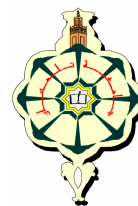


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID - TLEMCEM  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



LABORATOIRE D'ETUDE ET PREDICTION DES MATERIAUX  
UNITE DE RECHERCHE MATERIAUX ET ENERGIES RENOUVELABLES

## MEMOIRE DE MAGISTER

EN

PHYSIQUE DE LA MATIERE CONDENSEE ET DES SEMI-CONDUCTEURS

Présentée par :

ABDELLAOUI Ibrahim

Thème

**Etude du magnétisme dans les oxydes métalliques:  $TiO_2$  et  $HfO_2$**

Soutenue le : // 2011 devant la commission d'examen :

Mr A. HOUARI	Professeur	Président	Université de Tlemcen
Mr A. BENZAÏR	Professeur	Examineur	Université de Sidi-Bel-Abbès
M <sup>elle</sup> H.I. FARAOUN	Maître de conférences	Examinatrice	Université de Tlemcen
Mr G. MERAD	Professeur	Rapporteur	Université de Tlemcen

# *Remerciements*

Après les louanges à Dieu miséricordieux, guide de l'univers, que son salut et sa bénédiction soient portés sur son prophète Mohamed.

Je remercie tout d'abord mes parents et mes frères qui n'ont ménagé aucun effort pour la réussite de ce travail.

Je remercie aussi mon encadreur **Mr G.MERAD** professeur à l'université de Tlemcen et Directeur du Laboratoire d'Etude et Prédiction des matériaux, de m'avoir encadré et pour ces conseils qui m'ont été d'une grande utilité et d'une clairvoyance inouïe dans la rédaction de ce mémoire.

Mes remerciements les plus chaleureux s'adressent à **M<sup>lle</sup> Houda Imane FARAOUN** maître de conférences à l'université de Tlemcen d'avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie de ce jury.

Mes vifs remerciements s'adressent à **Mr A. BENZAÏR** professeur à l'université de Sidi-Bel-Abbès et au Professeur **Mr A. HOUARI** qui a bien voulu honorer de sa présence la présidence du jury.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à tous mes collègues du Laboratoire pour leur aide précieuse qui m'ont apporté, spécialement **BENABADJI Karim, Hocine, Djamel, Benali, Abde Samed Hayet, Amina, Imène, Amaria, Aouatef, Fatima-Zohra, Souheyr, Malika, Fatiha** qui m'ont supporté tout au long de mon magistère et tous les autres.

*A ma famille et  
toutes les personnes qui  
me sont chères*

*“L'amour est une flamme, et c'est pour cela  
qu'on dit que la beauté attire, parce que les  
physiciens remarquent que le feu a une grande  
force d'attraction”.*

*Jonathan Swift*

# SOMMAIRE

❖ Introduction Générale.....	03
Référence .....	05
<b>❖ CHAPITRE I: Les oxydes magnétiques dilués</b>	
<b>Introduction.....</b>	<b>07</b>
<b>1-1 Les semiconducteurs magnétiques dilués à base d'oxyde.....</b>	<b>08</b>
<b>1-2 Les interactions magnétiques.....</b>	<b>09</b>
a- Rappels sur les interactions magnétiques (double échange et super échange).....	10
b- Les interactions entre ions magnétiques et porteurs délocalisés.....	12
c- Le couplage RKKY (Ruderman- Kittel-Kasuya-Yoshida).....	13
d- Concentration des porteurs de charges libres .....	14
<b>1-3 Les oxydes magnétiques dilués à haute température de curie.....</b>	<b>17</b>
<b>1-4 Les caractéristiques des matériaux étudiés (TiO<sub>2</sub> et HfO<sub>2</sub>).....</b>	<b>18</b>
1-4-1 Propriétés structurales et propriétés électroniques.....	18
a- Dioxyde de titane.....	18
b- Dioxyde d' Hafnium.....	20
1-4-2 Les applications.....	21
a- Dioxyde de titane .....	21
b- Dioxyde d' Hafnium.....	21
<b>1-5 La croissance des Oxydes métalliques.....</b>	<b>22</b>
<b>1-6 Etat de l'art sur le Ti<sub>x</sub>MT<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>.....</b>	<b>23</b>
1-6-1 Etude expérimentale.....	23

1-6-2 Etude théorique.....	24
Références.....	26

## ❖ CHAPITRE 2 : ETUDE THEORIQUE

<b>2-1 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....</b>	<b>28</b>
2-1-1 Introduction.....	28
2-1-2 L'approximation de Born-Oppenheimer.....	28
2-1-3 Le théorème de Kohn et Hohenberg.....	29
2-1-4 Les équations de Kohn et Sham.....	30
2-1-5 La fonctionnelle d'échange-corrélation.....	31
a- L'approximation de la densité locale (LDA).....	32
b- L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	33
2-1-6 Résolution des équations de Kohn-Siham.....	34
2-1-7 Pratique de la DFT.....	35
<b>2-2 La méthode des pseudopotentiels (P.M).....</b>	<b>35</b>
2-2-1 Formalisme mathématique.....	37
2-2-2 Les modèles des pseudopotentiels.....	38
2-2-3 Le modèle local.....	38
2-2-4 Le modèle non local.....	39
a- Modèle de Heine et Abarenkov.....	40
b- Modèle de Gauss.....	40
Références.....	42

## ❖ CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

<b>Introduction .....</b>	<b>44</b>
<b>3-1 Les propriétés structurales.....</b>	<b>44</b>

3-1-1	Test de convergence.....	44
3-1-2	Stabilité structurale.....	45
<b>3-2</b>	<b>Propriétés électroniques et propriétés magnétiques.....</b>	<b>49</b>
3-2-1	<b>Etude de TiO<sub>2</sub> et HfO<sub>2</sub> à l'état pur .....</b>	<b>49</b>
3-2-2	<b>Etude du dopage.....</b>	<b>52</b>
3-2-2-1	Dopage au cobalt .....	52
3-2-2-2	Dopage au cuivre .....	60
3-2-3	<b>Etude des défauts.....</b>	<b>66</b>
3-2-3-1	Lacune d'oxygène.....	66
3-2-3-1-a	TiO <sub>2-x</sub> - non-stœchiométrique en oxygène .....	66
3-2-3-1-b	HfO <sub>2-x</sub> - non stœchiométrique en oxygène.....	69
3-2-3-2	Lacunes cationiques .....	72
3-2-4	<b>Moments magnétiques totaux en fonction des concentrations des défauts.....</b>	<b>74</b>
3-2-4-1	Dopage au cobalt.....	74
3-2-4-2	Dopage au cuivre.....	75
3-2-4-3	non-stœchiométrique en oxygène .....	75
	Références.....	76
	<b>Conclusion générale.....</b>	<b>77</b>

# ***Introduction Générale***

L'électronique de spin est une discipline récente née de la rencontre de l'électronique et du magnétisme [1]. Elle permet d'améliorer les performances des dispositifs électroniques actuels mais surtout d'ouvrir de nouvelles possibilités. Pour l'instant, les recherches dans ce domaine ont surtout permis d'améliorer les dispositifs de stockage informatique [2]. Les applications de l'électronique de spin nécessitent des matériaux combinant des propriétés magnétiques et des propriétés de transport électronique. Cette combinaison demande la plupart du temps d'associer plusieurs matériaux dans une seule structure ayant les propriétés désirées. C'est ainsi que la plupart des dispositifs fonctionnels en électronique de spin, capteurs et mémoires pour l'essentiel reposent sur des hétéro-structures comportant des couches minces de métaux ferromagnétiques [3].

D'autres voies sont possibles pour créer des matériaux aux propriétés utiles en électronique de spin. Par exemple, on pourrait développer des dispositifs fondés sur des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS). Les premières études ont porté sur les semi-conducteurs II-VI comme le CdTe ou le HgTe dopés par du Mn. L'effort de recherche s'est ensuite orienté sur les III-V suite à l'observation du ferromagnétisme dans le  $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  ( $x \approx 0,18$ ) et dans le  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  ( $0,015 \leq x \leq 0,07$ ) [4]. Depuis 1996, le  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  est le semi-conducteur ferromagnétique SC-FM le plus étudié, son ferromagnétisme ainsi que celui des autres DMS III-V et II-VI est en grande partie compris. Beaucoup d'expériences d'injection d'un courant polarisé en spin à partir de  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  dans GaAs (ou d'autres SC) ont été réalisées avec succès, démontrant l'intérêt des DMS pour l'électronique de spin. Mais, malgré les efforts de nombreuses équipes, la température de Curie de  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  reste relativement basse ( $< 200$  K), comme tous les SC-FM étudiés auparavant, ce qui limite ses éventuelles applications pratiques.



Pour pallier à la faible température de Curie des SC-FM connus, de nouveaux types de SC sont aujourd'hui étudiés comme les nitrures ou les oxydes. Ces dernières années, d'intenses recherches ont été conduites pour développer ces matériaux. Les résultats, souvent inattendus, de ces travaux sont un défi à notre compréhension du magnétisme et de son association au transport électronique. Ces recherches font suite à un article théorique de Dietl et coll. paru en 2000 [5] qui prévoyait que GaN et ZnO dopés au manganèse seraient ferromagnétiques au-delà de la température ambiante si on parvenait à en faire des semi-conducteurs de type p. Cette prédiction théorique a donné lieu à d'intenses recherches expérimentales sur ZnO dopé par des éléments de transition mais aussi par extension sur de nombreux autres oxydes dopés «magnétiquement». Les oxydes magnétiques dilués (DMO, «Dilute Magnetic Oxides») constituent maintenant un champ de recherche à part entière, qui s'est même étendu jusqu'aux oxydes isolants. Beaucoup de résultats expérimentaux surprenants et intéressants ont été obtenus sur ces systèmes mais pour l'instant les explications théoriques ne sont que partielles.

L'étude, de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{HfO}_2$  dopés avec divers métaux de transition surtout le cobalt et le cuivre, décrite ici s'inscrit pleinement dans ce contexte et sera organisée comme suit :

Le premier chapitre sera consacré à une présentation des généralités sur les oxydes magnétiques dilués, leurs structures et leurs propriétés.

Dans le deuxième chapitre, on présentera les méthodes de calculs utilisées, en l'occurrence la théorie de la fonctionnelle de densité et la méthode du pseudo-potentiel.

Dans le troisième chapitre on présentera en détail les calculs effectués ainsi que les résultats obtenus.

### **Références:**

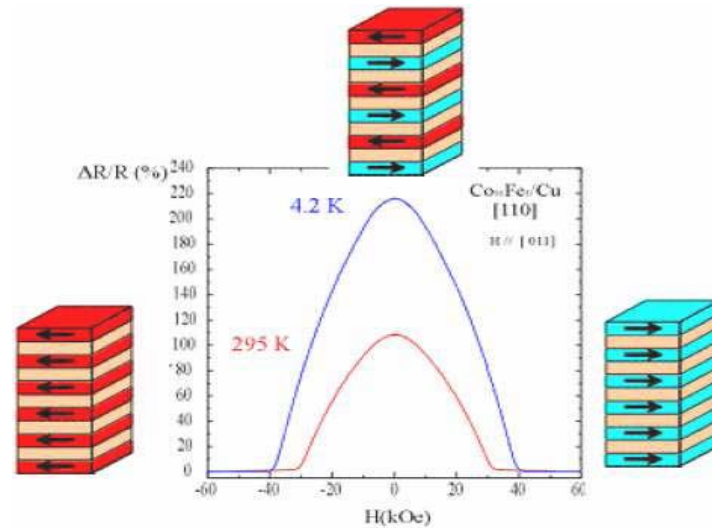
- [1] Prinz G A, « Magnetoelectronics », Science, 282(5394), 1660–1663 (1998).
- [2] Parkin S, Jiang X, Kaiser C, Panchula A, « Magnetically engineered spintronic sensors and memory », Proceedings of the IEEE, 91(5), 661– 680 (2003).
- [3] Baibich M N, Broto J M, Fert A, « Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices », Physical Review Letters, 61(21), 2472–2475 (1988).
- [4] Berkowitz A E, Mitchell J R, « Giant magnetoresistance in heterogeneous Cu-Co alloys », Physical Review Letters, 68(25), 3745–3748 (1992).
- [5] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, Cibert J et Ferrand D, « Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors », Science, 287(5455), 1019–1022 (2000)

*CHAPITRE I :*  
*Les oxydes*  
*magnétiques dilués*

**Introduction :**

Depuis une dizaine d'années, de plus en plus de chercheurs se sont investis dans la recherche et le développement des matériaux destinés à l'électronique polarisée en spin ou « spintronique ». Si l'électronique classique utilise principalement des interactions mettant en jeu la charge de l'électron, l'exploitation de ces nouveaux matériaux fait intervenir le spin de l'électron plutôt que sa charge. La réalisation de dispositifs exploitant ce concept nécessite des matériaux dont la conductivité électrique varie fortement sous l'influence d'un champ magnétique aux températures d'utilisation. Ces matériaux doivent donc être ferro ou ferrimagnétiques avec des températures de Curie supérieures à la température ambiante. La conductivité des métaux ferromagnétiques (fer, cobalt, nickel) est peu sensible à leur aimantation et il en est de même pour la plupart des alliages métalliques à l'exception notable du permalloy qui présente une magnétorésistance saturable par des champs très faibles. La plupart des recherches concernant des matériaux massifs portent donc sur des semi-conducteurs ou des semi-métaux.

Une première voie de recherche consiste à obtenir de forts effets magnétorésistifs. La découverte, à la fin des années 1980, de la magnétorésistance géante (GMR, « giant magnetoresistance») (fig.1.1) dans des super-réseaux métal ferromagnétique (FM)/métal non ferromagnétique (M), Fe/Cr, a haute température permet de les utiliser dans des dispositifs de l'électronique de spin (tête de lecture magnétorésistive, mémoire magnétique à accès aléatoire...).

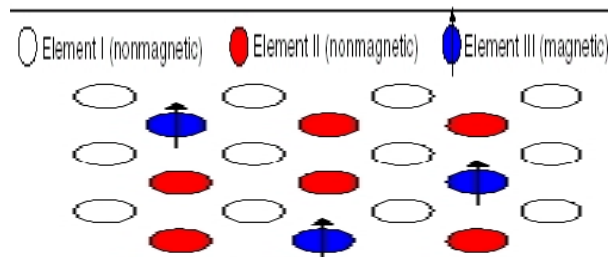


**Figure 1.1** : magnétorésistance géante dans une structure à base de multicouches d'alliage cobalt/fer avec de cuivre.

L'obtention de tels effets étant reliée à la polarisation en spin du courant d'électrons, un des enjeux actuels porte sur la recherche de systèmes ayant une plus forte polarisation en spin que celle des métaux ferromagnétiques traditionnels. Les oxydes magnétiques apparaissent comme une classe de matériaux potentiellement intéressants. Ils présentent des propriétés originales dans la spintronique et on pourrait tirer profit dans des applications mettant en œuvre des courants polarisés en spin[1]. Les principales voies explorées en spintronique pour utiliser ces propriétés originales d'un certain nombre d'entre eux sont les oxydes semi métalliques, les oxydes multiferroïques, les oxydes pour filtrages de spin et les oxydes magnétiques dilués.

### 1-1 Les semiconducteurs magnétiques dilués à base d'oxyde:

Les oxydes magnétiques dilués sont obtenus par la substitution d'atomes d'un semi-conducteur pur par des atomes d'un ou plusieurs éléments magnétiques comme les ions de la série des métaux de transitions à très faible concentration (fig. 1.2).



**Figure 1.2 :** Semiconducteurs magnétique diluées où les éléments magnétiques sont repartis d'une manière aléatoire.

La combinaison des propriétés électroniques et optiques des semiconducteurs avec les propriétés magnétiques d'un matériau (ferro) magnétique donne naissance à la possibilité d'intégrer dans un seul dispositif des fonctionnalités optiques, électroniques et magnétiques. C'est une des thématiques en plein essor dans le domaine de l'électronique de spin ou spintronique.

Différents oxydes en films minces, comme par exemple le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  dopés au cobalt, semblent présenter un comportement ferromagnétique à haute température. Néanmoins, des incertitudes persistent concernant la nature du ferromagnétisme dans le  $\text{TiO}_2$ . Il est en effet très difficile de démontrer sans ambiguïté que le comportement ferromagnétique observé est une caractéristique intrinsèque du matériau et non un effet extrinsèque lié à la présence de phases magnétiques parasites.

## 1-2 Les interactions magnétiques :

Les semi-conducteurs ferromagnétiques peuvent être considérés comme un ensemble de deux systèmes électroniques, un contenant des électrons délocalisés (bande de valence) et un autre contenant les électrons des impuretés magnétiques avec un moment magnétique localisé. Donc nous nous intéressons non seulement aux interactions entre les ions magnétiques (métaux de transition)

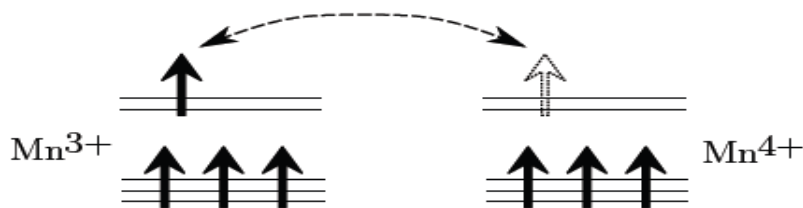
mais également aux interactions magnétiques entre les ions magnétiques et les porteurs de charge libres (délocalisés).

### a- Rappels sur les interactions magnétiques :

Les interactions magnétiques qui se manifestent dans les oxydes sont essentiellement le double échange de Zener, le super-échange et l'interaction RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida), développée à partir du modèle de Zener du champ moyen.

#### ❖ Double échange :

Jonker et van Santen [2,3] ont observé, dans les manganites substitués,  $\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ , où D est un cation alcalino-terreux divalent, une forte corrélation entre le caractère métallique et ferromagnétique de certains de ces composés. Pour expliquer ceci, Zener [4], a proposé un mécanisme, appelé de "double échange", 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 (fig. I.3), avant et après le transfert électronique, peut être décrite par les fonctions d'onde dégénérées  $\psi_1$ :  $\text{Mn}^{3+}\text{O}^{2-}\text{Mn}^{4+}$  et  $\psi_2$ :  $\text{Mn}^{4+}\text{O}^{2-}\text{Mn}^{3+}$ . En raison de leur dégénérescence, ces fonctions peuvent être combinées pour obtenir deux autres fonctions d'onde, plus exactes:  $\psi_+ = \psi_1 + \psi_2$  et  $\psi_- = \psi_1 - \psi_2$ . L'énergie du système sera minimale lorsque l'orientation des spins des cations de manganèse voisins sera parallèle, conduisant ainsi à des interactions ferromagnétiques et, en même temps, à une délocalisation des électrons.

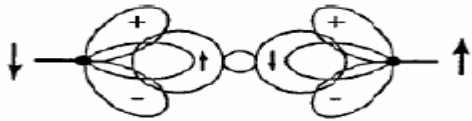
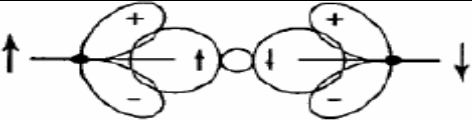
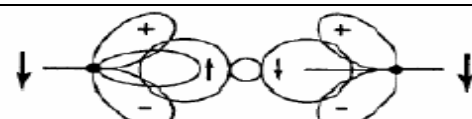
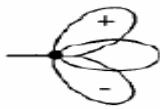
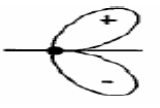



**Figure 1.3** : Double échange. Cas de deux ions  $\text{Mn}^{4+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$ .

**❖ Super échange :**

L'antiferromagnétisme par interaction de super-échange a été mis en évidence pour des cristaux de  $\text{LaMnO}_3$  [5]. Goodenough et al. [6] ont formalisé l'interaction de super-échange, ce qui a donné lieu aux règles de Goodenough-Kanamori. Un ion de la série des métaux de transition se trouvant dans un champ cristallin de symétrie quadratique subit une levée de dégénérescence des niveaux électroniques 3d en deux groupes séparés par l'énergie du champ cristallin  $\Delta$ . Dans le cas d'une symétrie octaédrique, le triplet de plus basse énergie est appelé  $t_{2g}$  et le doublet de plus haute énergie  $e_g$ . Dans le tableau 1.1, figure un schéma qui donne les différentes configurations cation-anion-cation à  $180^\circ$ . Dans le cas où les deux cations ont une orbitale  $e_g$  à moitié pleine pointant dans la direction de l'anion, ce qui donne naissance à un fort antiferromagnétisme (cas 1 dans le tableau 1.1). Le cas où les deux orbitales  $e_g$  sont vides (cas 2 dans le tableau 1.1) donne également de l'antiferromagnétisme, mais faible. On peut imaginer que les électrons du cation ont une probabilité non nulle de se trouver sur l'orbitale vide  $e_g$ , et que cette probabilité est identique pour les deux cations, ainsi, nous retrouvons le cas 1, mais uniquement pendant un temps très bref, ce qui explique pourquoi l'interaction est faible. Par contre, dans le cas 3 du tableau 1.1, un des cations a une orbitale  $e_g$  à moitié pleine et l'autre vide. Dans ce cas, l'électron en question peut virtuellement passer d'un cation à l'autre à condition que les deux cations aient leurs spins parallèles. Ce passage virtuel donne naissance à l'interaction ferromagnétique faible.



