



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE

SCIENTIFIQUE

جامعة باجي مختار - عنابة

UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR - ANNABA

FACULTÉ DES SCIENCES

DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

THÈSE EN VUE DE L'OBTENTION D'UN DIPLÔME DE

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité: Physique des matériaux

Thème

Calcul ab-initio des propriétés des semi-conducteurs magnétiques dilués

Présentée par : BENCHEIKH Rabah

Directeur de Thèse : **MEDDOUR Athmane** Prof. Université 08 mai 1945 - Guelma

Co- Directeur de Thèse : **BENSLIM Noureddine** Prof. Université Badji Mokhtar - Annaba

Membres du jury:

MERADJI Hocine	Président	Prof. Université Badji Mokhtar - Annaba
MEDDOUR Athmane	Directeur de Thèse	Prof. Université 08 mai 1945 - Guelma
BENSLIM Noureddine	Co- Directeur de Thèse	Prof. Université Badji Mokhtar - Annaba
BAAZIZ Hakim	Examineur	Prof. Université Mohamed Boudiaf - M'sila
YAHYI Hakima	Examinatrice	Prof. Université 08 mai 1945 - Guelma
Doghmane Malika	Examinatrice	MCA. Université 08 mai 1945 - Guelma

Année universitaire : 2024 - 2025

Remerciements

REMERCIEMENTS

Cette thèse marque l'aboutissement d'un long parcours, qui n'aurait pas été possible sans le soutien, les conseils et les encouragements de nombreuses personnes remarquables auxquelles je suis profondément reconnaissant.

Par-dessus tout, je remercie Dieu de m'avoir accordé la force, la patience et la lucidité nécessaires pour mener à bien ce travail. Dans les moments de doute, j'ai trouvé la paix dans la prière; dans les moments d'épuisement, j'ai retrouvé une énergie nouvelle grâce à la foi. Ce travail témoigne non seulement de l'effort humain, mais aussi de la grâce et de la direction divines.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à mon directeur de thèse, **Athmane MEDDOUR**, *Professeur Emérite à l'université 08 mai 1945 de Guelma*, merci pour vos précieux conseils, votre soutien indéfectible et votre patience tout au long de cette recherche. Vos enseignements, votre sagesse et vos conseils ont profondément marqué mon parcours, tant sur le plan académique que personnel. Votre influence continue de m'inspirer, longtemps après chaque conversation et chaque leçon. Ce travail reflète en partie les valeurs et les connaissances que vous avez si généreusement partagées. Vos commentaires avisés, vos encouragements constants et votre engagement envers l'excellence ont joué un rôle essentiel dans l'élaboration de cette thèse. J'ai également appris à apprécier profondément non seulement votre génie scientifique, mais aussi vos remarquables qualités humaines. Ce fut à la fois un privilège et un plaisir d'apprendre sous votre direction.

Je tiens à remercier sincèrement mon co-directeur de thèse, **Noureddine BENSLIM**, *Professeur à l'université Badji Mokhtar d'Annaba*, pour ses précieux conseils, ses commentaires avisés et son soutien constant tout au long de cette recherche. Travailler avec vous a été un privilège, et votre contribution à cette thèse a été véritablement significative.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude au Professeur **Hocine MERADJI**, *Professeur à l'université Badji Mokhtar d'Annaba*, je le remercie vivement pour avoir accepté de présider le jury de ma thèse.

Mes chaleureux remerciements vont également aux : **Hakim BAAZIZ**, *Professeur à l'université Mohamed Boudiaf - M'sila*, **Hakima YAHI**, *Professeur à l'université 08 mai 1945 de Guelma*, et **Doghmane Malika**, *M.C.A à l'université 08 mai 1945 de Guelma*, pour avoir accepté de faire partie du jury, pour le temps qu'ils ont consacré à la lecture de ma thèse et pour leurs critiques pertinentes, constructives et enrichissantes.

Je tiens à remercier chaleureusement toute l'équipe du Laboratoire **L2PM** de l'université 08 mai 1945 de Guelma, commençant par la directrice du laboratoire : Pr Chetibi Sabah, Dr Abdelli Zeyneb, Dr Bourouis Chahrazed, pour avoir créé un environnement propice à la collaboration, à la curiosité et au soutien. Votre expertise technique, vos échanges enrichissants et votre camaraderie quotidienne ont enrichi cette expérience de recherche bien au-delà du cadre académique. Ce fut un honneur de travailler et de grandir aux côtés d'un groupe aussi dévoué et inspirant.

Je dois ma plus profonde gratitude à mes parents **Messaoud** et **Messaouda**, à mon frère et à mes deux sœurs ainsi qu'à leurs adorables enfants, leur soutien et leurs sacrifices ont rendu ce voyage possible. Vos encouragements ont été mon fondement et votre confiance en moi n'a jamais faibli,

même dans les moments les plus difficiles. Cet accomplissement est autant le vôtre que le mien.
Merci pour tout.

À mes camarades et à mes cousins qui m'ont soutenu, merci d'avoir été mon ancre et mon refuge.
À ma femme **Rima BENCHEIKH**, à ses parents et ses sœurs et frères, à nos merveilleux enfants **Ahmed, Meriem, Hadil**, et les jumeaux **Mohamed Anes et Younes**; merci d'avoir été le cœur et l'âme de ma vie tout au long de cette épreuve. Votre patience, votre force et votre amour inconditionnel m'ont soutenu dans les moments les plus difficiles. Votre confiance en moi n'a jamais faibli et votre présence a été une source constante de paix et de motivation. À nos enfants, vos rires, vos câlins et vos questions innocentes m'ont rappelé chaque jour l'importance de ce travail. Vous êtes ma plus grande inspiration, et je vous dédie cet accomplissement avec un immense amour et une immense gratitude.

Résumés

Résumé

Les propriétés structurales, élastiques, électroniques, magnétiques, optiques et thermodynamiques des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ($x = 0, 0,25, 0,50$ et $0,75$) ont été calculées dans la phase Rock-salt ferromagnétique en utilisant deux méthodes : la méthode des ondes planes linéarisées et augmentées avec un potentiel plein (FP-LAPW), dont le fondement théorique est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k et la méthode du cristal quasi harmonique de Debye implémentée dans le code Gibss2 . La première est utilisée pour le calcul des propriétés structurales, élastiques, magnétiques et optiques et la seconde est utilisée pour le calcul des grandeurs thermodynamiques.

Nous avons utilisé l'approximation GGA-PBE pour le calcul des propriétés structurales et l'approximation de Becke-Johnson modifiée par Tran-Blaha (TB-mBJ) pour le calcul des propriétés électroniques et optiques. L'objectif de cette étude est d'observer l'impact de l'incorporation du chrome (Cr) sur les propriétés physiques et thermodynamiques du semi-conducteur binaire CaTe.

L'étude des propriétés structurales a montré que les composés ternaires sont stables dans la phase ferromagnétique et que le paramètre de maille « a » diminue lorsque le taux de Cr augmente. Les résultats issus de l'étude des propriétés élastiques ont montré que tous les composés ternaires sont mécaniquement stables et ceux issus de l'étude des propriétés électroniques ont montré que ces mêmes composés sont des demi-métaux ferromagnétiques présentant une polarisation totale au niveau de Fermi et se comportent comme des semi-conducteurs dans le canal des spins minoritaires et comme des métaux dans le canal des spins majoritaires. Pour les trois composés, les semi-conducteurs ont un gap direct dans la direction ($\Gamma-\Gamma$), les valeurs du gap sont égales à 1,984 eV, 1,769 eV et 1,496 eV pour les composés respectifs $\text{Ca}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}\text{Te}$, $\text{Ca}_{0,50}\text{Cr}_{0,50}\text{Te}$ et $\text{Ca}_{0,25}\text{Cr}_{0,75}\text{Te}$. L'étude magnétique a montré que les composés ternaires ont un moment magnétique total égal à 4 μB dont la majeure partie provient de l'élément magnétique Cr, elle a également montré via les valeurs calculées des constantes d'échange couplage d'échange entre la bande de valence et les états 3d-Cr est antiferromagnétique et que couplage d'échange entre la bande de conduction et les états 3d-Cr est ferromagnétique. L'étude des propriétés optiques des composés ternaires réalisée sur l'intervalle d'énergie allant de 0 à 40 eV a mis en évidence un effet remarquable de l'impureté Cr sur l'évolution des spectres calculés, elle a mis en évidence la présence de pics supplémentaires aux basses énergies mettant en jeu des transitions électroniques impliquant les états électroniques 3d de Cr et dont les positions et les intensités sont sensibles au taux de Cr.

L'étude des propriétés thermodynamiques des composés, réalisée via l'approximation quasi-harmonique de Debye implémentée dans le code GibssII, a permis de conclure que l'ajout du chrome (Cr) à la matrice semi-conductrice CaTe ne provoque pas de changements notables sur le volume de la cellule, les capacités calorifiques à volume constant et à pression constante et sur la dilatation thermique des composés, seules la température et la pression ont un effet appréciable sur ces grandeurs.

Abstract

The structural, elastic, electronic, magnetic, optical, and thermodynamic properties of $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ($x = 0, 0.25, 0.50, \text{ and } 0.75$) compounds were calculated in the ferromagnetic Rock-salt phase using two methods: the full-potential linearized and augmented plane wave (FP-LAPW) method, whose theoretical basis is density functional theory (DFT) implemented in the Wien2k code, and the Debye quasi-harmonic crystal method implemented in the Gibss2 code. The former is used for the calculation of structural, elastic, magnetic, and optical properties, and the latter is used for the calculation of thermodynamic quantities.

We used the GGA-PBE approximation for the calculation of structural properties and the Tran-Blaha modified Becke-Johnson (TB-mBJ) approximation for the calculation of electronic and optical properties. The objective of this study is to observe the impact of chromium (Cr) incorporation on the physical and thermodynamic properties of the binary semiconductor CaTe.

The study of structural properties showed that the ternary compounds are stable in the ferromagnetic phase and that the lattice parameter "a" decreases with increasing Cr content. Results from the study of elastic properties showed that all ternary compounds are mechanically stable, and those from the study of electronic properties showed that these same compounds are ferromagnetic semimetals exhibiting full polarization at the Fermi level and behave as semiconductors in the minority spin channel and as metals in the majority spin channel. For all three compounds, the semiconductors have a direct gap in the (Γ - Γ) direction, the gap values are equal to 1.984 eV, 1.769 eV and 1.496 eV for the respective compounds $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$, $\text{Ca}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Te}$ and $\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$. The magnetic study showed that the ternary compounds have a total magnetic moment equal to 4 μB , the major part of which comes from the magnetic element Cr, it also showed via the calculated values of the exchange constants that the exchange coupling between the valence band and the 3d-Cr states is anti-ferromagnetic and that the exchange coupling between the conduction band and the 3d-Cr states is ferromagnetic. The study of the optical properties of ternary compounds carried out over the energy range from 0 to 40 eV highlighted a remarkable effect of the Cr impurity on the evolution of the calculated spectra. It highlighted the presence of additional peaks at low energies involving electronic transitions involving the 3d electronic states of Cr, whose positions and intensities are sensitive to the Cr content.

The study of the thermodynamic properties of the compounds, carried out using the quasi-harmonic Debye approximation implemented in the Gibss2 code, led to the conclusion that the addition of chromium (Cr) to the CaTe semiconductor matrix does not cause significant changes in the cell volume, the heat capacities at constant volume and constant pressure, and the thermal expansion of the compounds; only temperature and pressure have an appreciable effect on these quantities.

المخلص

تم حساب الخصائص البنيوية، المرنة، الإلكترونية، المغناطيسية، البصرية والحرارية للمركبات $Ca_{x-1}Cr_xTe$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$) في الطور الملحي الصخري (Rock-Salt) باستخدام طريقتين : طريقة الموجة المستوية المعززة والخطية ذات الإمكانات الكاملة (FP-LAPW) ، والتي أساسها النظري هو نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) المطبقة في برنامج Wien2k وطريقة البلورة شبه التوافقية لـ Debye ، المطبقة في برنامج Gibbs2. الطريقة الأولى تستخدم لحساب الخواص البنيوية، المرنة، المغناطيسية و البصرية، والطريقة الثانية تستخدم لحساب الكميات الديناميكية الحرارية.

لقد استخدمنا تقريب GGA-PBE لحساب الخصائص الهيكلية وتقريب Becke-Johnson المعدل بواسطة TB- Tran-Blaha mBJ لحساب الخصائص الإلكترونية والبصرية. الهدف من هذه الدراسة هو مراقبة تأثير إضافة الكروم (Cr) على الخصائص الفيزيائية والحرارية الديناميكية لأشباه الموصلات الثنائية CaTe . أظهرت دراسة الخصائص البنيوية أن المركبات الثلاثية مستقرة في الطور المغناطيسي الحديدي وأن معامل الشبكة 'a' ينخفض عندما يزداد محتوى الكروم. أظهرت نتائج دراسة الخواص المرنة أن جميع المركبات الثلاثية مستقرة ميكانيكياً. كما أظهرت نتائج دراسة الخواص الإلكترونية أن هذه المركبات نفسها عبارة عن أشباه معادن حديدية مغناطيسية تظهر استقطاباً كلياً على مستوى فيرمي وتتصرف مثل أشباه الموصلات في القناة السبينية المنخفضة ومثل المعادن في القناة السبينية المرتفعة. بالنسبة لجميع المركبات الثلاثة، تمتلك أشباه الموصلات فجوة نطاق مباشرة في اتجاه $(\Gamma-\Gamma)$ ، وقيم فجوة النطاق تساوي 1.984 إلكترون فولت، 1.769 إلكترون فولت و 1.496 إلكترون فولت للمركبات $Ca_{0.50}Cr_{0.50}Te$ و $Ca_{0.75}Cr_{0.25}Te$ و $Ca_{0.25}Cr_{0.75}Te$ على التوالي.

وأظهرت الدراسة المغناطيسية أن المركبات الثلاثية لها عزم مغناطيسي كلي يساوي 4 ميكروبور، يأتي الجزء الأكبر منه من العنصر المغناطيسي Cr، كما أظهرت من خلال القيم المحسوبة لثوابت التبادل أن اقتران التبادل بين نطاق التكافؤ وحالات 3d-Cr هو مضاد للمغناطيسية وأن اقتران التبادل بين نطاق التوصيل وحالات 3d-Cr هو مغناطيسي حديدي. كما أظهرت دراسة الخصائص البصرية للمركبات الثلاثية التي أجريت على مدى الطاقة من 0 إلى 40 إلكترون فولت تأثيراً ملحوظاً لشوائب الكروم على تطور الأطياف المحسوبة، كما سلطت الضوء على وجود قمم إضافية عند الطاقات المنخفضة التي تنطوي على انتقالات إلكترونية تنطوي على الحالات الإلكترونية ثلاثية الأبعاد للكروم والتي تكون مواقعها وكثافتها حساسة لمحتوى الكروم.

وسمحت دراسة الخصائص الديناميكية الحرارية للمركبات، التي أجريت من خلال تقريب Debye شبه التوافقي المطبق في كود Gibbs2، باستنتاج أن إضافة الكروم (Cr) إلى مصفوفة أشباه الموصلات CaTe لا تسبب تغييرات ملحوظة في حجم الخلية، والسعات الحرارية عند حجم ثابت وضغط ثابت وعلى التمدد الحراري للمركبات، فقط درجة الحرارة والضغط لها تأثير ملحوظ على هذه الكميات.

