1990).
- [11] S. LARDJANE, Thèse de doctorat, Université Abou BekrBelkaid-Tlemcen, 2013.
- [12] A. Wyatt. 3d transition elements in tunnel junctions. *Journal of Physics C: SolidState Physics*, 7(7): 1303, 1974.
- [13] I. Dzyub. Cluster theory of spin excitations of mixed antiferromagnets. Application to mncco1- cf2 and kmncco1- cf3. *physica status solidi (b)*, 66(1) :339–347, 1974.
- [14] H. Munekata, H. Ohno, S. Von Molnar, A. Segmuller, L.L. Chang, L. Esaki, "Diluted magnetic III-V semiconductors", *Phys. Rev. Lett.* **63**(1989), 1849-1852.
- [15] H. Ohno, H. Munekata, T. Penny, S. Von Molnar, L.L. Chang, "Magnetotransport Properties of p-type (In,Mn)As Diluted Magnetic III-V semiconductors", *Phys. Rev. Lett.* **68**(1992), 2664-2667.

## CHAPITRE .1 Synthèse bibliographique

---

- [16] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, Y. Iye, “(Ga,Mn)As : A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs”, *Appl. Phys. Lett.* **69**(1996), 363-365.
- [17] T. Jungwirth, K.Y. Wang, J. Masek, K.W. Edmonds, JurgenKonig, Jairo Sinova, M. Polini, N.A. Goncharuk, A.H. MacDonald, M. Sawicki, R.P. Campion, L.X. Zhao, C.T. Foxon, B.L. Gallagher, “Prospects for high temperature ferromagnetism in (Ga,Mn)As semiconductors”, *Phys. Rev. B* **72** (2005), 165204-165216.
- [18] A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, T. Dietl, Y.M. D’aubigne, S. Tatarenko, “Observation of ferromagnetic transition induced by two dimensionnal hole gas in modulation doped CdMnTe quantum wells”, *Phys. Rev. Lett.* **79**(1997), 511-514.
- [19] D. Ferrand, J. Cibert, A. Wasiela, C. Bourgognon, S. Tatarenko, G. Fishman, T. Andrearczyk, J. Jaroszynski, T. Dietl, B. Barbara, D. Dufeu, “Carrier-induced ferromagnetism in p-Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te”, *Phys. Rev. B* **63** (2001), 085201-085213.
- [20] Jean-Baptiste Moussy Institut rayonnement matière de Saclay (Iramis) Direction des sciences de la matière.
- [21] J.B. Goodenough, A. Wold, R.J. Arnot, N. Menyuk, “Relationship Between Crystal Symmetry and Magnetic Properties of Ionic Compounds Containing  $Mn^{3+}$ ”, *Phys.Rev.* **124** (1961), 373-384.
- [22] C. Zener. Interaction between the d-shells in the transition metals. iii. calculation of the weiss factors in fe, co, and ni. *Physical Review*, 83(2): 299, 1951.
- [23] T. Dietl, *Semicond. Sci. Technol.***17**, 377 (2002).
- [24] S. R. Shinde, S. B. Ogale, S. Das Sarma, .Venkatesan, *Phys. Rev. B* **67**, 115211 (2003).
- [25] D.D. Arhin, Thèse de doctorat, Université de Trento, Italie, 2006.
- [26] A. Mittiga, E. Salza, F.Sarto, M. Tucci, and R. Vasanthi, Heterojunction solar cell with 2% efficiency based on a Cu<sub>2</sub>O substrate, *Applied physics letters*, Vol. 88, **2006**, 163502 (1- 2).
- [27] M. Tapiero, J. P. Zielinger, C. Noguét, *Physicastatus solidi (a)*, Vol.12, **1972**, 517-520.
- [28] Yong Qian, Fucheng Ye, Jianping Xu, Zhang-Gao Le, *J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012)10063 - 10073
- [29] T. Brouri, Thèse de doctorat, Université Paris-Est, 2011.
- [30] M. Hara, T. Kondo, M. Komoda, S. Ikeda, K. Shinohara, A. Tanake, J.N. Kendo, K. Domen, *Chem. Commum.* (1998) 357.



# Chapitre 2

## Contexte théorique Et techniques de calcul

# CHAPITRE 2. Contexte théorique et techniques de calcul

## 2.1 Introduction

Il existe différentes méthodes pour comprendre les propriétés physiques des matériaux : Les méthodes empiriques qui sont basées sur les expériences. Les méthodes semi empiriques qui utilisent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour comprendre d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement. Les méthodes de premiers principes qui sont nommé aussi les méthodes ab initio, qui utilisent comme entrée uniquement les numéros atomiques des éléments constitutifs du composé et sa structure.

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

Dans ce chapitre, nous exposerons les bases sur lesquels repose la DFT, en discutant les différents niveaux d'approximations nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger. Dans la suite, les approximations utilisées pour le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation seront présentées. Enfin, les fondements et différents exemples de l'approximation de la DFT, de la méthodes ab initio FP-LAPW ainsi que le code Wien2k ayant permis l'étude de la structure électronique et des propriétés magnétiques du DMOs.

## 2.2 Equation de Schrödinger

Afin d'essayer de calculer toutes les propriétés des particules élémentaires (les ions (noyaux) lourd de charge positive et les électrons légers de charge négative) qui sont constitués les solides, à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de Schrödinger [1], [2] :

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Où

$E$  : est l'énergie totale du système,

$\Psi(\vec{r}_i + \vec{R}_I)$  est la fonction d'onde des coordonnées de tous les ions et les électrons,

$r_i$  et  $R_I$  sont les vecteurs de position de l'électron  $i$  et l'ion  $I$  respectivement.

$H$  est l'Hamiltonien de ce système.

Pour un système ayant  $N$  noyaux et  $n$  électrons. Si nous avons  $N$  noyaux, nous sommes confrontés à un problème de  $(N+Zn)$  particules en interaction électromagnétique. C'est un problème à plusieurs corps. L'Hamiltonien exact de  $N$  corps décrit par la formule suivante :

$$\begin{aligned} H = & -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_i^n \sum_I^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iI}} - \frac{\hbar^2}{2M} \sum_I^N \Delta_I^2 \\ & + \frac{1}{2} \sum_I^N \sum_{I'}^N \frac{e^2 Z_I Z_{I'}}{4\pi\epsilon_0 R_{II'}} \end{aligned} \quad (2.2)$$

## CHAPITRE 2. Contexte théorique et techniques de calcul

---

Où :

$m$  : est la masse de l'électron.

$r_{ij}$  : est la distance entre l'électron  $i$  et l'électron  $j$ .

$M$  : est la masse du noyau.

$R_{I_l}$  : est la distance entre les centres des noyaux  $I$  et  $l$ .

$Z_I, Z_l$  : les nombres atomiques des noyaux  $I$  et  $l$ .

D'une façon condensée,  $H$  s'écrit:

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{NN} + V_{eN} \quad (2.3)$$

Où:

$T_e$  : est l'énergie cinétique des électrons.

$T_N$  : est l'énergie cinétique des noyaux.

$V_{ee}$  : est l'énergie d'interaction électron-électron.

$V_{eN}$  : est l'énergie d'interaction noyau-électron.

$V_{NN}$  : est l'énergie d'interaction noyau-noyau.

Par la suite, les unités utilisées seront les unités atomiques, et l'unité de longueur est le constant Bohr :

$$a_0 = 0.5292\text{\AA}, m_e = 1, e = 1, \hbar = 1 \text{ et } 4\pi\epsilon_0 = 1.$$

Il est évident qu'on ne peut pas obtenir une solution générale à cette équation. Cela revient non seulement à des difficultés de calcul d'ordre technique, mais également à une impossibilité de faire, car la mécanique quantique ne dispose aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant un grand nombre des particules. Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, on doit faire des approximations.

### 2.3 Les approximations de bases

#### 2.3.1 L'approximation de Born- Oppenheimer

La première approximation est celle de Born Oppenheimer [3] qui prend compte les différentes vitesses de déplacements des électrons et des noyaux à cause de leurs masses. Tenant compte du fait que la masse des électrons est relativement trop faible devant celle des noyaux, il est par conséquent possible de négliger l'énergie cinétique des noyaux devant celle des électrons.

Pour ces conditions  $\hat{T}_n$  est pris égale à zéro et  $\hat{V}_{nn}$  est une constante. Le terme  $\hat{V}_{ne}$  s'écrit alors  $\hat{V}_{ext}$  car il s'agit maintenant d'un potentiel «externe» dû aux noyaux stationnaires auxquels sont soumis les électrons.

Alors l'Hamiltonien exact prend la forme suivante :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{ee} \quad (2.4)$$

## CHAPITRE 2. Contexte théorique et techniques de calcul

Cet Hamiltonien est mieux allégé que l'original sauf que le problème du grand nombre de corps reste toujours posé d'où la persistance de la difficulté à résoudre l'équation (2.4) D'autres approximations non traitées ici, telle que celle de Hartree-Fock [4,5].

### 2.3.2 L'approximation de Hartree et de Hartree-Fock

Appelée aussi l'approximation mono électronique [4,5], elle consiste à considérer chaque électron comme étant indépendant mais subissant un potentiel effectif,  $V_{eff}$  qui doit tenir compte de toutes les interactions électroniques.

Dans l'approximation de Hartree, la fonction d'onde du système à  $n$  électrons se ramène à un produit de  $n$  fonctions d'ondes à un seul électron, qui sont solutions de l'équation suivante :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}_i)\right] \Phi(\vec{r}_i) = E_i \Phi(\vec{r}_i) \quad (2.5)$$

Le potentiel  $V_{eff}(\vec{r}_i)$  est donné par la somme de l'interaction électron-noyaux,  $\hat{V}_{ne}$  et d'un potentiel  $\hat{U}_H$ , dit de Hartree (ou champs moyen), qui doit tenir compte des interactions coulombiennes répulsives entre un électron de coordonnées  $\vec{r}_i$  plongé dans le champ moyen des autres électrons de coordonnées  $\vec{r}_j$ .

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \hat{V}_{ne}(\vec{r}_i, \vec{R}) + \hat{U}_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j)\right] \Phi(\vec{r}_i) = E_i \Phi(\vec{r}_i) \quad (2.6)$$

En 1930, Fock a noté que pas le principe d'exclusion de Pauli n'est respecté par la fonction d'onde de Hartree, car il néglige un terme important qui est le terme d'échange ce qui suppose que les électrons sont considérés sans spin, et les solutions ne sont pas antisymétriques.

Fock a remplacé alors la fonction d'onde par un déterminant de Slater de fonctions d'onde mono électroniques, qui sont antisymétriques dans l'échange de deux électrons et le principe de Pauli ici est donc satisfait. Les équations de Hartree-Fock contiennent, en plus des termes de Hartree, un terme dit d'échange, c'est lui qui fait la différence entre les deux méthodes.

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \hat{V}_{ne}(\vec{r}_i, \vec{R}) + \hat{U}_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \hat{U}_x(\vec{r}_i)\right] \Phi(\vec{r}_i) = E_i \Phi(\vec{r}_i) \quad (2.7)$$

Dans le cas des solides l'approximation de HF qui est assez précise pour décrire les atomes et les molécules, mais elle est moins voulue pour le système qui contient un grand nombre d'électrons. Une théorie plus efficace pour les solides est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

### 2.4 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Cette théorie consiste à écrire l'énergie totale d'un système  $\mu$ a  $N$  électrons en interaction comme une fonctionnelle unique de la densité de charge  $\rho$ .

## CHAPITRE 2. Contexte théorique et techniques de calcul

La DFT est une théorie mise en œuvre pour apporter des solutions au problème à plusieurs corps tout en contournant la solution qui passe par l'équation de Schrödinger basée sur un Hamiltonien dans sa forme la plus complète.

### 2.4.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Hohenberg et Kohn [6] ont montré que la vraie densité de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie et que toutes les autres propriétés sont également une fonctionnelle de cette densité.

La DFT a comme fondements les deux théorèmes (Postulats) de Hohenberg et de Kohn, établis en 1964 [6].

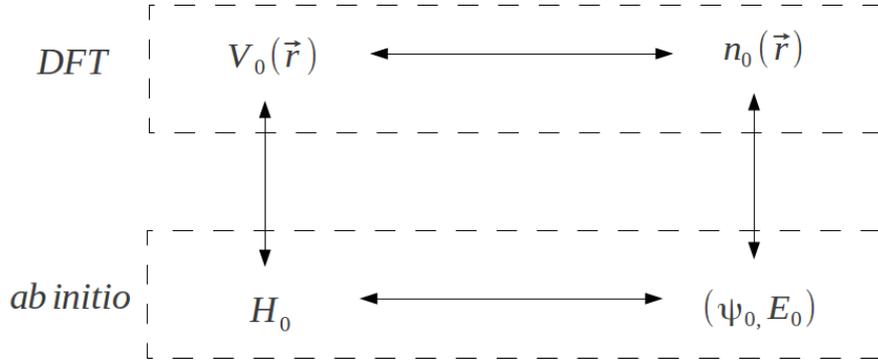
**Théorème I :** *Il existe une relation un-à-un unique entre le potentiel externe  $\vec{V}_{ext}(\vec{r})$  et la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ .*

**Enoncé :** La valeur d'espérance fondamentale de tout élément observable, telle que  $\hat{H}$  est une fonction unique de la densité d'électrons à l'état fondamental. Cela indique que la densité de l'état fondamental contient autant d'informations que les fonctions d'onde de l'état fondamental.

L'énergie du système s'écrit alors sous la forme suivante :

$$E[\rho] = \int \vec{V}_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r + F[\rho] \quad (2.8)$$

Où  $F[\rho]$  est une fonctionnelle universelle, valable pour n'importe quel potentiel extérieur et pour n'importe quel nombre de particules.



**Figure.2.1 :** Schéma de correspondance un à un entre la densité électronique, le potentiel extérieur, l'Hamiltonien, la fonction d'onde et l'énergie d'un système.

**Théorème II :** *L'énergie totale de l'état fondamental  $E[\rho]$  est une fonction de la densité d'état fondamental  $\rho(\vec{r})$  et est de la forme :*

$$E[\rho] = \langle \Phi | \hat{T} + \hat{U}_{ee} | \Phi \rangle + \langle \Phi | \hat{V}_{ext} | \Phi \rangle \quad (2.9)$$

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.10)$$

## CHAPITRE 2. Contexte théorique et techniques de calcul

Où :  $F[\rho]$  est une fonction universelle pour tout système à plusieurs électrons,  $E[\rho]$  est variationnelle au sens qu'elle est minimisée par la densité de l'état fondamental correspondant à  $V_{ext}$ .

**Enoncé** : la fonctionnelle  $F[\rho]$  est indépendante de toute information sur les noyaux et est donc universelle pour tout système à plusieurs électrons.

Le calcul de l'énergie totale du système nécessite la connaissance analytique de tous les opérateurs, notamment l'opérateur d'énergie cinétique des électrons, qui reste difficile à mettre en équation. Le modèle de Kohn-Sham tente de résoudre ce problème.

### 2.4.2 Les équations de Kohn-Sham

Les équations de Kohn-Sham sont probablement les plus importantes de la DFT à travers lesquelles le traitement du problème à plusieurs électrons en interaction, se réduit à l'étude d'un système d'électrons indépendants baignant dans un potentiel effectif, qui contient toutes les interactions possibles entre les électrons [8].

L'idée de Kohn et Sham [7] était de désigner le système d'auto-interaction pour un système auxiliaire de particules sans interaction. Cela permet de simplifier les calculs et d'écrire toutes les interactions dans un seul terme.