Cas	Configuration orbitale	Couplage par super-échange
1		Couplage antiferromagnétique Fort
2		Couplage antiferromagnétique Faible
3		Couplage ferromagnétique faible
Cation	Description	
	Orbitales $t_{2g}$ à demi-remplies et une orbitale $e_g$ à demi-remplie pointant dans la direction de l'anion.	
	Orbitales $t_{2g}$ à demi-remplies et une orbitale $e_g$ vide pointant dans la direction de l'anion.	
anion	Description	
	Orbitale $p\sigma$	

**Tableau 1.1 :** Ordre magnétique en fonction du type d'orbitale des cations avoisinants. L'angle entre deux cations est fixé à  $180^\circ$  et description des orbitales 3d du cation et 2p de l'anion.

### b- Les interactions entre ions magnétiques et porteurs délocalisés :

Les porteurs délocalisés dans un semi-conducteur peuvent se situer soit dans la bande de conduction du semi-conducteur intrinsèque (conduction de type n) soit dans sa bande de valence (conduction de type p). La bande de conduction est essentiellement formée à partir des fonctions d'onde des cations et leur symétrie est celle des électrons « S ». La bande de valence est essentiellement formée à partir des fonctions d'onde des anions (oxygène) et le haut de cette bande a ainsi une symétrie de caractère « p ».

Les ions magnétiques localisés sont des ions de la série des métaux de transition et les électrons "magnétiques" sont des électrons d. Les interactions s-d et p-d vont donc caractériser le semi-conducteur magnétique dilué.

L'Hamiltonien d'interaction peut s'écrire :  $H_{ech} = \sum J(R_i - r) S_i \cdot s$

Où  $S_i$  est le spin des ions magnétiques en position  $R_i$  et  $s$  le spin des porteurs délocalisés (en position  $r$ ).  $J$  est l'intégrale d'échange entre les porteurs localisés et délocalisés. Dans l'hypothèse où les ions magnétiques sont répartis aléatoirement dans la matrice semi-conductrice, nous pouvons remplacer le spin  $S_i$  par sa moyenne  $\langle S \rangle$ . C'est l'approximation du champ moyen. Nous pouvons alors écrire l'hamiltonien d'échange entre les ions magnétiques et les porteurs délocalisés (de symétrie s ou p) comme :

$$H_{ech} = -xN_0 \alpha \langle S \rangle \cdot s$$

Porteurs dans la bande de conduction

$$H_{ech} = -xN_0 \beta \langle S \rangle \cdot s$$

Porteurs dans la bande de valence

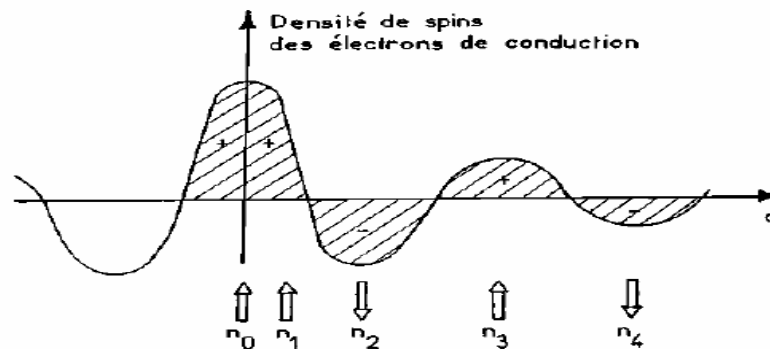
Où  $xN_0$  est la concentration des ions magnétiques  $\langle S \rangle$  et  $s$  les moments magnétiques des ions et des porteurs délocalisés respectivement. Les constantes d'échange  $\alpha$  (interaction s - d) et  $\beta$  (interaction p - d) peuvent être positives (interaction ferromagnétique) ou négatives (interaction anti ferromagnétique)  $\beta$  est généralement plus élevée (en valeur absolue) que  $\alpha$ .

### c- Le couplage RKKY (Ruderman- Kittel-Kasuya-Yoshida) :

Le mécanisme RKKY a été introduit pour expliquer le ferromagnétisme dans les terres rares. En effet, dans ces matériaux, l'orbitale atomique non complètement pleine qui porte le moment magnétique est une orbitale profonde, et ainsi le modèle de ferromagnétisme pour les métaux de transition ne peut s'appliquer. L'interaction RKKY est une interaction d'échange indirecte très forte entre les moments localisés portés par les orbitales 4f des terres rares, réalisée par l'intermédiaire des électrons de conduction. Dans ce modèle, le

signe du couplage  $J$  dépend de la distance entre deux ions magnétiques, alternativement ferromagnétique et antiferromagnétique (fig. 1.4).

Ce modèle a ensuite été appliqué pour expliquer le couplage ferromagnétique/antiferromagnétique entre deux couches minces d'un métal ferromagnétique séparées par une couche mince d'un métal non-magnétique donnant lieu à un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique entre les deux couches selon l'épaisseur de la couche non-magnétique [7].



**Figure 1.4** : Représentation schématique de l'interaction d'échange indirect RKKY isotrope. (+) et (-) représentent la polarisation des électrons de conduction en fonction de l'éloignement  $d$  de l'ion magnétique situé en site  $n_0$ .  $\uparrow$  et  $\downarrow$  représentent l'orientation des moments magnétiques.

### **d-Concentration des porteurs de charges libres :**

Selon la concentration de porteurs, le ferromagnétisme n'est pas induit par les mêmes mécanismes d'interaction. Lorsque la densité de trous est élevée, ces trous sont délocalisés et le ferromagnétisme peut être décrit par le modèle de Zener. Par contre lorsque les trous restent localisés (faibles densités de trous) le ferromagnétisme est induit par la formation des polarons magnétiques.

#### **❖ Densités de porteurs élevées :**

Diet *et al.* [8] ont développé un modèle basé sur les interactions RKKY pour expliquer le ferromagnétisme observé notamment dans les composés III-V dopés Mn. Ils ont montré que le double échange de Zener ne pouvait être le mécanisme régissant l'ordre ferromagnétique car les électrons polarisés, étant localisés autour des ions magnétiques, ne contribuent pas au transport de charge.

L'origine du ferromagnétisme est alors expliquée par le modèle de Zener qui propose que la polarisation des spins localisés a pour origine un "spin split band" et que le couplage d'échange entre les porteurs et les spins localisés induit une phase ferromagnétique [9].

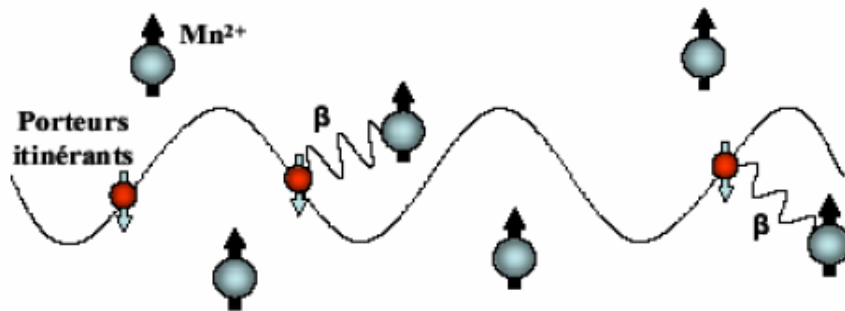
L'interaction entre les porteurs délocalisés de la bande de valence et les électrons des ions magnétiques constitue la caractéristique fondamentale des semi-conducteurs ferromagnétiques. Dans la limite  $r_c \gg r_s$  (distance entre porteurs très supérieure à la distance en ions Mn), c'est à dire lorsque la concentration de Mn est supérieure à celle des porteurs, les modèles RKKY et Zener sont équivalents. Les interactions spin-orbite et porteurs-porteurs étant difficiles à prendre en compte dans le modèle RKKY, le modèle de Zener est alors utilisé pour décrire les propriétés magnétiques des semi-conducteurs ferromagnétiques [9,10].

D'après le mécanisme RKKY on peut exprimer l'énergie de couplage d'échange entre deux ions ( $J_{ij}$ ) en fonction de la densité d'état au niveau de Fermi,  $\rho(E_F)$ , et de l'intégrale d'échange de l'interaction s-d,  $N_0\alpha$  (ou p-d, mais dans ce cas on devrait introduire le couplage spin-orbite) selon :

$$J_{ij} = \frac{\rho(E_F)k_F^3(N_0\alpha)^2}{2\pi} F(2k_F R) \quad (1.1)$$

Où  $R=R_j-R_i$  est la distance entre deux ions. Dans le cas d'une intégrale d'échange p-d, interaction avec les porteurs de la bande de valence, on devrait alors introduire le couplage spin-orbite. La fonction  $F(x)$  est positive pour  $R < \pi/2k_F$  et  $F(x) = -\cos(x)/x^3$  lorsque la distance entre les ions est grande ( $x \rightarrow \infty$ ). Pour les semiconducteurs III-V fortement dopés ( $x > \sim 3\%$ ) la distance entre les porteurs,  $r_c = (3/4\pi p)^{-1/3}$  est très supérieure à la distance entre les ions Mn,  $r_s = (3/4\pi p)^{-1/3}$ . Le premier zéro de l'interaction RKKY étant égal à  $r \approx 1.17r_c$ , l'interaction, induite par les porteurs, est ferromagnétique et à longue portée.

Dans ce modèle, les trous de la bande de valence délocalisés introduits par le dopage en Mn se couplent antiferromagnétiquement avec les ions de Mn, le signe de l'intégrale d'échange  $\beta$  est négatif. De part leur nature délocalisée, ils se couplent également aux autres ions de Mn et induisent ainsi l'état ferromagnétique. Une vue schématique de cette interaction est représentée sur la figure 1.5.

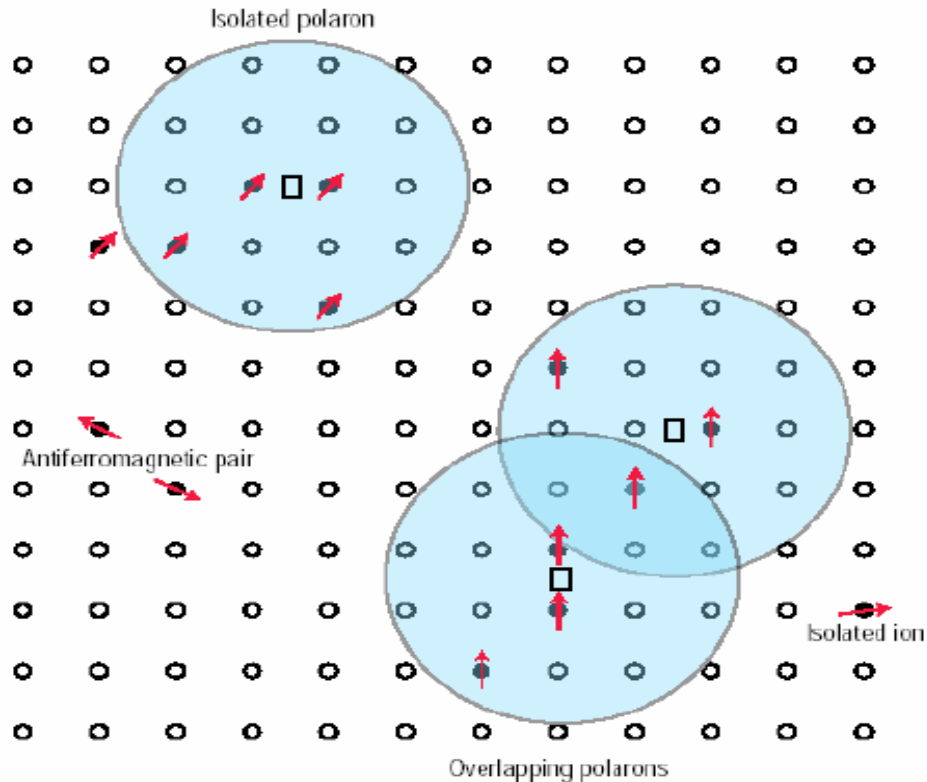


**Figure. 1.5 :** Interaction ferromagnétique dans un semi-conducteur dilué magnétique à forte densité de porteurs [11].

❖ **Cas de porteurs localisés (faible densité de porteurs) :**

A faible concentration de Mn ( $x < 3\%$ ), les trous restent localisés autour des ions et le modèle de Zener n'est plus adapté. L'interaction d'échange des trous localisés avec les impuretés magnétiques donne lieu à une formation de polarons magnétiques. Dans des systèmes où la concentration de trous est très faible comparée à la densité d'ions magnétiques, un polaron magnétique est formé d'un trou localisé et d'un grand nombre d'impuretés magnétiques autour de ce trou (fig. 1.6). Il existe alors des interactions antiferromagnétiques entre le trou localisé et les ions Mn et une interaction ferromagnétique entre les polarons. On peut définir un rayon effectif du polaron ( $R_p$ ) qui dépend de la température, de l'interaction d'échange entre le trou et l'ion Mn et d'une longueur caractéristique de la fonction d'onde du trou. Lorsque la température diminue,  $R_p$  augmente et pour des températures suffisamment basses, il y a un recouvrement des polarons (percolation).

L'interaction ferromagnétique entre les polarons domine l'interaction antiferromagnétique entre les ions manganèse et une phase ferromagnétique s'établit.



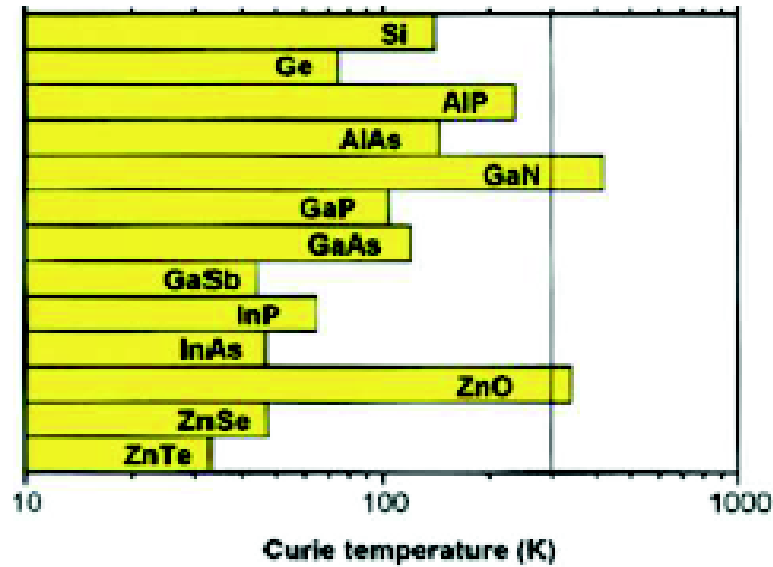
**Figure 1.6 :** Polarons magnétiques. L'électron forme une orbite hydrogénoïde et se couple avec les ions magnétiques du système.

### 1-3 Les oxydes magnétiques dilués à haute température de curie :

Une étude théorique de Dietl *et al.* [12] montre que la température de Curie pourrait atteindre des valeurs au dessus de l'ambiante dans des DMS obtenus par dopage au Mn de divers semi-conducteurs de type p et un des meilleurs candidats est l'oxyde de zinc ZnO (fig. 1.7).

Ces travaux ont constitué un premier pas dans la direction des semi-conducteurs magnétiques dilués à base d'oxydes, également appelés O-DMS. Une voie nouvelle a été ouverte par Matsumoto *et al.* [13] qui ont mis en évidence l'existence d'un ordre ferromagnétique à longue distance dans des

couches minces d'anatase  $\text{TiO}_2$  dopées au cobalt. Elle a constitué le point de départ de travaux des nombreux groupes de recherche.



**Figure 1.7 :** température de curie calculée pour différents semi-conducteurs avec un dopage 5 % de Mn et de  $3.5 \cdot 10^{20}$  trous  $\text{cm}^{-3}$ .

Les résultats obtenus dans le domaine des O-DMS peuvent être organisés en plusieurs groupes distincts : les matériaux à base de  $\text{ZnO}$  ( $\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$ ,  $\text{M}=\text{Co}, \text{Mn}, \text{V}, \text{Fe} \dots$ ) ; les matériaux à base de  $\text{TiO}_2$ , anatase et rutile, dopés avec divers métaux de transition mais surtout dopés au cobalt, les matériaux à matrice de type perovskite ou autre ( $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $(\text{La}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  et autres dopés par des métaux de transition).

#### 1-4 Les caractéristiques des matériaux étudiés ( $\text{TiO}_2$ et $\text{HfO}_2$ ) :

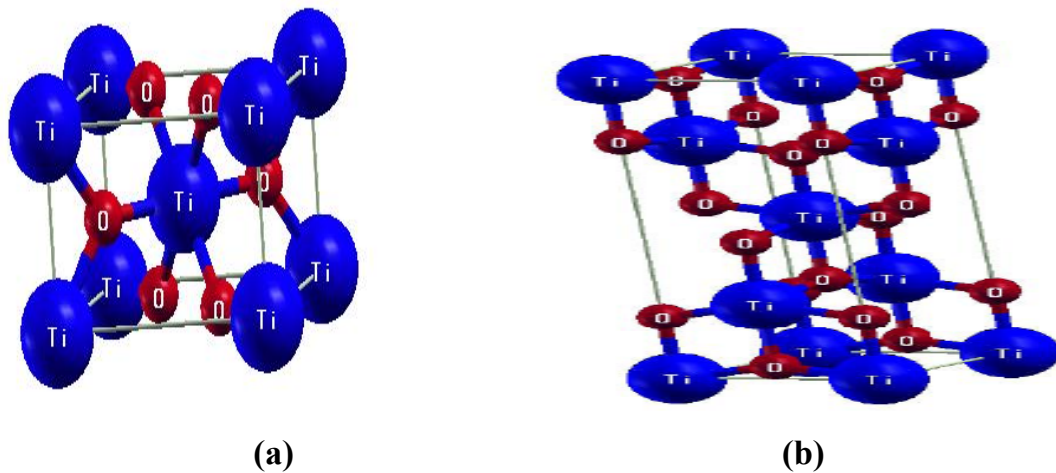
##### 1-4-1 Propriétés structurales et propriétés électroniques:

###### a- Dioxyde de titane:

La structure  $\text{TiO}_2$  rutile est quadratique, elle se décrit comme un empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène dont un site octaédrique sur deux est occupé par un ion  $\text{Ti}^{4+}$ . Dans sa forme stoechiométrique, le réseau de Bravais est tétragonal et contient six atomes par maille (fig. 1.8), avec des paramètres structuraux présentés dans le tableau 1.2.

C'est la forme la plus dense du dioxyde de titane, stable à hautes températures et pressions. Lorsqu'il est stoechiométrique, le  $\text{TiO}_2$  rutile est isolant avec une bande interdite d'environ 3eV. Cependant, des écarts à la stoechiométrie peuvent être obtenus par recuit à haute température ( $>500^\circ\text{C}$ ) sous ultravide ou sous atmosphère réductrice et par l'interaction avec un faisceau de particules chargées (électrons ou ions). Des défauts ponctuels se présentant soit sous la forme d'ions du titane interstitiels, soit sous la forme de lacunes d'oxygène sont alors créés, ce qui rend l'oxyde semi-conducteur de type n.

La maille de l'anatase est quadratique avec un groupe spatial  $I4_1/amd$ , et contient quatre unités fondamentales  $\text{TiO}_2$  (en propre 4 cations  $\text{Ti}^{4+}$  et 4 anions  $\text{O}^{2-}$ , c'est donc une maille multiple d'ordre 4) (fig. 1.8), avec des paramètres structuraux présentés dans le tableau 1.2. En tant que matériau massif, l'anatase se transforme de façon irréversible en rutile à une température d'environ  $820^\circ\text{C}$ .