Tables des matières

Table des matières

Introduction Générale.....	1
BIBLIOGRAPHIE	4

Chapitre I

Etat de l'art et contexte des semi-conducteurs magnétiques dilués DMS et leur développement

I.1. Matière et propriétés physiques des solides	7
I.1.1. Démocrite (vers 460-370 av. J.-C.)	8
I.1.2. John Dalton (1766-1844)	8
I.1.3. Albert Einstein (1879-1955)	8
I.1.4. Ernest Rutherford (1871-1937)	8
I.2. Semi-conducteurs	8
I.2.1. Découverte et développement des Semi-conducteurs	8
I.2.2. Différents types de semi-conducteurs.....	10
I.2.2.1. Les semi-conducteurs intrinsèques	10
I.2.2.2. Semi-conducteurs extrinsèques	10
I.2.2.3. Semi-conducteurs composés	11
I.2.2.4. Semi-conducteurs organiques	11
I.2.2.5. Semi-conducteurs à large bande interdite	11
I.2.2.6. Semi-conducteurs amorphes	11
I.3. Rendre magnétiques les semi-conducteurs non magnétiques	12
I.4. Spintronique	14
I.4.1. Couplage d'échange inter-couche (CEI)	15
I.4.2. Magnétorésistance géante (GMR) et effet valve de spin	16
I.4.3. Magnétorésistance à effet tunnel, jonctions tunnel magnétiques et mémoire vive magnétique	20
I.4.4. Matériaux spintroniques	22
I.5. Semi-conducteurs Magnétiques Dilués (DMS)	24
I.6. Comprendre l'origine du ferromagnétisme dans les DMS	27
I.6.1. Interactions entre électrons localisés sur les ions	28

I.6.1.1. Échange direct	28
I.6.1.2. Super-échange	29
I.6.2. Interactions médiatisées par des porteurs libres	29
I.6.2.1. Échange de type Bloembergen-Rowland	29
I.6.2.2. Échange de type RKKY	29
I.7. Etat de l'art et motivation de cette thèse	29
I.7.1. Propriétés structurales du semi-conducteur CaTe	31
I.7.2. Propriétés élastiques du semi-conducteur CaTe	32
I.7.3. Propriétés électroniques du semi-conducteur CaTe.....	34
I.7.4. Propriétés optiques du semi-conducteur CaTe	35
I.7.5. Propriétés thermodynamiques du semi-conducteur CaTe	36
I.8. BIBLIOGRAPHIE	37

Chapitre II

Méthodes théoriques de calculs des propriétés physiques

II.1. Introduction	44
II.2. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) comme moyen pour résoudre le problème quantique à N corps	45
II.2.1. L'approximation de Born-Oppenheimer	46
II.2.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	46
II.2.2.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	47
II.2.2.2. Equations de Kohn-Sham	48
II.2.2.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation	51
II.2.3. Résolution des équations.....	53
II.3. Méthode L/APW+lo	55
II.3.1. Concept théorique générale	55
II.3.2. Structure du code wien2k.....	58
II.4. Modèle de Debye pour calcul des propriétés thermodynamiques	60
II.4.1. Modèle de Debye	61
II.4.2. La structure du code GIBBS2	61
II.5. BIBLIOGRAPHIE	62

Chapitre III

Propriétés structurales, élastiques, électroniques, magnétiques, optiques et thermodynamiques des DMS : $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$, $\text{Ca}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Te}$ et $\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$.

III.1.	Introduction	64
III.2.	Détails des calculs	65
III.3.	Propriétés structurales	66
III.4.	Propriétés élastiques	70
III.5.	Propriétés électroniques	72
III.5.1.	Structure de bande	72
III.5.2.	Densité d'états électronique (DOS)	77
III.6.	Propriétés Magnétiques	81
III.7.	Propriétés Optiques	83
III.7.1.	Partie réelle de la constante diélectrique $\epsilon_1(\omega)$	84
III.7.2.	Partie imaginaire de la constante diélectrique $\epsilon_2(\omega)$	85
III.7.3.	Coefficients de réfraction (n) et d'extinction (k)	88
III.7.4.	Coefficient d'absorption optique $\alpha(\omega)$	91
III.7.5.	Conductivité optique $\sigma(\omega)$	92
III.8.	Propriétés thermodynamiques	93
III.8.1.	Volume (V) de la cellule élémentaire	94
III.8.2.	Module de compressibilité (B)	95
III.8.3.	Capacité calorifique à volume constant (C_v) et à pression constante (C_p)	97
III.8.4.	Entropie (S)	99
III.8.5.	Coefficient de dilatation thermique (α)	100
III.9.	BIBLIOGRAPHIE	102
	Conclusion Générale	105

Introduction

Générale

Introduction Générale

Depuis la formulation de la théorie atomique de la matière au début du XIX^e siècle par John Dalton (1766-1844) et Ernest Rutherford (1871-1937), surtout connu par son modèle de l'atome, la compréhension de "la matière" a commencé.

Les connaissances sur la matière ont permis à l'homme de développer des technologies répondant à des objectifs qui améliorent son bien être.

Ce n'est qu'en 1945, que la physique du solide a pris de l'essor en tant que domaine de recherche par la réalisation de travaux distincts sur la conductivité électrique et thermique, les propriétés optiques et mécaniques des solides, la cristallographie, le magnétisme et la minéralogie. Beaucoup de résultats expérimentaux sur le comportement des matériaux ont été capitalisés [1]. Entre 1926 et 1932 Wolfgang Pauli, Werner Heisenberg, Arnold Sommerfeld, Felix Bloch et Rudolf Perls ont développé une théorie quantique structurale sur les solides.

La découverte de la magnétorésistance géante (GMR) par Peter Grünberg et Albert Fert en 1988, qui a été couronnée par le prix Nobel de physique en 2007, a permis de faire beaucoup d'études expérimentales et théoriques sur les phénomènes de transport dépendant du spin. Ensuite, les valves de spin ont été introduites, la commutation via le couple de spin a été proposée et confirmée, l'effet de magnétorésistance tunnel a atteint sa maturité commerciale et les parois de domaine magnétique et leur propagation sont toujours en cours de développement pour les dispositifs de stockage de mémoire à densité améliorée [2].

Durant les deux dernières décennies, les recherches se sont orientées vers la découverte de nouveaux matériaux avec des propriétés dépendant non seulement de la charge de l'électron mais aussi de son spin. La prédiction de nouvelles propriétés des matériaux semi-métalliques HM est d'actualité [3-4], comme on peut le constater dans les dispositifs spintroniques [5], qui sont des systèmes dont le fonctionnement prend en compte la charge et le spin de l'électron. Dans des conditions pareilles, on assure un transfert de données plus rapide, une puissance de traitement plus élevée ainsi que des capacités de stockage accrues [6].

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) occupent une position avancée dans le domaine du développement de nouveaux dispositifs spintroniques, ces matériaux ont un comportement semi-conducteur et un comportement métallique [7-9], cette double nature leur donne la possibilité d'être utilisés dans diverses applications. Les DMS sont généralement obtenus par le dopage d'une matrice semi-conductrice avec un élément magnétique appartenant à la famille des métaux de transition [10] ou à la famille des terres rares.

Introduction Générale

La découverte de nouveaux DMS ferromagnétiques et semi-métalliques (HM), est au centre de l'intérêt de nombreux groupes de chercheurs, dans le domaine de la recherche expérimentale et dans le domaine de la recherche théorique par les méthodes de simulation [11- 21].

H.Luo et al. [22] ont étudié par des techniques de diffraction des rayons X en énergie dispersive en utilisant une source synchrotron et sous une pression statique allant jusqu'à 52 GPa, les transformations de phase structurales des chalcogénures de calcium CaX (X = S, Se, Te), ces composés sont des semi-conducteurs qui cristallisent dans la phase de type NaCl dans les conditions ambiantes [23], et leurs applications se situent dans le domaine des cellules solaires. Les composés ternaires $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ($x = 0,25, 0,50, 0,75$) qui ont fait l'objet de cette présente étude trouvent des applications dans le domaine de la spintronique.

Des études théoriques des propriétés optiques ont été réalisées sur des composés binaires. George et al. [24] ont fait des mesures optiques sur des couches minces de BaO, SrO, BaS, SrS, CaS, BaSe, CaTe et MgTe, ils ont calculé l'absorption de ces couches dans une gamme d'énergie allant de 2,5 eV à 5,8 eV et ont localisé des pics aux énergies de 4,07 eV et 4,55 eV.

En 2009, M. Dadsetani et H. Dootsi [25] ont étudié théoriquement les propriétés optiques des composés CaX (X=O, S, Se et Te) sur une large gamme spectrale, entre 0 et 35 eV. Le spectre optique de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ du composé CaTe contient un total de cinq pics caractéristiques, les deux premiers sont situés à 3,95 eV et 4,83 eV, proches des positions des pics trouvés par George. A et al. [24]. La valeur de la constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ trouvée par George et al. est de 7,05.

Utilisant des calculs de premiers principes, Labidi et al. [26] ont étudié les paramètres structuraux, les constantes élastiques et les propriétés thermodynamiques des composés CaS, CaSe et CaTe dans la plage de température allant de 0 à 100 K. Dans le même contexte, Maizi et al. [27] ont étudié les mêmes propriétés dans la plage de pression allant de 0 à 30 GPa et dans la plage de température située entre 0 et 1200 K.

Le dopage des chalcogénures de calcium par un métal de transition (TM), dans le but d'obtenir de nouveaux matériaux HMF pour la spintronique, a été étudié par de nombreux groupes de chercheurs [28-34]. Récemment, les tellures de calcium dopés avec (V, Cr, Mn) ont été étudiés par Y.Daoudi et al. [28], notamment leurs propriétés structurales, électroniques et magnétiques de ces composés aux concentrations $x = 0,25, 0,125$ et $0,0625$ de dopant. L'étude a montré que ces matériaux sont stables dans la phase Rock-salt (RS) ferromagnétique.

Notre étude consiste à doper le composé CaTe avec du chrome à différentes concentrations dans le but d'investiguer la demi-métallicité dans ces composés comme cela a été fait par Daoudi et al. [35] lorsqu'ils ont dopé la matrice CaTe avec les métaux de transition V, Cr et Mn.

Introduction Générale

L'étude du CaTe dopé au chrome vise à créer des semi-conducteurs ferromagnétiques demi-métalliques, essentiels au développement des dispositifs spintroniques. L'étude optique des semi-conducteurs ferromagnétiques magnétiques dilués (DMS) cherche à explorer la possibilité d'étendre leurs applications sur différents domaines d'énergie. En effet, le CaTe émet dans la région ultraviolette et les composés ternaires $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ($x = 0,25, 0,50, 0,75$) peuvent éventuellement émettre dans d'autres gammes d'énergie, offrant potentiellement de nouvelles opportunités d'applications technologiques. C'est sur la base de ce constat que nous avons orienté notre étude sur ce type de matériaux.

Nos connaissances basées sur une recherche bibliographique récente ont montré l'absence d'études expérimentales ou théoriques sur les propriétés optiques et thermodynamiques du composé binaire CaTe dopé au chrome (Cr). Pour cette raison, nous nous sommes fixés comme objectif l'étude de l'effet du dopage du composé CaTe avec des métaux de transition sur ses propriétés structurales, élastiques, électroniques, magnétiques, optiques et thermodynamiques. L'étude concerne les composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ dans la phase Rock-Salt et les propriétés ciblées sont calculées avec des méthodes de premiers principes en utilisant l'approximation mBJ-PBE.

Dans ce contexte, nous avons structuré le manuscrit de thèse comme suit :

Chapitre I : Dans ce chapitre, nous présentons brièvement un aperçu historique sur le concept des "Semi-conducteurs Magnétiques Dilués (DMS)". Ensuite, nous décrivons l'impact de ce nouveau concept sur le développement de nouveaux processus technologiques en "Spintronique". Nous présentons également une recherche bibliographique sur les semi-conducteurs de la famille II-VI et sur l'importance de leur dopage par des métaux de transition (TM) à différentes concentrations. A la fin de ce chapitre, nous présentons les propriétés structurale élastique électronique, optiques et thermodynamiques du semi-conducteur binaire CaTe, extraites de la littérature.

Chapitre II : Dans cette partie de la thèse, nous exposons dans un premier temps l'impact des méthodes de calculs théoriques "Ab-initio" sur le développement de la recherche scientifique en générale, et sur le domaine des "sciences des matériaux", en particulier. Ensuite, nous présentons les méthodes de calculs APW "Augmented Plane Wave" et FP-LAPW "Full Potentiel- Linear Augmented Plane Wave", implémentées dans le code Wien2k que nous avons adopté dans nos calculs. La méthode de calcul appelée "approximation quasi-harmonique de Debye", implémentée dans le code Gibss2, utilisée dans le calcul des propriétés thermodynamiques est également présentée dans ce chapitre.

Chapitre III : Dans cette section de la thèse sont présentés les résultats des différentes études menées sur les composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ($x=0, 0.25, 0.50$ et 0.75) dans la phase Rock salt

Introduction Générale

ferromagnétique. Les propriétés structurales, élastiques, magnétiques, optiques et thermodynamiques des composés, calculées à l'aide de l'approximation mBJ-PBE, sont présentées et interprétées

A la fin, nous donnons une conclusion générale englobant l'essentiel des résultats obtenus à l'issue de l'étude portant sur l'effet du dopage du semi-conducteur binaire CaTe par le chrome (Cr). Des perspectives sont également présentées.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Cyril S. Smith, "The prehistory of solid-state physics," *Physics today*, IS: 12 (1965), 18-30.
- [2] Zabel H. *Progress in spintronics. Superlattices and microstructures*. 2009 Oct 1;46 (4):541-53.
- [3] R. De Groot, F. Mueller, P. Engen, K. Buschow. "New class of materials: half-metallic ferromagnets." *PRL* 50, no. 25 (1983): 2024.
- [4] H. Ohno, *Science* 281, 951 (1998).
- [5] Žutić, Igor, Jaroslav Fabian, and S. Das Sarma. "Spintronics: Fundamentals and applications." *Rev.mod.phys.* 76, no. 2 (2004): 323.
- [6] Katsnelson, M. I., et al. "Half-metallic ferromagnets: From band structure to many-body effects." *Rev.mod.phys* 80, no. 2 (2008): 315-378.
- [7] Cheref, O., et al. "Ab initio investigation of structural, electronic, and magnetic properties of Cr-doped ZnS and ZnSe in wurtzite structure." *J. Superconductivity and Novel Magnetism* 32 (2019): 413-423.
- [8] Rached, Y., et al. "DFT assessment on stabilities, electronic and thermal transport properties of $\text{CoZrSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ half-Heusler alloys and their superlattices." *The European Physical Journal Plus* 138, no. 4 (2023): 307.
- [9] Rabah, M., et al. : Calculation of structural, optical and electronic properties of ZnS, ZnSe, MgS, MgSe and their quaternary alloy $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{SySe}_{1-y}$. *Mater. Sci. Eng. B* 100, 163 (2003).
- [10] Sato, Kazunori, et al. First-principles theory of dilute magnetic semiconductors. *Rev. Mod. Phys.* 82, 1633 (2010).
- [11] Giebultowicz, T. M., et al. Inelastic neutron scattering studies of II-VI diluted magnetic semiconductors (invited), *J. Appl. Phys.* 67 (9) (1990) 5096–5101.
- [12] Singh, J., Kumar, S., Verma, N.K.: *Mater. Sci. Semicond. Process.* 26, 1 (2014).
- [13] Torquato, R.A., Shirsath, S.E., Kiminami, R.H.G.A., Costa, A.C.F.M.: *Ceram. Int.* 40, 6553 (2014)
- [14] Tomakin, M., Oncel, Y., Keskenler, E.F., Nevruzoglu, V., Onuk, Z., Gorur, O.: *J. Alloys Compd.* 616, 166 (2014)
- [15] Z. Abdelli, A. Meddour, C. Bourouis and M. H. Gous, *J. Electron. Mater.* 48, 3794 (2019).
- [16] Bourouis, C, and Ath. Meddour. "First-principles study of structural, electronic and magnetic properties in $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ diluted magnetic semiconductors." *Magn. Magn. Mater.* 324, no. 6 (2012): 1040-1045.
- [17] Gous, M.H, A. Meddour, C. Bourouis. "First-principles study of structural, electronic and magnetic properties of Cr-doped MgS." *J. S. Novel Magnetism* 29 (2016): 2849-2857.
- [18] Gous, M. H., A. Meddour, and C. Bourouis. "First principles study of structural, electronic, magnetic and elastic properties of $\text{Mg}_{0.75}\text{TM}_{0.25}\text{S}$ (TM= Mn, Fe, Co, Ni)." *J. Magn. Mag. Mat* 422 (2017): 271-279.