On peut écrire les fonctions universelles comme suit :

$$F(\rho) = T_0 + V_H + V_{XC} \quad (2.11)$$

Où

$T_0$  est l'énergie cinétique du gaz d'électrons sans interaction.

$V_H$  est le potentiel de Hartree qui est dû à l'interaction classique de Coulomb entre les électrons.

$V_{XC}$  est le potentiel d'échange-corrélation défini comme suite :

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \quad (2.12)$$

L'Hamiltonien de ce système s'écrit alors :

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{XC} + \hat{V}_{ext} \quad (2.13)$$

La densité d'un système est décrite à partir des fonctions d'onde  $\varphi_i(\vec{r})$  d'une particule comme suit :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.14)$$

Par conséquent, les équations de Schrödinger à une seule particule peuvent être résolues d'une manière simple une fois que  $\hat{H}_{KS}[\rho]$  est connu:

$$\hat{H}_{KS}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \quad (2.15)$$

Les équations (2.13), (2.14), et (2.15) sont les équations de Kohn-Sham qui peuvent être résolues de manière itérative. D'abord, une première estimation pour la densité  $\rho_0$  est faite et mise dans l'équation (2.13). L'Hamiltonien  $\hat{H}_{KS0}$  est formé et

## CHAPITRE 2. Contexte théorique et techniques de calcul

mis en équation (2.15) pour donner l'ensemble des  $\varphi_i$ . Finalement, les  $\varphi_i$  sont utilisées dans (2.14) pour donner une nouvelle densité  $\rho_1$ .

Les deux premiers termes de (2.11) sont connus exactement. Le terme échange-corrélation contient la différence entre les énergies cinétiques exactes et non interactives ainsi que les effets non classiques d'échange et de corrélation. Et toute la complexité du problème réside dans la connaissance du dernier.

### 2.4.3 Les fonctions d'échange et de corrélations

A cause de l'absence du terme exact du potentiel d'échange et de corrélation (l'expression exacte de ce potentiel reste toujours inconnue, et on utilise seulement des expressions approchées), la DFT donne des résultats pas exacts. Plusieurs d'efforts ont été faits dans la recherche de l'expression de ce terme, et plusieurs formes approchées ont été proposées. Les approximations les plus commodes sont LDA [9,10] (Local Density Approximation) ou LSDA (Local Spin Density Approximation), et le gradient généralisé de la densité GGA [11] (Generalized Gradient Approximation).

#### 2.4.3.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

Dans ce cas le mot <locale> indique que la fonctionnelle  $F[\rho]$  dépend seulement de  $r$  à travers la densité  $\rho$  c'est-à-dire que cette fonctionnelle s'écrit encore  $F[\rho(r)]$  [12].

Dans cette approximation l'énergie d'échange et de corrélation s'écrit sous la forme:

$$E_{XC}[\rho] = \int dr^3 \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r)] \quad (2.16)$$

Où  $\varepsilon_{XC}[\rho(r)]$  est une fonction locale de la densité, cette énergie est celle d'un gaz électronique homogène et uniforme.

Il existe plusieurs paramétrisations pour l'énergie et la plus utilisée est celle de Perdew et al [10]. Cette énergie peut décomposer en termes d'échange et autre de corrélation.

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = \varepsilon_X(\rho) + \varepsilon_C(\rho) \quad (2.17)$$

Pour les systèmes de spin polarisé, la densité se décompose en deux parties  $\rho_\uparrow$  et  $\rho_\downarrow$ , et par conséquent l'énergie  $E_{XC}[\rho]$  sera écrite sous la forme:

$$E_{XC}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int dr^3 \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] \quad (2.18)$$

Alors le potentiel d'échange et de corrélation prend la forme :

$$V_{XC}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{XC}(\rho)}{\delta \rho} = \varepsilon_{XC}(\rho) + \frac{\partial \varepsilon_{XC}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \rho(r) \quad (2.19)$$

## CHAPITRE 2. Contexte théorique et techniques de calcul

### 2.4.3.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Cette approximation constitue une amélioration de l'approximation de la densité locale via l'ajout de termes de non-localité. En effet, l'énergie d'échange corrélation n'est pas seulement une fonctionnelle de la densité électronique mais également des gradients de la densité. De cette manière l'inhomogénéité de la densité électronique des systèmes moléculaires et cristallins est prise en compte. L'énergie d'échange-corrélation s'écrit alors comme suit :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int dr^3 f([\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}]) \quad (2.20)$$

L'avantage de cette approximation est qu'elle donne une meilleure estimation des énergies de liaison avec un faible surcoût en ressources numériques mais elle surestime les longueurs de liaisons [13, 14].

### 2.4.3.3 Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

La LDA et la GGA sous-estiment le gap énergétique. Becke et Johnson [15] ont développé une méthode basée sur la méthode du potentiel optimisé (OPE) qui améliore largement la valeur du gap énergétique tandis qu'elle est une méthode très exigeante en calcul.

La corrélation GGA ou LDA est utilisée conjointement avec l'échange BJ. La fonction BJ (MBJ) a été modifiée par Tran et Blaha [16,17], ce qui a encore amélioré les gaps énergétiques; et cette nouvelle forme qui est utilisée dans cette recherche. Le potentiel mBJ peut être défini comme :

$$V_{X,\sigma}^{mBJ}(r) = cv_{X,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (2.21)$$

Où :

$\rho_{\sigma} = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}|^2$  : est la densité électronique.

$t_{\sigma} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \nabla\Psi_{i,\sigma}^* \nabla\Psi_{i,\sigma}$  : est la densité d'énergie cinétique.

$v_{X,\sigma}^{BR}$  : est le potentiel de Becke-Roussel (BR).

$c$  : est un paramètre dépendant du système, avec  $c=1$  correspondant au potentiel original de Beck-Jonson.

Tran et Blaha proposent de déterminer  $c$  par une relation empirique pour les matériaux cristallins comme suit :

$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla\rho_{\sigma}(r')|}{\rho_{\sigma}(r')} d^3r' \right)^{1/2} \quad (2.22)$$

Où :

$V_{cell}$  : est le volume unitaire de la cellule.

$\alpha=-0.012$  et  $\beta=1.023$  Bohr<sup>1/2</sup> sont des paramètres ajustés en fonction de valeurs expérimentales.

## CHAPITRE 2. Contexte théorique et techniques de calcul

### 2.4.4 Procédure de résolution des équations de Kohn-Sham

Afin de simplifier le calcul, nous résolvons l'équation KS pour le point de symétrie dans la première ébauche. Ces solutions seront obtenues de manière itérative en utilisant une boucle itérative auto-cohérente (SCF) décrit par l'organigramme de la figure (2.2) [18].

On commence par une densité de charge de départ  $\rho_{in}$ , nous utilisons la superposition des densités atomiques, puis calculons la matrice de Kohn Sham, et obtenons les orbitales de Kohn-Sham en résolvant les équations pour des coefficients d'expansions, à cette tape, on calcul la nouvelle densité  $\rho_{out}$ .

Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la première étape, et on mélange les deux densités de charge  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  comme suit :

$$\rho_{in}^{n+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^n + \alpha\rho_{out}^n \quad (2.23)$$

Où :  $n$  représente la  $n^{ème}$  itération,  $\alpha$  est un paramètre de mixage, qui doit être suffisamment petit pour atteindre la convergence.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée. On peut représenter cette procédure par le schéma ci-après.

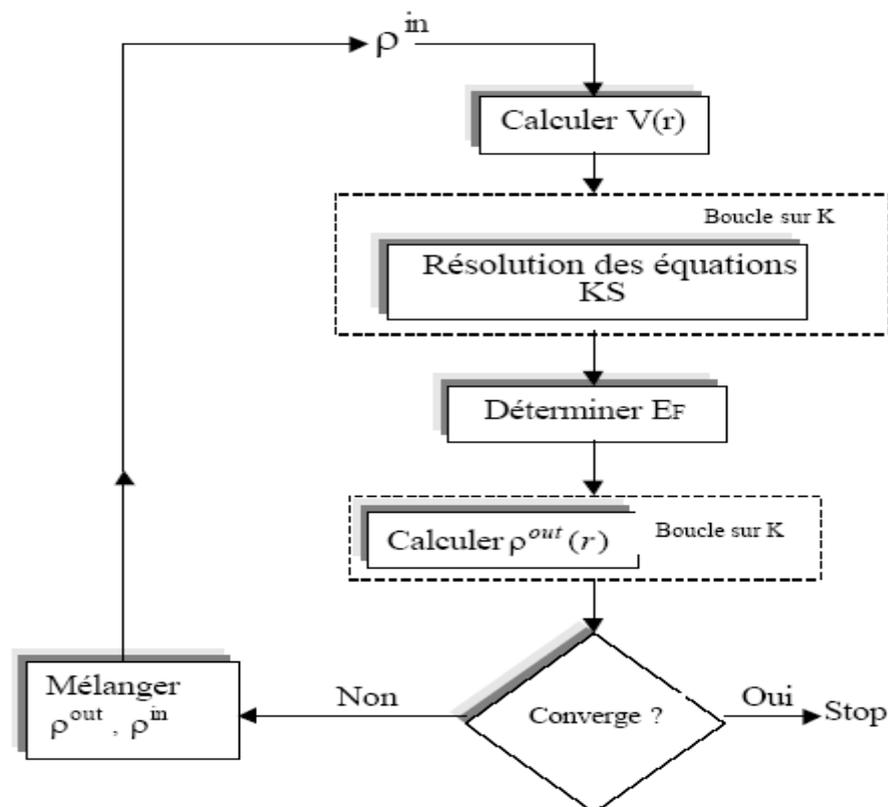


Figure.2.2 : Cycle des calculs SCF pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

## CHAPITRE 2. Contexte théorique et techniques de calcul

### 2.5 Méthodes de calcul

Il existe de nombreuses méthodes de calculer les propriétés physiques des matériaux pour résoudre les équations de la DFT. La différence entre ces méthodes réside dans la forme du potentiel utilisé et la fonction d'onde prises comme base. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est la méthode que nous avons utilisé dans cette étude est l'une des méthodes les plus précises.

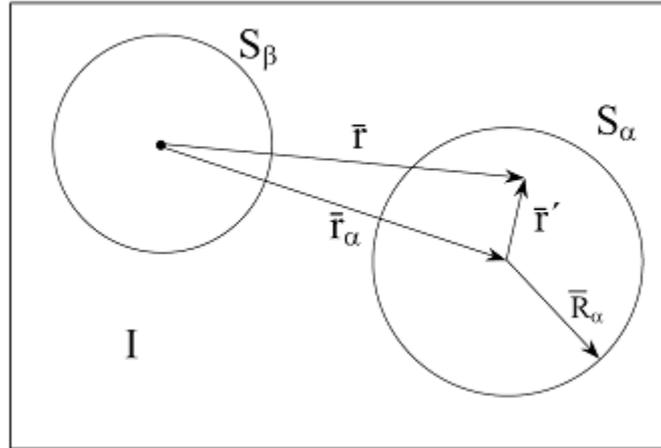
#### 2.5.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937 Slater a été proposée La méthode APW (Augmented plane wave method) [19, 20], en utilisant le potentiel muffin-tin.

Pour un potentiel constant la solution de l'équation de Schrödinger est une onde plane, et pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale. Les électrons de valence (éloignés des noyaux) se comportent comme des particules libres et peuvent être représentés par des ondes planes. Les électrons de cœur (proches du noyau). Une façon de décrire un potentiel cristallin de type Muffin-Tin(MT) (figure 2.3) [21] est donc de diviser l'espace en deux régions :

1-La première est celle des sphères muffin tin sur laquelle la fonction d'onde est développée et elle est de type sphérique.

2-La deuxième région est appelée espace interstitiel représenté par une fonction d'onde plane.



**Figure.2.3 :** Méthode FP-LAPW : l'espace est divisé en deux régions : région des sphères muffin tin et région interstitielle.

L'onde plane augmentée (APW) est définie selon l'équation suivante :

$$\Psi_{\vec{k}}^k(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha,((\vec{k}+\vec{K})\vec{r})} u_l^\alpha(r', E) Y_l^m(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (2.24)$$

Où

$\vec{k}$  est le vecteur d'onde.

$\vec{K}$  est le vecteur du réseau réciproque.

$\vec{r}$  est le vecteur de position.

## CHAPITRE 2. Contexte théorique et techniques de calcul

$V$  représente le volume de la cellule unité.

$A_{lm}^\alpha$  et  $E$  sont des paramètres à déterminer.

$u_l^\alpha(r', E)$  sont les solutions de la partie radiale de l'équation de Schrödinger pour un atome libre aux énergies  $E$ .

Donc la fonction d'onde à l'intérieur de la sphère de muffin tin dépend du paramètre d'énergie  $E$ .

La fonction d'onde doit être continue à la frontière séparant la sphère MT du reste de l'espace. Les conditions aux limites de cette frontière permettent de déterminer les coefficients  $A_{lm}^\alpha$ . La valeur propre de l'équation de Schrödinger représenté par l'énergie  $E$ ; elle est soumise à une amélioration à l'aide des cycles auto cohérents (SCF).

### 2.5.2 La méthode des ondes planes augmentées linéaires (LAPW)

L'inconvénient de la méthode APW est la construction des fonctions  $u_l^\alpha(r', E)$  avec les valeurs propres à rechercher  $E = \epsilon_n^k$ . la méthode LAPW (par Taylor) a résolu ce manque par le développement de  $u_l^\alpha$  autour de l'énergie  $E_0$ .

$$u_l^\alpha(r', E) = u_l^\alpha(r', E_0) + (E_0 - \epsilon_n^k) \frac{\partial u_l^\alpha(r', E)}{\partial E} + O(E_0 - \epsilon_n^k)^2 \quad (2.25)$$

L'équation (2.25) permet une grande flexibilité dans le choix de  $E_0$ . Les deux premiers termes sont les paramètres supplémentaires inclus dans l'extension APW pour former un ensemble de la base LAPW à une énergie  $E_0$  fixe. :

$$\Psi_{\vec{K}}^k(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} \left\{ A_{lm}^{\alpha,((\vec{k}+\vec{K})\vec{r})} u_l^\alpha(r', E) + B_{lm}^{\alpha,((\vec{k}+\vec{K})\vec{r})} \dot{u}_l^\alpha(r', E) Y_l^m \right\} Y_l^m(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (2.26)$$

Où

$$(E_0 - \epsilon_n^k) = B_{lm}^{\alpha,((\vec{k}+\vec{K})\vec{r})} \quad \text{et} \quad \frac{\partial u_l^\alpha(r', E)}{\partial E} = \dot{u}_l^\alpha(r', E)$$

A partir des conditions aux limites les deux coefficients  $A_{lm}^{\alpha,((\vec{k}+\vec{K})\vec{r})}$  et  $B_{lm}^{\alpha,((\vec{k}+\vec{K})\vec{r})}$  sont déterminés. Les proches des états de valence et Les principaux états électroniques à haute énergie sont appelés états semi-centraux. Ces états qui ayant le même nombre  $l$ , mais différent du nombre quantique principal  $n$  (états de valence et semi-noyau) sont fortement liés et vont parfois au-delà de la région des sphères muffin tin, et c'est ça le problème qui doit être résolu avec précaution en utilisant la méthode LAPW + LO où LO exprime une orbitale locale de valeur nulle dans la région interstitielle et dans la région des sphères muffin tin (c'est une orbitale localisée dans la sphère muffin tin).