**Figure 1.8** : Structure cristalline du  $\text{TiO}_2$  en phase : (a) rutile, (b) anatase.

	Phase rutile	Phase anatase
<b>Groupe spatial</b>	$P4_2/mnm$	$I4_1/amd$
<b>Paramètre de maille</b> Å	$a = b = 4,5937$ $c = 2,9581$	$a = 3,78$ $c = 9,51$

**Tableau 1.2** : Données cristallographiques de l'oxyde de Titane à pression atmosphérique



**b-Dioxyde d' Hafnium:**

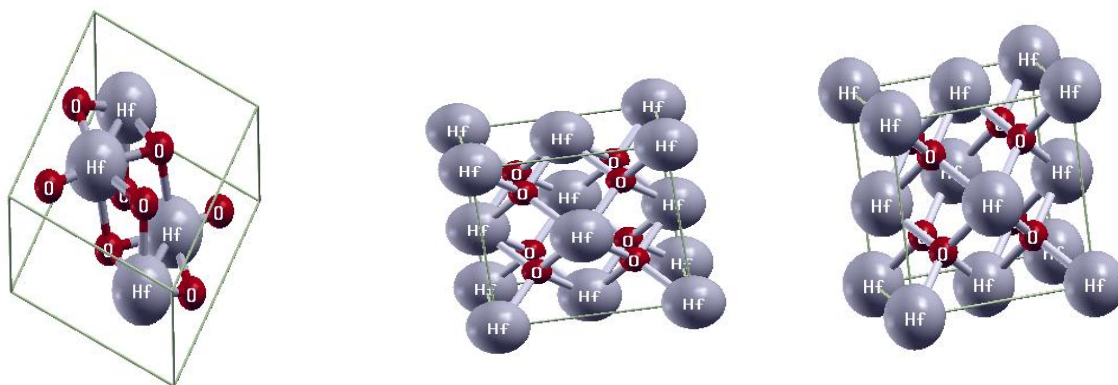
Le dioxyde d'hafnium  $\text{HfO}_2$ , est un des matériaux céramiques réfractaires les plus stables. Ce matériau présente une large bande interdite 5.8 eV avec une constante diélectrique élevée et une forte stabilité chimique et mécanique. L'oxyde d'hafnium peut se présenter sous forme de poudres, de monocristaux ou de films. Les principales caractéristiques physiques sont présentées dans le Tableau 1.3

Poids moléculaire	210.49 g/mol
Point de fusion	2812 °C
Couleur de la poudre	Blanche
Densité (phase monoclinique)	9.68 g/cm <sup>3</sup>

**Tableau 1.3** : Caractéristiques du  $\text{HfO}_2$

Le seul oxyde d'hafnium stable, existe à pression atmosphérique sous trois polymorphes dont les structures sont de types fluorite plus au moins déformée (fig.1.9). La phase la plus stable est la structure monoclinique, présente à basse température, de groupe spatial ( $P2_1/c$ ). Au dessus de 2000°C la phase quadratique ( $P4_2/nmc$ ) apparait, à partir de 2700°C se forme la phase fluorite cubique ( $Fm3m$ ). Les paramètres structuraux sont mentionnés dans le tableau 1.4.

Monoclinique ( $P2_1/c$ )  $\rightleftharpoons$  Quadratique ( $P4_2/nmc$ )  $\rightleftharpoons$  Cubique ( $Fm3m$ )  
 1510-2000°C (chauffage) 2700°C



**Figure 1.9** : Les polymorphismes du  $\text{HfO}_2$ .

	HfO <sub>2</sub> cubique	HfO <sub>2</sub> quadratique	HfO <sub>2</sub> monoclinique
<b>Groupe spatial</b>	Fm3m	P4 <sub>2</sub> /nmc	P2 <sub>1</sub> /c
<b>Paramètre de maille (Å)</b>	a=b=c=5.3	a=b=3.659 c=5.325	a=5.117 b=5.175 c=5.291 β=99.22°

**Tableau 1.4 :** Données cristallographiques de l'oxyde d'hafnium à pression atmosphérique.

#### 1-4-2 Les applications :

##### a- Dioxyde de titane :

- ❖ Le TiO<sub>2</sub> possède de nombreuses applications technologiques. L'anatase a un indice de réfraction élevé et n'absorbe pas dans le visible ; ses propriétés optiques en font un très bon pigment blanc pour plastiques, peintures ou papiers.
- ❖ La phase anatase a aussi été étudiée pour ses propriétés catalytiques et son utilisation en optoélectronique. De nombreuses études sont également menées sur ces phases pour leurs applications en photocatalyse.

##### b- Dioxyde d' Hafnium :

- ❖ Il est surtout utilisé comme matériau de protection (grâce à sa haute stabilité thermique et mécanique).
- ❖ Comme un film optique (son indice de réfraction est élevé ≈2) et il reste transparent à l'ultraviolet (UV) ( $\lambda > 300$  nm) à l'infrarouge (IR) ( $\approx 10$  μm).
- ❖ Utilisé à la place de l'oxyde de silicium pour l'une des couches des transistors, il réduit le courant de fuite d'un facteur 100. Il a déjà été employé dans l'industrie, notamment par Intel, mais les mécanismes de dépôt de la couche de HfO<sub>2</sub> restaient encore mal connus jusqu'à ce

qu'une équipe du CEA, en collaboration avec des chercheurs du CNRS, modélise pour la première fois l'organisation des atomes durant la croissance de la couche de  $\text{HfO}_2$  sur du silicium.

### 1-5 La croissance des Oxydes métalliques:

L'épitaxie par jets moléculaires est une très bonne technique de croissance pour synthétiser les oxydes métalliques. Différents oxydes peuvent être passés rapidement en revue, car il n'est pas nécessaire avec cette technique de développer au préalable des précurseurs comme en ALD (Atomic Layer Déposition) ou en MOCVD (Metal Organic Chemical Vapour Deposition). L'EJM offre la possibilité de varier relativement facilement la nature des matériaux déposés.

La qualité cristalline est suivie en temps réel par diffraction d'électrons rasants de haute énergie (RHEED).

	Pureté	Défaut	Epaisseur	Surface
<b>MOCVD</b>	0	00	00	000
<b>ALD</b>	0	00	000	000
<b>MBE</b>	000	000	00	000

**Tableau 1.5** : Comparaison de différentes méthodes de dépôt d'oxydes, avantages et inconvénients. (0 = bon, 00 = très bon, 000 = excellent) [15].

Les paramètres de croissance comme la température, la vitesse de croissance et la pression partielle d'oxygène jouent un rôle important pour la qualité cristalline ainsi que la microstructure de la couche mince. Chambers et al [16] ont établi que des vitesses de croissance faibles ( $\leq 0.03 \text{ \AA s}^{-1}$ ) conduisent à des couches monocristallines de haute qualité alors que des vitesses de croissance plus élevées ( $\geq 0.04 \text{ \AA s}^{-1}$ ) conduisent à des couches poly-cristallines avec précipitation d'autres phases. Pour les températures de croissance les

valeurs se situent entre 600 K et 1000K, en fonction de la méthode de synthèse utilisée.

Pour le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  : le choix du substrat peut influencer ou même déterminer le type de  $\text{TiO}_2$  qui se forme. On trouve dans la grande majorité des cas, indépendamment de la méthode de synthèse, l'anatase quand le substrat utilisé est  $\text{LaAlO}_3(001)$  ou  $\text{SrTiO}_3(001)$  [12,13] et le rutile quand le substrat utilisé est  $\text{Si}(100)$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  [12].

Pour le dioxyde d'hafnium  $\text{HfO}_2$ : le substrat utilisé est le silicium avec une couche tampon de dioxyde de silicium  $\text{SiO}_2$  pour éviter les interactions chimiques d'interface  $\text{HfO}_2/\text{Si}$ .

## 1-6 Etat de l'art sur le $\text{Ti}_x\text{MT}_{1-x}\text{O}_2$ :

### 1-6-1 Etude expérimentale :

Depuis l'article de Matsumoto [17], de nombreuses équipes ont commencé à travailler sur ce type de système ; une grande majorité de chercheurs s'est intéressée aux couches minces de  $\text{TiO}_2$  faiblement dopées par différents métaux de transition, les plus utilisés étant le cobalt et le fer. Des résultats expérimentaux soutiennent l'origine intrinsèque du ferromagnétisme observé dans ces matériaux. D'autres associent ce ferromagnétisme à la présence de clusters métalliques ou d'impuretés [18].

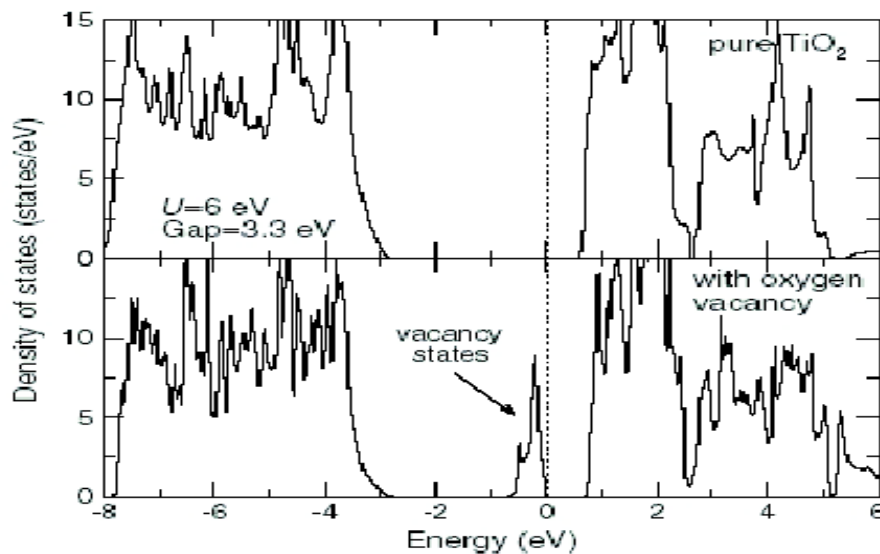
Griffin et al. [19], montrent à l'aide d'une étude expérimentale que la présence de porteurs de charge libres n'est pas nécessaire pour que ce matériau soit ferromagnétique. Leurs résultats indiquent que des couches minces de  $\text{TiO}_2$  dopées Co peuvent être dans un même temps intrinsèquement ferromagnétiques et hautement isolantes. D'autres groupes de chercheurs comme celui de Zhao *et al.* Arrivent au même résultat : ferromagnétisme dans des couches minces  $\text{TiO}_2$  dopés Co isolantes [20]. Ces chercheurs proposent comme possible explication du ferromagnétisme observé plusieurs théories : celle des polarons magnétiques liés qui percolent (BMP de l'anglais « bound magnetic polarons »), une théorie

développée dans le contexte des matériaux DMS hautement isolants par Kaminski et Das Sarma [21] ainsi qu'un modèle proposé par Coey *et al.* se basant sur la formation des centres de type F [22].

### 1-6-2 Etude théorique :

En 2002 Chambers propose un mécanisme dans lequel des lacunes d'oxygène jouent un rôle décisif dans l'établissement de l'ordre ferromagnétique [23]. Le  $\text{TiO}_2$  pur ainsi que les couches minces ferromagnétiques  $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  sont des semi-conducteurs de type n comme le révèlent les mesures d'effet Hall. Dans le  $\text{TiO}_2$  la conduction a pour origine des lacunes d'oxygène chargées qui créent des niveaux donneurs d'électrons peu profonds dans la bande interdite, c.à.d. proches de la bande de conduction (fig.1.10 ; calcul LSDA+U ~ approximation de la densité de spin locale en tenant compte de la répulsion coulombienne). La substitution du titane par du cobalt (sous forme des ions  $\text{Co}^{2+}$ ) dans  $\text{TiO}_2$  implique la présence de lacunes d'oxygène afin de préserver la neutralité électrique.

Si des lacunes d'oxygène en excès par rapport à celles nécessaires à la neutralité électrique ne sont pas présentes, les couches minces restent isolantes et non magnétiques.



**Figure 1.10 :** Densité d'états totale obtenue par calculs LSDA+U pour  $\text{TiO}_2$  - stœchiométrique en oxygène (en haut) ainsi que pour  $\text{TiO}_{2-x}$  - non-stœchiométrique en oxygène(en bas) [24].

En utilisant l'approche LSDA+U (approximation de la densité de spin locale en tenant compte de la répulsion Coulomb), Anisimov et al. 2006 [24] font des calculs pour plusieurs systèmes modèles :  $\text{TiO}_2$  dopés Co sans lacunes d'oxygène supplémentaires à part celles présentes pour assurer la neutralité électrique (le cobalt est sous forme des ions  $\text{Co}^{2+}$ ) ;  $\text{TiO}_2$  non dopé mais déficient en oxygène et  $\text{TiO}_2$  dopé Co et déficient en oxygène. Le  $\text{TiO}_2$  est considéré sous forme rutil, les atomes de cobalt en état d'oxydation +2 et la concentration en cobalt proche des valeurs Expérimentales (8-12%).

Ils arrivent à la conclusion que l'interaction entre les atomes de Co est ferromagnétique mais très faible à cause de la distance importante entre ceux-ci et que cette interaction devient trois fois plus forte quand une lacune magnétique est présente (par lacune magnétique on entend une lacune d'oxygène occupée par un électron, centre de type F+). La différence énergétique entre les configurations FM et AFM des moments magnétiques de cobalt et des lacunes est de 40 meV, ce qui correspond à environ 500 K. En conclusion, selon les résultats d'Anisimov et al, l'interaction forte entre les moments magnétiques du cobalt et des lacunes magnétiques représente la clé pour expliquer les TC élevées obtenues dans le  $\text{TiO}_2$  dopé Co.

## Références:

- [1] Jean-Baptiste Moussy Institut rayonnement matière de Saclay (Iramis) Direction des sciences de la matière.
- [2] G. H. Jonker et J. H. van Santen, *Physica*, 16, 337 (1950).
- [3] J. H. van Santen et G. H. Jonker, *Physica*, 16, 599 (1950).
- [4] C. Zener, *Phys. Rev.* 83, 299 (1951).
- [5] G. H. Jonker et J. H. van Santen. *Physica*, 16:337, 1950.
- [6] J. B. Goodenough, A. Wold, R. J. Arnot et N. Menyuk. *Phys.Rev.*, 124 :373, 1961.
- [7] P. Bruno et C. Chappert. Oscillatory coupling between ferromagnetic layers separated by a nonmagnetic metal spacer. *Phys. Rev. Lett.*, 67 : 1602, 1991.
- [8] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert et D. Ferrand. Zener model description of ferromagnetism in Zinc-blende magnetic semiconductors. *Science*, 287 :1019, 2000.
- [9] C. Zener, *Phys. Rev.*, 81, p. 440, (1951). "Interaction between the d shells in the transition metals".
- [10] R. R. Dos Santos, L. E. Oliveira, and J. D'Albuquerque E Castro., *J. Phys. :Condens. Matter*, 14, p. 3751, (2002). "Hole concentration in a diluted ferromagnetic semiconductor".
- [11] R. R. Dos Santos, L. E. Oliveira, and J. D'Albuquerque E Castro., *J. Phys. :Condens. Matter*, 14, p. 3751, (2002). "Hole concentration in a diluted ferromagnetic semiconductor". [12] T. Dietl, *Semicond. Sci. Technol.* 17, 377 (2002).
- [13] S. R. Shinde, S. B. Ogale, S. Das Sarma, .Venkatesan, *Phys. Rev. B* 67, 115211 (2003).
- [14] Y. Matsumoto, R. Takahashi, M. Murakami, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, L1204 (2001). [19] K. A. Griffin, A. B. Pakhomov, Krishnan, *Phys. Rev. Lett.* 94, 157204 (2005)
- [15] J. Robertson, "High dielectric constant gate oxides for metal", *Prog.Phys.* 69, p 327, (2006)
- [16] S. A. Chambers, S. Thevuthasan, R. F. C. Farrow, *Appl. Phys. Lett.* 79, 3467 (2001).
- [17] S. R. Shinde, S. B. Ogale, S. Das Sarma, .Venkatesan, *Phys. Rev. B* 67, 115211 (2003).
- [18] D. H. Kim, J. S. Yang, Y. S. Kim, Chen, et Y. J. Song, *Phys. Rev. B* 71, 014440 (2005).
- [19] K. A. Griffin, A. B. Pakhomov, Krishnan, *Phys. Rev. Lett.* 94, 157204 (2005)
- [20] T. Zhao, S. R. Shinde, S. B. Ogale, H. Zheng, *Phys. Rev. Lett.* 94, 126601 (2005).
- [21] A. J. Kaminski et S. Das Sarma, *Phys. Rev. B* 68, 235210 (2003).
- [22] J. M. D. Coey, A. P. Douvalis, *Appl.Phys. Lett.* 84, 1332 (2004).
- [23] S. A. Chambers, S. Thevuthasan, R. F. C. Farrow, *Appl. Phys. Lett.* 79, 3467 (2001).
- [24] V. I. Anisimov, M. A. Korotin, I. A. Nekrasov, A. S. Mylnikova, A. V. (2006).

*CHAPITRE II :*  
*ETUDE THEORIQUE*



## 2-1 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité:

### 2-1-1 Introduction :

Les méthodes quantiques appelées aussi méthodes ab-initio qui signifie du tout début, du premier principe sont utilisées essentiellement pour la détermination des différentes propriétés de la matière en utilisant comme base les principes de la mécanique quantique.

L'équation centrale dans la mécanique quantique est l'équation de Schrödinger, qui s'écrit pour les états stationnaires :  $\hat{H}\Psi = E\Psi$  (2.1)

La plupart des questions concernant la structure et la thermodynamique d'un système sont reliées à la connaissance de l'énergie totale, qui peut être calculée en résolvant l'équation de Schrödinger avec toutes les interactions (électroniques) entre les ions et les électrons.

$$H_T = \sum_{\alpha} -\frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} + \sum_j -\frac{\hbar^2}{2} \Delta_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^* \frac{1}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta}^* \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} - \sum_{\alpha,j} \frac{Z_{\alpha}}{|R_{\alpha} - r_j|} \quad (2.2)$$

La solution de l'équation conduit à la résolution d'un problème à N corps. Il est hors de question de résoudre ce problème exactement. Afin de trouver des états propres approximatifs acceptables, nous avons besoin de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer [1].

### 2-1-2 L'approximation de Born-Oppenheimer :

A cause de la différence énorme entre la masse électronique et la masse atomique des noyaux, la résolution de l'équation du système total, se réduit à traiter la dynamique des électrons dans une configuration « figée » des noyaux. On se place, ainsi, dans le cadre de l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer. Elle consiste à négliger l'énergie cinétique des ions devant l'énergie cinétique des électrons.

Les variables de l'équation différentielle seront donc uniquement les positions électroniques. Les positions des ions figurent en tant que paramètre seulement.

$$H_{el}\Psi_{el}(r,R)=E_{eff}\Psi_{el}(r,R) \quad (2,3)$$

Le problème est maintenant purement électronique et néglige les vibrations du réseau, Ce qui donne à cette approximation le nom adiabatique. Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à résoudre.

Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (2.3) dont les premières sont les méthodes de Hartree- Fock basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides. Il existe une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est **la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)**. Son histoire revient à la première trentaine du 20<sup>ème</sup> siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [2]. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique  $\rho(r)$  au lieu de sa fonction d'onde.

### 2-1-3 Théorèmes de Hohenberg et Kohn:

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn. Premièrement, Hohenberg et kohn ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(r)$  :

$$E = E[\rho(r)] \quad (2.4)$$

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn montrent que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité

qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (2.5)$$

$\rho_0$ : la densité de l'état fondamental.

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int V_{\text{ext}}(r) \rho(r) d^3r \quad (2.6)$$

$$\text{Où : } F[\rho(r)] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle \quad (2.7)$$

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

#### 2-1-4 Les équations de Kohn et Sham :

Kohn et Sham [3] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres, et ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle  $E_{\text{xc}}[\rho]$ . Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie  $E_{\text{ext}}[\rho]$  s'écrit sous la forme :

$$E_{\text{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{\text{xc}}[\rho] + V_{\text{ext}}[\rho] \quad (2.8)$$

Où  $T_0$  est l'énergie cinétique du système sans interaction,  $V_H$  désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons),  $V_{\text{xc}}$  le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation, et  $V_{\text{ext}}$  inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle

important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange e corrélation  $E_{xc}[\rho]$ .

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \right] |\phi_i\rangle = \epsilon_i |\phi_i\rangle, \quad i = 1, \dots, N \quad (2.9)$$

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

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\partial V_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (2.10)$$

Et la densité de l'état fondamental est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupés :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r})^* \phi_i(\vec{r}) \quad (2.11)$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, l'ensemble des équations (2.9), appelés équations de **Kohn et Sham**. La somme des trois termes  $V_H + V_{xc} + V_{ext}$  constitue un potentiel effectif  $V_{eff}$  qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que  $r$ . Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite d'introduire certaines approximations.

### 2-1-5 La fonctionnelle d'échange-corrélation :

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

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : **L'effet d'échange**, encore appelé corrélation de fermi, résulte de

l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de Hartree-Fock le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde  $\Phi$ .

**La corrélation de coulomb** est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en  $1/|r - r' |$ . Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de **Hartree-Fock**.

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de **la correction de 'self-interaction'**, qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

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

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

#### **a- L'approximation de la densité locale (LDA) :**

L'approximation de la densité locale (**Local Density Approximation LDA**) repose sur l'hypothèse que les termes d'échange- corrélation ne dépendent que de la valeur locale de  $\rho(r)$  ; c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène. L'énergie d'échange- corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] d^3r \quad (2.12)$$

Où  $\epsilon_{xc}[\rho]$  représente l'énergie d'échange - corrélation d'un gaz d'électron uniforme.

Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation), où l'énergie d'échange et corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (2.13)$$

La LDA suppose que la fonctionnelle  $\epsilon_{xc}$  est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho) \quad (2.14)$$

$\epsilon_x$  est l'énergie d'échange et  $\epsilon_c$  est l'énergie de corrélation.

La fonctionnelle  $\epsilon_{xc}$  peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner [4], Ceperly et Alder [5], Perdew et Zunger [6], Kohn et Sham [3], Hedin et Lundqvist [7] et Perdew et Wang [8].

### **b- L'approximation du gradient généralisé (GGA) :**

Dans plusieurs cas, la LDA a donné des résultats fiables, mais dans d'autres cas elle a présenté des contradictions avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée consistant à tenir en compte les variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA, generalized Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f[\rho(r), \nabla \rho(r)] d^3r \quad (2.15)$$

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

Les paramétrisations utilisées pour la GGA sont différentes. Parmi elles celles de Perdew et al. (1992) [9], et Perdew et al. (1996) [10]. Il existe plusieurs versions de la GGA les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [11] et Perdew [12].