- [19] Yahi, H, Ath, Meddour. "Structural, electronic and magnetic properties of $\text{Cd}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ (TM= Co and V) by ab-initio calculations." *J. Mag. Mag. Mat* 401 (2016): 116-123.
- [20] B. Zeyneb, A. Meddour, C. Bourouis. "Ab initio theoretical prediction of structural, electronic, and magnetic properties in the 3d (Mn)-doped zinc-blende MgSe: A DFT-mBJ approach." *J. Sup. Nov. Magn*, 31 (2018): 2261-2270.
- [21] Abdelli, Zeyneb, et al. "Prediction of the half metallicity in ferromagnetic germanium telluride (GeTe) doped with Titanium." In *Spin*, vol. 11, no. 01, p. 2150003. W.S Publishing Company, 2021.
- [22] H. Luo, et al. "Structural phase transformations and the equations of state of calcium chalcogenides at high pressure." *PRB* 50, no. 22 (1994): 16232.
- [23] Charifi, Z., "High pressure study of structural and electronic properties of calcium chalcogenides." *Journal of Physics: Condensed Matter* 17, no. 26 (2005): 4083.
- [24] GA. Saum and E.B. Hensley. *Phys. Rev* 113 (1959) 1019
- [25] M. Dadsetani and A. Pourghazi, *Phys. Rev. B* 73, 195102–195108 (2006).
- [26] S. Labidi, M. Boudjendlia, M. Labidi, and R. Bensalem, "First principles calculations of the structural, elastic, and thermal properties of the rocksalt CaX (X = S, Se, Te) ", *Chinese Journal of Physics*, Vol. 52, No 3, (2014), pp. 1081 –1090.
- [27] Rafik Maizi, Boudjahem, AG. & Boulbazine, M. First-Principles Investigations on Structural, Elastic, and Thermodynamic Properties of CaX (X = S, Se, and Te) under Pressure. *Russ. J. Phys. Chem.* 93, 2726–2734 (2019).
- [28] O. Hamidane, A. Meddour, Ch. Bourouis. "First-principle predictions of electronic properties and half-metallic ferromagnetism in vanadium-doped rock-salt CaS ." *J. E.M* 48 (2019): 3276-3284.
- [29] N. Hamidane, et al., FP-LAPW+lo calculations of half-metallic ferromagnetism in Chromium-doped rock-salt calcium selenide (CaSe), *Mater. Res. Express.* 6 (11) (2019) 116112,
- [30] B. Doumi, et al., A novel theoretical design of electronic structure and half-metallic ferromagnetism in the 3d (V)-doped rock-salts SrS , SrSe , and SrTe for spintronics, *RSC Adv.* 5 (112) (2015) 92328–92334.
- [31] B. Doumi, et al., First-principle investigation of half-metallic ferromagnetism in octahedrally bonded Cr-doped rock-salt SrS , SrSe , and SrTe , *Eur. Phys. J. B.* 88 (2015) 93
- [32] N. Hamidane, et al., Ab Initio Full-Potential Study of the Structural, Electronic, and Magnetic Properties of the Cubic $\text{Sr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{X}$ (X = S, Se, and Te) Ternary Alloys, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism.* 33 (10) (2020) 3263–3272.
- [33] K. Berriah, et al., Theoretical investigation of electronic performance, half-metallicity, and magnetic properties of Cr-substituted BaTe , *Journal of Computational Electronics.* 17 (3) (2018) 909–919
- [34] K. Korichi, et al., Ferromagnetism, half-metallicity and spin-polarised electronic structures characterisation insights in $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$, *Philos. Mag.* 100 (9) (2020) 1172–1190
- [35] Y. Daoudi, et al., "Ab initio investigation of electronic and magnetic properties of $\text{Ca}_{1-x}\text{TM}_x\text{Te}$ (TM= V, Cr, and Mn)." *J. Mag. Mag. Mat.* 538 (2021): 168315.

CHAPITRE

I

État de l'art et contexte des Semi-conducteurs Magnétiques Dilués (DMS) et leur développement

Au début de ce chapitre, nous présentons brièvement un aperçu historique sur les "Semi-conducteurs Magnétiques Dilués (DMS)" en physique de la matière et leur impact sur le développement de nouveaux processus technologiques dans le domaine de la "Spintronique". Ensuite, et dans le but de découvrir des nouveaux DMS, nous effectuons une recherche bibliographique avancée sur les semi-conducteurs de la famille II-VI et sur leur dopage par les métaux de transition et par les terres rares. A la fin du chapitre, nous présentons les propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et thermodynamiques du composé semi-conducteur binaire CaTe, extraites de la littérature.

I.1. Matière et propriétés physiques des solides :

Depuis l'Antiquité, l'être humain s'intéresse à comprendre comment la nature a été créée et contrôlée pour en tirer profit dans sa vie quotidienne, ces concepts étaient entourés de nombreux mythes et idées religieuses, mais avec le développement de la science et la technologie, l'homme a commencé à comprendre la nature d'une manière plus approfondie et plus scientifique.

Dans l'Antiquité, l'homme imagine des dieux et des forces surnaturelles derrière les phénomènes naturels et utilise des rituels et des sacrifices pour apaiser et contrôler ces forces. Avec le développement des civilisations l'homme a commencé à utiliser les connaissances scientifiques et les expériences pratiques pour mieux comprendre les phénomènes naturels.

À mesure que les sciences naturelles progressaient, les humains ont commencé à développer des théories et des modèles pour expliquer les phénomènes naturels, tels que la physique, la chimie et les sciences de la terre. Grâce à ces théories et modèles, l'homme a pu expliquer les phénomènes naturels et déterminer comment les éléments et les forces interagissent dans l'univers.

Grâce à ces connaissances, l'homme a commencé à développer des technologies pour atteindre ses objectifs économiques et sociaux qu'ils l'aident dans son quotidien. Par exemple, la physique a été utilisée pour comprendre les phénomènes électriques et magnétiques et développer les technologies associées, la chimie a été également utilisée pour développer de nouveaux matériaux et contrôler les processus de réaction chimique afin de produire des substances utiles.

En bref, le développement de la compréhension de la nature par l'homme et le progrès de la science et de la technologie lui ont permis de faire d'énormes progrès pour contrôler la nature dans sa vie quotidienne, ce qui a conduit à l'émergence des sociétés modernes et à leur progrès économique et technologique.

Pour comprendre la nature dans toute sa complexité, il faut avoir une compréhension approfondie et intégrée de plusieurs disciplines scientifiques et philosophiques, ainsi que la capacité à appliquer des méthodes analytiques et mathématiques pour étudier et expliquer les phénomènes observés.

Comprendre "la matière" est essentiel pour comprendre la nature dans son ensemble, car la matière est l'un des éléments fondamentaux de l'univers.

I.1.1. Démocrite (vers 460-370 av. J.-C.) :

Démocrite a proposé que la matière est composée de particules indivisibles appelées "atomes". Selon lui, toutes les substances étaient constituées d'atomes de différentes formes, tailles et arrangements.

I.1.2. John Dalton (1766-1844) :

Dalton est connu pour sa formulation de la théorie atomique de la matière au début du XIXe siècle. Il a postulé que les éléments chimiques sont constitués d'atomes indivisibles, et que les réactions chimiques résultent de la combinaison ou de la séparation des atomes. Dalton a également proposé que les atomes d'un même élément sont identiques en masse et en propriétés, et que les atomes de différents éléments ont des masses et des propriétés différentes.

I.1.3. Albert Einstein (1879-1955) :

Einstein a apporté des contributions importantes à la physique de la matière à travers ses travaux sur la relativité restreinte et la relativité générale. Sa théorie de la relativité restreinte a introduit le concept de l'équivalence entre la masse et l'énergie ($E = mc^2$), tandis que sa théorie de la relativité générale a décrit la gravitation comme une courbure de l'espace-temps. En outre, *Einstein* a également contribué à la compréhension de la nature corpusculaire de la lumière (effet photoélectrique), jetant ainsi les bases de la physique quantique.

Einstein a également travaillé sur le mouvement de petites particules en suspension dans un liquide et il est arrivé à la conclusion que l'existence de l'atome est une évidence[1], il s'est basé sur l'expérience de *Brown*.

I.1.4. Ernest Rutherford (1871-1937) :

Rutherford est surtout connu pour son modèle de l'atome, il a introduit le concept du noyau atomique en son centre et des électrons gravitant autour. Ses expériences sur la radioactivité ont également permis de découvrir la structure interne de l'atome, notamment en établissant l'existence du noyau atomique et en confirmant que la plupart de la masse de l'atome est concentrée dans le noyau.

I.2. Semi-conducteurs :

I.2.1. Découverte et développement des Semi-conducteurs :

Ce n'est qu'en 1945 que la physique du solide avait acquis une identité intellectuelle et institutionnelle en tant que domaine de recherche à travers les travaux distincts réalisés tels que la conductivité électrique et thermique, les propriétés optiques et mécaniques des solides, la cristallographie, le magnétisme et la minéralogie. Beaucoup de connaissances expérimentales

Chapitre I Etat de l'art et contexte des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) et leur développement

sur le comportement des matériaux ont été capitalisées [2], mais seulement sous forme d'observations en parallèle avec des théories souvent contradictoires [3]. Une série rapide d'articles fondamentaux sur la théorie quantique des électrons pour les métaux, dont le plus fondamental a été publié entre 1926 et 1932 par *Wolfgang Pauli*, *Werner Heisenberg*, *Arnold Sommerfeld*, *Felix Bloch* et *Rudolf Perls*, a abouti à une théorie quantique structurelle pour les solides. Cette théorie a résolu la plupart des mystères fondamentaux concernant les métaux idéaux et a fourni un cadre nécessaire au développement de la théorie fondamentale [4].

La physique du solide a désormais changé. Les nouveaux théoriciens, contrairement à ceux qui ont développé la théorie quantique des métaux, ont mis l'accent sur les calculs approximatifs des propriétés des solides réels et imparfaits.

Bardeen et *Brattain* du laboratoires Bell aux États-Unis inventent le transistor à point de contact en 1947 [5], et *Shockley* invente le transistor à jonction en 1948 [6]. Cela marque le début de l'ère des transistors. En 1946, l'Université de Pennsylvanie aux États-Unis construit un ordinateur utilisant les tubes à vide. L'ordinateur était si grand que ses tubes à vide occupaient tout le bâtiment, consommaient une énorme quantité d'électricité et produisaient beaucoup de chaleur. Plus tard, le calculateur à transistor innovant (ordinateur) a été développé, et depuis, les ordinateurs ont connu une croissance fulgurante.

En 1956, le prix Nobel de physique a été décerné conjointement à *Shockley*, *Bardeen* et *Brattain* (Fig.I.1) pour leur contribution à la recherche sur les semi-conducteurs et au développement du transistor. Les semi-conducteurs sont des matériaux qui ont une conductivité entre les conducteurs (généralement des métaux) et les non-conducteurs (généralement des matériaux) et les non-conducteurs (comme la plupart des céramiques) [7].



Fig.I.1 En 1956, le prix Nobel de physique Bardeen- Shockley-Brattain

Les semi-conducteurs peuvent être des éléments purs, comme le silicium ou le germanium, ou des composés comme l'arséniure de gallium ou le séléniure de cadmium [8]; en raison de leur rôle dans la fabrication des appareils électroniques, les semi-conducteurs sont une partie importante de notre vie.

Les semi-conducteurs sont principalement les éléments de la colonne IV du tableau périodique des éléments (Si, Ge), mais aussi des composés III-V (GaAs, GaN, AlAs, AlP, InP) ou II-VI (ZnS, CdS, CdSe, CdTe).

I.2.2. Différents types de semi-conducteurs

En physique de la matière, les semi-conducteurs sont classés en plusieurs types en fonction de leurs propriétés, leur composition et leur structure [9].

I.2.2.1. Les semi-conducteurs intrinsèques :

Les semi-conducteurs intrinsèques se caractérisent par un nombre d'électrons égale au nombre de trous; ils ne sont pas dopés, autrement dit, sans impuretés ajoutées [9], comme : Silicium (Si), Germanium (Ge) (Fig.I.2). Leur conductivité électrique dépend fortement de la température et elle faible à la température ambiante [10].

Par conséquent, $n_e = n_h = n_i$ où,

n_e : nombre d'électrons

n_i : concentration des porteurs intrinsèques.

n_h : nombre de trous.

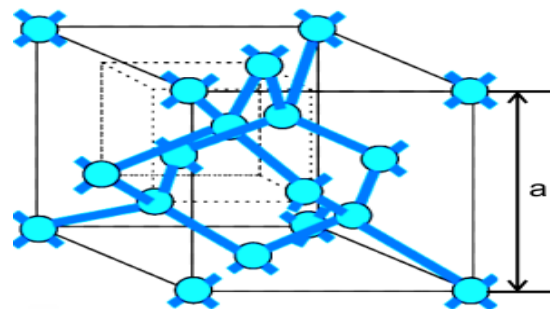


Fig.I.2 Structure cristalline de Ge or Si et les bandes covalents.

I.2.2.2. Semi-conducteurs extrinsèques :

Un semi-conducteur extrinsèque est un semi-conducteur auquel on a ajouté des impuretés pour modifier ses propriétés électriques [10].

Le dopant (impureté) doit être tel que le réseau structurel d'origine du semi-conducteur ne soit pas perturbé. La taille de l'impureté ajoutée doit être proche de l'atome du matériau d'origine.

Le niveau de Fermi dans un semi-conducteur est le niveau d'énergie qu'un électron peut occuper à $-273C^{\circ}$, il se situe entre la bande de conduction et la bande de valence. La structure de bande d'un semi-conducteur est perturbée par le dopage. Des états d'énergie supplémentaires dus aux impuretés donneuses et acceptrices existent [11].

➤ **Types de dopage :**

- ✓ **Type N** : Le dopant est un élément ayant plus d'électrons de valence que le semi-conducteur intrinsèque (ex: le phosphore dans le silicium) dans le but de créer des électrons libres. Le niveau d'énergie du donneur est légèrement au bas de la bande de conduction car un très petit apport d'énergie est nécessaire pour passer dans la bande

de conduction. À température ambiante, la bande de conduction aura la plupart des électrons provenant des impuretés donneuses.

- ✓ **Type P** : Le dopant est assuré par un élément ayant moins d'électrons de valence (ex: le bore dans le silicium), cela favorise la création de trous (manque d'électrons). Le niveau d'énergie de l'accepteur est légèrement au-dessus du haut de la bande de valence. À température ambiante, la plupart des atomes accepteurs sont ionisés laissant des trous dans la bande de valence. Ainsi, à température ambiante, la densité de trous dans la bande de valence est due à l'impureté présente dans le semi-conducteur.

I.2.2.3. Semi-conducteurs composés :

Se sont des composés de deux ou plusieurs éléments chimiques, comme : Arséniure de gallium (GaAs), Phosphure d'indium (InP), Nitrure de gallium (GaN)..., ils sont utilisés dans des applications spécifiques comme les dispositifs optoélectroniques (LED, lasers) et les dispositifs à haute fréquence [10-11].

I.2.2.4. Semi-conducteurs organiques :

Ils sont Composés de molécules organiques (basées sur le carbone), par exemple : polymères conducteurs, petites molécules organiques...., ils sont utilisés dans les applications telles que les écrans OLED (Organic Light-Emitting Diodes) et les cellules solaires organiques [9,11].

I.2.2.5. Semi-conducteurs à large bande interdite :

Ils possèdent une large bande interdite (gap énergétique), par exemple: le Carbure de silicium (SiC) et le Nitrure de gallium (GaN), ils sont utilisés dans des applications nécessitant une haute température et une haute tension, comme les dispositifs de puissance et les LED UV [9,11].

I.2.2.6. Semi-conducteurs amorphes :

Ces matériaux ne possèdent pas une structure cristalline ordonnée, tel que le Silicium amorphe (a-Si), ils sont utilisés dans les applications où des films minces sont nécessaires, comme les écrans à cristaux liquides (LCD) et les cellules solaires amorphes [10,11].