Pour cette méthode en rajoutant un terme radiale supplémentaire  $C_{lm}^{\alpha,((\vec{k}+\vec{K})\vec{r})} u_l^\alpha(r', E_{l,l})$  dans la région des sphères muffin tin.

Alors on a trois termes à déterminer en utilisant les conditions aux limites et la normalisation.

## CHAPITRE 2. Contexte théorique et techniques de calcul

Le même pour la méthode LAPW + LO, les fonctions d'ondes de la méthode APW à été améliorée en incluant les deux concepts des énergies fixes et des orbitales locales, conduisant à une méthode nommée APW + lo où le terme lo est ajouté pour renforcer la base des fonctions d'ondes de la APW mais là aussi la première dérivée est discontinue comme dans la APW.

### 2.5.3 La méthode des Ondes Planes Augmentées Linéaires à Potentiel Total [FP-LAPW]

La méthode FP-LAPW [22] associant l'ensemble de la base LAPW avec un potentiel complet et une densité de charge du système. Cela veut dire que nous ne utilisons pas des approximations qui prend en considération le potentiel interstitiel ( $V_I^0$ ) et le potentiel muffin tin ( $V_{MT}^0(\vec{r})$ ) compte tenu de l'inclusion d'un potentiel enveloppé  $\sum_K V_I^K e^{iK\vec{r}}$  et es termes non sphériques dans la région des sphères muffin tin comme :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{L,M} V_{LM}(\vec{r}) Y_{LM}(\vec{r}) & \vec{r} \in S_\alpha \\ \sum_K V_K e^{iK\vec{r}} & \vec{r} \in I \end{cases} \quad (2.27)$$

## 2.6 La structure du code Wien2k

Dans cette partie on va présenter ce programme. Tous les calculs sont réalisés principalement avec le code WIEN2k [23]. Le code WIEN2k est basé sur la méthode à potentiel complet (L) APW + lo pour décrire des matériaux cristallins ; il est réparti en deux :

### 2.6.1 Initialisation du calcul

Avec la commande **nn** l'initialisation calcul les distances entre les plus proches voisins, qui aide aussi à déterminer le rayon atomique, et vérifie le chevauchement des sphères muffin tin. Avec **SGROUP** et **SYMMETRY** la configuration du fichier de la structure cristalline et la vérification de ses informations relatives va être inclus à la symétrie. A l'étape suivante les densités atomiques sont générées à partir des fichiers d'entrée, à l'aide de **LSTART**. Et à l'aide de la routine **DSTART** La densité de charge de départ pour le cycle SCF est générée sous la forme d'une superposition de la densité atomique.

### 2.6.2 Calcul auto cohérent

Dans ce calcul, tout d'abord le potentiel de calcul à partir de la densité de charge génère par la routine **LAPW0**, d'autre part la routine **LAPW1** calcule les vecteurs propres et les valeurs propres de la bande de valence en diagonalisant la matrice. A l'étape suivante, la densité de valence à partir des vecteurs propres est générée par la routine **LAPW2**. **LCORE** calcule les états et la densité du noyau pour un potentiel de symétrie sphérique. Ensuite, les densités d'entrée et de sortie vont mélanger par **mixer**

## CHAPITRE 2. Contexte théorique et techniques de calcul

---

(un mélangeur) pour générer l'entrée du cycle suivant et contrôle les critères de la convergence.

### 2.9 Conclusion

En principe, la méthode de calcul permet de calculer la réponse de tout système avec la précision requise. Ces méthodes nécessitent au préalable, un entraînement dans la pratique. En effet, la diversité des méthodes est si importante que pour résoudre correctement un problème donné dans les meilleures conditions, il est possible de choisir efficacement la méthode la plus adaptée à de tels problèmes.

## CHAPITRE 2. Contexte théorique et techniques de calcul

---

### Références bibliographiques

- [1] Dresselhaus, M.S. (2001).Solid State Physics Part I: Transport Properties of Solids. Lect. Course.
- [2] Schrödinger, E. (1926).Quantisierung als eigenwertproblem. Annalen der physik, 385(13), 437-490.
- [3] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. d. Physik. **84** 457 (1927).
- [4] D. R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. **24** 89 (1928).
- [5] V.Z. Fock. Phys. **61** 126 (1930).
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn. Phys. Rev. **136** 864 (1964).
- [7] W. Kohn and L. Sham. J Phys. Rev. A **140** 1133 (1965).
- [8] Nagy, À. (1998).Density functional. Theory and application to atoms and molecules. PhysicsReports, 298(1),1-79.
- [9] Kohn, W., and Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Physical review, 140(4A), A1133.
- [10] Perdew, J. P., and Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. Physical review B, 45(23), 13244.
- [11] Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. Physical review letters, 77(18), 3865.
- [12] Hadni, A., Henninger, Y., Thomas, R., Vergnat, P., and Wyncke, B. (1965). Sur les propriétés pyroélectriques de quelques matériaux et leur application à la détection de l'infrarouge. Journal de Physique, 26(6), 345-360.
- [13] A. García, C. Elsässer, J. Zhu, S. G. Louie, and M. L. Cohen. Use of gradient-corrected functionals in total-energy calculations for solids. *Phys. Rev. B*, 46 :9829–9832, 1992.
- [14] A. Zupan, P. Blaha, K. Schwarz, and J. P. Perdew. Pressure-induced phase transitions in solid Si, SiO<sub>2</sub>, and Fe : Performance of local-spin-density and generalized-gradient-approximation density functionals. *Phys. Rev. B*, 58 :11266–11272, 1998.
- [15] A D Becke and E R Johnson. J. Chem. Phys. **124** 221101(2006)
- [16] F Tran and P Blaha. Phys. Rev. Lett. **102** 226401(2009).
- [17] F Tran, P Blaha and K Schwars, J. Phy. Condens. Matter **19** 196208(2007).
- [18] M. Souadkia and B. Bennecer. (2008). Etude des propriétés vibrationnelles des composés SiGe, SiSn et GeSn (Mémoire non publié). Université de 08 Mai 1945 Guelma.
- [19] Ziman, J. M. (1972). Principles of the Theory of Solids. Cambridge university press.
- [20] Fletcher, G. C. (1971). The electron band theory of solids. North-Holland.
- [21] Ouendadji, S. (2010). Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés binaires semi-conducteurs CdS, CdSe et CdTe et

## CHAPITRE 2. Contexte théorique et techniques de calcul

---

leurs alliages ternaires par la méthode des ondes planes linéarisées(FP-LAPW)(Doctoral dissertation).

[22] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN2k, an Augmented Plane Wave+ Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, (Karlheinz Schwarz, Techn. Univ. Wien, Austria), ISBN 2001.

[23] F. Peng, H.Z. Fu, and X.D. Yang, Solid State Commun. **145**, 91 (2008).

# Chapitre 3

## **Résultats théoriques et interprétation**

# CHAPITRE 3. Résultats théorique et interprétation

---

## 3.1 Introduction

L'utilisation de différentes méthodes numériques de type *ab initio* construites au sein de la DFT ont permis de puis les vingt dernières années de rendre compte des structures électroniques et magnétiques non accessibles par l'expérience. Nombreux modèles théoriques (VASP, LMTO, WIEN2k, ASW, ...) ont été découverts et utilisés récemment dans le but d'interpréter, de discuter des mesures expérimentales, de calculer les différentes propriétés physico-chimiques des matériaux solides et de prédire de nouveaux effets ainsi que de concevoir de nouveaux matériaux.

Ce chapitre présente les études théoriques effectuées et les résultats obtenus par l'approche décrite dans le deuxième chapitre (FP-LAPW) du monoxyde de calcium (CaO) et de l'alliage ternaire  $\text{Ca}_{1-x}\text{MT}_x\text{O}$ .

Dans un premier temps, les paramètres utilisés pour les calculs DFT seront indiqués, en précisant les approximations engendrées.

Ensuite, les résultats de l'étude des propriétés structurales, électroniques du CaO à l'état pur dans la structure cubique chlorure de sodium NaCl obtenus par le code seront présentés et discutés.

Enfin, nous allons nous intéresser aux propriétés structurales, électroniques et magnétiques du CaO dopé par les métaux de transition MT (MT = Ti et Cr) avec une concentration de  $\text{Ca}_{1-x}\text{MT}_x\text{O}$  ( $x=0.25$ ).

## 3.2 Méthode computationnelle et Paramètres des calculs

Les calculs de la présente étude ont été effectués par la formulation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous avons utilisé la méthode des ondes planes Linéairement augmentées avec potentiel complet [FP-LAPW] implémentée dans le code WIEN2k pour résoudre l'équation de Kohn-Sham.

Pour approximer le terme d'échange et de corrélation, quatre approximations ont été employées: l'approximation de la densité locale (LDA) avec la forme de Ceperley et Alder, l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) telle que proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof [1] (qu'on note généralement PBE), l'approximation GGA-PBESol ainsi que l'approximation du gradient généralisé sous sa nouvelle forme proposée par Wu et Cohen (WC-GGA) qui a donné des résultats des paramètres d'état fondamentaux (le paramètre de réseau  $a_0$  et le module de compressibilité  $B$ ) concordant mieux avec les résultats expérimentaux que ceux obtenus par la GGA-PBE et par la LDA.

Pour améliorer les propriétés électroniques et magnétiques, l'approche de Becke et Johnson modifiée par Tran-Blaha (TB-mBJ) [2], associée à l'approximation GGA-PBE a été utilisée.

Dans le cadre de la méthode [FP L/APW], les fonctions d'onde sont développées sur une base d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères Muffin Tin non chevauchées entourant les sites atomiques et sur une base d'ondes planes dans le reste de l'espace (espace interstitiel) de la maille unitaire. Les fonctions d'onde sont

## CHAPITRE 3. Résultats théorique et interprétation

étendues à une onde plane dans la zone interstitiel avec le paramètre de convergence  $R_{mt} \times K_{Max}$  qui contrôle la taille de l'ensemble de base dans le calcul est pris égale à 7 ( $R_{mt}$  est le rayon moyen des sphères muffin-tin unités atomiques ( $a.u$ ) et  $K_{Max}$  est la valeur maximale du module du vecteur d'onde  $K$  du réseau réciproque). Nous avons choisis le nombre quantique orbital  $l$  du développement de la fonction d'onde dans la sphère atomique  $l_{Max} = 10$ . Le développement de Fourier de la densité de charge est limité au vecteur d'onde du réseau réciproque  $G_{Max} = 12 (a.u)^{-1}$ .

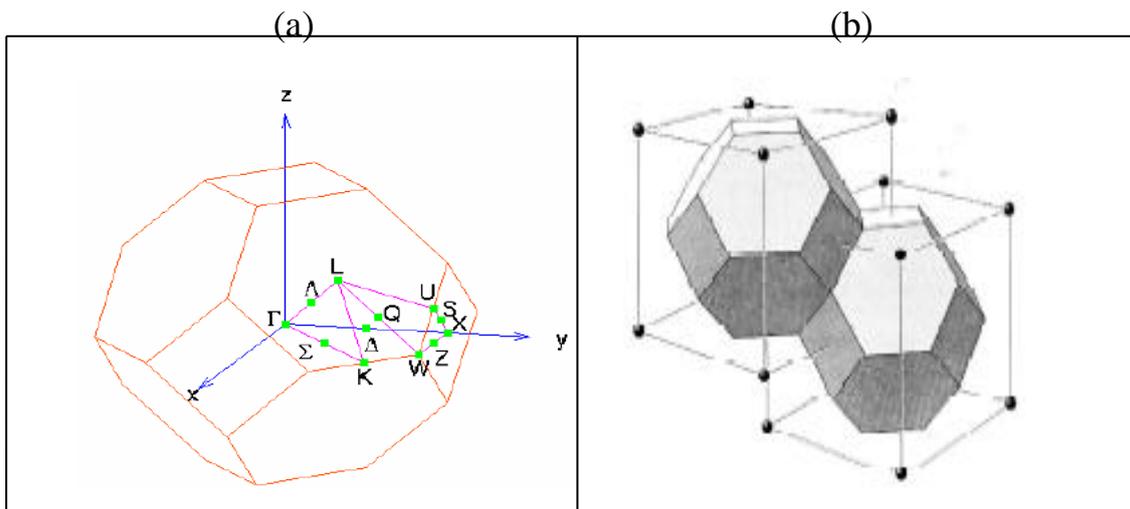
Dans la zone de Brillouin (BZ), l'espace réciproque est échantillonné par un maillage de  $10 \times 10 \times 10$  suivant la procédure de Monkhorst-Pack, qui est équivalent à 1000  $k$  points, et par un autre maillage de  $16 \times 16 \times 16$  (qui est égale à 4000  $k$  points) pour tracer les figures de la densité d'états.

Les fonctions de base, les densités d'électrons et le potentiel sont calculés avec la géométrie du champ auto-cohérent (SCF: Self-Consistent Field). Le processus d'itération est répété jusqu'à ce que l'énergie totale calculée du cristal converge avec une précision de  $10^{-4} Ry$  et la charge du système est convergée à 0.0001  $e$ .

### 3.3 Résultats pour le monoxyde de calcium(CaO)à l'état pur

#### 3.3.1 Caractéristiques cristallographiques

Nous avons étudié le composé CaO qui cristallise dans la phase cubique type chlorure de sodium Figure 3.1(a). Cette structure appartient au groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  No.225, et correspond à une base de la maille primitive qui comporte deux atomes, à l'origine (0,0,0) on trouve le premier atome Ca et l'autre situé aux positions  $(a/2, a/2, a/2)$ ; où "a" dépend du paramètre de maille du cristal et correspond à la longueur d'une arête du cube.



**Figure.3.1:** (a) La première zone de Brillouin d'une maille (cfc) type chlorure de sodium, (b) : Première zone de Brillouin du réseau cubique à faces centrées. Octaèdre tronqué.

## CHAPITRE 3. Résultats théorique et interprétation

L'étude des propriétés physique d'un cristal périodique nécessite la connaissance de la première zone de Brillouin. Le réseau réciproque du réseau de Bravais correspondant à la structure chlorure de sodium est un réseau cubique centré(cc). La première zone de Brillouin de la maille (cfc)à la forme d'un octaèdre tronqué Figure 3.1 ((a), (b)) qui est définit par même méthode que la maille (cc) de Wigner-Seitz dans le réseau de Bravais.

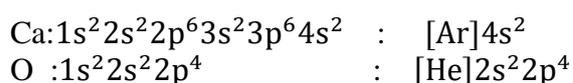
Il existe des points critiques qui sont les points de haute symétrie et revêtent un intérêt particulier. Le tableau qui suit en présente quelques-uns :

**Tableau.3.1 :** Les points de haute symétrie de la zone de Brillouin du réseau réciproque d'une maille(cfc) .

Symbole	Description	Position
$\Gamma$	Centre de la zone de Brillouin	(0,0,0)
$K$	Milieu d'une arête joignant deux faces hexagonales	(3/4, 3/8, 3/8)
$L$	Centre d'une face hexagonale	(1/2, 0,0)
$W$	Sommet	(3/4, 1/2, 1/4)
$X$	Centre d'une face carrée	(1/2, 1/2, 0)

Nous avons traité les états Ca ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ ) et O ( $1s^2 2s^2$ ) comme étant des états du cœur, et les états Ca ( $4s^2$ ) et O ( $2s^2 2p^4$ ) comme étant des états de valence.