### 2-1-6 Résolution des équations de Kohn-Sham :

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelés orbitales de Kohn-Sham (KS) :

$$\psi_j(k, r) = \sum C_{ji} \phi_i(k, r) \quad (2.16)$$

Où les  $\phi_i(k, r)$  sont les fonctions de base et les  $C_{ji}$  les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients  $C_{ji}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent. Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) = 0 \quad (2.17)$$

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

Ensuite, la nouvelle densité de charge *out*  $\rho$  est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (2.16).

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

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (2.18)$$

$i$  représente la  $i^{\text{ème}}$  itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

### 2-1-7 Pratique de la DFT :

Les bases théoriques étant établies, l'efficacité des méthodes *ab-initio* et surtout des méthodes du type DFT repose sur la façon dont on résout de façon auto-cohérente l'équation (2.12).

L'idée commune à toutes les techniques employées aujourd'hui est de ne pas résoudre de façon directe cette équation mais plutôt d'écrire  $\psi_i$  dans une base finie de fonctions ce qui est en toute rigueur une approximation, comme nous l'avons souligné dans le cadre du modèle Hartree-Fock. On est alors amené à trouver les valeurs propres d'une matrice écrite dans la base considérée. Si l'on traite des structures périodiques, on mettra systématiquement à profit le théorème de Bloch pour écrire les fonctions d'onde sous la forme  $u(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  (où  $u$  a la périodicité du réseau cristallin considéré) où  $\mathbf{k}$  balaye la première zone de Brillouin de l'espace réciproque. Ceci a pour effet de réduire considérablement la matrice à diagonaliser qui autrement devrait être immense. Une autre façon de réduire le coût des calculs est de ne traiter de façon variationnelle que les électrons de valence, seuls responsables a priori de la liaison chimique.

Il existe donc une grande liberté pour le choix de la base dans laquelle on développeur.



## 2-2 La méthode des pseudopotentiels (P.M) :

La décomposition en **ondes planes** (utilisée dans les codes comme CASTEP et plane Wave de MSI mais aussi le code VASP de Vienne que nous avons utilisé) est une méthode éprouvée qui est associée à l'utilisation de **pseudopotentiels** pour représenter l'interaction entre les électrons de valence et les noyaux atomique sécrantés par les électrons de coeur. L'utilisation de pseudopotentiels appropriés permet non seulement de s'affranchir des électrons de coeur mais aussi de restreindre le nombre d'ondes planes utilisées,  $N_{PW}$ , dans le développement. Concrètement on développe  $u(r)$  en série de Fourier c'est-à-dire comme une somme de termes du type  $c_K e^{iK r}$  ( $K$  étant un vecteur du réseau réciproque de la structure périodique considérée) avec  $|K| > K_{off}$ . La valeur de  $K_{off}$  nécessaire pour avoir des résultats précis sera d'autant plus faible (et par conséquent les calculs moins coûteux) que le pseudopotentiel sera d'autant plus « mou ».

Ce type de méthodes est devenu très performant depuis le milieu des années 80 à cause de l'amélioration substantielle des algorithmes permettent de résoudre de façon autocohérente l'équation de Kohn et Sham en prenant des ondes planes comme base de décomposition.

La méthode de pseudopotentiel fût introduite par Fermi en 1934 pour étudier les états atomiques des couche minces. Dans l'année suivante, Hellman proposa que cette méthode puisse être utilisée pour obtenir les niveaux énergétiques des atomes des métaux alcalins. Cependant, c'est à partir de 1950 que son utilisation fut généralise et ceci grâce à Phillips et Kleinman en 1959 qui se sont basés sur la méthode des ondes planes orthogonalisées (O.P.W). L'intérêt de cette méthode est que seuls les électrons de valence seront pris en compte. Les électrons du coeur seront supposées « gelés » et seuls les électrons de valence se déplacent dans un potentiel électronique.

Les coefficients utilisés dans cette méthode O.P.W pour assurer l'orthogonalité de l'onde plane aux états du coeur, peuvent être utilisés pour

construire un potentiel orthogonal. Ce potentiel est répulsif car son effet est de repousser les électrons de valence loin du coeur. Et on obtient par effet d'annulation un potentiel faible ou « pseudopotentiel ».

Ce dernier peut être traité en utilisant la méthode des électrons presque libres (N.F.E.M) ou toute autre méthode standard pour résoudre l'équation de Schrödinger.

Cette méthode fut appliquée notamment pour le calcul des structures électroniques des solides et liquide, les interactions électron-phonon, la supraconductivité, les vibrations des réseaux, les liaisons et structures des cristaux...etc.

### 2-2-1 Formalisme mathématique :

Comme dans la méthode O.P.W la fonction  $\Psi$  est donnée par la somme d'ondes planes  $\phi_k^v$  et des états atomiques occupés du coeur  $\phi_k^c$ .

$$\psi_k = \phi_k^v + \sum_{\sigma} b_{\sigma} \phi_k^c \quad (2.19)$$

La fonction d'onde  $\psi_k$  doit être orthogonale aux états du coeur  $\phi_c$

$$\langle \phi_k^c | \psi_k \rangle = 0 \quad (2.20)$$

$$\Rightarrow \psi_k = \phi_k^v + \sum_{\sigma} \langle \phi_k^c | \phi_k^v \rangle \phi_k^c \quad (2.21)$$

$\psi_k$  Vérifie l'équation de Schrödinger :

$$H\psi_k = E_k \psi_k \quad (2.22)$$

En remplaçant l'expression (2.21) dans (2.22), nous obtenons

$$H\phi_k^v + H \sum_{\sigma} \langle \phi_k^c | \phi_k^v \rangle \phi_k^c = E_k \psi_k \quad (2.23)$$

On sait que :

$$H\phi_k^c = E_k^c \phi_k^c \quad (2.24)$$

Donc :

$$H\phi_k^v + E_k^c \sum_{\sigma} \langle \phi_k^c | \phi_k^v \rangle \phi_k^c = E_k \psi_k = E_k \left[ \phi_k^v + \sum_{\sigma} \langle \phi_k^c | \phi_k^v \rangle \phi_k^c \right]$$

$$H\phi_k^v + \sum_{\sigma} (E_k - E_k^c) \langle \phi_k^c | \phi_k^v \rangle \phi_k^c = E_k \phi_k^v \quad (2.25)$$

Avec

$$V_R \phi_k^v = \sum_c (E_k - E_k^c) \langle \phi_k^c | \phi_k^v \rangle \phi_k^c \quad (2.26)$$

On peut écrire l'équation (2.25) d'une façon condensée :

$$(H + V_R) \phi_k^v = E_k \phi_k^v \quad (2.27)$$

Où

$$\left( \frac{P^2}{2m} + V_c + V_R \right) \phi_k^v = E_k \phi_k^v \quad (2.28)$$

On pose:

$V_p = V_c + V_R$  c'est le pseudopotentiel qui est faible.

$V_c$  : potentiel attractif du cœur négatif.

$V_R$  : potentiel répulsif positif.

Dans l'équation (2.28)  $\phi_k^v$  est la pseudo-fonction d'onde, cependant, il est important de noter que la valeur de l'énergie  $\varepsilon_k = \varepsilon(k)$  n'est pas une pseudo-énergie mais la vraie énergie correspond à la fonction d'onde  $\psi_k$ .

Dans ce cas pour résoudre l'équation de Schrödinger, on peut considérer le pseudo-potentiel comme une perturbation.

## 5-2- Les modèles des pseudopotentiels :

Le théorème de l'annulation et les démonstrations analytiques basées sur le pseudopotentiel de Phillips-Kleinman servaient de base pour expliquer comment la structure électronique d'un système réel peut être décrite par la méthode N.F.E.M ou par un faible potentiel. Cependant, l'approche de Phillips-Kleinman n'a pas une large application comme méthode de calcul pour obtenir la structure de bande d'un cristal. Ce qui fait que des modèles et des potentiels empiriques furent utilisés pour « fitter » les propriétés observées et résoudre ensuite un certain nombre de problèmes. Dans certains cas, le modèle de

potentiel est ajusté par rapport aux données atomiques expérimentales, ensuite, il est utilisé pour le calcul de la structure des bandes d'un solide.

### 5-2-1- Le modèle local :

Le modèle le plus simple consiste en un potentiel local dépendant de la variable  $r$ , et pour ce fait plusieurs formes de potentiels ont été proposées :

Le premier modèle consiste en un potentiel de coulomb à une distance large et un potentiel constant dans la région du cœur. Une forme de ce potentiel est :

$$V(r) = \begin{cases} \frac{-Ze}{r} & r > r_c \\ \frac{-Ze}{r_c} & r \leq r_c \end{cases} \quad (2.29)$$

Où

$Z$  ; est la valence atomique

$r_c$  : est le paramètre utilisé pour ajuster les données atomiques.

Heine et Aberenkov ont introduit plus de flexibilité pour cet ajustement par l'introduction d'un potentiel  $A$  considère comme constant dans la région du cœur. Dans ce cas la forme du potentiel sera :

$$V(r) = \begin{cases} \frac{-Ze}{r} & r > r_c \\ A & r \leq r_c \end{cases} \quad (2.30)$$

Enfin Aschkroft proposa une autre forme de potentiel similaire et qui est beaucoup utilisé, c'est le potentiel des cœurs inoccupés donné par ;

$$V(r) = \begin{cases} \frac{-Ze}{r} & r > r_c \\ 0 & r \leq r_c \end{cases} \quad (2.31)$$

### 5-2-2 Le modèle non local :

Dans la même façon, le potentiel (pseudopotentiel) peut être non local en choisissant des constantes différentes dans la région du cœur pour chaque  $l$  ( $l$  : nombre quantique) la dépendance en énergie peut être ainsi incluse en

remplaçant la constante  $A$  par  $A_1(E)$ . On peut donc écrire le pseudopotentiel non local sous la forme suivante [13] :

$$V_{NL}(r) = \sum_l A_l(E) f_l(r) P_l \quad (2.32)$$

Où :

$A_1(E)$  : est appelée énergie des états profonds, c'est la constante de la dépendance du pseudopotentiel en énergie des états de cœur.

$P_1$  : est l'opérateur de projection de la 1<sup>ère</sup> composante des moments angulaires.

$f_1(r)$  : est la fonction qui présente l'effet de l'état du cœur, elle a plusieurs formes parmi elle celle d'Ascroft, Heine-Abarenkov et la forme de Gauss.

$$V(r, E) = A(E) f(r) P \quad (2.33)$$

Où  $A_1(r, E)$  est la constante de la dépendance du pseudopotentiel en énergie des états du cœur,  $f_1(r)$  est la fonction simulant les effets des états du cœur et  $P_1$  est l'opérateur de projection de la 1<sup>ère</sup> composante du moment angulaire.

### a- Modèle de Heine et Abarenkov :

La forme carrée de la fonction de Heine et Abarenkov [14], est très utilisée à cause de sa simplicité,

$$f_1(r) = \begin{cases} 1 & r < r_c \\ 0 & r \geq r_c \end{cases} \quad (2.34)$$

Où

$r_c$  : le rayon du cœur ionique.

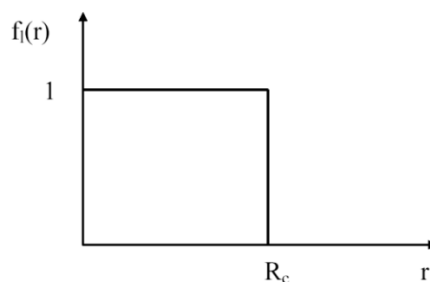


Figure 2.1 : Fonction de Heine-Abarenkov.

**b- Modèle de Gauss :**

La forme Gaussienne [15] est représentée dans la figure 2.2 et donnée par l'expression suivante :

$$f_i(r) = \exp\left(-r^2/R_c^2\right) \quad (2.35)$$

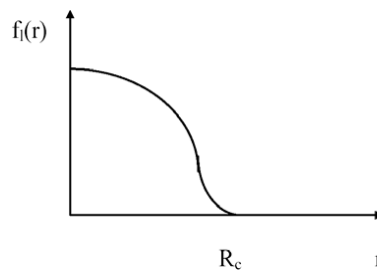


Figure 2.2 : Fonction de Gauss.

A cause de la nature non locale du pseudopotentiel, les facteurs de formes  $V(G)$  sont non seulement fonction de  $G$  mais aussi dépendant du vecteur d'onde  $k$ .

Une présentation générale des principes théoriques des calculs ab-initio, nous a permis d'établir la possibilité de calculer l'énergie totale d'un système d'atomes en interaction; méthode qui pourrait être appliquée au calcul qui nous intéresse.

**Références :**

- [1] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457 (1927).
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [3] W. Kohn L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [4] E. Wigner, *Phys. Rev.* **46**, 1001 (1934).
- [5] D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980)
- [6] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [7] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* **4**, 2064 (1971).
- [8] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [9] J. P. Perdew , J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- [10] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [11] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [12] J. P. Perdew in ‘*Electronic Structure of Solids*’, AcademieVerlag, Berlin, 11(1991).
- [13] F. Bloch, *Z. Phys.* **52**, 555(1928).
- [14] H.Aourag, pseudopotential method theory and practice, Winter College on Computational condensed matter physics (1995) University of Sidi Bel-Abbes (1995).
- [15] I.V.Abarenkov and V.Heine, *Phil. Mag.* 12 (1965) 529.

*CHAPITRE III :*  
*RÉSULTATS*  
*ET DISCUSSION*



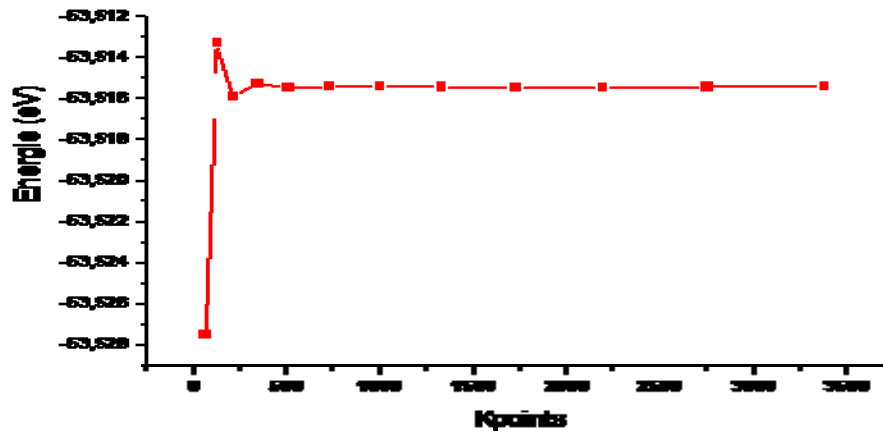
**Introduction:**

Notre travail est essentiellement un travail d'exploration, dans la mesure où le dopage magnétique de l'oxyde de titane et l'oxyde d'hafnium ne font pas l'objet d'études très poussées. Nous envisageons principalement de tester la potentialité d'une utilisation de ces deux oxydes en spintronique. La phase la plus stable de l'oxyde de titane étant la phase rutile et pour l'oxyde d'hafnium c'est la phase monoclinique, nous avons choisi de mener notre exploration sur ces deux structures, l'idée étant que la réalisation technique du dopage serait probablement possible. Nous avons effectué ces calculs en utilisant la méthode du pseudo-potentiel implémentée dans le code **VASP** (Vienna Ab-initio Simulation Package)[1], elle nous a permis de doubler la taille de notre cellule de simulation.

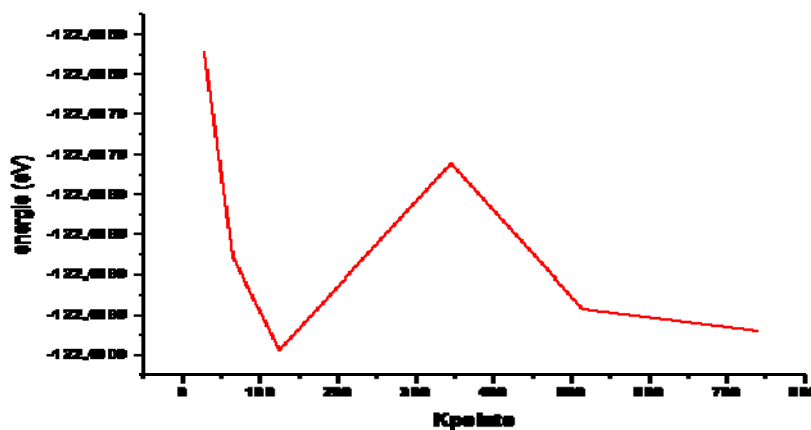
**3-1 Les propriétés structurales :****3-1-1 Test de convergence :**

Les tests de convergence sont effectués sur la cellule unitaire du  $\text{TiO}_2$ , c'est-à-dire une cellule contenant deux atomes de titane et quatre atomes d'oxygène et pour son homologue le  $\text{HfO}_2$  une cellule qui contient quatre atomes d'hafnium et huit atomes d'oxygène. Les opérations de symétrie sont maintenues.

Les figures 3.1(a) et 3.1(b) présentent la variation de l'énergie totale calculée pour différentes valeurs du nombre de points spéciaux. Pour les deux cas, l'énergie converge assez rapidement après la valeur de 729 points. Nous avons ainsi choisi d'effectuer nos calculs avec une grille de  $9 \times 9 \times 9$  points.



(a)

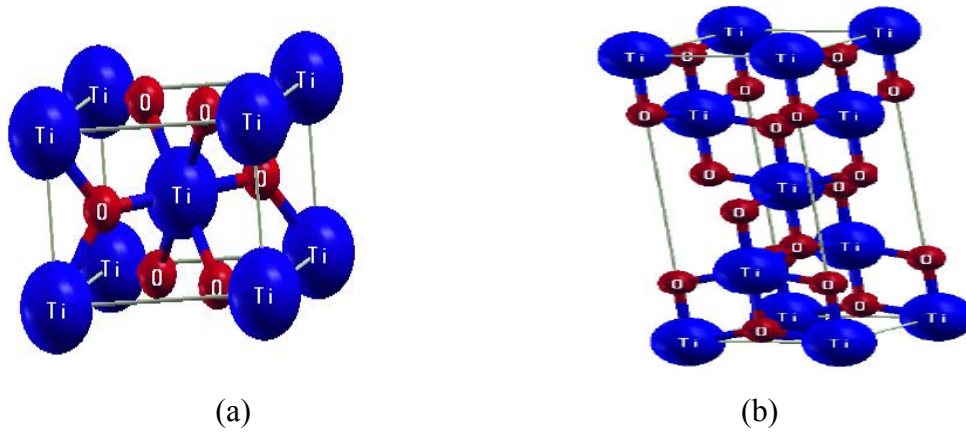


(b)

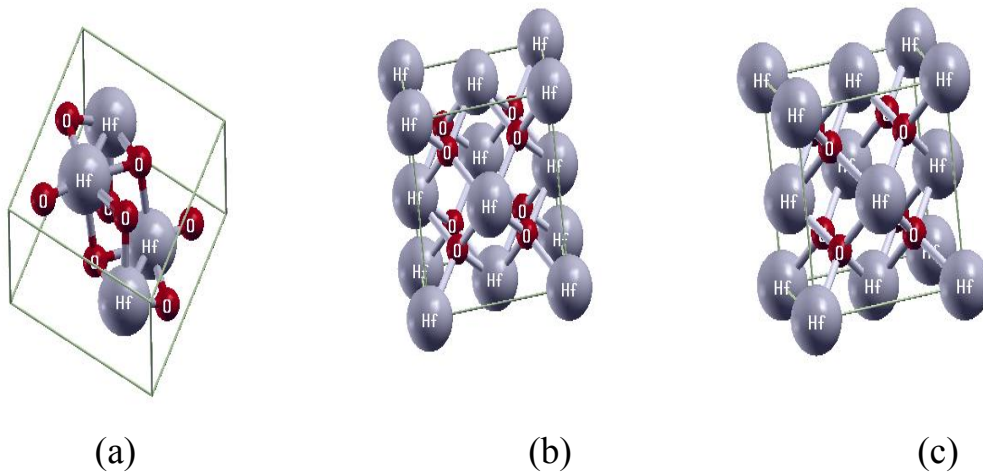
**Figure 3.1 :** Variation de l'énergie totale en fonction du nombre des points spéciaux, (a) pour le TiO<sub>2</sub> et (b) pour le HfO<sub>2</sub>.

### 3-1-2 Stabilité structurale:

Le composé TiO<sub>2</sub> cristallise dans la phase Rutile et la phase Anatase (figure 3.2) et le HfO<sub>2</sub> cristallise dans trois phases différentes : la phase monoclinique, la phase quadratique et la phase cubique (figure 3.3). Nous avons traité les états Ti ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ ), Hf ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14}$ ) et O ( $1s^2 2s^2$ ) comme étant des états du cœur, et les états Ti ( $3d^2 4s^2$ ), Hf ( $5d^2 6s^2$ ) et O ( $2s^2 2p^4$ ) comme étant des états de valence.