I.3. Rendre magnétiques les semi-conducteurs non magnétiques :

La masse, la charge et le spin des électrons à l'état solide constituent les fondations de la technologie de l'information que nous utilisons aujourd'hui. Les circuits intégrés et les dispositifs à haute fréquence constitués de semi-conducteurs utilisés pour le traitement de l'information et les communications ont connu un grand succès, en utilisant la charge des électrons dans les semi-conducteurs. Le stockage de masse de l'information, indispensable à la technologie de l'information est effectué par enregistrement magnétique (disques durs, bandes magnétiques, disques magnéto-optiques), en utilisant le spin des électrons dans des matériaux ferromagnétiques. Il est donc tout à fait naturel de se demander si la charge et le spin des électrons peuvent être utilisés pour améliorer encore les performances des dispositifs. Nous pourrions alors être en mesure d'utiliser la capacité de stockage de masse et de traitement de l'information en même temps [12].

Dans les années 1970 et 1980, un concept théorique révolutionnaire a émergé, il s'agit de créer des semi-conducteurs ferromagnétiques par le biais du processus de dopage afin de combiner les propriétés de transport et les propriétés magnétiques de ces semi-conducteurs [13]. Cette idée révolutionnaire est née de la considération du spin de l'électron en plus de sa charge dans le domaine du transport [14-15].

Dans les semi-conducteurs, la structure électronique est caractérisée par deux bandes d'énergie principales : la bande de valence et la bande de conduction. La bande de valence est remplie d'électrons liés aux atomes, tandis que la bande de conduction contient des électrons libres qui peuvent se déplacer à travers le réseau et contribuer à la conduction électrique. L'écart énergétique entre ces deux bandes est appelé bande interdite , où aucun état électronique n'est présent. L'introduction de dopants magnétiques peut créer de nouveaux états dans cette bande interdite, permettant de nouvelles interactions qui influencent les propriétés magnétiques du semi-conducteur [16] (Fig.I.3). Ces recherches ont conduit au développement de la spintronique, un domaine qui utilise le spin des électrons pour améliorer et innover dans les appareils électroniques [17].

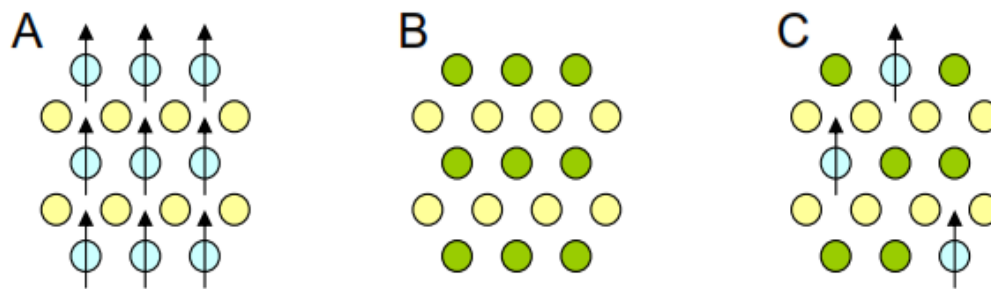


Fig.I.3 : (a) Semi-conducteur où les éléments magnétiques forme un réseau périodique.
(b) Semi-conducteur traditionnels sans éléments magnétiques.
(c) Semi-conducteur magnétique dilué où les éléments magnétiques sont repartis d'une manière aléatoire.

La spintronique va au-delà de l'électronique classique par la manipulation du spin des électrons en plus de leur charge, , mais aussi pour stocker et traiter des informations. Cette approche exploite les propriétés du spin pour créer potentiellement des appareils électroniques plus efficaces et polyvalents. Un aspect clé de la recherche en spintronique consiste à comprendre l'interaction d'échange, qui décrit comment les moments magnétiques des atomes dopants interagissent avec les électrons de conduction dans un semi-conducteur [15]. Cette interaction peut influencer l'alignement des spins des électrons, conduisant à l'établissement d'un ordre ferromagnétique au sein du matériau semi-conducteur.

Les recherches [18-21] sur les semi-conducteurs dopés ont montré que les dopants magnétiques introduisent des niveaux d'énergie localisés dans la bande interdite du semi-conducteur, la plage de niveaux d'énergie où aucun état électronique n'existe dans un semi-conducteur pur. Ces niveaux localisés peuvent interagir magnétiquement avec les électrons de conduction, affectant les propriétés électroniques et magnétiques globales du matériau. Plus précisément, la présence de dopants peut modifier la structure de bande du semi-conducteur, conduisant à la formation de nouvelles bandes d'énergie.

Alternativement, nous pourrions être en mesure d'injecter un courant polarisé en spin dans les semi conducteurs pour contrôler l'état de spin des porteurs, ce qui pourrait nous permettre d'effectuer des opérations de qubit (bits quantiques) nécessaires à l'informatique quantique [22]. Cependant, il existe de bonnes raisons pour lesquelles cela n'a pas encore été réalisé. Les semi-conducteurs utilisés pour les appareils et les circuits intégrés, tels que le silicium (Si) et l'arséniure de gallium (GaAs), ne contiennent pas d'ions magnétiques et sont non magnétiques, et leurs facteurs g magnétiques sont généralement assez faibles. Pour qu'il y ait une différence

d'énergie utile entre les deux orientations possibles du spin électronique, les champs magnétiques qui devraient être appliqués sont trop élevés pour une utilisation quotidienne. De plus, les structures cristallines des matériaux magnétiques sont généralement très différentes de celles des semi-conducteurs utilisés en électronique, ce qui rend les deux matériaux incompatibles l'un avec l'autre.

Dans ces semi-conducteurs magnétiques, qui ont été largement étudiés de la fin des années 1960 au début des années 1970, les interactions d'échange entre les électrons de la bande semi-conductrice et les électrons localisés au niveau des ions magnétiques conduisent à un certain nombre de propriétés particulières et intéressantes [23]. Malheureusement, la structure cristalline de ces semi-conducteurs magnétiques est très différente de celle du Si et du GaAs ; en outre, la croissance cristalline de ces composés est notoirement difficile. Pour obtenir même un petit monocristal, il faut des semaines de préparation et de croissance .

L'utilité des semi-conducteurs réside dans la possibilité de les doper avec des impuretés pour modifier leurs propriétés, généralement de type p ou n. Cette approche peut être suivie pour introduire des éléments magnétiques dans des semi-conducteurs non magnétiques afin de les rendre magnétiques [12].

I.4. Spintronique :

En 1921, Stern et Gerlach ont mis en évidence le moment magnétique propre appelé moment de spin grâce à la découverte du spin. Dans un matériau non magnétique (métallique, isolant ou semi-conducteur), le spin ne joue aucun rôle par ce que le nombre d'électrons de spin up et de spin down est le même, ce qui donne un moment magnétique total nul. Par contre, dans les matériaux magnétiques, en plus de la charge électrique, le spin des électrons peut être exploité comme facteur important des porteurs électriques où le nombre des électrons de spin up et de spin down est différent ; en effet, c'est cette différence qui donne lieu à l'apparition d'un moment magnétique macroscopique non nul. L'asymétrie de spin des porteurs du courant est le premier principe de base de la spintronique.

La spintronique, contraction de SPIN TRansfer élecTRONIQUE, est un domaine de la technologie qui combine la manipulation du spin des électrons avec leur charge pour créer de nouveaux dispositifs électroniques. Le terme a été introduit en 1996 par la DARPA (Defense Advanced Research Projects Agency) dans le cadre de projets visant à développer à la fois des mémoires magnétiques non volatiles (MRAM) et des capteurs magnétiques destinés à des applications spécifiques [17].

La découverte de la magnétorésistance géante (GMR) par *Peter Grünberg* et *Albert Fert* en 1988, qui a été récompensée par le prix Nobel de physique en 2007, a déclenché une vague d'études expérimentales et théoriques sur les phénomènes de transport dépendant du spin. Depuis lors, des valves de spin ont été introduites, la commutation via le couple de spin a été proposée et confirmée, l'effet de magnétorésistance tunnel a atteint sa maturité commerciale et les parois de domaine magnétique et leur propagation sont en cours de développement pour les dispositifs de stockage de mémoire à densité améliorée. Ce domaine, qui englobe les structures de spin et le transport de spin à l'échelle nanométrique, a été baptisé électronique de spin ou spintronique courte [24].

I.4.1. Couplage d'échange inter-couche (CEI) :

Pour la démonstration de l'effet de magnétorésistance géante, qui sera décrite par la suite, *Peter Grünberg* et *Albert Fert* ont tous deux utilisé des tri-couches et des multicouches Fe/Cr/Fe [25,26]. Ce choix était basé sur l'observation faite deux ans plus tôt par *Grünberg* et ses collègues d'un couplage d'échange inter-couche oscillatoire [27]. Il a été démontré que deux couches ferromagnétiques minces, séparées par une couche d'espacement métallique non magnétique, peuvent interagir entre elles via une interaction d'échange oscillatoire à longue portée, connue sous le nom d'interaction de *Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida* (RKKY).

Cette interaction peut être plus forte que l'interaction magnétostatique entre les couches et, contrairement à cette dernière, change de signe en fonction de l'épaisseur de la couche d'espacement (Fig.I.4). Par exemple, pour une épaisseur de l'espaceur de 1 nm dans les tri-couches Fe/Cr/Fe, les vecteurs de magnétisation des couches Fe adjacentes sont orientés de manière antiparallèle, tandis qu'à une épaisseur de 1,5 nm, ils sont orientés parallèlement, et ainsi de suite. La période d'oscillation exacte dépend du vecteur de portée sur la surface de Fermi de la couche d'espacement métallique, et l'amplitude est déterminée par les caractéristiques d'imbrication à la surface de Fermi [28].

L'orientation parallèle et antiparallèle des couches magnétiques adjacentes peut être facilement distinguée par leur hystérésis magnétique combinée. Dans le cas parallèle, lorsque les couches sont magnétisées parallèlement à l'axe facile, elles commutent sous le même champ coercitif, produisant une hystérésis rectangulaire. Dans le cas antiparallèle, lorsque les couches sont magnétisées parallèlement à l'axe dur, la magnétisation est nulle à la rémanence et augmente avec l'application d'un champ externe, qui surmonte le couplage d'échange entre les couches

ferromagnétiques. La saturation est atteinte lorsque les vecteurs de magnétisation dans les deux couches deviennent parallèles.

Le couplage d'échange inter-couche (IEC) permet la fabrication de films antiferromagnétiques synthétiques (SAF) et de multicouches, qui présentent à la fois un intérêt fondamental et pratique. Les SAF sont actuellement utilisés dans les dispositifs spintroniques pour l'ancrage magnétique des couches ferromagnétiques. Par exemple, dans les disques de stockage haute densité, les SAF améliorent la coercivité et réduisent la taille des bits dans la direction latérale, garantissant ainsi un enregistrement haute densité thermiquement stable [29]. Notons que, La physique du couplage d'échange intercouche a été examinée en détail récemment par *Heinrich* [30].

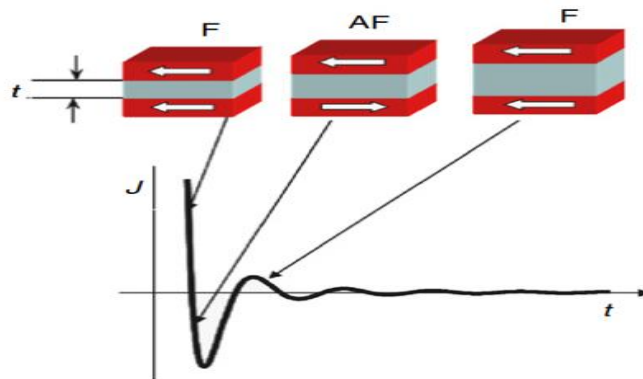


Fig.I.4 Couplage oscillatoire d'échange entre deux couches ferromagnétiques séparées par une couche d'espaceur non magnétique. Le paramètre de couplage d'échange intercouche J , est représenté en fonction de l'épaisseur de la couche d'espaceur.

I.4.2. Magnétorésistance géante (GMR) et effet valve de spin :

En utilisant des structures en couches de Fe/Cr/Fe, *Fert* et *Grünberg* ont observé que la résistance est significativement plus élevée dans l'état antiparallèle rémanent par rapport à l'état parallèle en saturation. La différence de résistance entre les états antiparallèle (R_{AP}) et parallèle (R_P), divisée par la résistance de l'état parallèle (R_p), est définie comme la magnétorésistance géante (GMR).

$$(R_{AP} - R_P) / R_p = \Delta R / R_p$$

Cette valeur est largement supérieure à celle attendue de la magnétorésistance anisotrope (AMR). Par conséquent, l'effet GMR a été considéré comme une confirmation du modèle à deux courants de spin proposé précédemment par Mott pour expliquer les changements de résistance dans les ferromagnétiques itinérants lors de la transition entre les phases paramagnétique et ferromagnétique [31,32].

Dans les ferromagnétiques itinérants, les électrons de conduction proches du niveau de Fermi se trouvent soit dans la bande majoritaire de spin up, soit dans la bande minoritaire de spin down. Au-dessus de la température de Curie, les probabilités de diffusion des sous-bandes de spin sont égales. En dessous de cette température, la séparation d'échange modifie la population des sous-bandes, entraînant des variations dans les probabilités de diffusion, et par conséquent dans la résistance.

Pour le système Fe/Cr/Fe, dans la configuration parallèle, les électrons majoritaires, ayant une densité d'états élevée proche du niveau de Fermi dans les deux couches de Fe de chaque côté de l'espacement métallique Cr, rencontrent une faible probabilité de diffusion. En revanche, les électrons minoritaires, ayant une faible densité d'états, présentent une probabilité de diffusion beaucoup plus élevée. Cependant, comme le canal de conduction minoritaire est parallèle au canal majoritaire, la résistance globale est dominée par les électrons majoritaires.

En configuration antiparallèle, les électrons majoritaires d'un côté deviennent des électrons minoritaires de l'autre côté, et vice versa, ce qui entraîne une probabilité élevée de diffusion dans les deux canaux de conduction. Ainsi, dans l'état antiparallèle, les deux canaux de spin rencontrent une résistance élevée, alors que dans l'état parallèle, un canal présente une faible résistance tandis que l'autre est plus élevé, comme le montrent les calculs de structure de bande ab-initio [11]. Les données expérimentales des travaux de *Grinberg* et de son équipe sont illustrées dans la (Fig.I.5)[5].

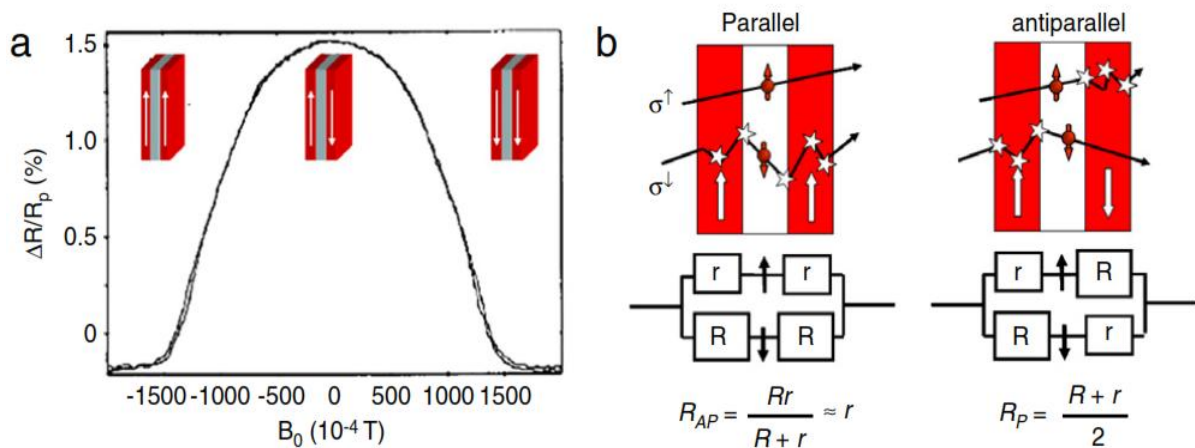


Fig.I.5 : (a) Magnétorésistance géante observée en rémanence avec des couches ferromagnétiques couplées antiparallèles (selon la référence [26]). (b) Modèle de résistance parallèle pour les électrons polarisés vers le haut et vers le bas par rapport à la magnétisation de la couche, qui explique qualitativement l'effet de magnétorésistance géante observé dans les couches ferromagnétiques séparées par des couches non magnétiques. Les étoiles blanches indiquent les endroits où les événements de diffusion peuvent se produire pendant le transport électronique des électrons polarisés vers le haut et vers le bas.