La configuration électronique de chaque élément du CaO est :



### 3.3.2 Propriétés structurales

La détermination des structures d'équilibre des matériaux constitue l'étape première et fondamentale dans tout calcul. Elle nous donne des informations sur la structure microscopique des matériaux et permet d'optimiser les grandeurs nécessaires aux calculs des autres propriétés.

Les paramètres structuraux de l'état fondamental de nos matériaux sont obtenues en utilisant un calcul scalaire relativiste basé sur la méthode FPLAPW, l'énergie d'échange et de corrélation était traité par plusieurs approximations (LDA, GGA-PBE, GGA-WC et GGA-PBEsol et).

## CHAPITRE 3. Résultats théorique et interprétation

L'optimisation structurale de notre matériau (CaO) dans la phase chlorure de sodium qui appartient au groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  No.225 s'effectue en minimisant l'énergie totale en fonction du volume  $V$  et du rapport  $c/a$ .

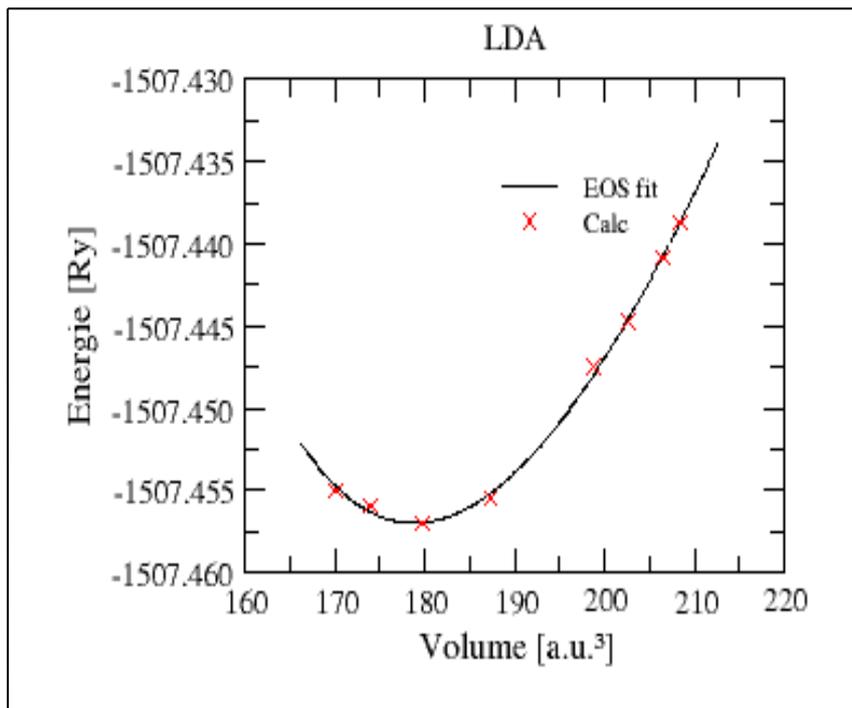
Le cycle d'optimisation est reproduit jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. L'énergie totale a été calculée en variant le volume dans le but d'avoir les paramètres d'équilibre du réseau et le module de compressibilité. Les courbes  $E=f(V)$  obtenues ont été ajustées par l'équation d'état de **Murnaghan** [3] donnée par :

$$E = E_0(V) + \frac{BV}{B'(B' - 1)} \left( B' \left( 1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right) \quad (3.1)$$

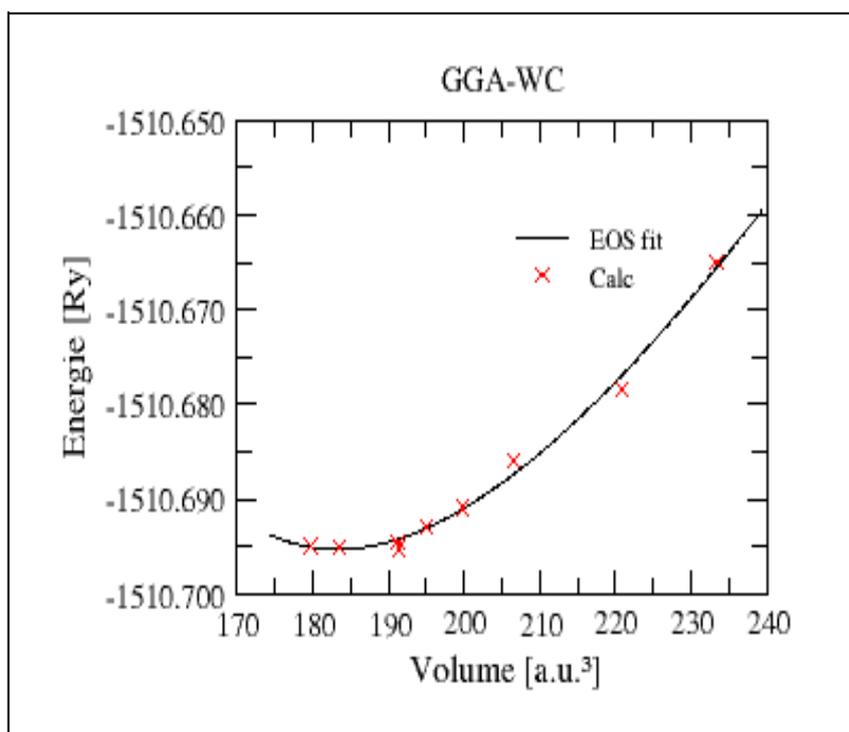
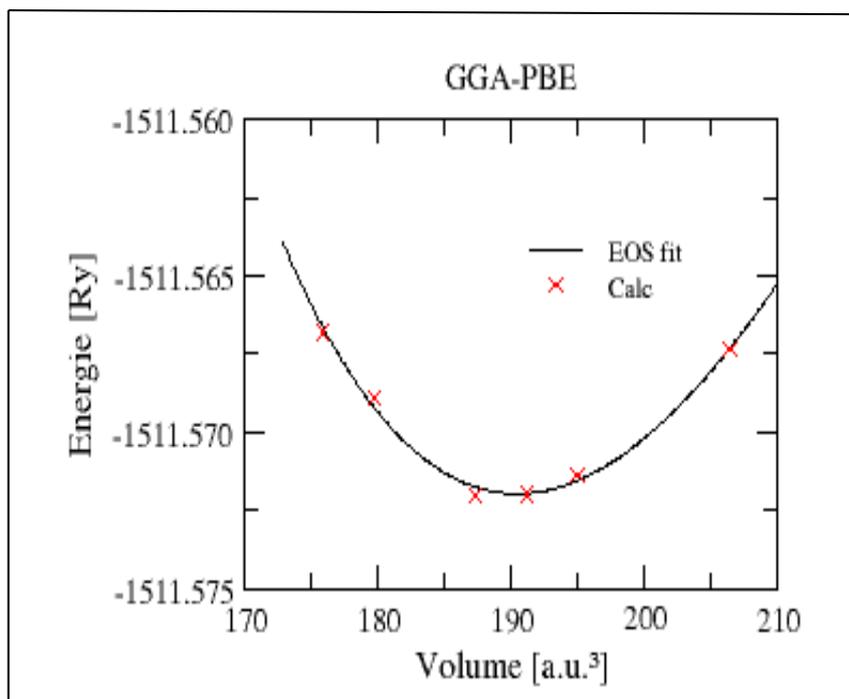
Où  $B$  et  $B'$  sont respectivement le module de compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, et  $V_0$  étant le volume à l'équilibre de la maille élémentaire. Le paramètre du réseau  $a_0$  correspondant à l'état fondamental est déduit à partir du minimum de la courbe  $E_{\text{tot}}(V)$  et le module de rigidité  $B$  est déterminé par l'équation :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (3.2)$$

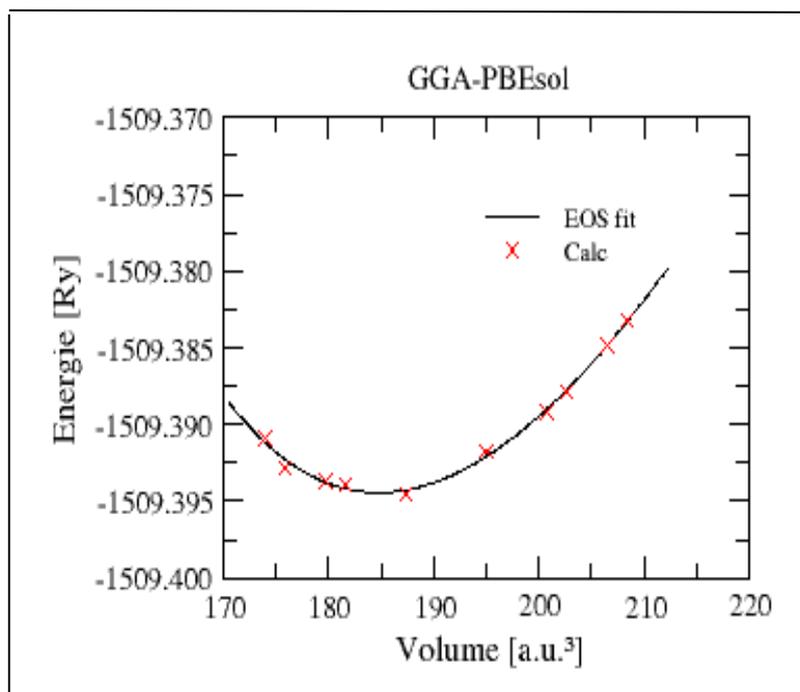
Dans la figure (3.2) nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenues par les différents approximations (LDA, GGA-PBE, GGA-WC et GGA-PBEsol).



**Figures.3.2 (a) :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé CaO dans la phase chlorure de sodium calculé par l'approximation LDA.



**Figures.3.2 (b) :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé CaO dans la phase chlorure de sodium calculé par les approximations (GGA-PBE, GGA- WC).



**Figures.3.2 (c) :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé CaO dans la phase chlorure de sodium calculé par l'approximation GGA-PBEsol.

Les valeurs calculées des paramètres structuraux de l'état fondamental du composé CaO obtenues par les approximations précitées tel que le paramètre du réseau, le module de compressibilité (la rigidité) et sa dérivée, en outre d'autres valeurs expérimentales et théoriques relevées de la littérature, sont rangées dans le tableau (3.2).

**Tableau.3.2 :** Paramètre de maille  $a_0$ (Å), module de rigidité  $B$ (GPa), sa dérivée  $B'$  et l'énergie totale minimale  $E_{\min}$ (Ry) du CaO dans la phase chlorure de sodium, comparés aux valeurs expérimentales et à celles d'autres travaux théoriques.

	$a_0$ (Å)	$B$ (GPa)	$B'$	$E_{\min}$ (Ry)
<b>Notre travail :</b>				
GGA-PBE	4.8334	118.6921	4.8232	- 1511.5719
GGA- WC	4.7710	97.1590	4.4990	- 1510.6953
GGA- PBEsol	4.7845	134.7951	4.5568	- 1509.3944
LDA	4.7326	142.6233	4.2462	- 1507.4570
<b>Autres valeurs calculées :</b>				
GGA-PBE	4.843 <sup>[7]</sup>	107 <sup>[7]</sup>	4.2 <sup>[7]</sup>	
	4.836 <sup>[8]</sup>	102.3 <sup>[8]</sup>	4.17 <sup>[8]</sup>	

## CHAPITRE 3. Résultats théorique et interprétation

---

	4.841 <sup>[6]</sup>	105 <sup>[6]</sup>	
GGA- WC	4.775 <sup>[4]</sup> 4.772 <sup>[5]</sup> 4.777 <sup>[6]</sup>	115.23 <sup>[4]</sup> 113.15 <sup>[5]</sup> 116 <sup>[6]</sup>	4.36 <sup>[4]</sup> 4.44 <sup>[5]</sup>
GGA- PBEsol	4.77 <sup>[9]</sup>		
LDA	4.719 <sup>[10]</sup> 4.734 <sup>[11]</sup>	129 <sup>[10]</sup> 119.54 <sup>[11]</sup>	4.23 <sup>[11]</sup>
<b>Valeurs expérimentale:</b>	4.8105 <sup>[12]</sup> 4.812 <sup>[13]</sup>	115 <sup>[12]</sup>	4.1 <sup>[12]</sup>

---

Les résultats regroupés dans le tableau (3.2) montrent que nos valeurs de la constante de réseau de binaire CaO sont très proches des valeurs expérimentales [12,13], et sont également en bon accord avec les valeurs théoriques de la littérature [4-11].

Dans nos calculs le paramètre de maille d'équilibre prend la valeur 4.8334Å pour la GGA-PBE, 4.7710 Å pour la GGA-WC, 4.7845 Å pour la GGA-PBEsol et la valeur 4.7326 Å pour la LDA.

Par comparaison des valeurs de paramètre de réseau calculée avec les résultats expérimentaux (le paramètre de maille 4.8105 Å [12] (voir le tableau 3.2)) on trouve que pour la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La GGA-PBE surestime le paramètre de maille de 0.47%, et le module de compressibilité de 3.11%.

La GGA-WC sous-estime de 0.82%, et le module de compressibilité de 15.51%.

La GGA-PBEsol sous-estime de 0.54%, et surestime le module de compressibilité de 14.69%

La LDA sous-estime de 1.62%, et surestime le module de compressibilité de 19.39%.

On peut dire que l'approximation GGA-PBE, à l'inverse de la GGA-WC, GGA-PBEsol et la LDA, surestime légèrement le paramètre de maille ainsi que le module de compression. Nous pouvons conclure que, dans notre cas, la GGA-PBE est la plus efficace.

### 3.3.3 Propriétés électroniques

L'importance de cette section réside dans le fait qu'elle nous permet d'analyser et de comprendre la nature de l'énergie de liaison, énergie de gap, densité d'états, distribution des charges...etc. Ainsi que Certaines propriétés physiques des solides sont directement liées à leur structure de bande d'énergie électronique et à leur densité d'états électronique.

### 3.3.3.1 Structures de bandes d'énergie électroniques

Dans cette sous-section nous présenterons les structures de bandes d'énergie électroniques de nos composés (CaO), calculées en utilisant les approximations LDA, GGA-PBE, GGA-WC, GGA-PBEsol et, la LDA combinée avec l'approximation TB-mBJ.

Il convient de rappeler que la combinaison de l'approximation TB-mBJ avec l'approximation de densité locale (LDA) s'est avérée efficace notamment dans le calcul des gaps énergétiques des matériaux à base de semi-conducteurs [14] dopés aux métaux de transition [15-19].