**Figure 3.2 :** Structure cristalline du  $\text{TiO}_2$  en phase: (a) Rutile, (b) Anatase.

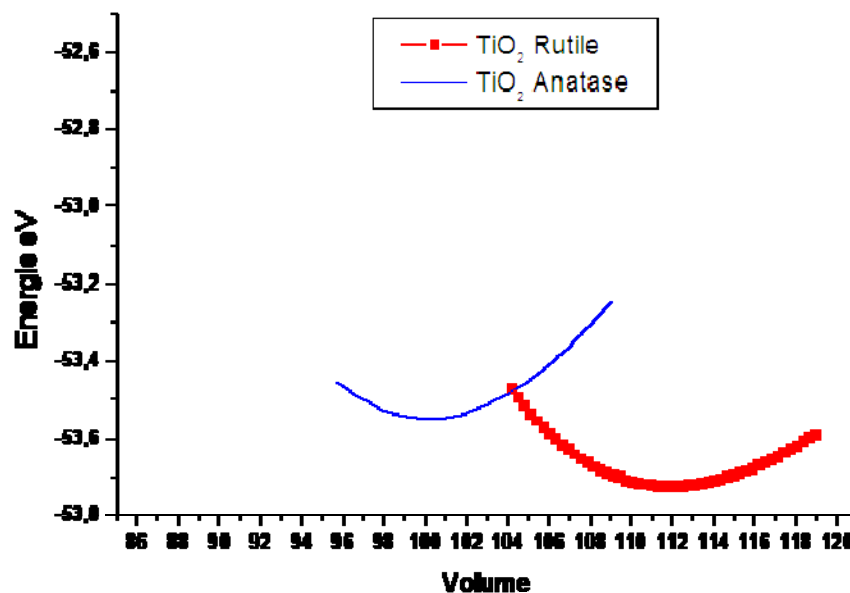


**Figure 3.3 :** Structure cristalline du  $\text{HfO}_2$  en phase: (a) Monoclinique, (b) Quadratique, (c) Cubique.

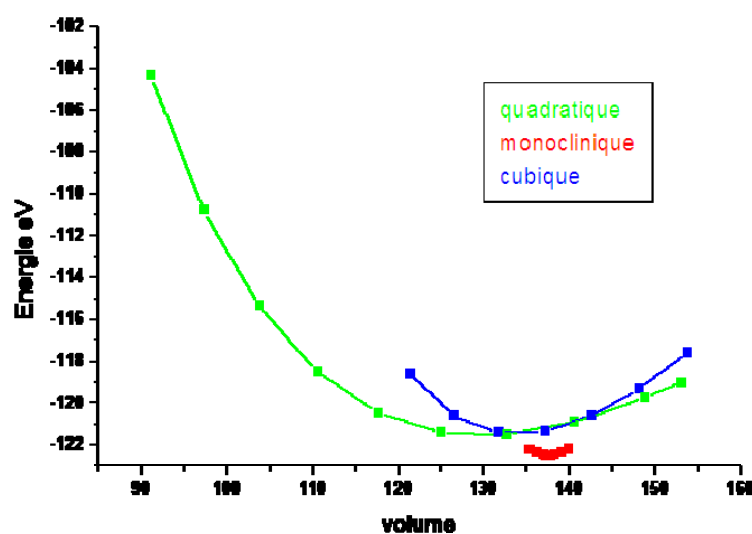
L'optimisation structurale des deux matériaux s'effectue en minimisant l'énergie totale en fonction du volume  $V$  et du rapport  $c/a$ . Le cycle d'optimisation est reproduit jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Le module de compression à l'équilibre est évalué en ajustant la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue en fin de cycle à l'équation de Murnaghan [2] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \left[ \frac{B_0 V}{B_0 (B_0 - 1)} \right] \times \left[ B_0 \left( 1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B_0} - 1 \right] \quad (3.1)$$

Les figures 3.4 et 3.5 montrent, les courbes de variation de l'énergie totale en fonction du volume de la cellule unitaire pour toutes les structures considérées avec le cas où l'énergie d'échange et corrélation est évaluée avec l'approximation GGA.



**Figure 3.4 :** Variation de l'énergie  $E$  (eV) en fonction du volume  $V$  ( $\text{\AA}^3$ ) pour les structures rutile et anatase ( $\text{TiO}_2$ ).



**Figure 3.5 :** Variation de l'énergie  $E$  (eV) en fonction du volume  $V$  ( $\text{\AA}^3$ ) pour les structures monoclinique, quadratique et cubique ( $\text{HfO}_2$ ).

D'après les Figures 3.4 et 3.5, on constate que les structures les plus stables sont la phase rutile pour le  $\text{TiO}_2$  et la phase monoclinique pour le  $\text{HfO}_2$  vues que les énergies correspondantes sont les plus basses. Les tableaux 3.1 et 3.2 montrent les résultats obtenus en utilisant la phase rutile et la phase monoclinique respectivement, et qui sont en accord avec les résultats expérimentaux.

	<b>GGA (notre calcul)</b>	<b>Expt.</b>
$a_{\text{eq}}(\text{Å})$	<b>4.613</b>	<b>4.586</b>
$c_{\text{eq}}(\text{Å})$	<b>2.971</b>	<b>2.955</b>
$(c/a)_{\text{eq}}$	<b>0.644</b>	<b>0.644</b>
$B_{\text{eq}}(\text{GPa})$	<b>238.02</b>	<b>216.00</b>
$B'$	<b>6.873</b>	<b>6.76</b>

**Tableau 3.1** : Paramètres structuraux du  $\text{TiO}_2$  dans la phase Rutile calculés avec l'approximation GGA, comparés aux données expérimentales [3].

	<b>GGA (notre calcul)</b>	<b>Expt.</b>
$a_{\text{eq}}(\text{Å})$	<b>5.106</b>	<b>5.117</b>
$b_{\text{eq}}(\text{Å})$	<b>5.228</b>	<b>5.175</b>
$c_{\text{eq}}(\text{Å})$	<b>5.215</b>	<b>5.271</b>
$(b/a)_{\text{eq}}$	<b>1.021</b>	<b>1.011</b>
$(c/a)_{\text{eq}}$	<b>1.024</b>	<b>1.030</b>
$B_{\text{eq}}(\text{GPa})$	<b>332.14</b>	<b>289.6</b>
$B'$	<b>135.06</b>	<b>109</b>

**Tableau 3.2** : Paramètres structuraux du  $\text{HfO}_2$  dans la phase monoclinique, calculés avec l'approximation GGA, comparés aux données expérimentales [5].

Où,  $B_{\text{eq}}$  : Le module de compression à l'équilibre.

$B'$  : Le module de cisaillement.

## 3-2 Propriétés électroniques et propriétés magnétiques :

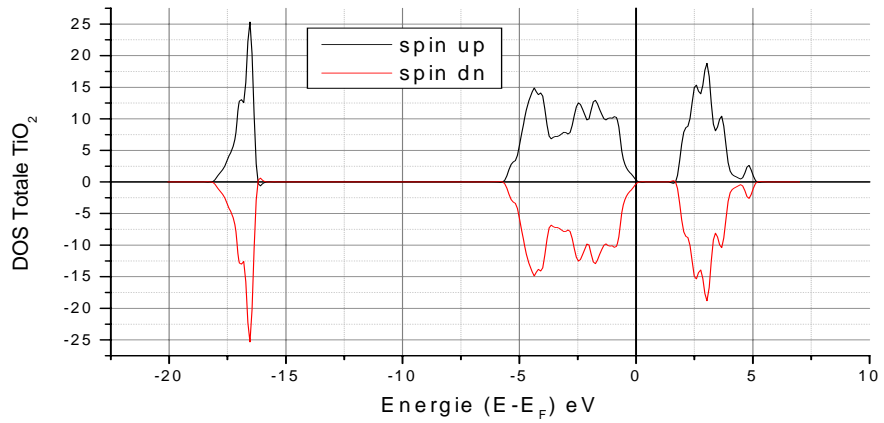
### 3-2-1 Etude de $\text{TiO}_2$ et $\text{HfO}_2$ à l'état pur :

Les densités d'états électroniques totales et partielles de  $\text{TiO}_2$  projetées, entre -20 et 10 eV et  $\text{HfO}_2$  projetées, entre -22 et 10 eV, calculés par la GGA sont illustrées sur la figure 3.6. Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies.

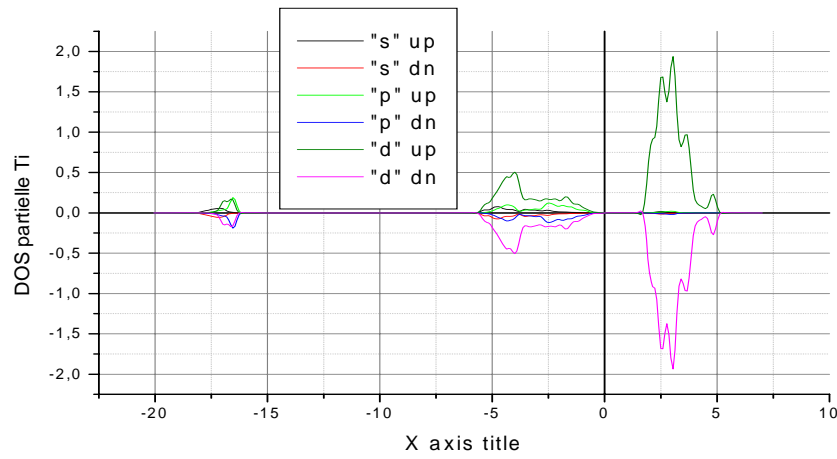
Nous pouvons constater que les densités d'état totales présentent deux régions dans la bande de valence :

- Une région comprise, entre -18.07 et -16 eV pour le  $\text{TiO}_2$  et entre -17.5 et -16 eV pour le  $\text{HfO}_2$ , et dominée principalement par la contribution des états « 2s » de l'anion O.
- Une seconde région comprise, entre -5.65 eV et jusqu'au niveau de Fermi pour le  $\text{TiO}_2$  constituée des états « 2p » de l'oxygène et des états « d » du titane avec une légère contribution des états « s » et « p » de ce dernier et entre -5.5 eV jusqu'au niveau de Fermi pour le  $\text{HfO}_2$  constituée des états « 2p » de l'oxygène et des états « d » d'hafnium avec une légère contribution des états « s » et « p » de ce dernier. Les bandes de conduction est formée par les états « d » délocalisés du titane et du hafnium respectivement.

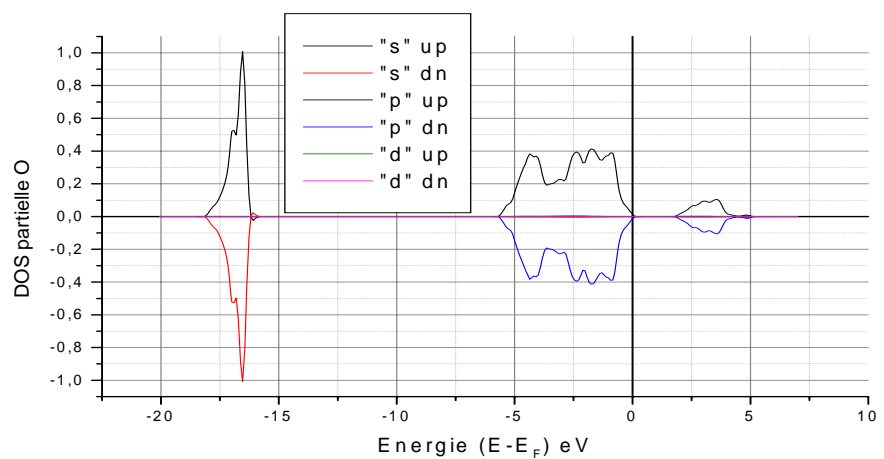
En se basant sur ces résultats, nous pouvons affirmer que le dioxyde de Titane et le dioxyde d'hafnium ne possèdent pas de moment magnétique, du moment que leurs densités d'états électroniques présentent une parfaite symétrie entre les états « up » et « down ».



(a)

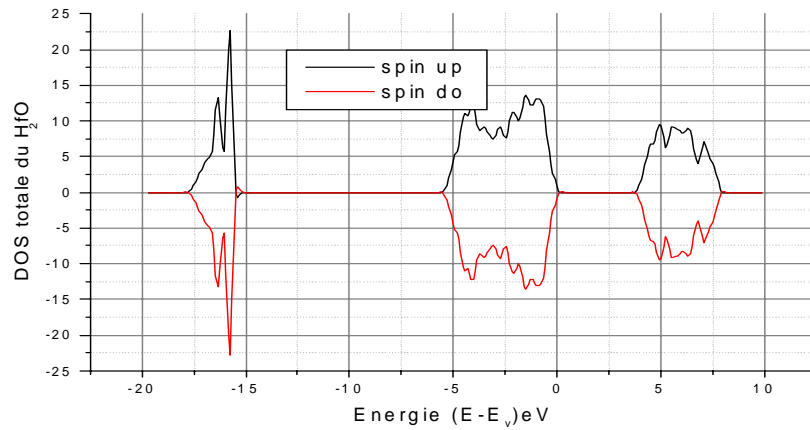


(b)

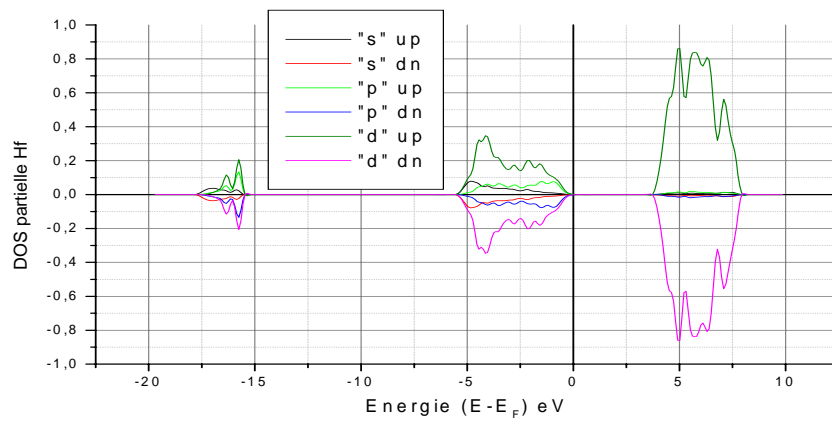


(c)

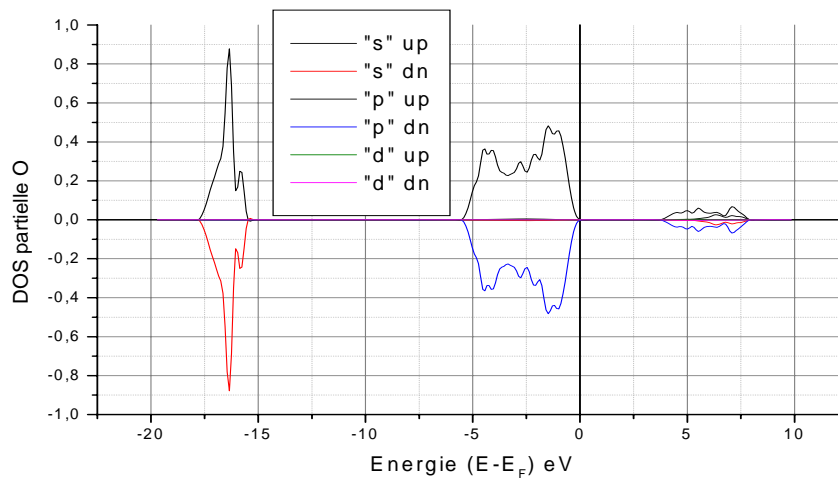
**Figure 3.6 :** Les densités d'états électroniques totales et partielles (a) de  $\text{TiO}_2$  pure (b) de l'atome de titane et (c) de l'atome d'oxygène.



(a)



(b)



(c)

**Figure 3.7 :** Les densités d'états électroniques totales et partielles (a) de  $\text{HfO}_2$  pure (b) de l'atome de et (c) de l'atome d'oxygène.

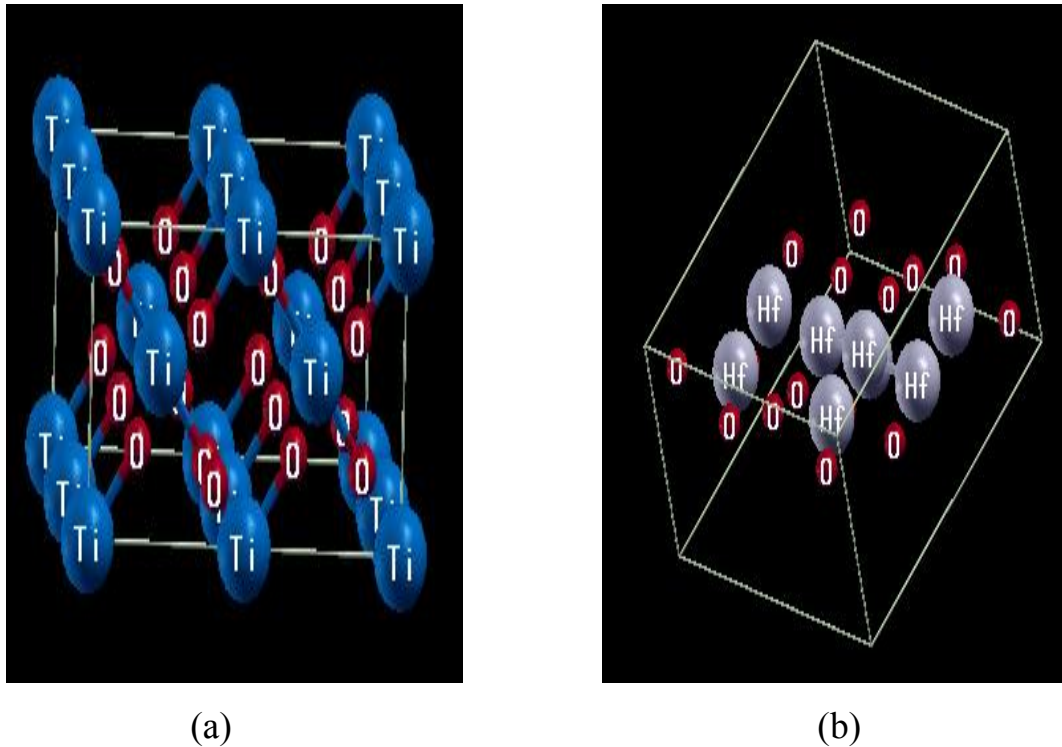


### 3-2-2 Etude du dopage:

Nous avons entrepris de calculer la structure électronique du  $\text{TiO}_2$  et du  $\text{HfO}_2$  avec la présence d'une impureté métallique. Nous avons choisi d'étudier le cas du dopage au cobalt en plus du cas du dopage au cuivre.

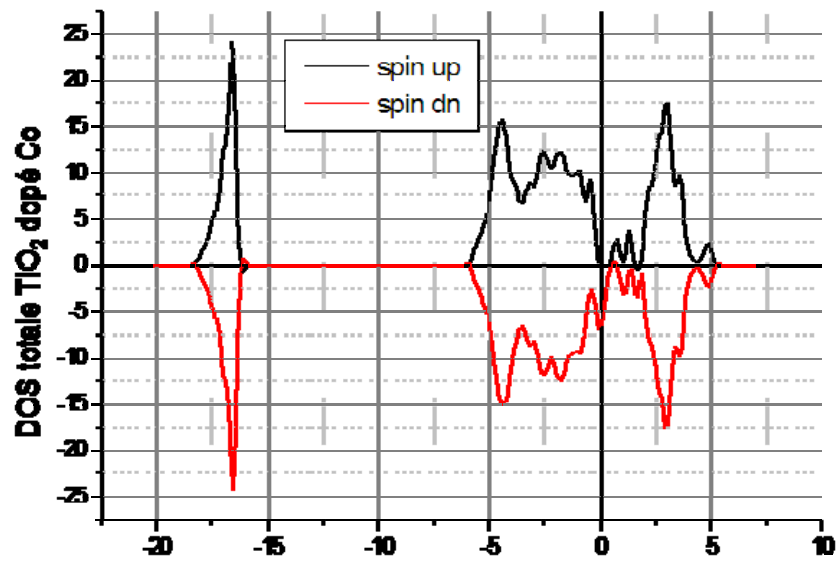
#### 3-2-2-1 Dopage au cobalt :

De même que pour les propriétés électroniques de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{HfO}_2$  non dopés, nous avons utilisé la méthode du pseudo-potentiel pour effectuer notre calcul avec l'approximation (GGA). Les paramètres de réseaux du  $\text{TiO}_2$  et du  $\text{HfO}_2$  pur dans la structure rutil et la structure monoclinique respectivement ont été utilisés pour la construction d'une super-cellule de  $\text{TiO}_2$  ( $2 \times 1 \times 2$ ), contenant 24 atomes (8 atomes de titane et 16 atomes d'oxygène) et une super-cellule de  $\text{HfO}_2$  ( $1 \times 1 \times 2$ ), contenant 24 atomes (8 atomes d'hafnium et 16 atomes d'oxygène). Parmi les huit sites cationiques, nous remplaçons un seul par un atome dopant. Ceci constitue un taux de dopage de 12.5%. L'utilisation d'une cellule de dimensions plus importante aurait permis de considérer des concentrations plus faibles. La figure 3.8 représente la super-cellule utilisée dans cette simulation.