Peu après cette découverte, l'effet GMR a été confirmé dans de nombreuses autres combinaisons de matériaux F/M/F (métaux ferromagnétiques F et métaux non magnétiques M), et l'oscillation de l'effet GMR en fonction de l'épaisseur de la couche d'espacement a servi de preuve supplémentaire de la nature oscillatoire de l'interaction d'échange par couplage (IEC) [34,35]. Il était évident dès le début que cet effet remplacerait éventuellement l'AMR comme capteur de champ magnétique. Cependant, cette percée a nécessité une autre innovation importante : l'effet de valve de spin dans la direction perpendiculaire [36], une extension de l'effet de valve de spin latéral déjà introduit [37].

À l'origine, l'effet GMR reposait sur l'IEC. Toutefois, pour le transport polarisé en spin, l'IEC n'est pas indispensable. Deux couches ferromagnétiques orientées antiparallèlement et séparées par une couche d'espacement métallique non magnétique devraient présenter un effet similaire même si elles sont découplées. La couche d'espacement peut être suffisamment épaisse pour que l'interaction RKKY s'atténue, mais elle doit rester plus fine que la longueur de diffusion de spin λ_s , c'est-à-dire la distance sur laquelle la polarisation de spin décroît dans un métal normal. λ_s dépend du couplage spin-orbite et est plus courte dans les métaux lourds (60 nm dans Au) que dans les métaux légers (300 nm dans Cu ; 1000 nm dans Al). Pour les couches magnétiques découplées, l'orientation de l'une d'elles doit être fixée, tandis que le vecteur de magnétisation de l'autre doit être contrôlé par un champ externe. L'ancrage d'une couche ferromagnétique est réalisé par polarisation d'échange sur une couche antiferromagnétique, qui offre une anisotropie magnétique unidirectionnelle élevée et empêche la couche ferromagnétique de s'inverser sous un champ externe modeste. Bien que l'effet de polarisation d'échange entre matériaux ferromagnétiques et antiferromagnétiques séparés par une interface ait été découvert il y a plus de 50 ans par Meiklejohn et Bean [38], il n'est devenu un composant clé des dispositifs spintroniques que depuis environ 15 ans.

La conception standard d'une valve de spin, comme illustrée schématiquement à la (Fig.I.6), est alors F/M/F/AF (matériau antiferromagnétique AF), où la couche M est généralement beaucoup plus épaisse que dans les tri-couches IEC. Cette épaisseur accrue permet une plus grande tolérance dans la précision de l'épaisseur de l'inter-couche, ce qui est technologiquement important et économiquement avantageux. Le mécanisme principal des valves de spin a été développé par Johnson et Silsbee au milieu des années 1980, en utilisant une électrode d'injection ferromagnétique séparée latéralement par une électrode de détection ferromagnétique, toutes deux lithographiées sur une plaque métallique paramagnétique [37,39]. L'effet observé était cependant faible et détectable uniquement à basse température. Les valves

de spin à architecture perpendiculaire présentent un effet beaucoup plus important, même à température ambiante, en raison de l'épaisseur contrôlée et réglable de la couche d'espacement paramagnétique. Les valves de spin perpendiculaires sont désormais couramment utilisées dans de nombreux dispositifs sensibles au champ, ayant remplacé les têtes de lecture AMR dans les disques durs en 1998 en raison de leur sensibilité accrue et de la possibilité de réduire leur extension latérale pour correspondre à l'augmentation de la densité de stockage des disques durs. Actuellement, les capteurs GMR dans les têtes de lecture mesurent moins de 200 nm de large, et une réduction supplémentaire à 100 nm est envisagée pour suivre l'augmentation continue de la densité de stockage magnétique et la taille réduite des bits sur les disques durs. Récemment, des effets de valve de spin ont également été observés dans des hétéro-structures F/S/F/AF, où S représente une couche supraconductrice [40,41]. Bien que la supraconductivité nécessite des températures basses, l'effet GMR d'une valve de spin supraconductrice pourrait être potentiellement infini, ouvrant la voie à de nouveaux dispositifs quantiques. Pour des informations plus détaillées sur l'effet GMR et l'effet de valve de spin normal [42-43].

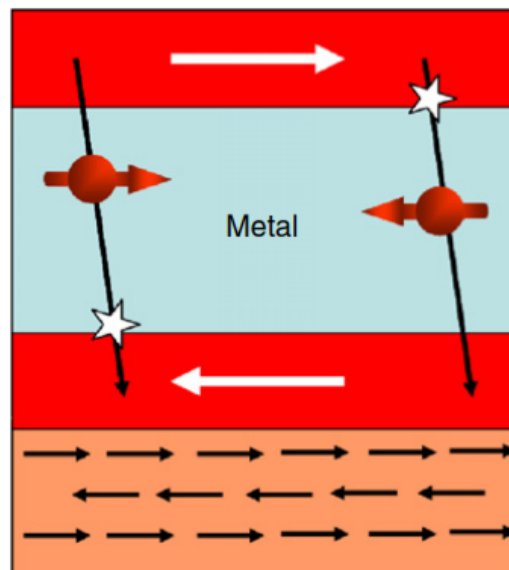


Fig.I.6 Séquence schématique des couches dans une vanne de spin. La couche inférieure à structure antiferromagnétique bloque la couche F adjacente, tandis que la couche supérieure F est libre de tourner dans un champ externe. Les deux électrodes ferromagnétiques (rouge) sont séparées par un métal non magnétique (bleu). Cette disposition ne nécessite pas de couplage d'échange inter-couche pour l'effet GMR. Les flèches indiquent les trajectoires électroniques possibles. Si l'on passe d'une couche à aimantation parallèle au spin de l'électron à une couche à aimantation antiparallèle au spin, on s'attend à une diffusion et à un renversement de spin de l'électron à l'interface (étoile blanche).

I.4.3. Magnétorésistance à effet tunnel, jonctions tunnel magnétiques et mémoire vive magnétique :

Jusqu'à présent, nous avons considéré les couches intermédiaires de métaux non magnétiques entre deux films ferromagnétiques. Cependant, il est également possible de réaliser un tunnel d'électrons polarisé en spin d'une couche ferromagnétique à une autre à travers une couche barrière isolante (I), un phénomène déjà exploré par Julliere au milieu des années 1970[44]. Comme pour l'effet GMR, une différence significative de résistance est observée entre les directions parallèle et anti-parallèle des couches ferromagnétiques, une différence appelée magnétorésistance tunnel (TMR). Le tunnel d'électrons polarisé en spin a été étudié en détail dans la revue de Meservey et Tedrow [45], principalement en utilisant un supraconducteur comme contre-électrode.

Moodera et ses collaborateurs ont montré, au milieu des années 1990, qu'un effet TMR appréciable d'environ 10% dans les Jonctions Tunnel Magnétiques (MTJ) de type F/I/F existe même à température ambiante [46]. Dans cette démonstration révolutionnaire illustrée à la (Fig.I.7), du Co a été utilisé comme électrode ferromagnétique et un alliage de FeCo comme contre-électrode, séparés par une barrière tunnel amorphe en AlO_x d'environ 1,6 nm d'épaisseur. Depuis lors, les MTJ avec des barrières tunnel en AlO_x ont été continuellement améliorées et présentent actuellement un rapport TMR d'environ 50% à température ambiante. Depuis 2004, les MTJ sont utilisés dans les têtes de lecture des disques durs et pourraient dominer ce domaine pour les deux à quatre prochaines années.

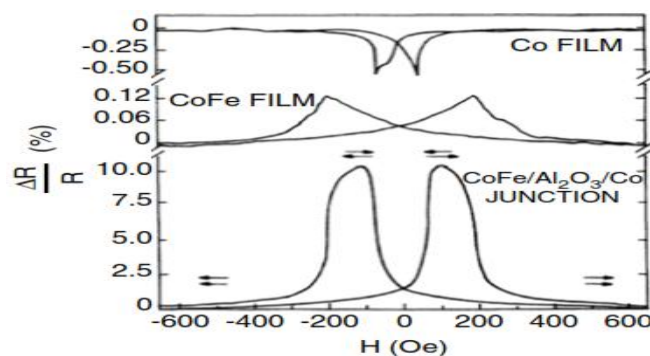


Fig.I.7 Magnétorésistance tunnel dans une hétérojonction $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CoFe}$ mesurée à température ambiante (d'après la réf. [46]). Les deux graphiques du haut montrent la magnétorésistance anisotrope des films simples Co et CoFe, qui sont bien plus faibles que l'effet TMR.

Les MTJ sont également utilisés comme éléments de base dans les dispositifs de mémoire à accès aléatoire magnétique (MRAM), initialement inventés par Daughton et Pohm [47]. La

conception de base, illustrée à la (**Fig.I.8**), rappelle les premières mémoires en ferrite. Chaque MTJ est connecté à une ligne de lecture et une ligne d'écriture situées respectivement en haut et en bas, formant une grille rectangulaire. La magnétorésistance à travers une MTJ permet de distinguer les états logiques « 0 » pour une haute résistance et « 1 » pour une faible résistance. Tout bit peut être modifié de « 0 » à « 1 » par les champs d'Oersted combinés des lignes de lecture et d'écriture, provoquant une inversion de la magnétisation de la couche magnétique libre. Pour éviter que le courant de détection appliqué à une cellule ne se propage à d'autres cellules, toutes les conceptions de MRAM utilisent un élément d'isolation au sein de chaque cellule, généralement sous la forme d'une configuration basée sur un transistor à effet de champ. En raison de difficultés technologiques, les MRAM ont été commercialisées avec un certain retard en juillet 2006 et offrent actuellement une capacité de stockage de 4 Mo.

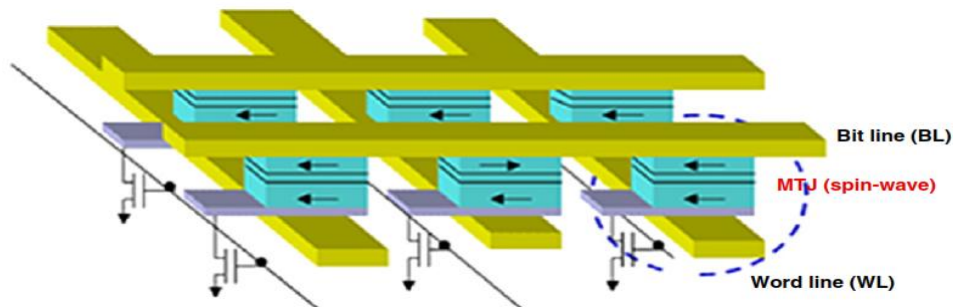


Fig.I.8 Conception de base d'un dispositif de mémoire vive magnétique non volatile (MRAM). Entre les lignes « mot » et « bit », des jonctions tunnel magnétiques (MTJ) sont disposées. Ces lignes lisent les bits et, grâce à leur champ d'Oersted combiné, peuvent changer l'état d'un bit en passant de l'orientation parallèle à l'orientation antiparallèle des vecteurs de magnétisation. Pour éviter les interférences entre les vannes de spin des MTJ, chaque cellule est connectée à un transistor (selon K. Inomata [52]).

Depuis 2000, une révolution dans les valeurs mesurées de TMR a eu lieu. *Butler* et al. [48] ainsi que *Mathon* et *Umersky* [49] ont prédit que, dans le cas de couches ferromagnétiques monocristallines séparées par des couches barrières en oxyde monocristallin, le tunnel cohérent des électrons polarisés en spin remplace le tunnel diffus incohérent observé dans les couches d'oxyde amorphe. Pour les barrières tunnel Fe(100)/MgO(100)/Fe(100), les calculs de conductance montrent que le processus de tunnel cohérent relie des points spécifiques sur la surface de Fermi des couches ferromagnétiques, appelés points chauds, via des états de Bloch de symétrie Δ_1 qui se prolongent dans la région de gap du MgO sous forme d'ondes évanescentes. Les autres canaux de tunnel contribuent à peine au courant de tunnel.

Peu de temps après ces prédictions, des expériences ont confirmé la validité du concept de base et montré que les valeurs de TMR pouvaient dépasser de loin celles des MTJ polycristallines,

comme le montre le graphique temporel de la Fig.I.9. En 2008, des valeurs de TMR supérieures à 700% ont été rapportées, et ce chiffre continue d'augmenter. À l'heure actuelle, les combinaisons préférées sont Fe/MgO/Fe ou FeCo/MgO/FeCo en épitaxie [50]. Contrairement à l'effet GMR dans les MTJ, la tension de polarisation doit être bien contrôlée, ce qui peut être considéré comme un inconvénient. D'autre part, la résistance de surface $R \times A$ est suffisamment faible pour rendre ces nouveaux MTJ très intéressants pour les capteurs de champ magnétique dans les têtes de lecture de disque dur et pour les dispositifs de stockage MRAM [51]. L'effet TMR a désormais essentiellement remplacé l'effet GMR dans toutes les applications. Cependant, pour la recherche fondamentale, les deux effets sont toujours à l'étude.

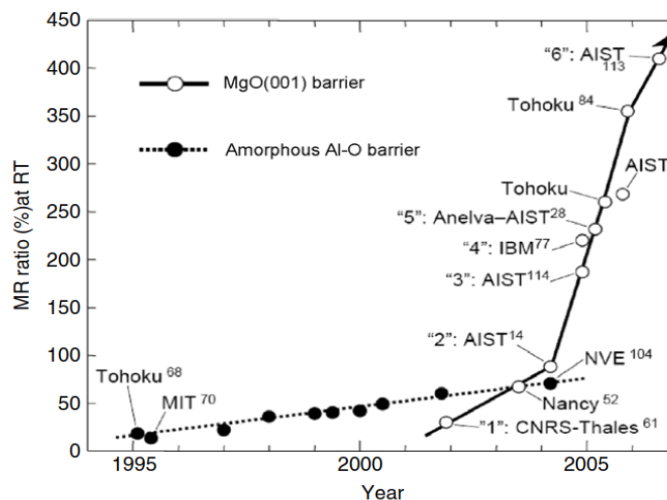


Fig.I.9 Développement de la magnétorésistance à effet tunnel depuis 1995. Les cercles pleins montrent les valeurs TMR pour les MTJ avec Al_2O_3 amorphe comme barrière tunnel. Le remplacement de l' Al_2O_3 amorphe par des barrières tunnel épitaxiales en MgO a conduit à des valeurs TMR beaucoup plus élevées sur une période de développement assez courte depuis sa première introduction au début 2002. (Avec l'aimable autorisation de S. Yuasa, réf. [50]).

I.4.4. Matériaux spintroniques :

Les matériaux magnétiques standards sont le fer (Fe), le cobalt (Co) et le nickel (Ni), ainsi que certains alliages spécifiques de ces trois éléments, tels que les alliages magnétiques très doux $\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$ et $\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}$, qui sont généralement utilisés pour la couche magnétique « libre ». Cependant, pour la réalisation de dispositifs spintroniques, de nouveaux matériaux spintroniques sont en cours d'exploration. Les matériaux magnétiques présentant une polarisation de spin de 100 % au niveau de Fermi, ainsi que les matériaux semi-conducteurs qui deviennent ferromagnétiques par dopage substitutionnel avec des ions magnétiques, sont particulièrement intéressants.