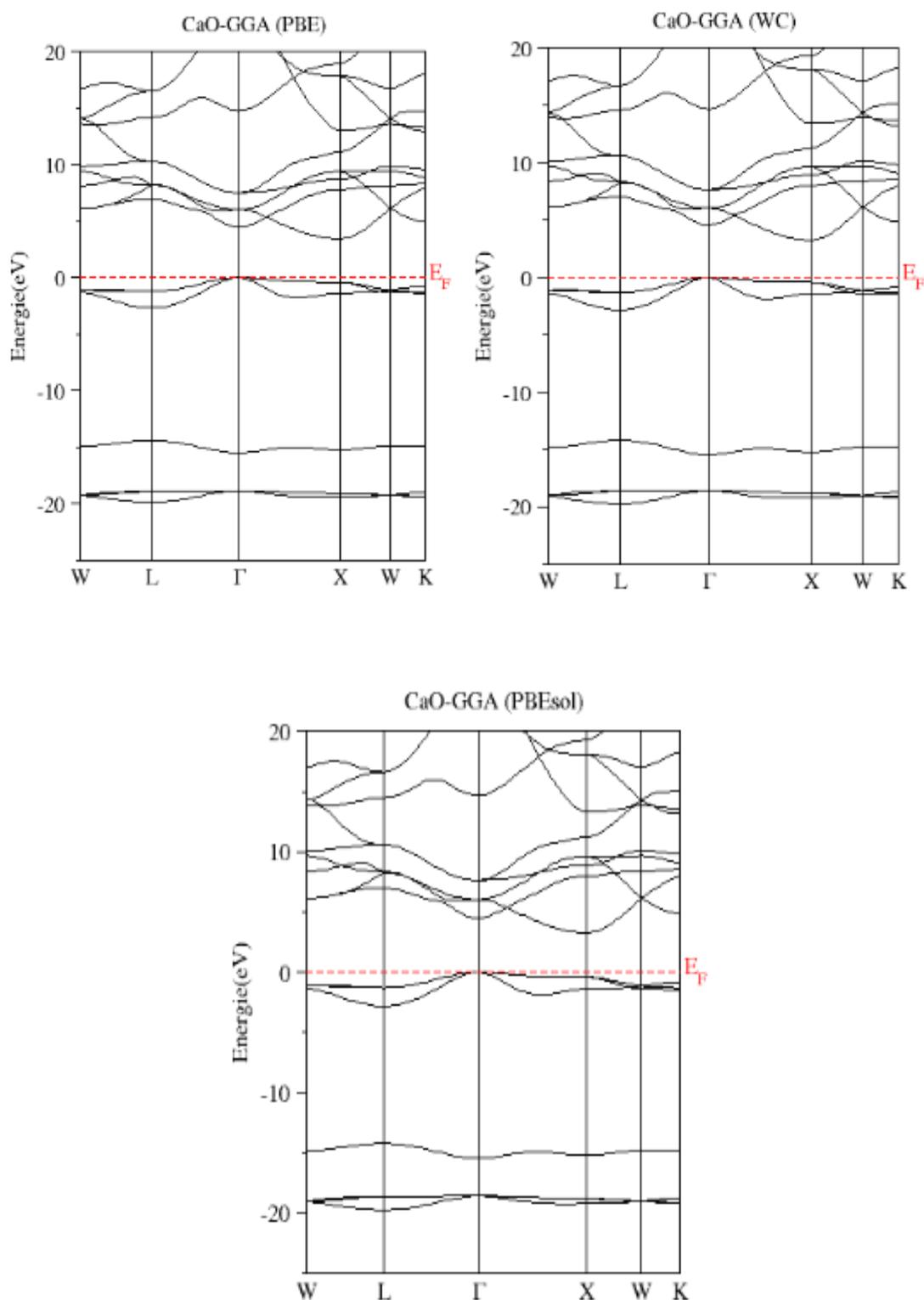
La bande interdite (le gap d'énergie) est définie par la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

Les résultats obtenus relatifs au composé CaO sont illustrés dans la figure (3.4), le niveau de Fermi ( $E_F$ ) est fixé à l'énergie zéro pour servir de référence.

Conformément à la figure (3.3) le CaO est un semi-conducteur à un gap indirect ( $E^{\Gamma X}$ ) entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction qui sont situés respectivement aux points de symétrie  $\Gamma$  et  $X$ .

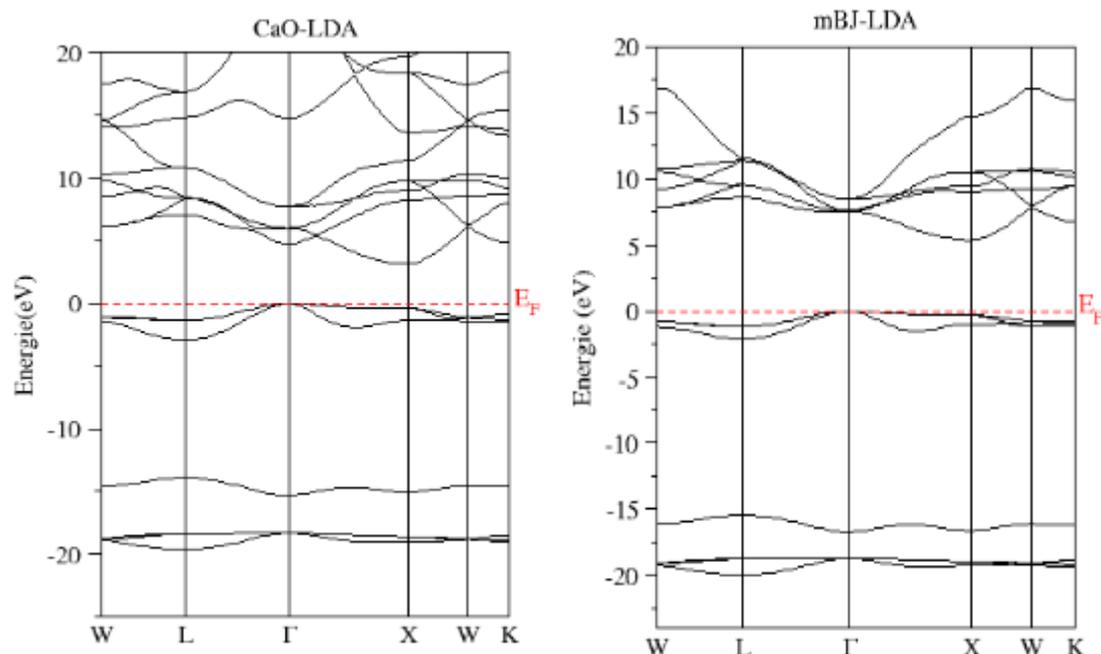
On constate aussi que les structures de bande présentent un gap indirect et sont similaires avec un léger déplacement de quelques bandes pour toutes les approximations utilisées.

## CHAPITRE 3. Résultats théorique et interprétation



**La figure.3.3 (a) :** Structure de bandes d'énergie du binaire CaO dans la phase chlorure de sodium, calculée par GGA-PBE, GGA-WC, GGA –PBEsol.

## CHAPITRE 3. Résultats théorique et interprétation



**La figure.3.3 (b) :** Structure de bandes d'énergie du binaire CaO dans la phase chlorure de sodium, calculée par LDA et mBJ-LDA.

Les valeurs du gap énergétique du composé CaO calculé pour les différentes approximations (GGA-PBE, GGA-WC, GGA-PBEsol, LDA et mBJ-LDA) sont groupées dans le tableau 3.3 avec des résultats d'autres travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature.

**Tableau 3.3 :** Valeurs du gap énergétique du composé CaO calculé par les différentes approximations GGA-PBE, GGA-WC, GGA-PBEsol, LDA et mBJ-LDA.

Résultat	$E_g$ (eV)
Nos résultats :	
<b>GGA-PBE</b>	3.425
<b>GGA-WC</b>	3.273
<b>GGA-PBEsol</b>	3.276
<b>LDA</b>	3.148
<b>mBJ-LDA</b>	5.383
Autre résultats :	
<b>GGA-PBE</b>	3.658 <sup>[8]</sup>
	3.67 <sup>[20]</sup>
<b>LDA</b>	3.49 <sup>[20]</sup>
<b>TB-mBJ</b>	5.38 <sup>[4]</sup>
	5.35 <sup>[20]</sup>
Résultat expérimentale :	7.00 <sup>[21]</sup>

En confrontant nos valeurs du gap énergétique à celles disponibles dans la littérature, nous remarquons une très bonne concordance. Cependant, nous constatons

## CHAPITRE 3. Résultats théorique et interprétation

que les gaps calculés par les approximations LDA et les différentes versions de la GGA pour le monoxyde de calcium sont nettement sous-estimés comparativement à ceux de l'expérience. Ce comportement est dû au fait que les approximations utilisées sont des formes simples qui ne sont pas suffisantes pour reproduire exactement l'énergie d'échange et de corrélation. Elles sont plutôt conçues pour décrire les états d'équilibre; ce qui explique le problème de la défaillance des méthodes DFT pour les états excités.

On peut remarquer également en analysant nos résultats que l'approximation mBJ-LDA donne de meilleurs gaps comparativement aux autres fonctionnelles DFT. En effet, elle est très efficace dans le calcul des gaps énergétiques et améliore de façon significative la valeur de la largeur de la bande interdite.

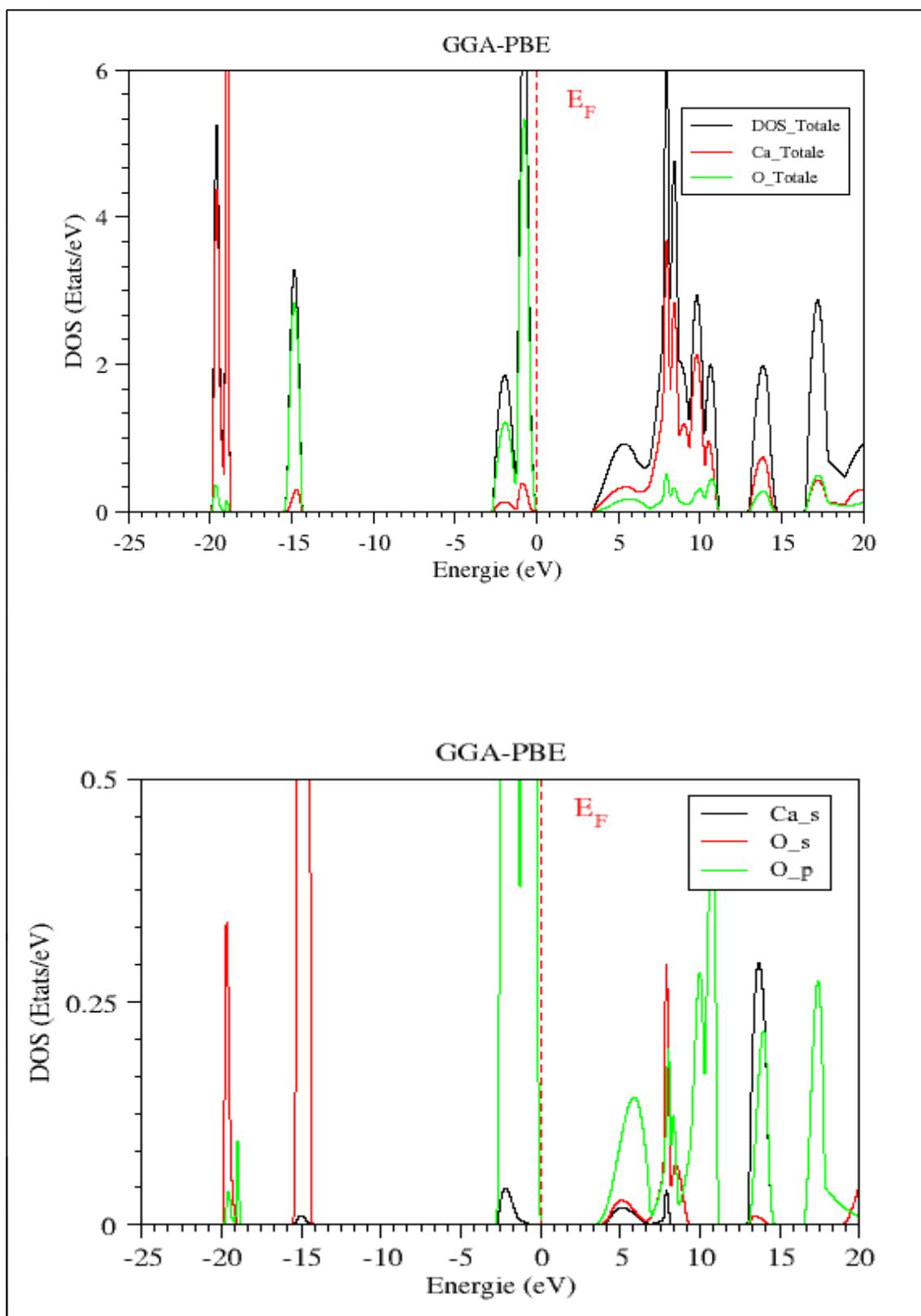
### 3.3.3.2 Densité d'états (DOS)

La densité d'états (en anglais Density Of States (DOS)) est l'une des grandeurs physiques importantes pour la compréhension des propriétés physiques des matériaux. Elle décrit la distribution des états électroniques du système en fonction de l'énergie. La majorité des propriétés de transport sont déterminées sur la base de la connaissance de la densité d'états. Elle permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau en calculant le taux d'occupation de chaque états électronique et par conséquent le transfert de charge entre les orbitales et les atomes. Pour tenter d'élucider la nature de la structure de bandes électroniques, nous avons également calculé les densités d'états totales et partielles matériau binaire CaO dans la structure Rocksalt (RS), qui sont illustrées sur la figure (3.5(a) et (b)). Le calcul de ces courbes a été effectué en appliquant la méthode résultant de la combinaison des deux approximations GGA-PBE et LDA. Les calculs sont effectués dans l'intervalle d'énergie allant de  $-25$  à  $20$  eV, en utilisant les valeurs optimisées de la constante de réseau  $a=4.8334$  (Å) pour l'approximation GGA-PBE et  $a=4.7326$  (Å) pour la LDA. Le niveau de fermi séparant la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) est pris comme origine des énergies ( $E_F = 0$ ).