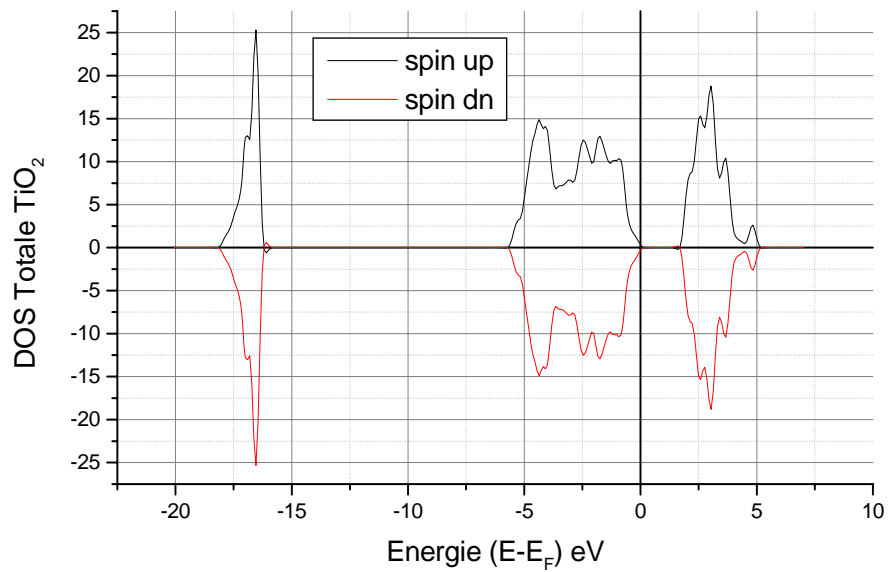


**Figure 3.8** : La super-cellule utilisée dans la simulation du dopage : (a) de  $\text{TiO}_2$  et (b) de  $\text{HfO}_2$ .

Les figures 3.9.a et 3.10.a représentent les densités d'états électroniques totales calculées pour le  $\text{TiO}_2$  et pour le  $\text{HfO}_2$ . Les densités d'états électroniques totales calculées pour les mêmes super-cellules sans dopage sont reproduites dans les figures 3.9.b et 3.10.b pour plus de clarté lors de la comparaison.

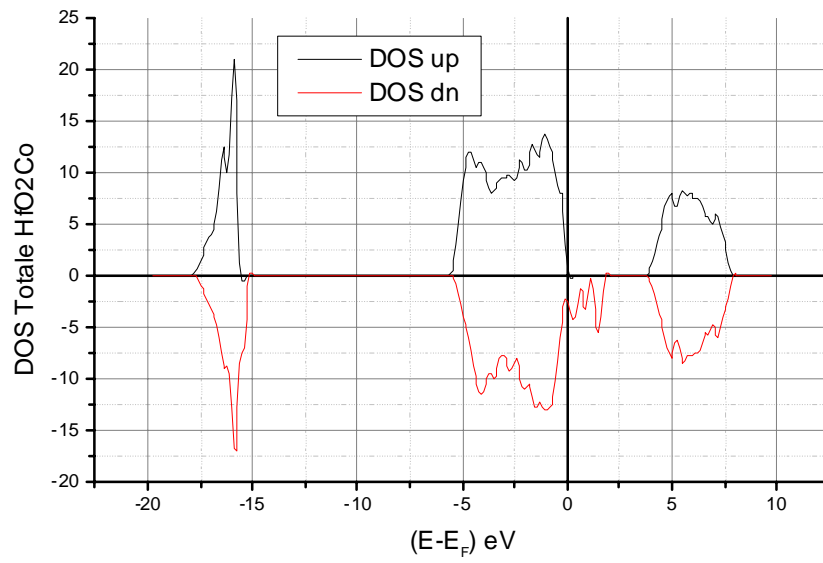


(a)

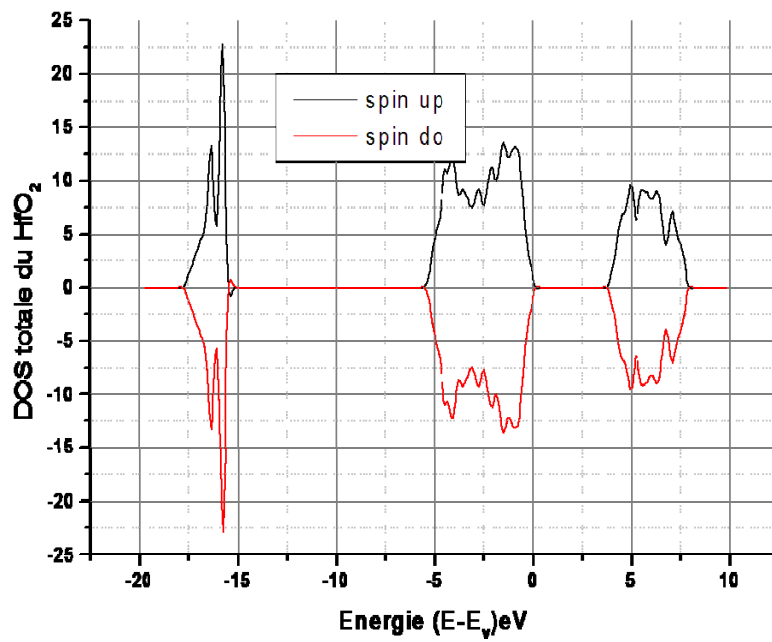


(b)

**Figure 3.9** : Densité d'états électroniques totale :(a) du  $\text{TiO}_2$  dopé à 12.5 % de Co et (b) du  $\text{TiO}_2$  pur.



(a)

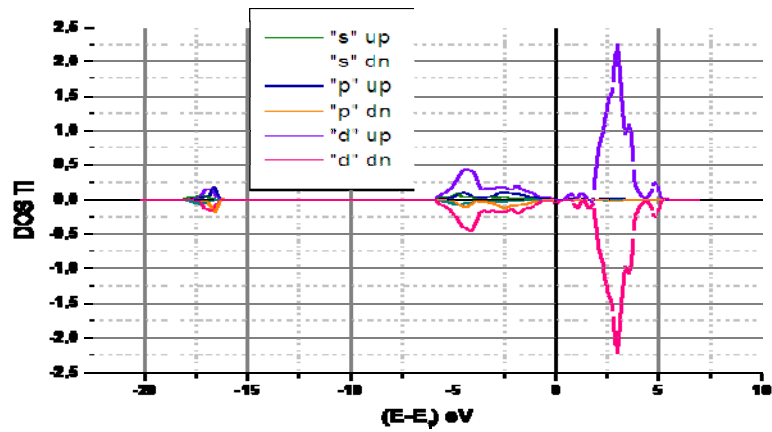


(b)

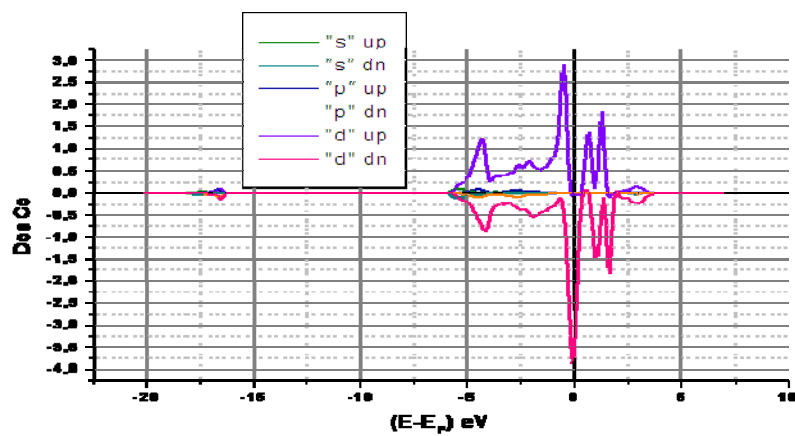
**Figure 3.10** : Densité d'états électroniques totale (a) du HfO<sub>2</sub> dopé à 12.5 % de Cobalt et (b) du HfO<sub>2</sub> pur

Nous constatons qu'il y a apparition de niveaux supplémentaires à l'intérieur de la bande interdite pour les deux matériaux. Aussi, contrairement au cas pur, les densités d'états électroniques ne sont pas symétriques (la différence entre les densités des états up et down n'est pas nulle). En particulier, nous remarquons qu'au niveau de Fermi les valeurs des densités d'états des spins minoritaires sont non nulles. La polarisation au niveau de Fermi est ainsi très forte.

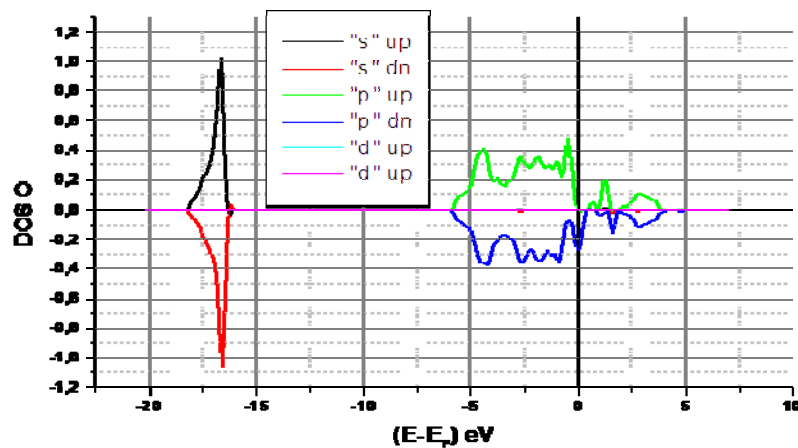
Pour une meilleure analyse, nous avons tracé les densités d'états électroniques partielles. Les figures 3.11 et 3.12 représentent les densités d'états électroniques (DOS) des atomes cationiques (a), cobalt (b) et oxygène (c). Il est bien clair que les états apparus dans la bande interdite sont majoritairement engendrés par l'atome de cobalt. Il est à noter que l'amplitude du niveau additionnel dans la DOS est exagérée, si l'on considère qu'il s'agisse d'un niveau d'impureté, par le fait que le tau de dopage est assez élevé (12,5%). Aussi, une contribution des atomes de titane et d'hafnium est négligeable. Les atomes d'oxygène contribuent de manière, collective, nettement supérieure comparés aux atomes de titane.



(a)

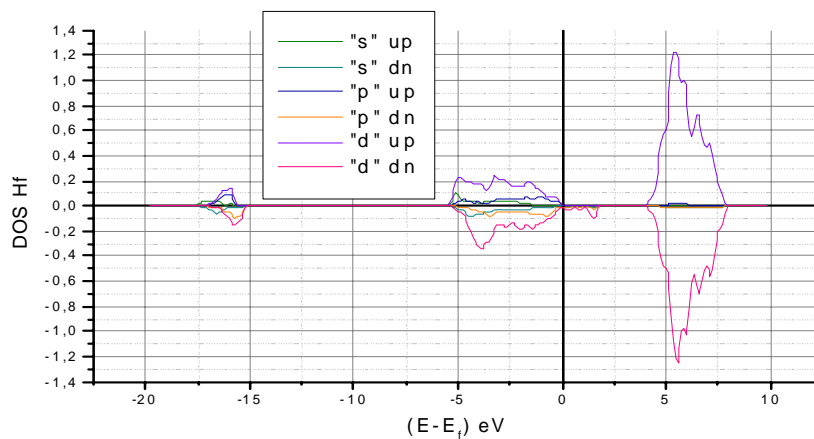


(b)

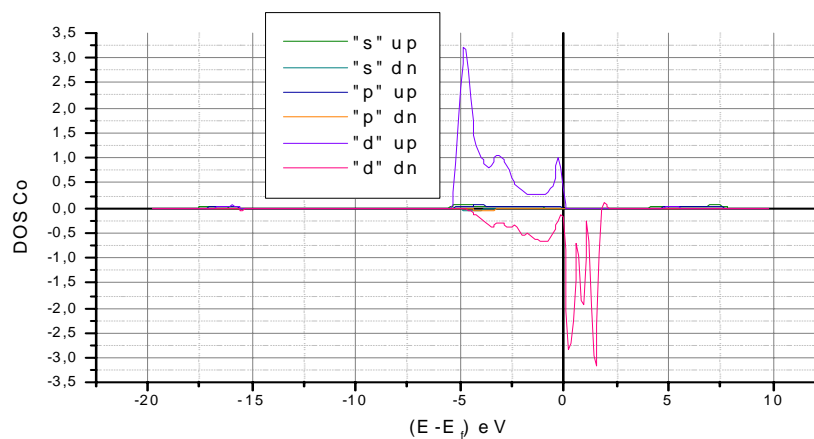


(c)

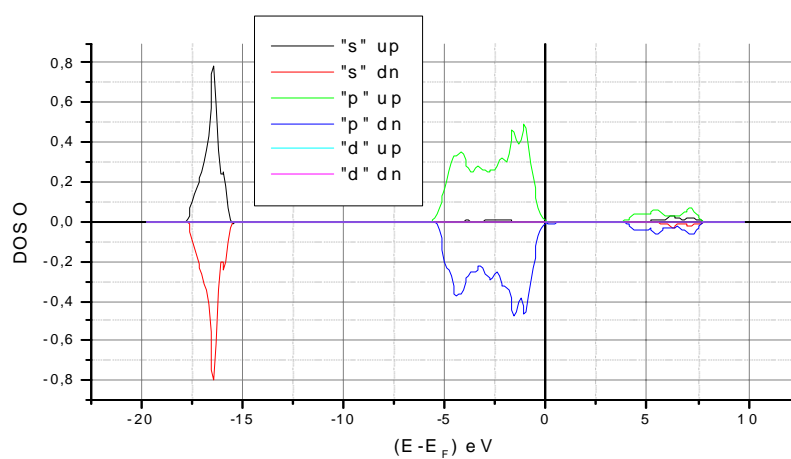
Figure 3.11 : Les densités d'états électroniques partielles (a) de l'atome de Titane, (b) de l'atome de Cobalt et (c) de l'atome d'Oxygène.



(a)



(b)



(c)

**Figure 3.12 :** Les densités d'états électroniques partielles (a) de l'atome d'hafnium, (b) de l'atome de cobalt et (c) de l'atome d'oxygène.

Le moment magnétique calculé pour les super-cellules sont de  $1.03\mu_B$  et  $5.06\mu_B$  pour les deux composés  $Ti_{1-x}Co_xO_2$  et le  $Hf_{1-x}Co_xO_2$  respectivement. La majeure partie est concentrée autour des atomes de cobalt, et le reste est distribué sur les atomes d'oxygènes. Les atomes cationiques portent des moments magnétiques très faibles et de signe négatif. La contribution de la zone interstitielle est équivalente et même légèrement supérieure à celle d'un atome d'oxygène. Les tableaux 3.3 et 3.4 présentent les valeurs des moments magnétiques sur tous les sites atomiques non équivalents des deux super-cellules.

$M_{total} (\mu_B)$	1.03	$M_{O(5)} (\mu_B)$	0.02
$M_{Co} (\mu_B)$	0.71	$M_{O(6)} (\mu_B)$	0.00
$M_{Ti(1)} (\mu_B)$	-0.007	$M_{O(7)} (\mu_B)$	0.00
$M_{Ti(2)} (\mu_B)$	-0.008	$M_{O(8)} (\mu_B)$	0.04
$M_{Ti(3)} (\mu_B)$	-0.007	$M_{O(9)} (\mu_B)$	0.05
$M_{Ti(4)} (\mu_B)$	-0.001	$M_{O(10)} (\mu_B)$	0.02
$M_{Ti(5)} (\mu_B)$	-0.007	$M_{O(11)} (\mu_B)$	0.04
$M_{Ti(6)} (\mu_B)$	-0.001	$M_{O(12)} (\mu_B)$	0.00
$M_{Ti(7)} (\mu_B)$	-0.007	$M_{O(13)} (\mu_B)$	0.00
$M_{O(1)} (\mu_B)$	0.02	$M_{O(14)} (\mu_B)$	0.01
$M_{O(2)} (\mu_B)$	0.01	$M_{O(15)} (\mu_B)$	0.02
$M_{O(3)} (\mu_B)$	0.00	$M_{O(16)} (\mu_B)$	0.00
$M_{O(4)} (\mu_B)$	0.05	$M_{interst}(\mu_B)$	0.11

**Tableau 3.3** : La participation des atomes du  $TiO_2$  dopé au cobalt au moment magnétique total.

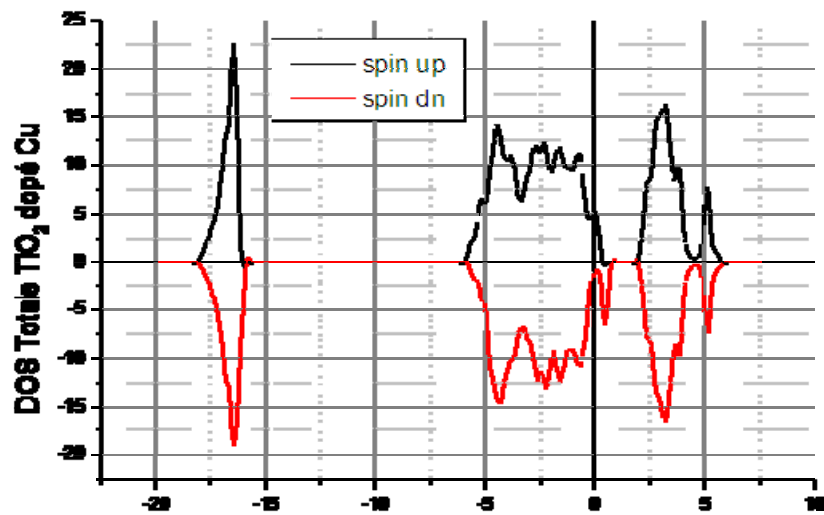


$M_{\text{total}} (\mu_B)$	5.06	$M_{\text{O}(5)} (\mu_B)$	0.16
$M_{\text{Co}} (\mu_B)$	3.05	$M_{\text{O}(6)} (\mu_B)$	0.19
$M_{\text{Hf}(1)} (\mu_B)$	0.17	$M_{\text{O}(7)} (\mu_B)$	0.00
$M_{\text{Hf}(2)} (\mu_B)$	0.000	$M_{\text{O}(8)} (\mu_B)$	0.12
$M_{\text{Hf}(3)} (\mu_B)$	0.000	$M_{\text{O}(9)} (\mu_B)$	0.02
$M_{\text{Hf}(4)} (\mu_B)$	0.000	$M_{\text{O}(10)} (\mu_B)$	0.01
$M_{\text{Hf}(5)} (\mu_B)$	0.000	$M_{\text{O}(11)} (\mu_B)$	0.04
$M_{\text{Hf}(6)} (\mu_B)$	0.000	$M_{\text{O}(12)} (\mu_B)$	0.03
$M_{\text{Hf}(7)} (\mu_B)$	0.000	$M_{\text{O}(13)} (\mu_B)$	0.00
$M_{\text{O}(1)} (\mu_B)$	0.31	$M_{\text{O}(14)} (\mu_B)$	0.00
$M_{\text{O}(2)} (\mu_B)$	0.26	$M_{\text{O}(15)} (\mu_B)$	0.16
$M_{\text{O}(3)} (\mu_B)$	0.03	$M_{\text{O}(16)} (\mu_B)$	0.00
$M_{\text{O}(4)} (\mu_B)$	0.20	$M_{\text{interst}}(\mu_B)$	0.46

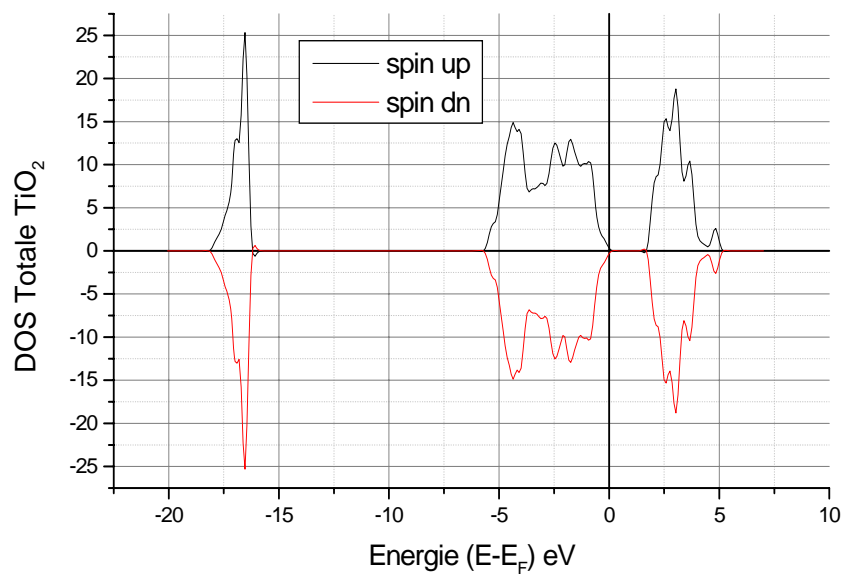
**Tableau 3.4 :** La participation des atomes du HfO<sub>2</sub> dopé au cobalt au moment magnétique total.