Les représentants les plus connus du premier type de matériaux spintroniques sont le CrO_2 et les alliages de Heusler, tandis que le représentant le plus important du deuxième type est le GaAs dopé avec des ions Mn. Le CrO_2 et les alliages de Heusler, de composition générale X_2YZ (avec $\text{X} = \text{Co}, \text{Fe}$; $\text{Y} = \text{Mn}$; $\text{Z} = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Al}, \text{Sb}$), tirent leur polarisation de spin de 100 % de la structure de bande demi-métallique, c'est-à-dire que les électrons majoritaires ont une densité d'états électronique finie au niveau de Fermi, tandis que la bande minoritaire présente un gap énergétique au niveau de Fermi en raison d'une forte hybridation des états d des métaux sur les sites X et Y. En raison de problèmes de stabilité dans le cas du CrO_2 , la plupart des recherches sur les matériaux hautement polarisables se concentrent actuellement sur la famille des composés de Heusler.

La demi-métallicité a été prédite pour la première fois en 1983 par De-Groot et al. [16] pour l'alliage demi-Heusler NiMnSb , et Kübler [53] a été le premier à réaliser leurs moments magnétiques élevés et leur forte polarisation de spin. La structure Heusler entièrement ordonnée est une maille cubique avec quatre sous-réseaux fcc interpénétrants occupés par les atomes X, Y et Z (structure L2_1) (Fig.I.10). Des recherches théoriques intensives utilisant des calculs de structure de bande énergétique ont prédit que plus de 20 alliages de Heusler différents présentent un comportement demi-métallique [54]. Les demi-métaux les plus connus sont NiMnSb et PtMnSb , des composés dits demi-Heusler, car un des sous-réseaux est vide, la phase pseudo-ternaire $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$, et les phases Co_2MnSi et Co_2MnGe . Actuellement, les phases Heusler demi-métalliques sont considérées comme les candidates les plus attractives pour les applications dans les dispositifs spintroniques, car elles présentent des températures de Curie extrêmement élevées (905 K pour Co_2MnGe) et une bonne adéquation de réseau avec les semi-conducteurs conventionnels. Utilisés dans des jonctions tunnel magnétiques (MTJ) avec des barrières tunnel en MgO, des valeurs de magnétorésistance tunnel (TMR) aussi élevées que 750 % à 2 K ont été atteintes [55], défiant les valeurs de TMR pour les MTJ basées sur CoFe/MgO/CoFe . Cependant, la TMR est fortement dépendante de la température et chute à environ 200 % à température ambiante. Cette forte dépendance à la température n'est pas encore bien comprise et pourrait être liée aux fluctuations de spin sur l'un des sous-réseaux. De plus, l'occupation antisite dans les alliages ternaires réduit fortement la polarisation de spin au niveau de Fermi et, par conséquent, la valeur de TMR respective. L'état actuel des recherches sur les composés de Heusler est reflété dans un numéro spécial édité par Felser et Hillebrands [56].

Le deuxième type de matériaux spintroniques est constitué de semi-conducteurs qui deviennent ferromagnétiques lorsqu'ils sont dopés avec des ions magnétiques. Le GaAs dopé avec des ions Mn^{2+} est l'exemple le plus connu [12,57]. Avec un taux de dopage allant jusqu'à 7 %, ce composé devient ferromagnétique avec des températures de Curie atteignant jusqu'à 170 K [58]. Pour des concentrations plus élevées, la température de Curie baisse à nouveau et le Ga(Mn)As acquiert des propriétés métalliques. D'autres semi-conducteurs ont également été dopés avec des ions magnétiques pour explorer leurs propriétés magnétiques potentielles, notamment l'InP, le GaN et même le Si. Bien que ces matériaux ne soient pas encore prometteurs pour des applications de dispositifs, tels que les transistors spintroniques, ils servent d'électrodes pour l'injection de spin dans des structures à puits quantique et pour sonder la précession du spin et la cohérence du spin dans les semi-conducteurs [59,60].

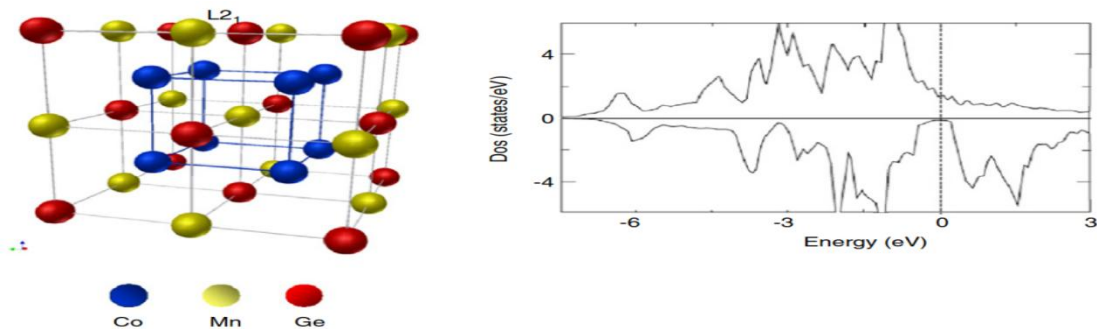


Fig.I.10 Panneau de gauche : structure $L2_1$ des alliages Heusler de composition X_2YZ ; Panneau de droite : densité d'états électroniques pour les bandes de spin majoritaires et minoritaires.

I.5. Semi-conducteurs Magnétiques Dilués (DMS) :

Inventer des matériaux plus performants pour la spintronique a constitué une principale préoccupation des chercheurs après la découverte des GMR et TMR [61-62], La difficulté de doper des électrons avec une orientation de spin contrôlée dans les dispositifs électroniques traditionnels a stimulé le développement futur de cette discipline, en encourageant la création de structures et de composants hybrides combinant des métaux magnétiques et des semi-conducteurs.

La technique d'injection électrique apparaît comme la solution la plus adaptée, utilisant le courant d'un matériau fortement polarisé dans un semi-conducteur à travers une jonction métal ferromagnétique/semi-conducteur (MF/SC). L'objectif est que ce courant conserve sa polarisation lors de son passage dans le semi-conducteur, ce qui est effectivement observé dans les composés légèrement dopés avec des ions d'éléments de transition [63,64].

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS: *Diluted Magnetic Semiconductors*) [65], également appelés semi-conducteurs semi-magnétiques, sont des matériaux semi-conducteurs classiques des groupes IV (Si, Ge, Sn, Pb), III-V (AlX, GaX, NX... avec X = N, P, As...) ou II-VI (CaX, BeX, SrX... avec X = S, Se, Te...), dans lesquels un atome du réseau cristallin est substitué par un élément possédant un moment magnétique. Cet élément peut être un métal de transition avec une sous-couche 3d (Co, Fe, V, Mn...) ou 4f (Gd, Eu, Er...) partiellement remplie, ou bien un métal des terres rares.

Le dopage de ces semi-conducteurs classiques avec des ions magnétiques a pour objectif de les rendre ferromagnétiques à température ambiante, tout en préservant leurs propriétés semi-conductrices. De nombreux DMS ont ainsi acquis un caractère semi-métallique ferromagnétique.

L'ordre ferromagnétique dans les matériaux semi-métalliques est d'une importance capitale dans les applications technologiques, c'est pourquoi les recherches sont menées dans ce sens pour investiguer de nouvelles classes de ces matériaux et maîtriser leurs diverses applications [66-70].

Les études approfondies sur les semi-conducteurs dilués magnétiques (DMS) ont débuté dans les années 1970, notamment avec les travaux du groupe de Robert R. Galazka à Varsovie, où un alliage de manganèse suffisamment pur a été utilisé pour cultiver des alliages de manganèse de type II-VI par diverses modifications de la méthode Bridgman [13]. Comparé aux semi-conducteurs magnétiques précédemment étudiés, tels que les chalcogénures d'Eu (par exemple, EuS) et les spinelles de Cr (par exemple, CdCr_2Se_4) [71], le DMS présentait une concentration de défauts plus faible et était plus facilement greffé avec des impuretés peu profondes. Cela a permis d'examiner leurs propriétés à l'aide de techniques avancées de transfert magnéto-optique et magnétique [19,72,73]. Contrairement aux semi-conducteurs magnétiques, où les bandes magnétiques étroites et l'ordre magnétique à longue portée influencent les excitations à faible énergie, les DMS n'affichent pas ces effets, ce qui leur a valu le nom de semi-conducteurs paramagnétiques. Plus récemment, les recherches sur les DMS ont été étendues pour inclure des matériaux contenant des éléments magnétiques autres que le manganèse, ainsi que des composés de types III-VI, IV-VI [74], III-V [75], et différents oxydes [76]. Cette expansion a conduit à la découverte de nombreux nouveaux phénomènes, tels que les effets associés aux bandes étroites et aux transitions de phase magnétiques, brouillant ainsi la frontière entre les propriétés des DMS et celles des semi-conducteurs magnétiques.

Chapitre I Etat de l'art et contexte des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) et leur développement

Les avancées rapides dans la recherche sur les semi-conducteurs dilués magnétiques (DMS) durant les années 1990 ont été largement attribuées au développement de méthodes de croissance cristalline en dehors de l'équilibre thermique, notamment par épitaxie par jets moléculaires (Molecular Beam Epitaxy, MBE) et ablation laser. Ces techniques ont permis d'obtenir des DMS avec une teneur en éléments magnétiques dépassant les limites de solubilité en conditions d'équilibre thermique .

L'un des premiers groupes de recherche à avoir démontré le concept de semi-conducteurs ferromagnétiques par dopage a été assisté par *Hideo Ohno* dans les années 1990 [12]. *Ohno* et ses collègues de l'Université Tohoku au Japon ont joué un rôle crucial dans le développement de ce domaine. Leur travail a porté sur le dopage de semi-conducteurs comme le ZnO (oxyde de zinc) et le GaAs (arséniure de gallium) avec des éléments de transition, notamment le manganèse (Mn), pour induire des propriétés ferromagnétiques. Cette recherche a été fondamentale pour le développement de la spintronique, car elle a prouvé qu'il est possible d'introduire des propriétés magnétiques dans des matériaux semi-conducteurs, ouvrant la voie à des applications telles que les dispositifs spintroniques et les mémoires magnétiques. Leur recherche a abouti à la découverte que ces nouveaux matériaux pouvaient exhiber des propriétés magnétiques à température ambiante, ce qui a marqué un tournant dans le développement des semi-conducteurs ferromagnétiques. Ces découvertes ont jeté les bases pour l'avancement de la spintronique et ont ouvert de nouvelles perspectives pour les applications technologiques en électronique.

Par ailleurs, le dopage pendant le processus MBE a significativement amélioré l'activité électrique des impuretés superficielles [77-78]. Dans le cas des DMS III-V [73], où des atomes magnétiques divalents introduisent simultanément des spins et des trous, l'utilisation de la MBE à basse température a permis de produire des films minces, tels que le $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ avec x allant jusqu'à 0,08 et une concentration en trous avoisinant 10^{21} cm^{-3} , dans lesquels un ordre ferromagnétique a été observé jusqu'à 170 K° [79]. Il est notable que la MBE et les procédés de fabrication de nanostructures ajoutent une dimension magnétique à la physique des structures quantiques des semi-conducteurs. Les DMS sont particulièrement significatifs dans ce contexte, où l'ordre ferromagnétique a été découvert.

En raison de nouvelles propriétés [80] et des prévisions théoriques [81], un effort considérable a été consacré au développement de semi-conducteurs ferromagnétiques dilués capables de maintenir l'ordre ferromagnétique à des températures élevées [81-82], ainsi qu'à la description

théorique de leurs propriétés [83]. Effectivement, une réponse ferromagnétique, souvent persistante à des températures supérieures à la température ambiante, a été observée dans plusieurs couches minces de semi-conducteurs et d'oxydes dopées avec de faibles quantités d'ions magnétiques [81-82]. Comme cela est bien connu, la détection de ces faibles signaux nécessite l'utilisation d'un magnétomètre SQUID très sensible, car ils sont souvent inférieurs à ceux générés par des champs rémanents typiques, des porte-échantillons, des substrats ou des nanoparticules magnétiques résiduelles provenant de matériaux sources supposés non magnétiques ou de procédures de traitement. Dans de rares cas, le signal ferromagnétique des couches DMS a pu être attribué sans équivoque à des précipités d'un matériau ferromagnétique ou ferrimagnétique connu. Dans d'autres cas, l'amplitude du signal a dépassé celle attendue à partir de la concentration nominale d'ions magnétiques. Toutefois, la plupart du temps, la réponse ferromagnétique de la couche coexiste avec des caractéristiques paramagnétiques, ce qui suggère qu'une fraction seulement des spins magnétiques reste corrélée à haute température.

I.6. Comprendre l'origine du ferromagnétisme dans les DMS :

Le ferromagnétisme dans les DMS résulte d'interactions complexes entre les impuretés magnétiques (généralement des métaux de transition) et la matrice semi-conductrice hôte. Bien que la compréhension théorique complète soit encore en cours de développement, plusieurs mécanismes clés ont été identifiés.

L'intérêt pour les DMS s'accroît encore, lorsqu'à la fin des années quatre-vingt dix, T. Dietl et al. présentent un travail théorique [57-84], expliquant l'origine du FM observé dans certains DMS, à l'aide d'un modèle développé par Clarence Zener en 1950 pour expliquer le FM dans les métaux de transition, ou TMI (Transition Metal Ions) [85]. D'après ce modèle, rebaptisé modèle de Zener $p - d$, l'ordre FM proviendrait des trous délocalisés présents dans l'échantillon, grâce aux interactions de ceux-ci avec les moments magnétiques localisés.

Des modèles théoriques avancés permettent de réguler et de prévoir avec précision le ferromagnétisme intrinsèque dans les DMS, en mettant en lumière la nécessité de comprendre les interactions magnétiques dans ces systèmes désordonnés.

Pour comprendre les interactions d'échange dans un cristal, considérons un sous-système des ions magnétiques dans un cristal [86].

L'Hamiltonien peut être exprimé comme suit :

$$H = H_0 - \sum_{i,j} J_{ij} S_i \cdot S_j - \sum_i g_M \mu_B S_i \cdot H \quad (1)$$

où : H_0 : est l'Hamiltonien du cristal hôte en l'absence de champ magnétique,

J_{ij} : sont les paramètres d'échange de paires,

S_i, S_j : sont les opérateurs de spin des ions totaux,

g_M : est le facteur g des ions magnétiques,

μ_B : est le magnéton de Bohr et H est le champ magnétique. Le deuxième terme de l'Hamiltonien est appelé : l'Hamiltonien de Heisenberg, il décrit l'interaction d'échange entre deux ions magnétiques, le troisième terme décrit l'interaction des ions magnétiques avec le champ magnétique externe. La sommation porte sur tous les ions magnétiques.

En général, l'Hamiltonien (1) ne peut être résolu que dans un nombre très limité de cas, par exemple pour une paire de spins.

L'énergie de la paire d'ions magnétiques est :

$$E_{pair} = -J[S_T(S_T + 1) - S_1(S_1 + 1) - S_2(S_2 + 1)] + g\mu_B S^z H$$

où : S_T : est le spin total d'une paire ($S_T = S_1 + S_2$), et $S^z = -S_T, \dots, S_T$.

Pour $J > 0$ la valeur la plus basse du premier terme de E_{pair} correspond à la configuration parallèle de deux spins, la valeur la plus élevée à la configuration antiparallèle ($S_T = 0$), c'est-à-dire que lorsque J est positif l'interaction est ferromagnétique, lorsque J est négatif l'interaction est antiferromagnétique.

L'interaction d'échange provient des forces électrostatiques de Coulomb couplant les électrons, et du principe de Pauli. Nous pouvons diviser grossièrement les mécanismes d'échange se produisant dans le DMS en groupes suivants :

I.6.1. Interactions entre électrons localisés sur les ions :

I.6.1.1. Échange direct :

Les interactions directes entre les électrons des orbitales magnétiques, comme les électrons d des ions de métaux de transition ou les électrons f des ions de terres rares, sont théoriquement possibles. Cependant, dans les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS), la distance interatomique entre les ions magnétiques est généralement de plusieurs angströms (Å), tandis que les rayons atomiques des orbitales d des métaux de transition et des orbitales f des ions de terres rares sont généralement inférieurs à 1 Å [87]. En raison de cette séparation importante, les interactions d'échange directes sont faibles et ne jouent pas un rôle majeur dans la détermination des propriétés magnétiques des DMS.