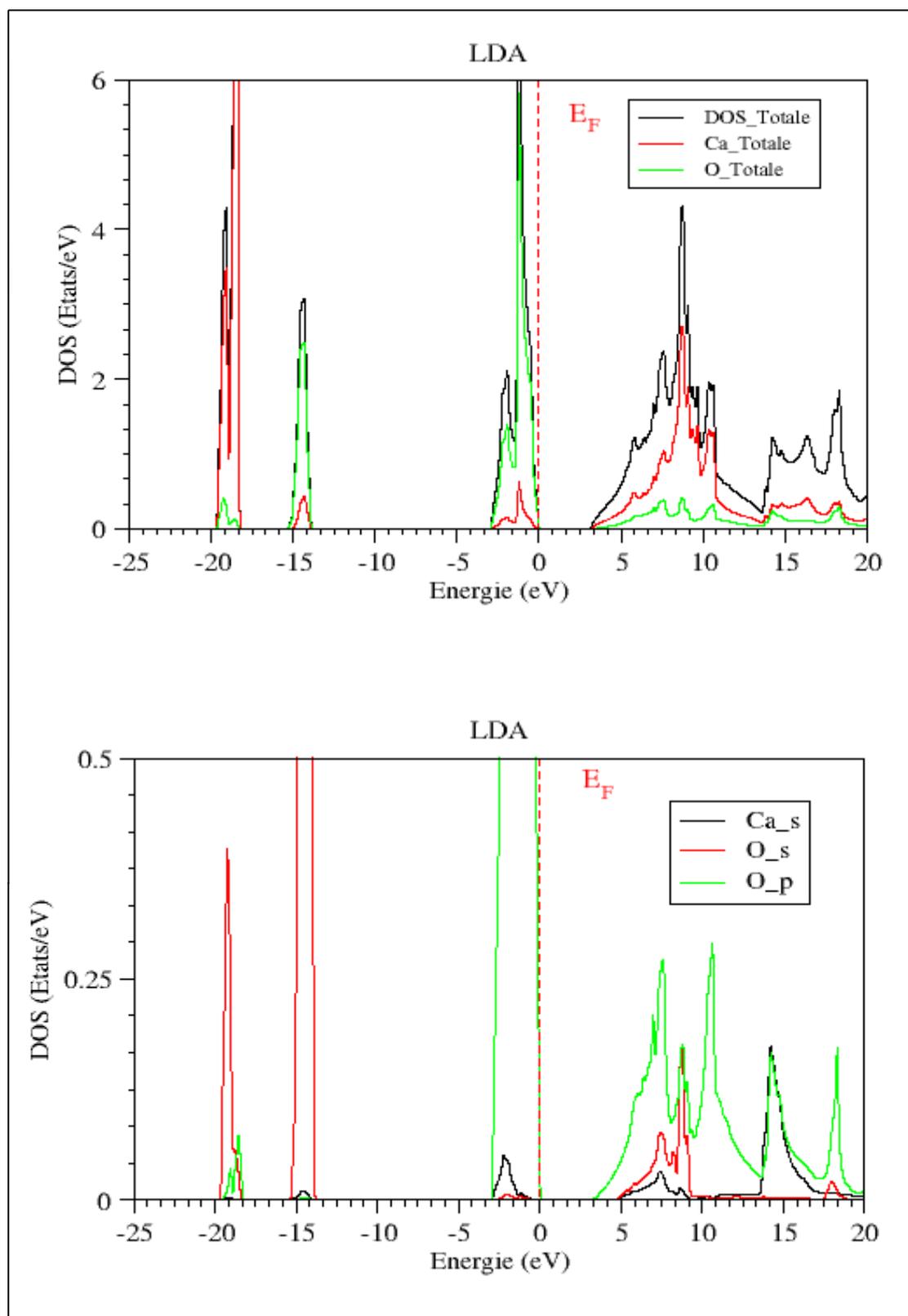
Les figures 3.4((a) et (b)) montrent clairement l'existence de quatre régions distinctes, séparées par des bandes interdites, dont l'une est située au-dessus du niveau de Fermi  $E_F$  (la bande de conduction) et les trois autres dans la bande de valence. La région la plus profonde de la bande de valence est située dans l'intervalle d'énergie de  $-20$  à  $-18.50$  eV ; elle est dominée par les états de type s et p d'oxygène (O). La région intermédiaire de la bande de valence, située dans l'intervalle d'énergie de  $-15.65$  à  $-14.19$  eV, provient principalement des états O-s avec une légère contribution des états d du cation Ca. La troisième région qui est la plus haute de la bande de valence, située entre  $-3.2$  eV et  $E_F$ , est constituée principalement des états O-p avec une faible contribution des états Ca-d.

Concernant la bande de conduction, située au-dessus de  $E_F$  (0 eV), les figures 3.4((a) et (b)) montrent qu'elle est en grande majorité dominée par les états électroniques O-p avec des quantités des états O-s et des Ca-d.

Enfin, il ressort clairement de ces courbes la forte hybridation entre les états d de Ca et les états s et p de O. Cette hybridation est due aux orbitales d'énergies proches et, également, aux courtes liaisons.



**La figure.3. 4. (a):** Densités d'états totales et partielles du composé CaO obtenues par la GGA-PBE.



**La figure.3. 4. (b):** Densités d'états totales et partielles du composé CaO obtenues par la LDA.

## CHAPITRE 3. Résultats théorique et interprétation

---

### 3.4 Résultats des prédictions des oxydes magnétiques dilués $\text{Ca}_{1-x}\text{MT}_x\text{O}$ (MT=Ti et Cr)

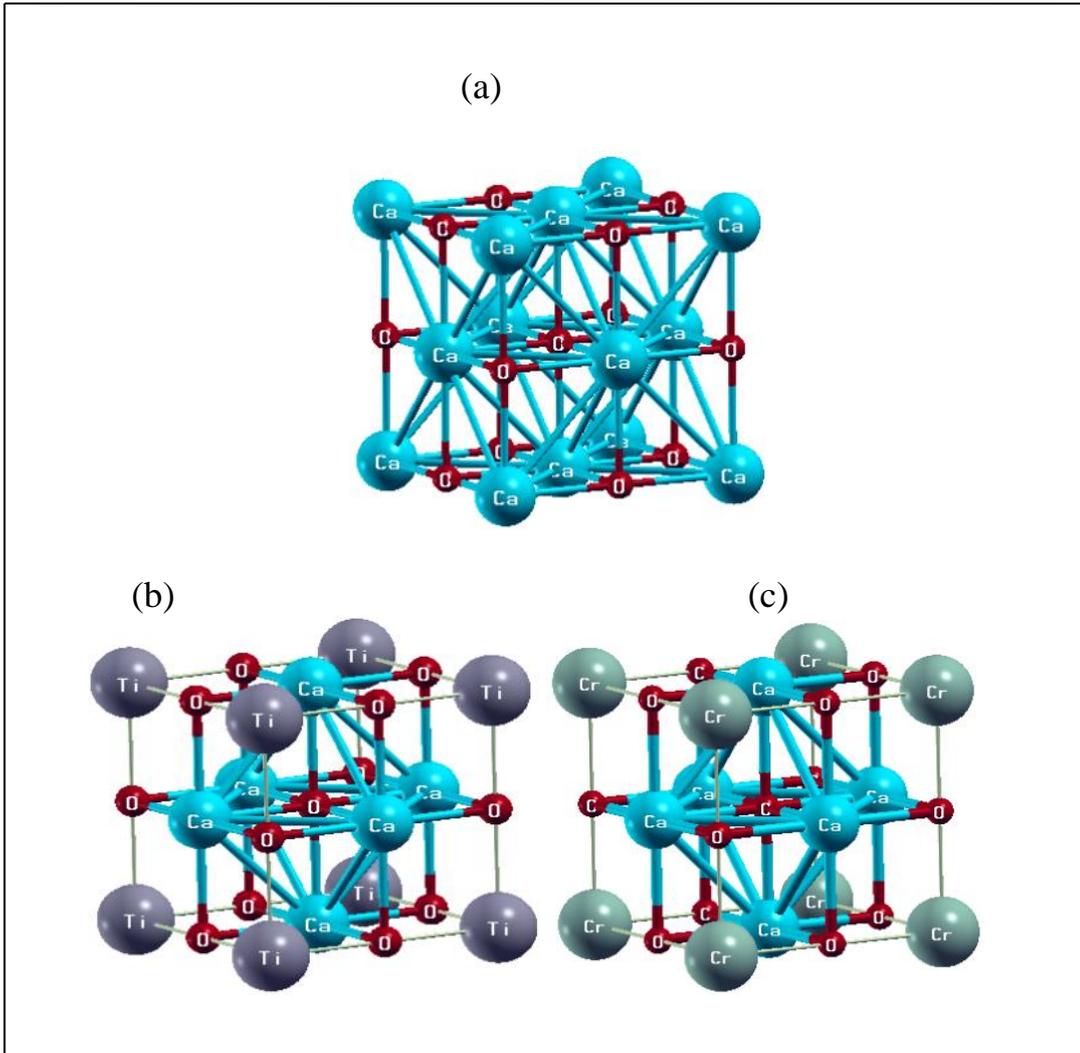
Après l'étude des propriétés structurales et électroniques d'oxyde de calcium à l'état pur, nous nous sommes passés à l'investigation des propriétés, structurales, électroniques et magnétiques du CaO dopé aux Métaux de Transitions MT (MT=Ti et Cr), en considérant le MT en position substitutionnelle (0, 0, 0) du Ca, c'est-à-dire fixant la concentration du dopant à 25%.

Comme pour le CaO pur, nous avons utilisés dans nos calculs la méthode linéaire des ondes planes augmentées avec un potentiel total (FP-LAPW), comme elle est implémentée dans le code *WIEN2k*, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité polarisée en spin (SDFT) en conjonction avec l'approche de la super-cellule.

Dans cet étape nous avons en particulier étudié les propriétés structurales des deux alliages  $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$  et  $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$  en utilisant l'approximation du gradient généralisé (WC-GGA). Néanmoins, en nous servant de l'approximation TB-mBJ-GGA-WC pour le calcul des propriétés électroniques et magnétiques afin d'obtenir les meilleures valeurs des gaps et des moments magnétiques. Les détails des autres paramètres de calculs sont déjà donnés dans les détails de calculs au début de ce chapitre.

#### 3.4.1 Structures cristallines

Nous considérons que nous avons une super cellule standard de 8 atomes ( $\text{Ca}_3\text{TMO}$ ) qui correspond à une super cellule de  $(1 \times 1 \times 1)$  d'une phase de type NaCl (rocksalt); nous obtenons le composé  $\text{Ca}_{1-x}\text{MT}_x\text{O}$  par remplacement du MT=Ti et Cr en position substitutionnelle (0, 0, 0) du Ca, c'est-à-dire en fixant la concentration du dopant à 25% ; ( $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$ ) et ( $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$ ) Chacun des composés est un cristal de structure cubique appartenant au groupe spatial  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  No.221.



**La figure.3. 5:** Structures cristallines des alliages : (a) CaO, (b)  $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$  et (c)  $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$ .

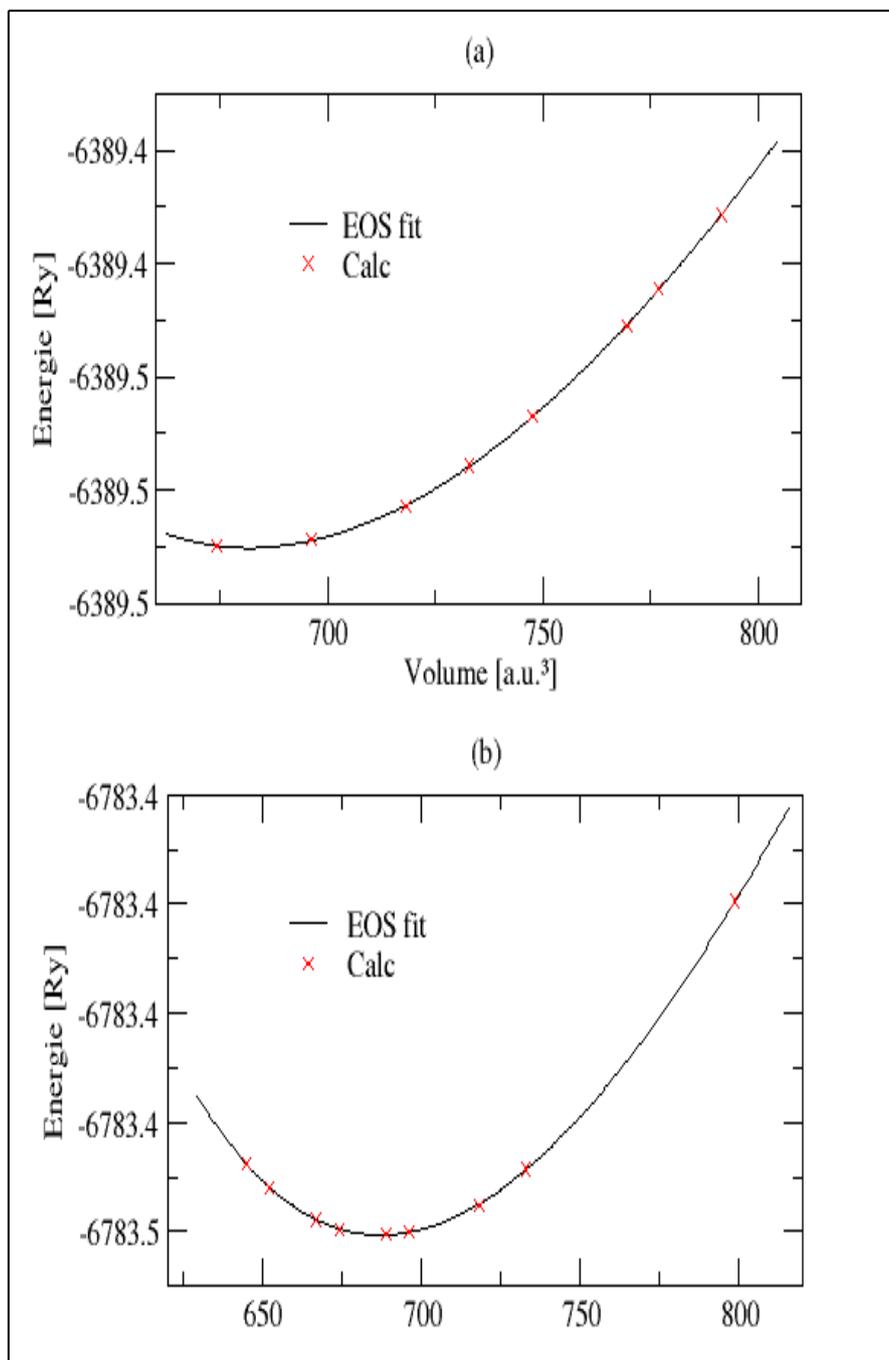
### 3.4.2 Propriétés structurales

Quand on remplace un atome de Ca par un atome d'impureté MT dans notre super-cellule de CaO (la figure 3.6 (a)), nous obtenons les structures des deux alliages ( $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$ ) et ( $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$ ) illustrées sur la figure 3.5(b), (c). La différence entre les rayons atomiques de deux éléments Ca et MT provoque soit la dilatation soit la compression de la super-cellule initiale du CaO pur ; ce qui peut induire un changement des paramètres de réseau après le dopage. Ce changement se traduit par une modification dans les paramètres structuraux d'équilibre (le paramètre de maille  $a$ , le module de compression  $B$  et sa dérivé  $B'$ ).

Ces paramètres sont déterminés par l'ajustement de l'énergie totale calculée pour plusieurs valeurs du volume à l'équation d'état de Murnaghan (EOS fit). L'optimisation est très essentielle afin d'incarner le ferromagnétisme demi métallique des deux alliages étudiés ( $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$ ) et ( $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$ ). Les constantes de réseau

## CHAPITRE 3. Résultats théorique et interprétation

ont été entièrement optimisées. La figure 3.6(a) et(b) présente les courbes de variation de l'énergie totale en fonction du volume calculées par l'approximation GGA-WC pour l'oxyde de calcium CaO dopé par le Ti et le Cr respectivement.



**La figure.3. 6 :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume des deux alliages (a)  $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$  et (b)  $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$ .

## CHAPITRE 3. Résultats théorique et interprétation

Les résultats de calcul du paramètre de réseau  $a$  et du module de compressibilité ( $B$ ) et sa dérivé des différents composés  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$  et  $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$  ; obtenus par l'approximation GGA-WC sont illustrés dans le tableau 3.4, ainsi que d'autres résultats théoriques relevées de la littérature.

**Tableau.3.4 :** Valeurs calculés du Paramètre du réseau  $a_0(\text{\AA})$ , du module de compression  $B(\text{GPa})$ , de sa dérivée  $B'$  des composés  $\text{CaO}$  et  $\text{Ca}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{O}$  ( $\text{MT}=\text{Ti}$  et  $\text{Cr}$ ).