### 3-2-2-2 Dopage au Cuivre:

Les figures 3.13.a et 3.14.a représentent les densités d'états électroniques totales calculées pour la super-cellule (2x1x2) du TiO<sub>2</sub> et pour la super-cellule (1x1x2) du HfO<sub>2</sub> avec un atome de cuivre en position substitutionnelle d'un atome cationique (donnant lieu à la concentration du dopant de 12.5%). Les densités d'états électroniques totales calculées pour les mêmes super-cellules sans dopage sont reproduites dans les figures 3.13.b et 3.14.b pour plus de clarté lors de la comparaison.

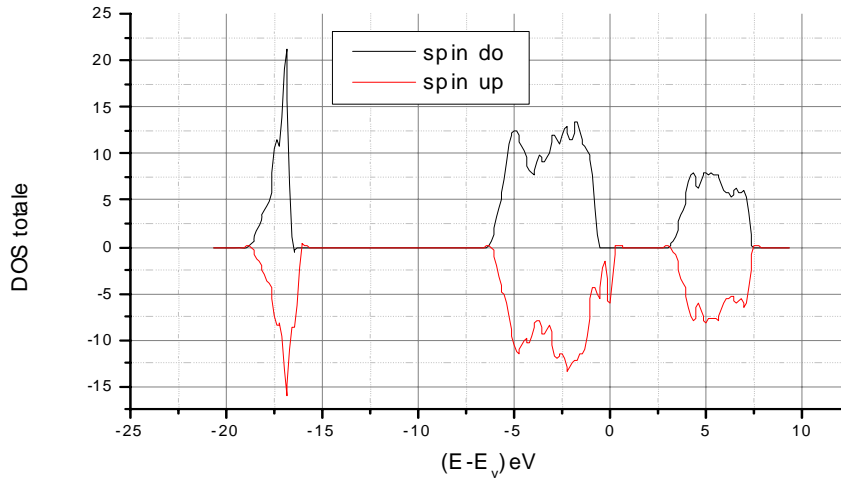


(a)

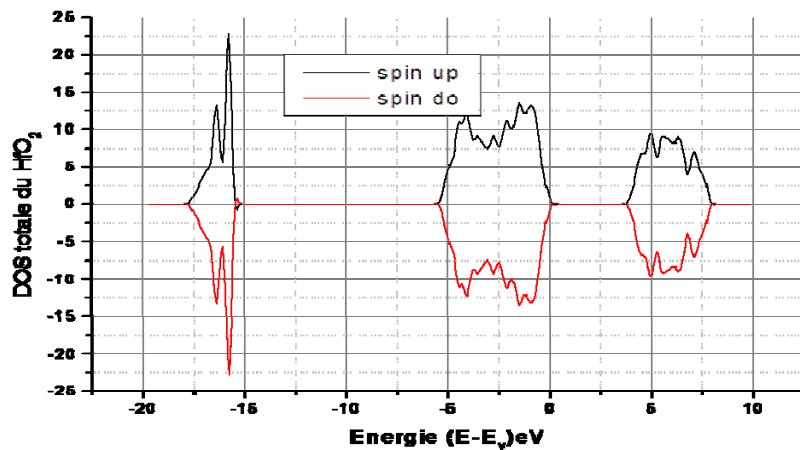


(b)

**Figure 3.13** : Densité d'états électroniques totale (a) du  $\text{TiO}_2$  dopé à 12.5 % de Cuivre et (b) du  $\text{TiO}_2$  pure.



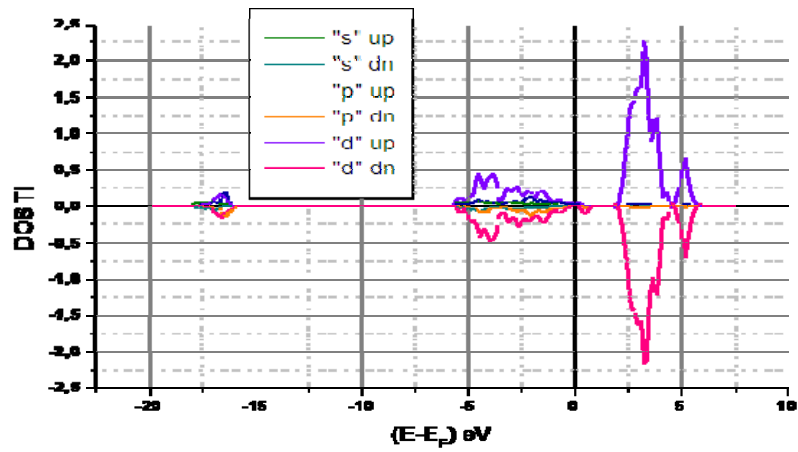
(a)



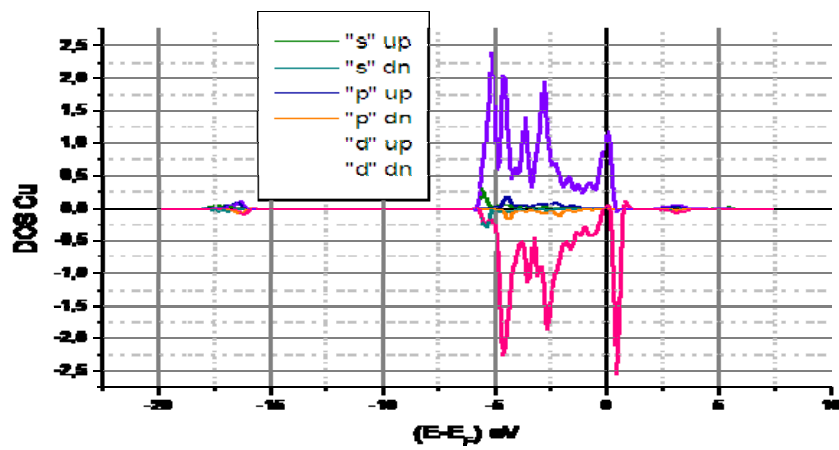
(b)

**Figure 3.14 :** Densité d'états électroniques totale (a) du  $\text{HfO}_2$  dopé à 12.5 % de Cuivre et (b) du  $\text{HfO}_2$  pure.

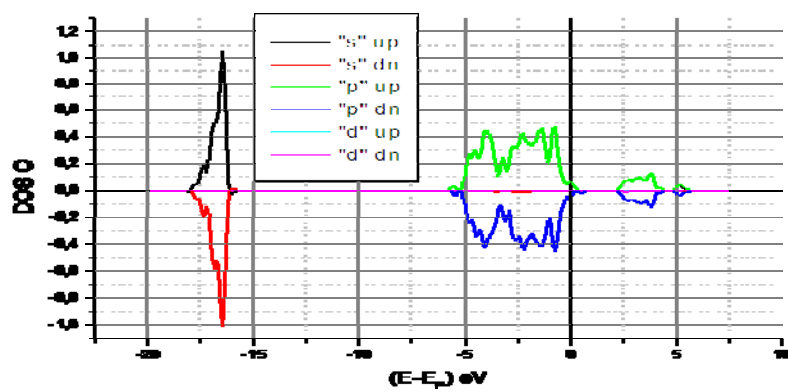
De même que pour le cas du dopage au cobalt, nous remarquons qu'il y a apparition d'une polarisation dans la région des énergies proches du niveau de Fermi en même temps que l'apparition des états d'impureté. Par contre, dans le cas présent pour le  $\text{Tio}_2$ , la polarisation au niveau de Fermi n'est pas totale. Aussi, l'amplitude des niveaux additionnels est nettement moins prononcée que le cas du dopage au cobalt. Afin de voir la distribution des moments magnétiques nous avons reproduit les densités d'états partielles des deux composés (figures 3.15 et 3.16).



(a)

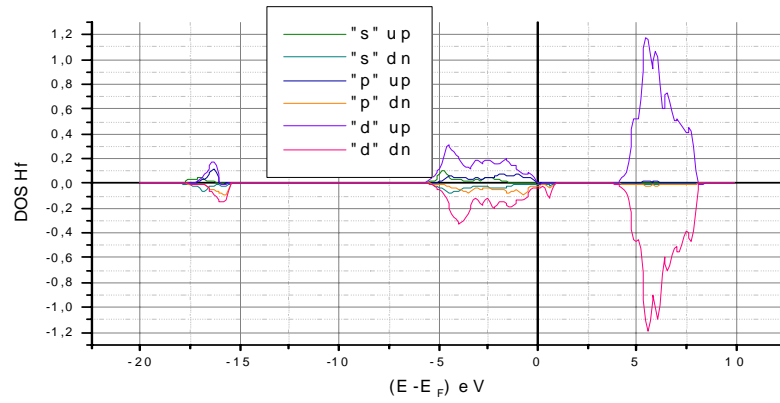


(b)

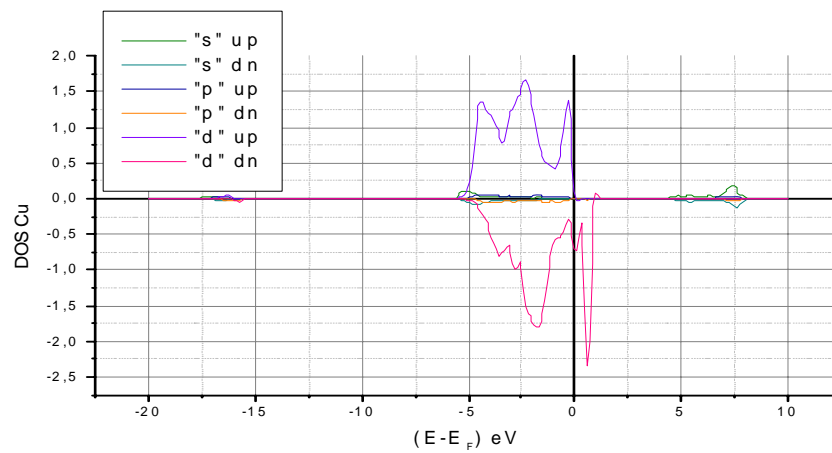


(c)

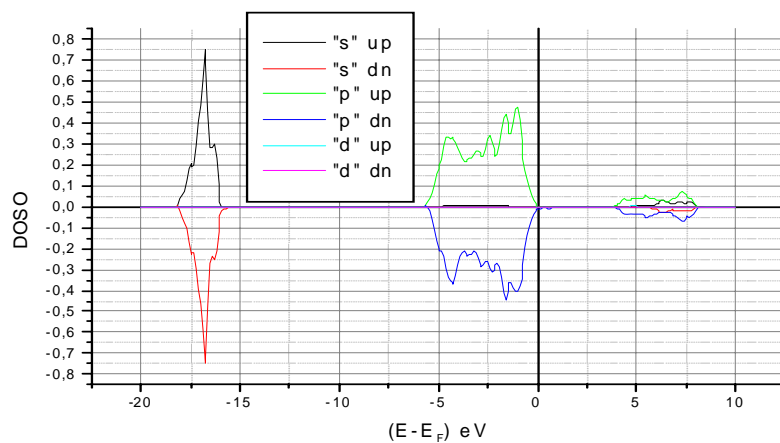
Figure 3.15 : Densités d'états électronique partielles (a) de l'atome de titane, (b) de l'atome de cuivre et (c) de l'atome d'oxygène.



(a)



(b)



(c)

**Figure 3.16 :** Les densités d'états électroniques partielles (a) de l'atome d'hafnium, (b) de l'atome d'oxygène et (c) de l'atome de cuivre.

Nous pouvons voir que ce sont les atomes de cuivre qui contribuent activement à la polarisation dans les deux matériaux. Les états des atomes de titane, d'hafnium et d'oxygène ne manifestent qu'une polarisation négligeable.

Le moment magnétique calculé pour les super-cellules sont de  $1.28\mu_B$  et  $3.08\mu_B$  pour les deux composés  $Ti_{1-x}Cu_xO_2$  et le  $Hf_{1-x}Cu_xO_2$  respectivement. La moitié est concentrée autour de l'atome de cuivre ( $0.53\mu_B$ ) pour le premier composé. Par contre dans le deuxième composé, la concentration autour de ce dernier est majeure. Le reste est distribué sur les atomes d'oxygènes, les atomes de titane et d'hafnium portent un faible moment magnétique avec une grande contribution de la zone interstitielle. Le tableau 3.5 présente les valeurs des moments magnétiques sur tous les sites atomiques non équivalents de la super-cellule.

$M_{total} (\mu_B)$	1.28	$M_{O(5)} (\mu_B)$	0.00
$M_{Cu} (\mu_B)$	0.53	$M_{O(6)} (\mu_B)$	0.01
$M_{Ti(1)} (\mu_B)$	0.01	$M_{O(7)} (\mu_B)$	0.00
$M_{Ti(2)} (\mu_B)$	0.00	$M_{O(8)} (\mu_B)$	0.05
$M_{Ti(3)} (\mu_B)$	0.01	$M_{O(9)} (\mu_B)$	0.01
$M_{Ti(4)} (\mu_B)$	0.00	$M_{O(10)} (\mu_B)$	0.12
$M_{Ti(5)} (\mu_B)$	0.01	$M_{O(11)} (\mu_B)$	0.05
$M_{Ti(6)} (\mu_B)$	0.00	$M_{O(12)} (\mu_B)$	0.00
$M_{Ti(7)} (\mu_B)$	0.01	$M_{O(13)} (\mu_B)$	0.01
$M_{O(1)} (\mu_B)$	0.11	$M_{O(14)} (\mu_B)$	0.00
$M_{O(2)} (\mu_B)$	0.02	$M_{O(15)} (\mu_B)$	0.03
$M_{O(3)} (\mu_B)$	0.00	$M_{O(16)} (\mu_B)$	0.00
$M_{O(4)} (\mu_B)$	0.06	$M_{interst}(\mu_B)$	0.15

**Tableau 3.5** : la participation des atomes du  $TiO_2$  dopé cuivre au moment magnétique total.

$M_{\text{total}} (\mu_B)$	3.08	$M_{\text{O}(5)} (\mu_B)$	0.15
$M_{\text{Cu}} (\mu_B)$	0.9	$M_{\text{O}(6)} (\mu_B)$	0.18
$M_{\text{Hf}(1)} (\mu_B)$	0.00	$M_{\text{O}(7)} (\mu_B)$	0.01
$M_{\text{Hf}(2)} (\mu_B)$	-0.01	$M_{\text{O}(8)} (\mu_B)$	0.14
$M_{\text{Hf}(3)} (\mu_B)$	0.00	$M_{\text{O}(9)} (\mu_B)$	0.02
$M_{\text{Hf}(4)} (\mu_B)$	0.00	$M_{\text{O}(10)} (\mu_B)$	0.00
$M_{\text{Hf}(5)} (\mu_B)$	-0.001	$M_{\text{O}(11)} (\mu_B)$	0.05
$M_{\text{Hf}(6)} (\mu_B)$	-0.00	$M_{\text{O}(12)} (\mu_B)$	0.03
$M_{\text{Hf}(7)} (\mu_B)$	-0.01	$M_{\text{O}(13)} (\mu_B)$	0.00
$M_{\text{O}(1)} (\mu_B)$	0.3	$M_{\text{O}(14)} (\mu_B)$	0.00
$M_{\text{O}(2)} (\mu_B)$	0.27	$M_{\text{O}(15)} (\mu_B)$	0.17
$M_{\text{O}(3)} (\mu_B)$	0.03	$M_{\text{O}(16)} (\mu_B)$	0.00
$M_{\text{O}(4)} (\mu_B)$	0.22	$M_{\text{interst}}(\mu_B)$	0.59

**Tableau 3.6 :** La participation des atomes du  $\text{HfO}_2$  dopé cuivre au moment magnétique total

### 3-2-3 Etude des défauts:

Il semble que dans un certain nombre de cas le ferromagnétisme observé soit intrinsèque au matériau étudié ceci est dû à la présence de défauts ponctuels. L'étude des défauts dans les DMO est donc de première importance pour comprendre leur magnétisme. Dans cette optique, on va étudier le  $\text{TiO}_{2-x}$  et le  $\text{HfO}_{2-x}$  non-stœchiométrique en oxygène (déficient on Oxygène) et le  $\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$  et le  $\text{Hf}_{1-x}\text{O}_2$  (lacune cationique).

#### 3-2-3-1 Lacune d'oxygène:

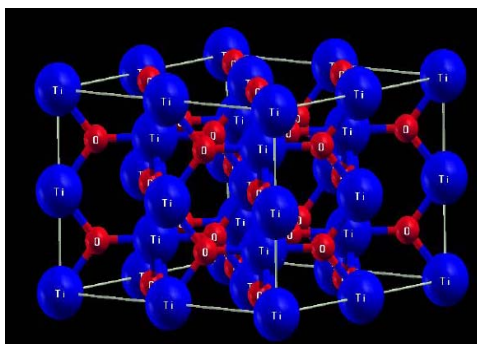
##### 3-2-3-1-a $\text{TiO}_{2-x}$ - non-stœchiométrique en oxygène :

La figure 3.18.a représente la densité d'états électroniques totale calculée pour la super-cellule (2x1x2) du  $\text{TiO}_2$ , déficient d'un atome d'Oxygène (concentration de 6.25% des lacunes d'Oxygène). La densité d'états

électroniques totale calculée pour la même super-cellule pour le  $\text{TiO}_2$  pure est reproduite dans la figure 3.18.c pour plus de clarté lors de la comparaison.

Nous pouvons voir qu'il y a une symétrie entre la densité d'états de spin majoritaire et spin minoritaire. En particulier, nous remarquons qu'au niveau de Fermi la différence entre la valeur de la densité d'états des spins up et des spins down est nulle, donc un moment magnétique nulle. Mais la position de niveau de Fermi est décalée vers la bande de conduction par rapport à l'état pure. Ceci est dû aux électrons célibataires de la lacune d'Oxygène qui va créer des états peut profond totalement remplis.

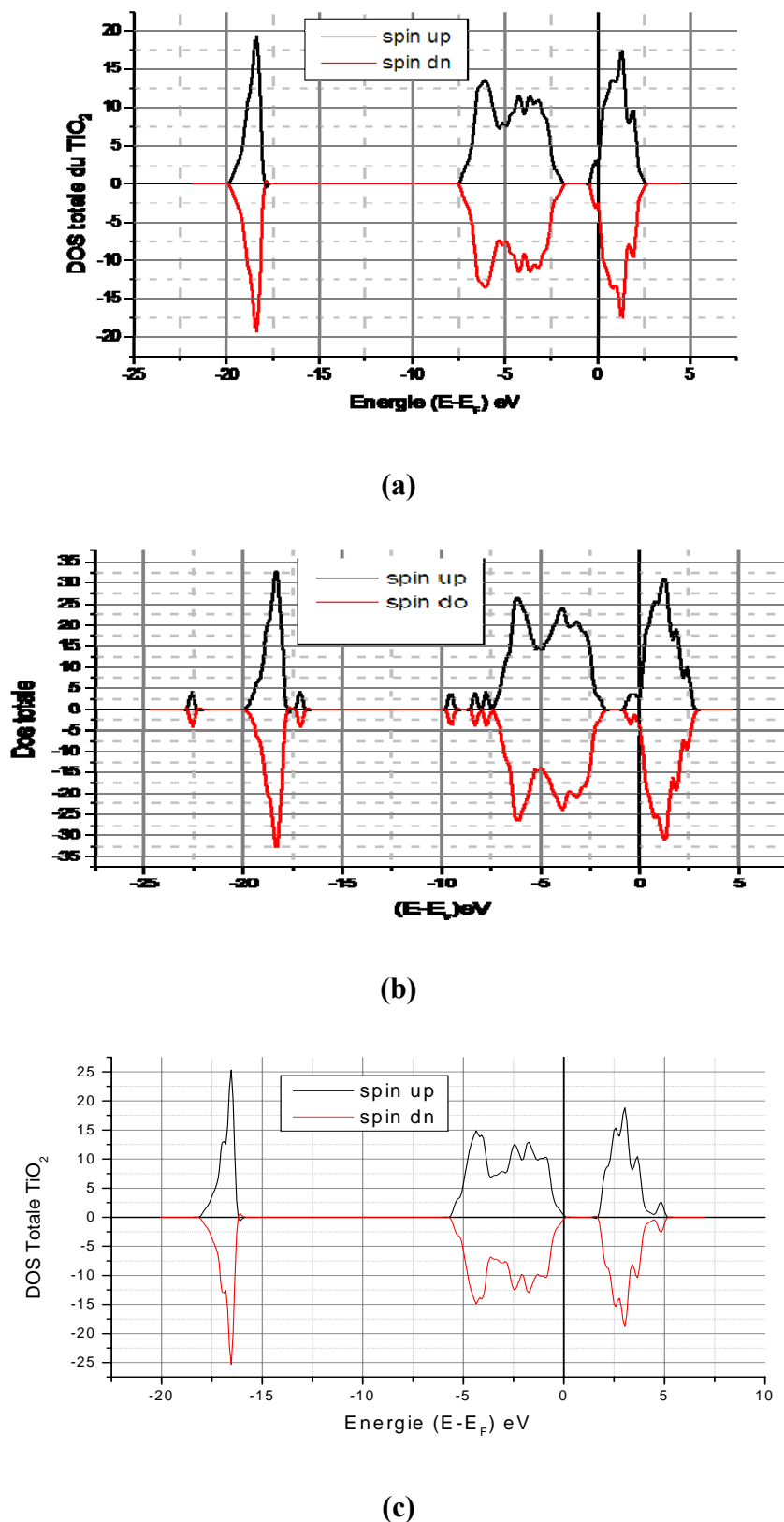
Ce résultat nous a ramené à diminuer la concentration, pour voir l'effet de la concentration sur l'apparition du moment magnétique. Donc on a augmenté le nombre d'atomes et on a travaillé avec une super cellule ( $2 \times 2 \times 2$ ) (fig. 3.17) contenant 48 atomes en totale, 16 atomes de titanes et 31 atomes d'Oxygènes (avec lacune d'Oxygène), donnant lieu à la concentration 3.125%.