I.6.1.2. Super-échange :

Les interactions entre ions magnétiques médiées par un anion jouent un rôle crucial dans les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS). Des études expérimentales et des analyses théoriques [88-90] ont démontré que ce mécanisme est particulièrement dominant dans les systèmes DMS où la concentration de porteurs libres est inférieure à environ $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Dans de tels cas, le couplage magnétique entre les ions est efficacement facilité par les anions, qui agissent comme intermédiaires, influençant le comportement magnétique global du matériau. Ce mécanisme devient de plus en plus important dans des conditions de faible concentration de porteurs, où les interactions directes entre ions magnétiques sont minimales.

I.6.2. Interactions médiatisées par des porteurs libres :

I.6.2.1. Échange de type Bloembergen-Rowland :

L'échange de type Bloembergen-Rowland implique des interactions médiées par des électrons excités par des transitions inter-bandes réelles ou virtuelles [91]. Ce mécanisme dépend fortement de la valeur de l'écart énergétique du matériau. Des recherches ont montré [88-90] que ce type d'interaction contribue à environ 5 % au paramètre d'échange global dans le DMS. Cette contribution, bien que relativement faible, est importante pour comprendre le comportement magnétique complet du matériau, en particulier en ce qui concerne la façon dont les transitions électroniques influencent le couplage magnétique.

I.6.2.2. Échange de type RKKY :

L'échange de type RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) implique des interactions médiées par des porteurs libres au niveau de Fermi [92]. Ce mécanisme devient important dans les DMS dégénérés, où la concentration en porteurs est élevée. Par exemple, dans les matériaux DMS IV-VI comme SnTe et GeTe, l'interaction RKKY est prédominante en raison des concentrations élevées de porteurs. Dans les DMS III-V, tels que GaMnAs, l'interaction RKKY est particulièrement dominante car le manganèse (Mn) remplace le gallium (Ga) comme accepteur, ce qui conduit à une concentration élevée en trous. Cette densité élevée de porteurs améliore le couplage magnétique médié par RKKY entre les ions magnétiques dopés.

I.7. Etat de l'art et motivation de cette thèse :

Des études théoriques et expérimentales récentes ont été menées sur les propriétés ferromagnétiques des DMS à base de II-VI [93-95], parmi lesquelles des études sur les DMS à base de chalcogénures de calcium et de tellures alcalino-terreux, dopés par des éléments

métalliques ou non métalliques de transition. L'étude des composés a été effectuée dans la structure de type NaCl, et l'effet d'impureté pour différentes concentrations a été étudié de manière approfondie.

M. Yogeswari et G. Kalpana [96] ont étudié les propriétés électroniques et magnétiques des chalcogénures de calcium CaX (X = S, Se, Te) dopés avec des impuretés non magnétiques tels que les atomes B, C et N. Dans leur étude, ils ont découvert que la substitution du site anionique par des atomes de carbone C et N dans les chalcogénures de calcium hôtes et B dans CaTe peut induire du magnétisme, tandis que la substitution de l'anion B ne peut pas produire de magnétisme dans CaS et CaSe. Mais la robustesse de ces matériaux est faible et peuvent perdre facilement leur demi-métallicité en raison de leur faible gap semi-métallique d'environ 0,1 eV (sauf substitution d'anion N dans CaTe 0,7 eV).

D'autre part, de nombreuses recherches théoriques ont été effectuées sur les propriétés électroniques et magnétiques des semi-conducteurs II-VI par substitution de cations avec un élément de métal de transition à différentes concentrations. Hamidane et al. ont prédit les propriétés électroniques et le ferromagnétisme demi-métallique du CaS dopé au Cr avec les concentrations $x = 0,25, 0,5$ et $0,75$ [97], et du CaSe avec les mêmes concentrations [98]. Doumi et al. ont étudié les composés SrX (X = S, Se et Te) dopés au vanadium (V) à la concentration $x = 0,125$ [99] et aussi au chrome (Cr) aux concentrations $x = 0,125, 0,25, 0,5, 0,75$ et $0,875$ [100]. Hamidane et al. ont étudié les mêmes composés à base de Ti dopés à la concentration $x = 0,25$ [101]. Le BaTe dopé au Cr aux concentrations de $x = 0,25, 0,5$ et $0,75$ a été étudié par Bria et al. [102]. Récemment, Korichi et al. ont étudié la demi-métallicité des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ pour les concentrations $x = 0,125, 0,25, 0,5$ et $0,75$ [103].

Daoudi et al. ont travaillé sur les tellures de calcium dopés avec (V, Cr, Mn) [104]; ils ont étudié leurs propriétés structurales, électroniques et magnétiques aux faibles concentrations $x = 0,25, 0,125$ et $0,0625$ du dopant, l'étude de ces composés est faite dans la phase RS-ferromagnétique qui est la plus stable.

Les chalcogénures de calcium sont des semi-conducteurs à large bande interdite indirecte [105], ils sont importants en raison de leurs larges applications allant de la catalyse à la microélectronique et à l'optoélectronique. Ils sont largement utilisés comme (thermo/électro/photo)-luminescents, ainsi comme matériaux phosphorescents et optoélectroniques [106–108], ils cristallisent dans la structure de type NaCl dans des conditions ambiantes [109].

Suite aux études antérieures sur les DMS, nous avons fixé nos objectifs qui portent essentiellement sur l'étude de l'effet du dopage du composé CaTe avec des métaux de transition sur ses propriétés optiques et thermodynamiques. L'étude du CaTe dopé au chrome vise à investiguer des semi-conducteurs ferromagnétiques demi-métalliques qui sont essentiels pour le développement de dispositifs spintroniques.

L'étude optique des semi-conducteurs magnétiques dilués ferromagnétiques (DMS) cherche à explorer la possibilité d'étendre les applications de ces matériaux à différentes gammes d'énergie. Alors que le CaTe émet dans la gamme ultraviolette, les composés ternaires $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ($x = 0,25, 0,50, 0,75$) peuvent émettre dans d'autres gammes d'énergie, offrant potentiellement de nouvelles opportunités d'application.

C'est sur la base de ce fait que nous avons orienté notre étude vers ce type de matériau. L'étude consiste à calculer les propriétés: structurales, élastiques, électroniques, magnétiques, optiques et thermodynamiques des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ par des méthodes de premiers principes en utilisant l'approximation mBJ-PBE.

Dans un premier temps, nous allons discuter en bref les propriétés: structurales, élastiques, électroniques, optiques et thermodynamiques du semi-conducteur non-magnétique CaTe rapportée dans la littérature, pour pouvoir suivre et comprendre par la suite (chapitre III) l'effet du dopage du chrome comme métal de transition magnétique sur les propriétés physiques de la matrice CaTe.

I.7.1. Propriétés structurales du semi-conducteur CaTe :

Des études expérimentales ont été menées en 1994 par Luo et al.[110] sur les structures cristallines de trois chalcogénures de calcium CaS, CaSe et CaTe par des techniques de diffraction des rayons X à dispersion d'énergie en utilisant une source synchrotron. Les composés sont soumis à des pressions allant jusqu'à 52 GPa. Pour CaS et CaSe, une transformation de phase de premier ordre de la phase NaCl à la phase CsCl a été observée à 40 et 38 GPa, respectivement. Pour CaTe, il se transforme d'abord de la phase NaCl à un état intermédiaire éventuellement avec un mélange de phases NaCl et MnP à 25 GPa, puis à la phase CsCl au-dessus de 33 GPa (Fig.I.11). Les transitions de phase étaient réversibles avec une faible hystérésis.

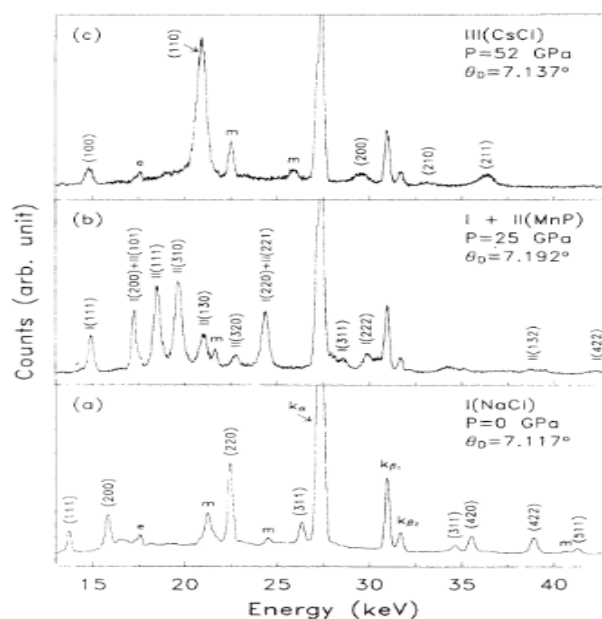


Fig.I.11 Spectres EDXD de CaTe à trois pressions sélectionnées [110]. La pression, l'attribution de phase et l'angle de diffraction de chaque spectre sont indiqués dans les coins supérieurs droits. Les pics de fluorescence du tellure sont indiqués par k_α et k_β . Ceux étiquetés par les symboles e et m représentent les pics d'échappement du détecteur Ge et les pics de diffraction forment le marqueur d'or, respectivement.

Ce travail, approuvé par beaucoup de chercheurs, les a motivés à travailler sur ces matériaux en explorant leurs propriétés par des méthodes du premier principe [108, 111, 112].

Le Tableau I.1 contient des données relevées de la littérature concernant le paramètre de maille "a" et le module de compressibilité "B" et sa dérivée "B'" du CaTe prouvant que ce composé binaire cristallise dans la phase NaCl dans les conditions normales de pression et de température.

Tableau I.1 : Valeurs de la constante de réseau (a), du module de compressibilité (B) et de ses dérivées (B') du composé binaire CaTe trouvées dans la littérature.

Composé	a	B	B'	Méthode
CaTe	6.348 ^[109]	41.8 ^[109]	4.3 ^[109]	Expérimentale
	6.396 ^[112]	39.60 ^[112]	3.3 ^[112]	GGA
	6.231 ^[113]	45.4 ^[113]	4.2 ^[113]	LDA
	6.301 ^[103]	40.88 ^[103]	3.9 ^[103]	GGA-WC

I.7.2. Propriétés élastiques du semi-conducteur CaTe

L'étude des propriétés élastiques en physique des matériaux aide à comprendre leur réaction quand on leur applique des contraintes, et comment ils reviennent à leur état initial après leur suppression. Ces propriétés sont essentielles pour évaluer le comportement mécanique des matériaux.

Z.Charifi et al. [112], via les méthodes numériques de calculs LDA, GGA et FP-LAPW, ont calculé les propriétés structurales, électroniques et élastiques des chalcogénures de calcium

Chapitre I Etat de l'art et contexte des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) et leur développement

CaX (X = S, Se, Te). Ils ont prédit leurs constantes élastique C_{11} , C_{12} et C_{44} sous haute pression. Ils ont trouvé aussi que la constante de réseau d'équilibre concorde bien avec les résultats expérimentaux [109].

Le **Tableau I.2** contient les résultats obtenus par Z.Charifi et al.[112] sur le composé CaTe dans la phase la plus stable NaCl ainsi que quelques résultats relevés de la littérature.

Tableau I.2 : Constates élastiques C_{11} , C_{22} et C_{44} du composé binaire CaTe dans la structure NaCl.

Composé	C_{11} (GPa)	C_{22} (GPa)	C_{44} (GPa)
CaTe	89.26, 97.42 ^[112]	14.77, 17.33 ^[112]	18.52, 23.99 ^[112]
	95.89 ^[114]	24.92 ^[114]	19.95 ^[114]
	116.96 ^[115]	45.18 ^[115]	43.90 ^[115]
	92.9 ^[116]	18.4 ^[116]	36.64 ^[116]

Les conditions de stabilité mécanique traditionnelles sur les constantes élastiques dans les cristaux cubiques doivent satisfaire aux inégalités suivantes: $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$ et $C_{12} < B < C_{11}$. Les données C_{ij} du **Tableau I.2**, relatives au composé CaTe satisfont aux conditions de stabilité.

Le facteur d'anisotropie de Zener (A), le coefficient de Poisson (ν) et le module de Young (Y) sont des propriétés élastiques importantes pour les applications pratiques, en particulier lors de l'évaluation de la dureté des matériaux polycristallins. Ces propriétés sont généralement dérivées des relations mathématiques[117].

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{22}}$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)}$$

$$E = \frac{9BG}{3B + G}$$

où : E : le module de Young,

A : le facteur d'anisotropie élastique,

ν : le coefficient de Poisson.

De nombreux chercheurs ont prédit les valeurs de : (A), (ν) et (E) du composé CaTe dans la phase Rock-salt par des méthodes numériques (**Tableau I.3**) [114,118].

Tableau I.3 : Facteur d'anisotropie Zener calculé (A), coefficient de Poisson (ν) et module de Young E (GPa) de CaTe dans les structures NaCl.

Composé	A	ν	E
CaTe	0.55 ^[114]	0.28 ^[114]	64.09 ^[114]
	0.57 ^[118]	0.24 ^[118]	61.86 ^[118]

I.7.3. Propriétés électroniques du semi-conducteur CaTe

En physique des matériaux, le traçage des courbes de bandes d'énergie et de la densité d'états (DOS) utilisant une méthode numérique basé sur la DFT permet de comprendre les propriétés électroniques d'un matériau. Ces courbes nous fournissent aussi une image complète du comportement électronique d'un matériau.

Les bandes d'énergie illustrent la relation entre l'énergie et l'impulsion des électrons dans un matériau, elles nous permettent de déterminer si un matériau est un conducteur, un isolant ou un semi-conducteur à travers l'écart d'énergie (bande interdite) entre les bandes de valence et de conduction autrement dit : gap-énergétique (E_g), elles donnent également un aperçu de la mobilité des électrons et de la façon dont les électrons réagissent aux champs externes.

D'autre part, les courbes de la densité d'états (DOS) donnent une idée sur le nombre d'états électroniques disponibles à chaque niveau d'énergie. Ils nous permettent de comprendre la distribution des électrons dans les bandes d'énergie et la façon dont ils contribuent aux propriétés électriques, thermiques et optiques du matériau.

De nombreuses études utilisant des méthodes numériques ont estimé le gap énergétique (E_g) du composé binaire CaTe, mais aucune donnée expérimentale n'a été fournie pour valider ces résultats. Sur cette base Z.Charifi et al. [112] ont tracé les bandes d'énergie du composé CaTe dans la phase Rock-Salt (Fig.I.12), ils ont trouvés que ce composé est un semi-conducteur à gap indirecte ($\Gamma \rightarrow X$) de valeur égale à $E_g=1.57$ eV (GGA) et $E_g=2.23$ eV (EVGGA) .

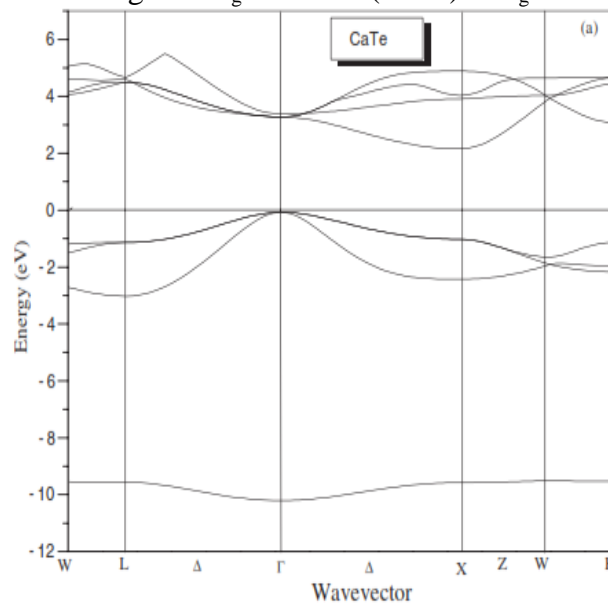


Fig.I.12 Structure de bande obtenus par la méthode EVGGA tracé le long des directions de haute symétrie dans la phase Rock-Salt [112] .