Composé	$a_0(\text{\AA})$	$B(\text{GPa})$	$B'$	Méthode
<b>Notre travail:</b>				GGA-WC
$\text{CaO}$	4.7710	97.1590	4.4990	
$\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$	4.6574	125.5989	4.0952	
$\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$	4.6698	130.4405	4.6534	
<b>Autre résultats:</b>				
$\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$	4.640 <sup>[4]</sup>	125.22 <sup>[4]</sup>	4.39 <sup>[4]</sup>	
$\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$	4.660 <sup>[5]</sup>	126.40 <sup>[5]</sup>	4.63 <sup>[5]</sup>	

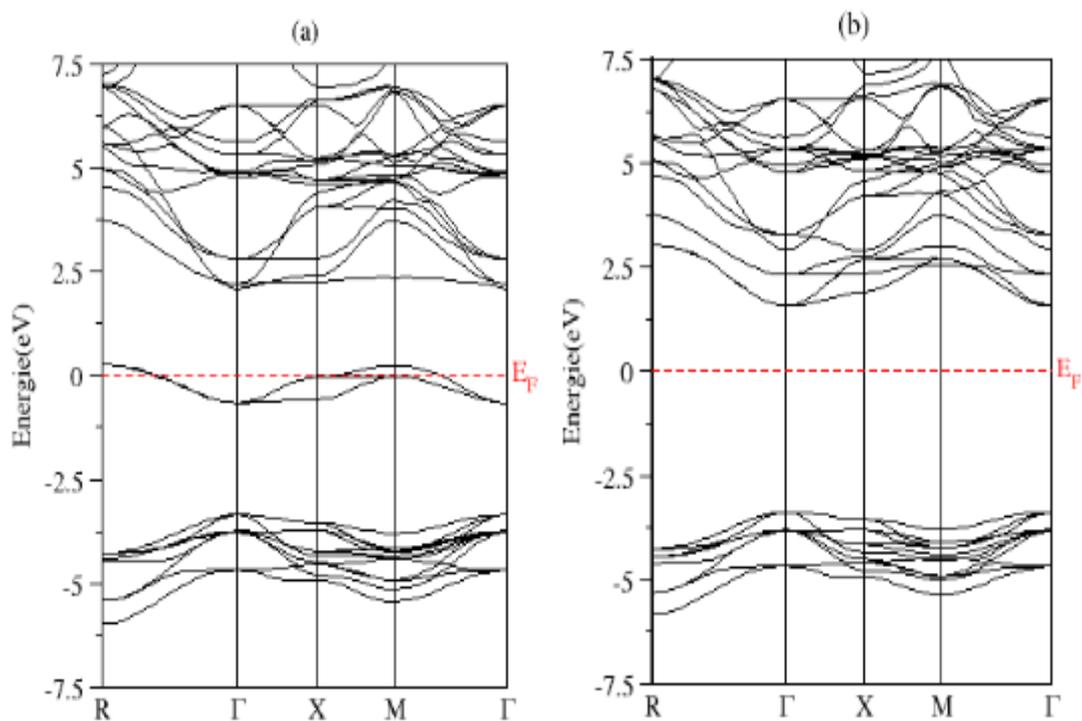
### 3.4.3 Propriétés électroniques

#### 3.4.3.1 Structure de bandes d'énergie

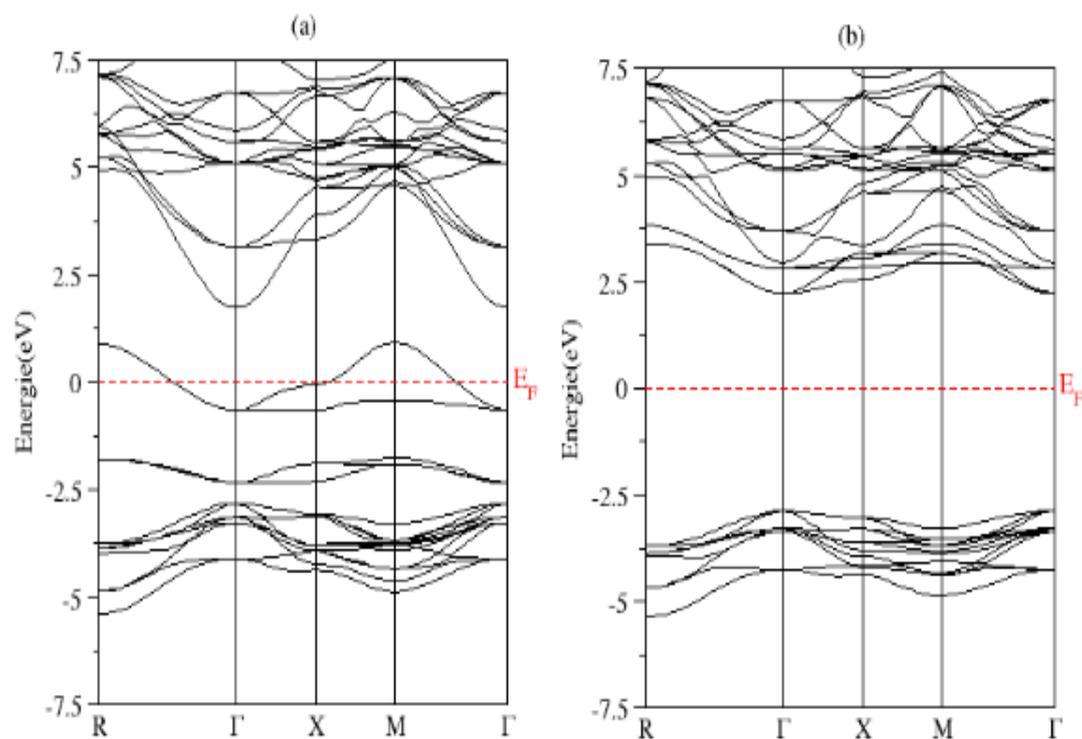
Les résultats des paramètres de réseau trouvés par GGA-WC ont été utilisés pour déterminer les structures électroniques polarisées en spin telles que les densités des états, les structures de bande ainsi que la bande interdite (gap) des matériaux étudiés.

Les figures 3.7 et 3.8 représentent les résultats de calculs obtenus par TB-mBJ des structures de bande électroniques polarisées en spin le long des directions de plus haute symétrie dans la zone de Brillouin des alliages  $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$  et  $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$ .

En examinant ces figures, il est clair de noter que la structure de la bande pour la direction spin up a un comportement métallique, contrairement à la structure de la bande pour la direction spin down qui présente un gap autour du niveau de Fermi. On conclut que les oxydes magnétiques dilués  $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$  et  $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$  présentent un caractère ferromagnétique demi-métallique avec une polarisation en spin égale à 100% au niveau de Fermi.



**La figure.3. 7 :** Structure de bandes d'énergies polarisées en spin de l'alliage  $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$  (a) Spin up (b) Spin down.



**La figure.3. 8 :** Structure de bandes d'énergies polarisées en spin du l'alliage  $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$  (a) Spin up (b) Spin down.

## CHAPITRE 3. Résultats théorique et interprétation

Les matériaux demi-métalliques ferromagnétiques sont caractérisés par deux gaps essentiels. Dans notre cas les deux composés sont des semi-conducteurs pour l'orientation down et présentent un gap direct  $E_g$  au point  $\Gamma$  de haute symétrie. Ce gap ( $E_g$ ) est défini comme étant la différence énergétique entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence. Ainsi, on peut calculer la valeur de  $E_g$  dans la direction spin down pour les composés  $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$  et  $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$ .

Par définition le gap demi-métallique, noté  $G_{HM}$ , est la différence entre l'énergie la plus basse des minimums des bandes de conduction de spin majoritaire et de spin minoritaire vis-à-vis du niveau de Fermi, et l'énergie la plus élevée des valeurs absolues des maximums des bandes de valence de spin majoritaires et de spin minoritaires.

Selon nos résultats des structures de bandes électroniques polarisées en spin, le gap demi-métallique (Half-Metallic gap)  $G_{HM}$  est situé entre le minimum de la bande de conduction et le niveau de Fermi ( $E_F$ ) dans le canal spin down pour les deux composés  $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$  et  $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$ .

Les valeurs obtenues du gap ( $E_g$ ) pour les spin-down et du gap demi-métallique ( $G_{HM}$ ) sont listées dans le tableau 3. 5.

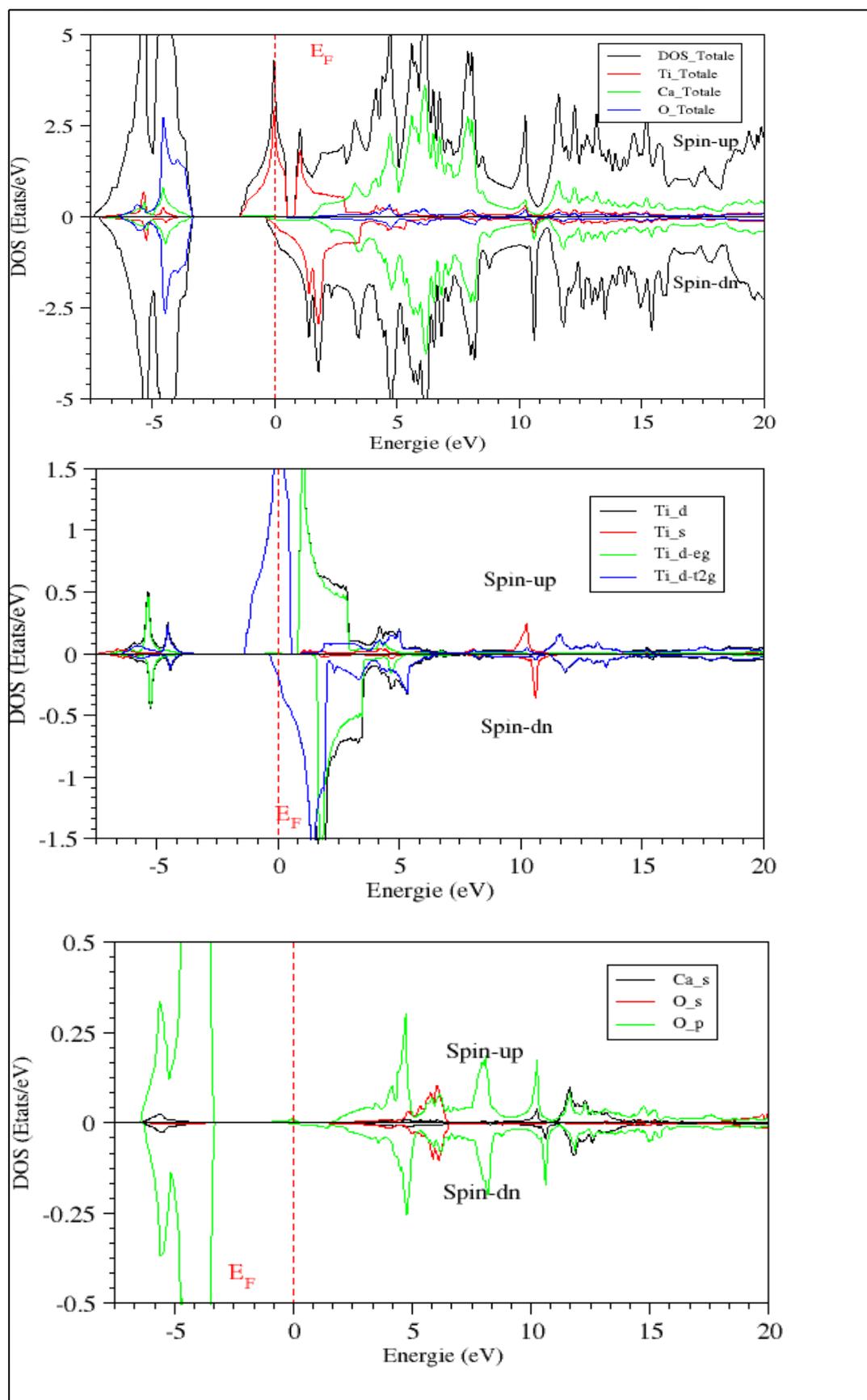
**Tableau.3.5:** Valeurs calculées du gap ( $E_g$ ) dans la configuration spin down et du gap demi-métallique ( $G_{HM}$ ) des oxydes magnétiques diluées  $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$  et  $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$ .

Composé	$E_g$ (eV)	$G_{HM}$ (eV)
$\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$	4.933	1.480
	5.049 <sup>[4]</sup>	1.134 <sup>[4]</sup>
$\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$	5.030	2.162

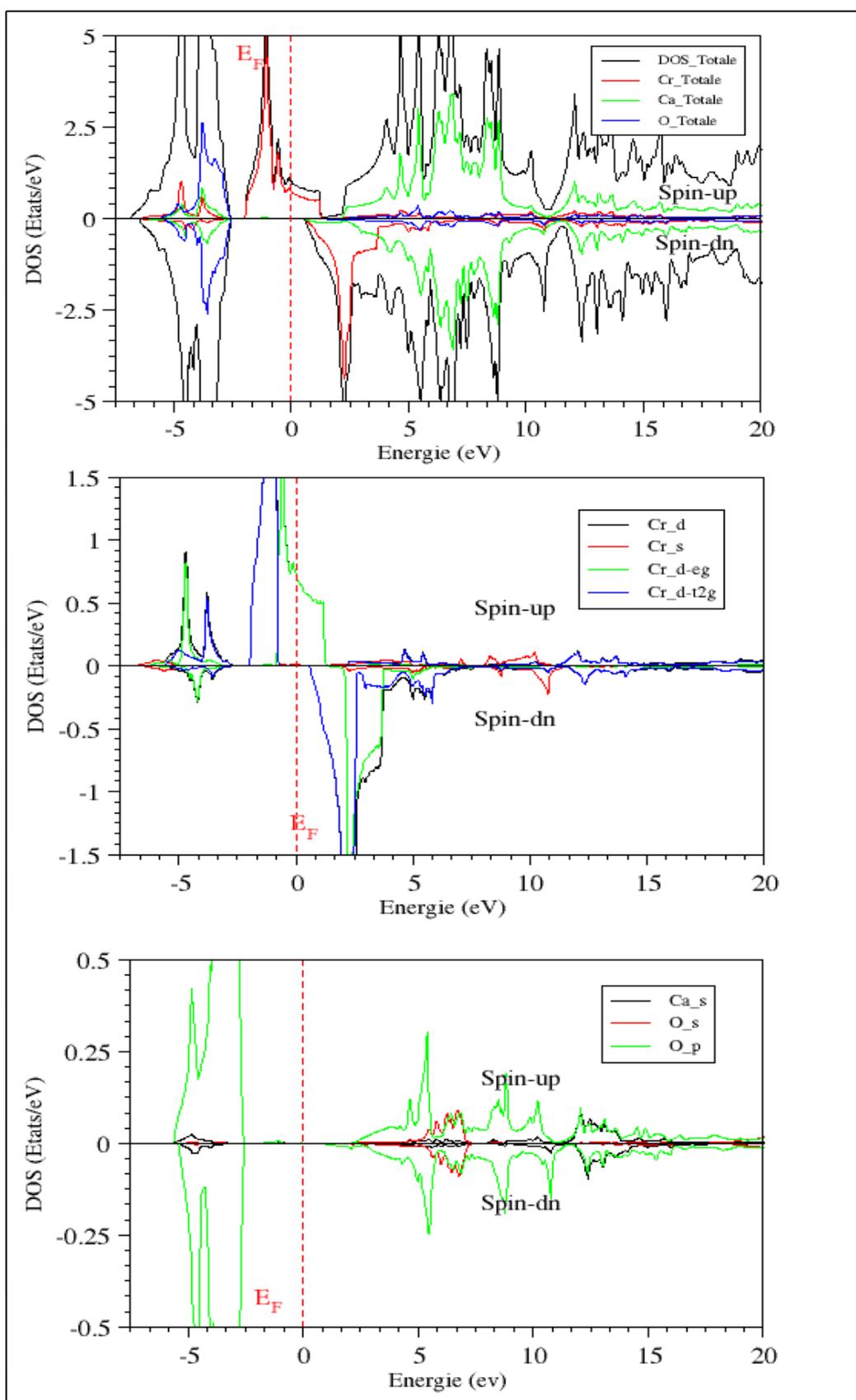
### 3.4.3.2 Densités des états électroniques

Afin de comprendre l'origine du caractère demi-métallique induit par l'effet de dopage substitutionnel par le Ti et le Cr dans le monoxyde du Calcium, et pour décrire la contribution de chaque atome et de chaque orbitale aux structures de bandes électroniques, nous avons calculé les densités d'états totales TDOS et partielles PDOS des composés  $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$  et  $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$ .