**Figure 3.17 :** La super-cellule  $\text{TiO}_2$  ( $2 \times 2 \times 2$ ) utilisée dans la simulation du dopage.

D'après la figure 3.18.b il y a une asymétrie entre la densité d'états up est down. En particulier, au niveau de Fermi la différence entre les états de spin majoritaire et minoritaire n'est pas nulle mais faible, cette polarisation de spin confère au matériau un moment magnétique calculé est de  $0.029 \mu_{\text{B}/c.u}$  ( $c.u$  : cellule unitaire). Ceci montre que les états énergétiques créés par une lacune d'Oxygène ne sont pas remplis.





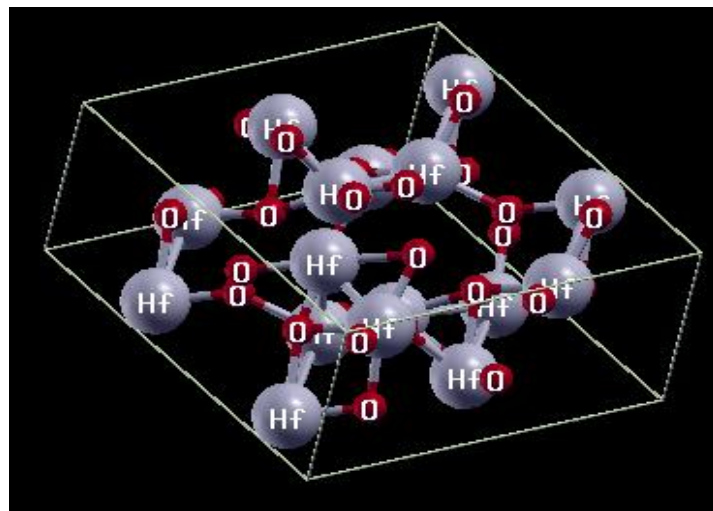
**Figure 3.18 :** Densité d'états totale pour  $\text{TiO}_{2-x}$  - non stœchiométrique en oxygène. (a) Concentration de 6.25 %, (b) Concentration de 3.125 % et (c) L'état pur.

### 3-2-3-1-b $\text{HfO}_{2-x}$ non stœchiométrique en oxygène:

La figure 3.20.b représente la densité d'états électroniques totale calculée pour la super-cellule (1x1x2) du  $\text{HfO}_2$ , déficient d'un atome d'Oxygène (donnant lieu à la concentration de 6.25% des lacunes d'Oxygènes). La densité d'états électroniques totale calculée pour la même super-cellule pour le  $\text{HfO}_2$  pure est reproduite dans la figure 3.20.a pour plus de clarté lors de la comparaison.

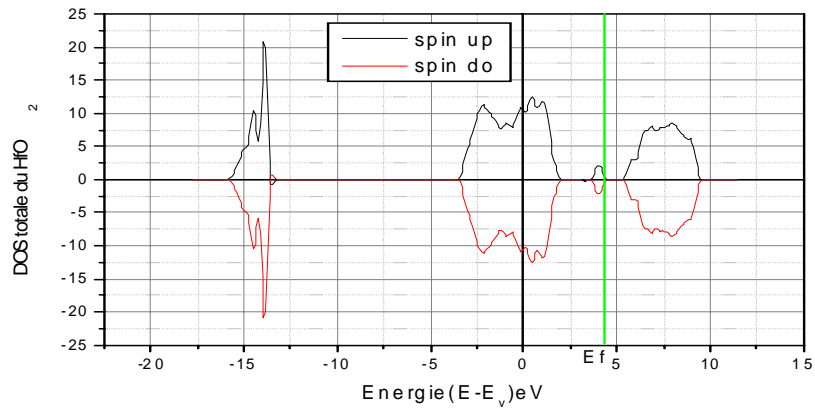
Il y a une symétrie entre la densité d'état de spin majoritaire et minoritaire. Donc un moment magnétique nul. Mais la position de niveau de fermi est décalé vers la bande de conduction par-rapport à l'état pure, dû aux électrons célibataires de lacune d'Oxygène qui va créer des états peut profond totalement rempli.

De même que pour le cas du  $\text{TiO}_2$ , on va diminuer la concentration pour voir est ce que l'apparition de moment magnétique dépend de cette dernière. Donc on a travaillé avec une super cellule (2x1x2) (fig. 3.19), contenant 48 atomes en totale, 16 atomes d'hafniums et 31 atomes d'Oxygènes (avec lacune d'Oxygène), donnant lieu à la concentration 3.125%.

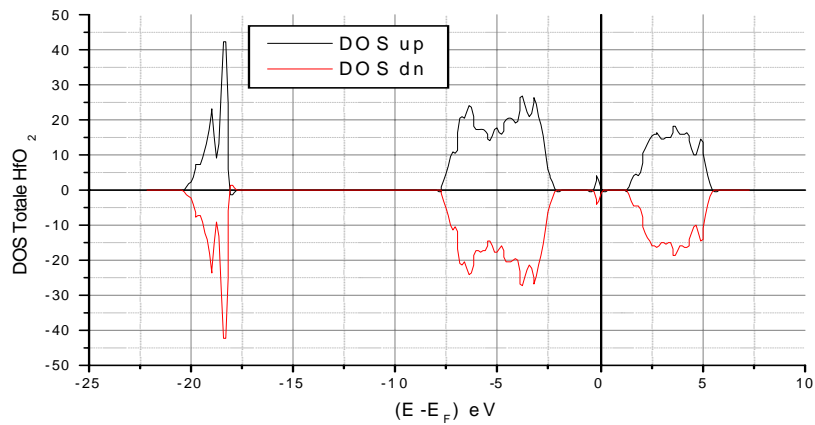


**Figure 3.19** : La super-cellule  $\text{HfO}_2$  (2x1x2) utilisée dans la simulation du dopage.

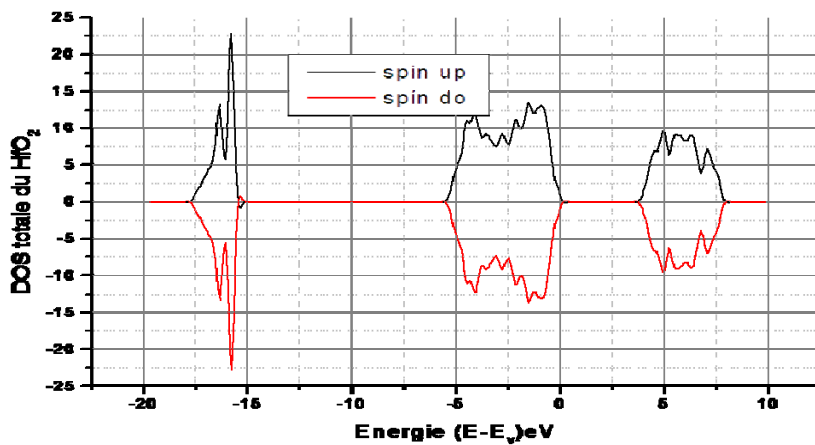
D'après la figure 3.20.b il y a une symétrie entre la densité d'états up et down. En particulier, au niveau de fermi la différence entre les états de spin majoritaire et minoritaire est nulle. Mais la position de niveau de fermi est décalée vers la bande de conduction par-rapport à l'état pure, dû aux électrons célibataires de lacune d'Oxygène qui va créer des états peu profond totalement rempli. Donc Il faut diminuer la concentration plus que cela, on doit travailler dans une super cellule plus grande, ce qui demande une moyenne de calcul performante.



(a)



(b)



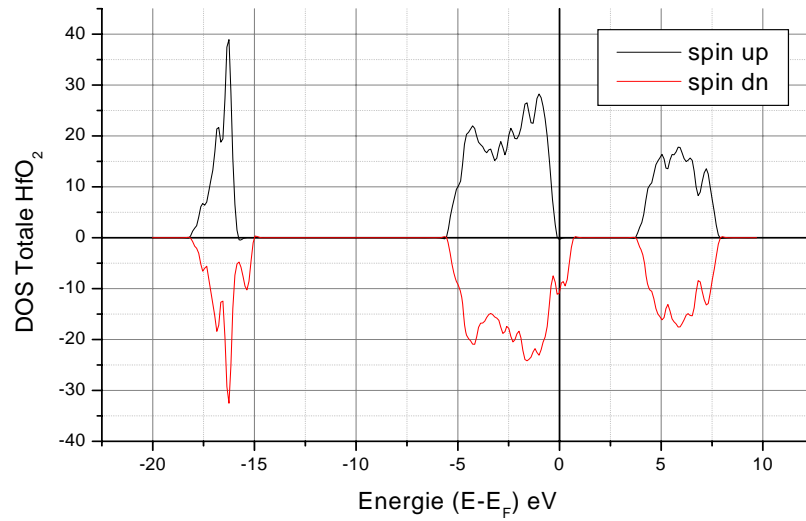
(c)

**Figure 3.20** : Densité d'états totale pour  $\text{HfO}_{2-x}$  - non stœchiométrique en oxygène. (a) Concentration de 6.25 %, (b) Concentration de 3.125 % et (c) L'état pur de  $\text{HfO}_2$ .

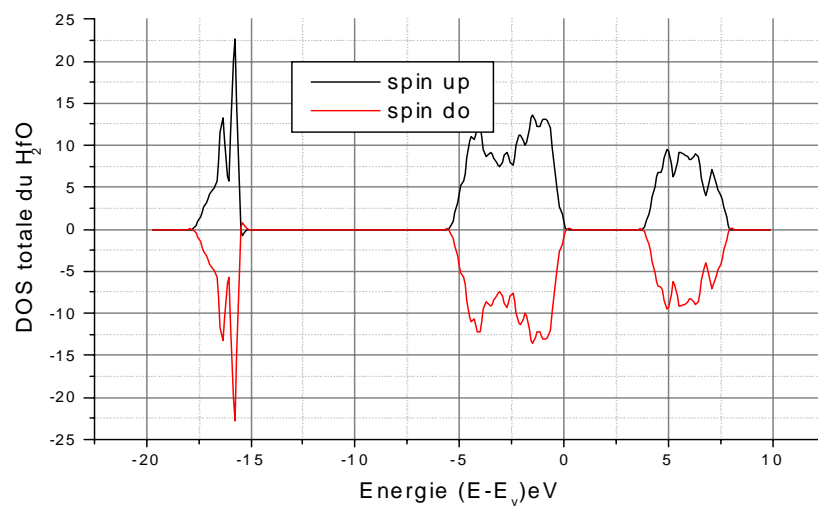
### 3-2-3-2 Lacunes cationiques :

Le ferromagnétisme observé dans  $\text{HfO}_2$  non dopé reste très mystérieux. Quelques travaux théoriques prévoient que des lacunes cationiques pourraient être à l'origine de ce ferromagnétisme [5,6]. Cependant, la difficulté de créer de telles lacunes est soulignée par certains auteurs, car la possibilité d'obtenir une lacune d'oxygène est plus favorable par rapport à l'obtention d'une lacune cationique si on prend en compte le nombre de proches voisins (6 pour l'Hafnium et 3 pour l'Oxygène), l'énergie nécessaire pour briser trois liaisons O-Hf est inférieure que l'énergie nécessaire pour briser 6 liaisons O-Hf.

La figure 3.21.a représente la densité d'états électroniques totale calculée pour la super-cellule (2x1x2) du  $\text{HfO}_2$ , déficient d'un atome d'hafnium (donnant lieu à la concentration de 3.125% des lacunes cationiques). La densité d'états électroniques totale calculée pour la même super-cellule pour le  $\text{HfO}_2$  pure est reproduite dans la figure 3.21.b pour plus de clarté lors de la comparaison. Il y a une asymétrie entre la densité d'état de spin majoritaire et minoritaire. Donc un moment magnétique non nul qui vaut  $1.008 \mu_{\text{B}/c.u}$  ( $c.u$  : cellule unitaire).



(a)



(b)

**Figure 3.21** : Densité d'états électroniques totale (a) du  $\text{Hf}_{1-x}\text{O}_2$  concentration de 3.125 % et (b) du  $\text{HfO}_2$  pur.

### 3-2-4 Moments magnétiques totaux en fonction des concentrations des défauts:

D'après les résultats obtenus nous avons remarqué que les valeurs des moments magnétiques calculés pour les deux cas de dopage et de lacune d'Oxygène dépendent de la concentration de ces derniers. Les résultats sont mentionnés dans les tableaux 3.7.a et 3.7.b.

Composé/concentration	$\mu^{c.u}(\mu B)$
Dopé Co / 25%	0.688
Dopé Co / 12.5%	0.256
Dopé Co / 6.25%	0.104
Dopé Cu / 25 %	0.052
Dopé Cu / 12.5 %	0.318
Dopé Cu / 6.25 %	0.364
Lacune d'oxygène / 12.5%	0.000
Lacune d'oxygène / 6.25%	0.000
Lacune d'oxygène / 3.125%	0.029

(a)

Composé/concentration	$\mu^{c.u}(\mu B)$
Dopé Co / 25%	0.385
Dopé Co / 12.5%	2.53
Dopé Co / 6.25%	0.27
Dopé Cu / 25 %	0.000
Dopé Cu / 12.5 %	1.543
Dopé Cu / 6.25 %	0.788
Lacune d'oxygène / 12.5%	0.000
Lacune d'oxygène / 6.25%	0.000
Lacune d'oxygène / 3.125%	0.000

(b)

**Tableau 3.7** : La variation de moment magnétique en fonction de la concentration (a) dans le dioxyde de Titane (b) dans le dioxyde d'hafnium.

#### 3-2-4-1 Dopage au cobalt:

On a observé que pour le cas du dopage avec du cobalt dans le dioxyde de Titane, le moment magnétique diminue en augmentant la taille de la cellule étudiée pour un dopage par du Cobalt (en diminuant la concentration du dopant « Co »), en passant de **0.688 $_{\mu B/c.u}$**  pour 25% d'élément dopant à **0.104 $_{\mu B/c.u}$**  pour 6.25%, ceci est expliqué par le fait que le moment magnétique de l'atome

impureté reste localisé (ne participe pas dans l'interaction d'échange avec les électrons des atomes de Titane et des atomes d'oxygène).

Pour ce qui concerne le dioxyde d'hafnium, on n'arrive pas à expliquer la fluctuation du moment magnétique en fonction de la concentration d'éléments dopés (cobalt, cuivre).

#### **3-2-4-2 Dopage au cuivre:**

Contrairement au dopage par le cobalt, le moment magnétique augmente en augmentant la taille de la cellule étudiée (en diminuant la concentration du dopant « Cu »). En passant d'une concentration de 25% à 6.25% du dopant, le moment magnétique passe de  $0.052_{\mu B/c.u}$  à  $0.364_{\mu B/c.u}$  et ceci est dû au moment magnétique induit par l'effet de l'impureté magnétique (Cu) sur les atomes des autres éléments (Ti, O), et en augmentant la taille de la cellule, l'influence de l'ion magnétique se propage (se délocalise) encore plus et ceci explique l'augmentation brusque du moment magnétique.

#### **3-2-4-3 Non stœchiométrique en oxygène :**

Dans le cas des lacunes d'oxygène le moment magnétique n'apparaît qu'en diminuant la concentration de lacune pour le dioxyde de Titane, et suivant les résultats obtenus le moment magnétique est de  $0.029_{\mu B/c.u}$  pour une concentration de **3.125%**.

Pour le cas de l'oxyde d'hafnium les atomes d'hafniums sont trois fois plus lourds que ceux du Titane, ce qui va provoquer une diminution de la concentration de lacunes, moins que 3.125%, et ceci nécessite des moyens de calcul avec une haute capacité.



**Références:**

[1] - G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B 47, 558 (1993); ibid. 49, 14 251 (1994) G. Kresse and J. Furthmüller, Comput. Mat. Sci. 6, 15 (1996). G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B 54, 11 169 (1996).

[2] - F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **30**, 5390, 1944.

[3] –Mariana Weissmann and Leonardo A .Erricodepartamento de fisica, del libertador 8250,1429 Argentina.C.C.67.1900 La Plata, Argentina.

[4] V.Fiorentini and G. Gulleri, Phys , Rev Lett. 89,266101(2002)

[5] Pemmaraju C D et Sanvito S, « Ferromagnetism driven by intrinsic point defects in HfO<sub>2</sub> », Physical Review Letters, 94(21), 217205 (2005).

[6] Bouzerar G et Ziman T, « Model for vacancy-induced do ferromagnetism in oxide compounds», Physical Review Letters, 96(20), 207602 (2006)

### Conclusion Générale:

La bibliographie concernant les oxydes magnétiques dilués est importante. Les résultats obtenus, souvent surprenants, ne peuvent pas être expliqués par les mécanismes de couplage magnétique habituellement rencontrés dans les solides. C'est pour rendre compte des propriétés ferromagnétiques des oxydes magnétiques dilués que de nouveaux mécanismes de couplage ont été proposés. Même s'il n'est pas sûr que ces mécanismes s'appliquent vraiment dans le cas des oxydes magnétiques dilués, ils offrent des pistes de réflexion intéressantes pour répondre aux nombreuses questions encore ouvertes sur ces composés. En particulier, il faut approfondir l'étude du lien entre le ferromagnétisme et les défauts ponctuels ou étendus.

Lors de cette étude sur les oxydes magnétiques dilués :  $Ti_{1-x}MT_xO_2$  et  $Hf_{1-x}MT_xO_2$ , les résultats obtenus et leur interprétation montrent que :

- ❖ *Le magnétisme dans les deux oxydes métalliques étudiés est dû à des défauts ponctuels (lacune, impureté).*
- ❖ *L'apparition du moment magnétique dans le  $TiO_2$  non dopé est due à la lacune d'oxygène à faible concentration.*
- ❖ *L'augmentation du magnétisme dans le  $TiO_2$  dopé cuivre est due à la diminution de la concentration.*
- ❖ *La diminution du magnétisme dans le  $TiO_2$  dopé cobalt est due à la diminution de la concentration du dopant.*
- ❖ *Le ferromagnétisme observé dans le  $HfO_2$  non dopé pourrait être dû à la lacune cationique. Cependant, la difficulté de créer de telles lacunes est soulignée par certains auteurs.*
- ❖ *Pour le  $HfO_2$  le moment magnétique fluctue avec la variation de la concentration des dopants (Cuivre et cobalt).*

## Résumé :

La dispersion des résultats concernant les oxydes magnétiques dilués rend difficile l'interprétation des observations. La présence de défauts, ponctuels ou étendus, dans les OMD ferromagnétiques semble être une caractéristique commune à de nombreux systèmes. L'étude des défauts dans les OMD est donc de première importance pour comprendre leur magnétisme. Il est donc essentiel de comprendre l'influence sur celui-ci de défauts plus localisés comme notre cas, avec les impuretés (cobalt, cuivre) et les lacunes (oxygène) dans le dioxyde de titane et le dioxyde d'hafnium.

**Mots Clés :** Oxydes magnétiques Dilués, Substitution du  $TiO_2$  et  $HfO_2$  avec le Cuivre et le Cobalt, les méthodes *Ab-initio*, les pseudo-potentiels quantiques - VASP

## Abstract :

The dispersion of results for diluted magnetic oxides makes it difficult to interpret the observations. The presence of defects, punctual or extended, in the DMO ferromagnetic seems to be a common feature of many systems. The study of defects in the DMO is therefore of prime importance to understand their magnetism. It is therefore essential to understand the influence on it as more localized defects of our case with impurities (cobalt, copper) and deficiencies (oxygen) in the titanium dioxide and hafnium dioxide.

**Keys words:** Diluted Magnetic Oxides,  $TiO_2$  and  $HfO_2$  substituted with copper and cobalt, *Ab-initio* calculations, the pseudopotential study - VASP

## ملخص:

اختلاف و تعدد النتائج يجعل من الصعب إيجاد تفسير واضح و محدد فيم يخص الأكسيدات المغنطة المنحلة ، وجود عيوب بحجم الذرة او اكبر من ذلك في هذه الاخيرة يظهر كخاصية مشتركة بين كثير من النظم. فدراسة هذه العيوب لها من الاولوية بمكان لفهم مصدر هذه المغنطة خاصة تأثير العيوب الاكثر محلية مثل الشوائب (النحاس و الكوبالت) و الفجوات (الاكسجين) في ثاني اكسيد التيتانيوم و ثاني اكسيد الهفنيوم.

**الكلمات المفتاحية:** الأكسيدات المغنطة المنحلة، ثاني اكسيد التيتانيوم و ثاني اكسيد الهفنيوم، تأثير الشوائب النحاس و

الكوبالت، طريقة حساب *Ab – initio*، استعمال *Pseudopotential*، برنامج الـ VASP