L'analyse des profils des courbes de densités des états électroniques polarisées en spin, représentées sur les Figures 3.9(a) et 3.9(b), montrent une similitude entre elles. Nous observons clairement que pour les spins majoritaires les composés sont métalliques et que pour les spins minoritaires sont des semi-conducteurs, où leurs états liantes, non liantes et anti-liantes se distinguent les uns des autres par les contributions du DOS formé par les différentes orbites de chaque atome de Ca, O, Ti et Cr.



La figure.3. 9 : (a) Densités d'états totales et partielles du composé :  $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$ .



La figure.3. 9 : (b) Densités d'états totales et partielles du composé :  $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$ .

## CHAPITRE 3. Résultats théorique et interprétation

### 3.4.3.3 Polarisation en spin

D'après les résultats des structures de bandes et de densités des états électroniques polarisées en spin les oxydes magnétiques dilués  $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$  et  $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$  présentent au niveau de Fermi, une densité d'états électronique nulle pour les spins minoritaires ( $N_{\text{EF}}^{\downarrow} = 0$ ) et non nulle pour les spins majoritaires ( $N_{\text{EF}}^{\uparrow} > 0$ ), c'est-à-dire qu'il est conducteur pour la direction de spin (up) et semi-conducteur pour la direction de spin (down), ce qui permet d'obtenir une polarisation en spin égale à 100% au niveau de Fermi ( $E_F$ ), selon la relation :

$$P = \frac{N_{\text{EF}}^{\uparrow} + N_{\text{EF}}^{\downarrow}}{N_{\text{EF}}^{\uparrow} - N_{\text{EF}}^{\downarrow}} \quad (3.3)$$

Où :  $N_{\text{EF}}^{\uparrow}$  et  $N_{\text{EF}}^{\downarrow}$  sont les valeurs des densités d'états électroniques au niveau de Fermi  $E_F$  des électrons de spin up et de spin down respectivement.

Cette polarisation en spin est une propriété très importante car la polarisation en spin élevée est avantageuse pour les applications de la spintronique et l'obtention des GMR ou des TMR avec une bonne efficacité.

### 3.4.3.4 Propriétés magnétiques

La meilleure façon d'étudier le magnétisme est de calculer la Densité d'états (DOS). Quand le moment magnétique apparaît La densité de spin majoritaire (up) ou minoritaire (down) est dominante par rapport à l'autre. Pour cela nous avons Calculé d'abord les énergies totales des composés  $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$  et  $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$ .

L'analyse de la figure.3.9 (a), (b), permet de relever des écarts entre les courbes TDOS des deux composés provoqués par les interactions entre les états 3d non remplis des impuretés magnétiques (Ti et Cr) et les états p de l'atome (O). Par conséquent, ils paraissent des moments magnétiques locaux et permanents dans ce type de matériaux résultant des interactions d'échange entre les électrons et les trous à proximité des bandes. Dans un champ cristallin, les états 3d de Ti et Cr se divisent en deux composantes et deviennent d-t<sub>2g</sub> et d-e<sub>g</sub>, tandis que les états p du O ont une symétrie d-t<sub>2g</sub>. Les états de même symétrie donnent une forte hybridation de type p-d (entre Ti-3d, Cr-3d et O-p) qui engendre une réduction du moment magnétique des éléments magnétiques Ti et Cr de ses valeur qui est égale à  $2 \mu_B$  et  $4 \mu_B$  respectivement, en faveur des sites atomiques non magnétiques de Ca et O. Une valeur entière de magnéton de Bohr du moment magnétique est un élément caractéristique de la demi-métallicité ferromagnétique.

Les valeurs négatives des moments magnétiques sur l'atome d'oxygène (O) indiquent que l'interaction entre les moments magnétiques des impuretés Ti et Cr et ceux des ions O est antiferromagnétique (AFM), tandis que les valeurs positives du moment magnétique sur les sites de Ca montrent que l'interaction entre les moments de Ca et de Ti et Cr est ferromagnétique (FM).

## CHAPITRE 3. Résultats théorique et interprétation

**Tableau.3.6** : Moment magnétique total  $M^{Tot}$  ( $\mu_B$ ) par les atomes Ti et Cr, moments magnétiques locaux des éléments Ti, Cr, Ca et O ( $\mu_B$ ) dans les composés  $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$  et  $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$  et le moment interstitiel, Comparées aux valeurs de la littérature.

Composé	$M^{Tot}$	$m^{MT}$	$m^{Ca}$	$m^O$	$m^{Int}$
$\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$	2	1.2394	0.0147	-0.0050	0.5151
	2 <sup>[4]</sup>	1.498 <sup>[4]</sup>	0.037 <sup>[4]</sup>	-0.072 <sup>[4]</sup>	0.537 <sup>[4]</sup>
$\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$	4	3.4110	0.0048	-0.0321	0.5575
	4 <sup>[5]</sup>	3.652 <sup>[5]</sup>	0.009 <sup>[5]</sup>	-0.075 <sup>[5]</sup>	0.414 <sup>[5]</sup>

D'après les valeurs des différents moments magnétiques figurant dans le tableau 3.6, nous remarquons une importante quantité caractérisant la délocalisation de ces derniers autour des impuretés Ti et Cr, ce qui induit des moments magnétiques sur les sites atomiques du semi-conducteur hôte.

L'hybridation des états d-Ti et d-Cr avec les ions O joue un rôle important dans la formation de moments magnétiques induits. Les ions Ti et Cr provoquent des interactions ferromagnétiques entre les ions des éléments Ca et O du semi-conducteur hôte.

Le nombre des états de spin-majoritaire et de spin-minoritaire dans la bande de valence du CaO est modifié par un dopage des ions de Ti et Cr sur le site de Ca. Les états de spin majoritaires de Ti et Cr sont occupés, mais les états de spin minoritaires sont vides ou partiellement occupés. Ainsi, dans ce cas, les états de spin-up des ions O deviennent plus occupés que les états de spin-down et, par conséquent, les moments magnétiques induits des ions O sont parallèles à ceux des ions Ti et Cr. Les cations Ca interagissent avec les ions O de la même manière que l'ion de Ti et Cr pour le gain d'énergie et, par conséquent, le couplage magnétique de Ca et O est également ferromagnétique.

## CHAPITRE 3. Résultats théorique et interprétation

---

### Références bibliographiques

- [1] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **78**, 1396 (1996).
- [2] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. **102**, 226401 (2009).
- [3] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **30**, 5390 (1944).
- [4] Khedidja Korichi, Bendouma Doumi, Allel Mokaddem, Adlane Sayede & Abdelkader Tadjer (2020) Ferromagnetism, half-metallicity and spin-polarised electronic structures characterisation insights in  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ , Philosophical Magazine, 100:9, 1172-1190, DOI: [10.1080/14786435.2020.1723812](https://doi.org/10.1080/14786435.2020.1723812) .
- [5] Doumi B, Mokaddem A, Tadjer A, Sayede A. Recent Insights Into Electronic Performance, Magnetism and Exchange Splittings in the Cr-substituted CaO. *Front Chem.* 2020; 8:526. Published 2020 Jul 10.
- [6] F. Tran, R. Laskowski, P. Blaha and K. Schwarz, Performance on molecules, surfaces, and solids of the Wu-Cohen GGA exchange-correlation energy functional. Phys. Rev. B **75** (2007), pp. 115131.
- [7] A.J. Cinthia, G.S. Priyanga, R. Rajeswarapalanichamy and K. Iyakutti, Structural, electronic and mechanical properties of alkaline earth metal oxides MO (M = Be, Mg, Ca, Sr, Ba). J. Phys. Chem. Solids **79** (2015), pp. 23–42.
- [8] M.M.A. Salam, Theoretical study of CaO, CaS and CaSe via first-principles calculations. Results Phys **10** (2018), pp. 934–945.
- [9] Fan et al., (2015)
- [10] Tran et al., (2007)
- [11] J.A. Santana, J.T. Krogel, P.R. Kent and F.A. Reboredo, Cohesive energy and structural parameters of binary oxides of groups IIA and IIIB from diffusion quantum Monte Carlo. J. Chem. Phys **144** (2016), pp. 174707.
- [12] J. Mammone, H. Mao and P. Bell, Equations of state of CaO under static pressure conditions. Geophys. Res. Lett **8** (1981), pp. 140–142.
- [13] Kaneko et al., (1982)
- [14] Z.H. Yin, J.M. Zhang, and K.W. Xu, Mater. Chem. Phys. **183**, 201 (2016).
- [15] P. Hohenberg. And W. Kohn, Phys. Rev **136**, B864 (1964).
- [16] D.D. Koelling and B.N. Harmon, J. Phys. C: Solid State Phys. **10**, 3107 (1977).
- [17] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties karlheinzh schwarz, Techn. Wien, Austria (2014).

## CHAPITRE 3. Résultats théorique et interprétation

---

- [18] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [19] Z. Wu and R.E. Cohen, *Phys. Rev. B* **73**, 235116 (2006).
- [20] F. Tran and P. Blaha, Importance of the kinetic energy density for band gap calculations in solids with density functional theory. *J. Phys. Chem. A* **121** (2017), pp. 3318–3325.
- [21] R. Whited, C. J. Flaten and W. Walker, Exciton thermorefectance of MgO and CaO. *Solid. State. Commun* **13** (1973), pp. 1903–1905.

# Conclusion et perspective

*Be less curious about people  
And more curious about ideas*

*“Marie Curie*

## Conclusion et perspective

---

L'objectif primordiale de ce mémoire a été de présenter une étude théorique ab-initio au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé semi-conducteur binaire CaO et leurs alliages ternaires  $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$  et  $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$  obtenus par un dopage substitutionnelle des deux métaux de transition  $\text{MT} = \text{Ti}$  et  $\text{Cr}$  dans la matrice haute du monoxyde du Calcium en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total (FP-LAPW).

Les résultats obtenus des calculs DFT fournissent des indications précises de différentes quantités physiques comme les moments magnétiques, la nature et la position énergétique des états électroniques par rapport au niveau de Fermi.

Dans un premier temps, nous avons réussi à obtenir des résultats en accord avec l'expérience qui en est le crible. En effet, l'investigation des propriétés structurales de composé binaire CaO a montré une bonne corrélation de nos résultats avec ceux de l'expérimental et ceux des autres méthodes théoriques.

Par comparaison aux autres méthodes de calcul, la GGA-PBE s'est révélé une approche efficace dans la détermination des propriétés d'équilibre. Donc, nous pouvons conclure que l'approximation GGA-PBE a apporté des améliorations remarquables sur les propriétés structurales. Par rapport aux valeurs expérimentales, le paramètre de maille ( $a$ ) est légèrement sous-estimé pour les approximations GGA-PBEsol, GGA-WC et la LDA mais surestimé pour la GGA-PBE. D'autre part le Module de compressibilité ( $B$ ) est sous-estime pour la GGA-WC et légèrement surestime pour GGA-PBE, GGA-PBEsol et la LDA. L'approximation GGA-PBE reste la plus ajusté dans le cas du binaire CaO.

Concernant la dépendance en composition des propriétés structurales des alliages ternaires  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$  et  $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ , les calculs sont réalisés en utilisant l'approximation GGA-WC. Les paramètres de réseau ( $a$ ) des deux composés  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$  et  $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$  sont réduits par rapport à celui du CaO, qui conduisant à l'augmentation des modules de Bulk ( $B$ ) où les tailles des rayons ioniques de Ca, Ti, et Cr sont les facteurs déterminant de ces changements.

Nos calculs de la structure électronique de composé binaire CaO, indiquent correctement la présence d'un gap indirect suivant les points de symétrie ( $\Gamma - X$ ) ce qui en accord avec l'expérience et les résultats de calculs ab initio d'autres auteurs. Cependant, le gap pour le matériau étudié est sous-estimé par rapport aux données expérimentales. Ceci est une limitation bien connue de la (DFT) qui n'est strictement parlant correcte que pour les propriétés de l'état fondamental, l'évaluation du gap quant à elle n'étant pas de ces dernières puisqu'elle fait intervenir les états excités de la bande de conduction.

Parmi les grandeurs que nous avons calculées figurent les densités d'états totales et partielles (DOS) du binaire CaO et nous avons pu remarquer que les courbes des densités d'états obtenues par la GGA-PBE et la LDA sont très proches de celle de l'expérience.

## Conclusion et perspective

---

Les propriétés électroniques des alliages ternaires  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$  et  $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$  ont été déterminées par une étude du premier principe appliqué à une super cellule de 8 atomes à une concentration de  $x=0.25$  en utilisant l'approximation TB-mBJ. Cette étude nous a permis de préciser que ces composés ternaires  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$  et  $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$  sont des semi-conducteurs pour les spins down, tandis que pour les spins up sont des métaux puisque les états 3d-Ti et 3d-Cr croisent le niveau Fermi.

En outre, les densités totales et partielles des états (DOS) des matériaux étudiés ont un caractère demi-métallique ferromagnétique décrit par la nature métallique des spins up et la caractéristique semi-conductrice des spins down, où la propriété métallique des états de spin majoritaire résulte d'une hybridation p-d importante entre p états de l'Oxygène (O) et états 3d de l'atome de Titane Ti et de Chrome Cr.

L'analyse des propriétés magnétiques montre que le mécanisme de double échange et le mécanisme d'échange p-d participent à la stabilisation de l'état de configuration ferromagnétique.

Les composés demi-métalliques  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$  et  $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$  sont des matériaux ferromagnétiques qui maintiennent un gap demi-métallique avec une polarisation en spin égale à 100 %. Alors, l'origine du ferromagnétisme dans ces alliages est due aux électrons itinérants des niveaux 3d-Ti et 3d-Cr partiellement occupés.

Le comportement demi-métallique dans ces DMOs est caractérisées par une valeur entière de moment magnétique total égale à  $2 \mu_B$  et  $4 \mu_B$  pour  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$  et  $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$  respectivement. Cette valeur provient principalement des atomes magnétiques Ti/Cr, avec une faible contribution des atomes Ca et O. En effet, l'hybridation p-d entre les états d de Ti/Cr et p de O réduit le moment magnétique de Ti et de Cr, de leur valeur de charge d'espace libre, et produit des moments magnétiques locaux sur les sites non magnétiques de Ca et O.

Ces constats exhibent que ces deux DMOs peuvent être des candidats promoteurs pour une exploration possible dans le domaine de la spintronique à base des oxydes.

En conclusion, La détermination de la nature des éléments ou des défauts qui pourraient être à l'origine du ferromagnétisme à température ambiante et une compréhension approfondie des mécanismes et les interactions magnétiques responsables de l'apparition de cette phase est nécessaire avant la réalisation de dispositifs pour l'électronique de spin tout CaO.

Comme perspectives, on se propose d'effectuer une étude ab initio approfondie afin de voir l'influence des défauts natifs et des complexes de ces défauts avec différentes configurations sur les interactions magnétiques et de faire une étude théorique et expérimentale du dopage de CaO avec le Vanadium (V) et le Manganèse (Mn) dans le but de savoir si ce dopage peut conduire à un comportement ferromagnétique à température ambiante.