D'après la [Fig.I.12](#), la bande la plus basse représentée sur le graphique provient principalement des états s de la bande de valence, les bandes de valence supérieures qui se trouvent au-dessus de cette bande sont propres aux états p, le sommet se produisant au point Γ .

La bande de conduction provient principalement des états d de l'atome Ca, l'énergie minimale est localisée au point X.

I.7.4. Propriétés optiques du semi-conducteur CaTe

Les résultats expérimentaux disponibles sur la réflectivité et l'absorption des composés CaX se limitent principalement aux transitions excitoniques [\[119–123\]](#). Dans la gamme de fréquences optiques, Kaneko et al. [\[124,125\]](#) ont mesuré la réflectivité et la partie imaginaire de la fonction diélectrique des composés CaS et CaO mais concernant les composés CaTe et CaSe, il n'y a pas de résultats optiques expérimentaux disponibles.

M. Dadsetani et al. [\[126\]](#) ont étudié théoriquement les propriétés optiques des composés monochalcogénures de calcium CaX (X = O, S, Se et Te) dans la structure cristalline de NaCl en utilisant les résultats de structure de bande obtenus par la méthode (FP-LAPW). Ils ont démontré que les états p du chalcogène et les états 3d du Ca jouent le rôle majeur dans les transitions optiques en tant qu'états initiaux et finaux, respectivement, les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$, le coefficient d'absorption optique $I(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$ et la fonction de perte d'énergie sont aussi calculés.

La [Fig.I.13](#) contient les courbes correspondant à la fonction ϵ_2 du CaTe, calculée par Dadsetani et al en tenant compte et en négligeant le couplage spin-orbite. Les calculs ont été effectués sur la plage d'énergie allant de 0 à 35 eV.

L'analyse des deux courbes montre que le couplage spin-orbite n'influe pas significativement sur elles, les courbes sont pratiquement superposables avec un tout petit écart noté dans la région de la lumière ultraviolette.

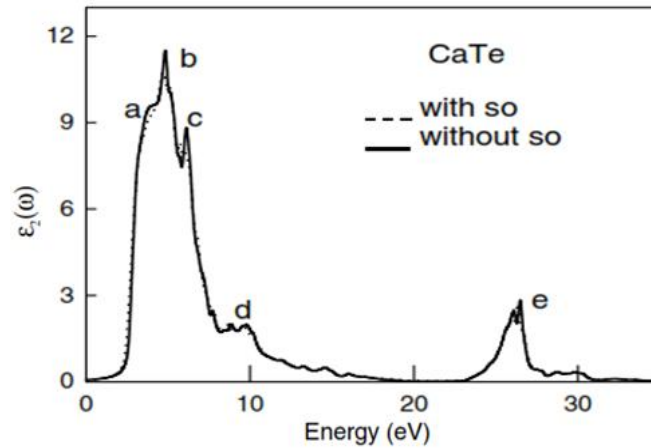


Fig.I.13 La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique du composé CaTe dans la phase Rock-Salt, calculée avec et sans couplage spin-orbite (so) [126].

Cinq pics caractéristiques désignés par les lettres a, b, c, d et e sont relevés sur la figure 3, leurs positions énergétiques sont rapportées dans le [Tableau II.4](#) et à chaque pic (transition électronique) est attribuée une direction désignant la transition électronique dans la première zone de Brillouin indiquant que le gap est direct ou indirect.

Tableau II.4 : Positions des pics de la fonction ϵ_2 du composé CaTe d'après Dadsetani et al [126].

Pics	Position des pics dans $\epsilon_2(x)$ (eV)	Direction de la transition électronique dans la première zone de Brillouin (B.Z)
a	3.95	<i>K</i> (gap direct)
b	4.83	<i>L</i> (gap direct)
c	6.10	$\Gamma - X$ (gap indirect)
d	9.78	<i>L</i> - Γ (gap indirect)
e	26.49	<i>W</i> - <i>L</i> et <i>X</i> - <i>W</i> (gap indirect)

I.7.5. Propriétés thermodynamiques du semi-conducteur CaTe

En physique, l'accès aux propriétés thermodynamiques des matériaux à l'aide des méthodes expérimentales ou de premier principe permet de comprendre leur stabilité en fonction de la température et de la pression. Ces propriétés nous permettent d'identifier les transitions de phase telles que la fusion ou les transitions de phase structurales. La prédiction des propriétés thermiques telles que la capacité calorifique à pression ou à volume constants et la dilatation thermique permettent d'optimiser les performances des matériaux pour des applications pratiques en comprenant comment ils se comportent dans divers environnements.

En utilisant des calculs de premiers principes, Labidi et al. [127] ont étudié les paramètres structuraux, les constantes élastiques et les propriétés thermodynamiques des composés CaS, CaSe et CaTe dans la plage de température de 0 à 100 K. Dans le même contexte, Maizi et

al.[128] ont étudié les mêmes propriétés dans la plage de pression de 0 à 30 GPa et dans la plage de température de 0 à 1200 K.

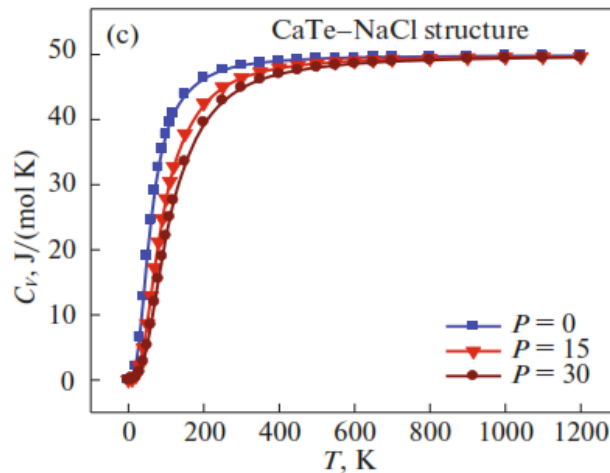


Fig.I.14 La capacité calorifique à volume constant (C_v) en fonction de la température du composé CaTe à différentes pressions (0, 15, 30 GPa)[128].

La variation de la capacité calorifique (ou thermique) C_v du composé CaTe avec la température aux pressions (0, 15 et 30 GPa) est illustrée dans la Fig.1.14 dans la plage de température allant de 0 à 1200 K⁰. On voit clairement que C_v a une tendance à la hausse avec la température dans l'intervalle correspondant aux températures T telle que lorsque $T < 600$ K⁰. Lorsque la température est constante, la valeur de C_v diminue avec les pressions appliquées. À haute température, C_v devient constant conformément à la loi de Dulong et Petit. À $T = 1200$ K⁰ et à pression nulle, la valeur C_v de CaTe est égale à 49,81 J mol⁻¹K⁻¹ pour le composé CaTe [128].

I.8. BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. EINSTEIN. - Ann. d. Phys., 17, p. 549, 1905.
- [2] Cyril S. Smith, "The prehistory of solid-state physics," Physics today, IS: 12 (1965), 18-30.
- [3] W. Hume-Rothery, The metallic state (Oxford, 1931).
- [4] L. Hoddeson and G. Baym, "The development of the quantum mechanical electron theory of metals: 1900-28," PRSL, A371 (1980), 8-23; A. H. Wilson, "Solid state physics 1925-33: Opportunities missed and opportunities seized," ibid., 39-48. The most influential early technical review was A. Sommerfeld and H. Bethe, "Elektronentheorie der Metalle," Handbuch der Physik, 24:2 (Berlin, 1933), 333-622; cf. R. Peierls, "Elektronentheorie der Metalle," Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, 11 (1932), 274-322.
- [5] Bardeen, John, and Walter Hauser Brattain. "The transistor, a semi-conductor triode." Physical Review 74.2 (1948): 230.
- [6] Shockley, William. "The Theory of p-n Junctions in Semiconductors and p-n Junction Transistors." Bell system technical journal 28.3 (1949): 435-489.

Chapitre I Etat de l'art et contexte des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) et leur développement

- [7] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics (Wiley, New York, 1996) Vol. 7
- [8] Ashcroft, N. W. & Mermin, N. D. Solid state physics. (Tomson Learning Inc., London, UK, 1976).
- [9] D. A. Neamen, Semiconductor Physics and Devices: Basic Principles 4th Edition, McGraw-Hill Education, New York 2011
- [10] S. Dimitrijević, Principles of semiconductor devices, Oxford University Press, USA, 2006.
- [11] M. C. Peter Y. Yu, Fundamentals of Semiconductors (Springer, 2010).
- [12] Ohno, H. (1998). Making nonmagnetic semiconductors magnetic. *Science*, 281, 951.
- [13] Gałazka, R. (1978). Semimagnetic semiconductors. In Proceedings 14th International Conference on Physics of Semiconductors, Edinburgh 1978, Wilson, B. (Ed.), IoP: Bristol, p. 133.
- [14] Bhatt RN. Magnetic properties of doped semiconductors. *Physica Scripta*. 1986;1986(T14):7.
- [15] Story T, Gałazka RR, Frankel RB, Wolff PA. Carrier-concentration-induced ferromagnetism in PbSnMnTe. *Physical review letters*. 1986 Feb 17;56(7):777.
- [16] R. De Groot, F. Mueller, P. Engen, K. Buschow. "New class of materials: half-metallic ferromagnets." *PRL* 50, no. 25 (1983): 2024.
- [17] Wolf, S. A., et al. "Spintronics: a spin-based electronics vision for the future." *science* 294.5546 (2001): 1488-1495.
- [18] Mycielski J. Band structure and impurity states in diluted magnetic semiconductors. *Progress in Crystal Growth and Characterization*. 1984 Aug 15;10:101-17.
- [19] T. Dietl, (Diluted) Magnetic Semiconductor, in: Handbook on Semiconductors, Second Edition, Volume 3B, Materials, Properties and Preparations, ed. S. Mahajan (North-Holland, Amsterdam 1994), Chap. 17, p. 1251-1342.
- [20] T. Dietl, Transport Properties of Diluted Magnetic Semiconductors, in: Diluted Magnetic Semiconductors, ed. M. Jain (World Scientific, Singapore 1991) p. 142-184.
- [21] König J, Lin HH, MacDonald AH. Theory of diluted magnetic semiconductor ferromagnetism. *Physical Review Letters*. 2000 Jun 12;84(24):5628.
- [22] D. P. DiVincenzo, *Science* 270, 255 (1995).
- [23] A. Mauger and C. Godart, *Phys. Rep.* 141, 51 (1986).
- [24] Zabel H. *Progress in spintronics. Superlattices and microstructures*. 2009 Oct 1;46(4):541-53.
- [25] Baibich, Mario Norberto, et al. "Giant magneto-resistance of (001) Fe/(001) Cr magnetic superlattices." *PRL* 61.21 (1988): 2472.
- [26] Binasch, Grünberg, et al. "Enhanced magneto-resistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange." *PRB* 39.7 (1989): 4828.
- [27] Grünberg, P. E. T. E. R., et al. "Layered magnetic structures: Evidence for antiferromagnetic coupling of Fe layers across Cr interlayers." *PRL* 57.19 (1986): 2442.
- [28] Bruno, P. "Theory of intrinsic and thermally induced interlayer magnetic coupling between ferromagnetic films separated by an insulating layer." *PRB* 49.18 (1994): 13231.
- [29] E.E. Fullerton, D.T. Margulies, M.E. Schabes, M. Carey, B. Gurney, A. Moser, M. Best, G. Zeltzer, K. Rubin, H. Rosen, M. Doerner, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 3806.

Chapitre I *Etat de l'art et contexte des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) et leur développement*

- [30] B. Heinrich, Exchange Coupling in Magnetic Multilayers, in: Springer Tracts in Modern Physics, vol. 227, 2007, p. 185.
- [31] N.F. Mott, Proc. Roy. Soc. A 153 (1936) 699.
- [32] N.F. Mott, Adv. Phys. 13 (1964) 325.
- [33] Zahn, P., et al. "Ab initio calculations of the giant magnetoresistance." PRL 75.16 (1995): 2996.
- [34] Parkin, S. S. P., N. More, and K. P. Roche. "Oscillations in exchange coupling and magneto-resistance in metallic super-lattice structures: Co/Ru, Co/Cr, and Fe/Cr." PRL 64.19 (1990): 2304.
- [35] Parkin, Stuart SP. "Systematic variation of the strength and oscillation period of indirect magnetic exchange coupling through the 3d, 4d, and 5d transition metals." PRL 67.25 (1991): 3598.
- [36] Dieny, Bernard, et al. "Giant magnetoresistive in soft ferromagnetic multi-layers." PRB 43.1 (1991): 1297.
- [37] M. Johnson, R.H. Silsbee, Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 1790.
- [38] W.H. Meiklejohn, C.P. Bean, Phys. Rev. 102 (1956) 1413.
- [39] M. Johnson, R.H. Silsbee, Phys. Rev. B 37 (1988) 5312;
- [40] G.-X. Miao, A.V. Ramos, J.S. Moodera, Phys. Rev. Lett. 101 (2008) 137001.
- [41] G. Nowak, H. Zabel, K. Westerholt, I. Garifullin, M. Marcellini, A. Liebig, B. Hjörvarsson, Phys. Rev. B 78 (2008) 134520.
- [42] E.Y. Tsybal, D.G. Pettifor, in: H. Ehrenreich, F. Spaepen (Eds.), Solid State Physics, vol. 56, Academic Press, 2001, pp. 113_237.
- [43] K.B. Efetov, I.A. Garifullin, A.F. Volkov, K. Westerholt, Magnetic Heterostructures Book Series: Springer Tracts in Modern Physics, vol. 227, 2008, p. 251.
- [44] M. Julliere, Phys. Lett. 54A (1975) 225.
- [45] R. Meservey, P.M. Tedrow, Phys. Report 238 (1994) 173.
- [46] Moodera, Jagadeesh Subbaiah, et al. "Large magneto-resistance at room temperature in ferromagnetic thin film tunnel junctions." PRL 74.16 (1995): 3273.
- [47] A.V. Pohm, J.S.T. Hwang, J.M. Daughton, D.R. Krahand, V. Mehra, IEEE Trans. Magn. 24 (1988) 3117.
- [48] Butler, W. H., et al. "Spin-dependent tunneling conductance of Fe|MgO|Fe sandwiches." PRB 63.5 (2001): 054416.
- [49] J. Mathon, A. Umersky, Phys. Rev. B 63 (2001) 220403 (R).
- [50] Yuasa, Shinji, et al. "Giant tunneling magnetoresistance in fully epitaxial body-centered-cubic Co/MgO/Fe magnetic tunnel junctions." APL 87.22 (2005).
- [51] G. Reiss, J. Schmalhorst, A. Thomas, A. Hütten, S. Yuasa, Springer Tracts in Modern Physics, in: H. Zabel, S.D. Bader (Eds.), Magnetic Heterostructures, Advances and Perspectives in Spinstructures and Spintransport, vol. 227, 2007.
- [52] K. Inomata, Magnetic Materials Center, <http://www.nims.go.jp/apfim/tutorial.html>.
- [53] J. Kübler, Physica B 127 (1984) 257.
- [54] I. Galanakis, P.H. Dederichs, N. Papanikolaou, Phys. Rev. B 66 (2002) 174429.
- [55] S. Tsunegi, Y. Sakuraba, M. Oogane, K. Takanashi, Y. Ando, Appl. Phys. Lett. 93 (2008) 112506.

Chapitre I Etat de l'art et contexte des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) et leur développement

- [56] C. Felser, B. Hillebrands, J. Physica D: Appl. Phys. 42 (2009) 080301.
- [57] Dietl, Tomasz, et al. "Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semi-conductors." science 287.5455 (2000): 1019-1022.
- [58] Ku, K. C., et al. "Highly enhanced Curie temperature in low-temperature annealed [Ga, Mn] As epilayers." APL 82.14 (2003): 2302-2304.
- [59] A.H. MacDonald, P. Schiffer, N. Samarth, Nature Materials 4 (2005) 195.
- [60] B.T. Jonker, S.C. Erwin, A. Petrou, A.G. Petukhov, Materials Bulletin 28 (2003) 740.
- [61] Baibich, Mario Norberto, et al. "Giant magneto-resistance of (001) Fe/(001) Cr magnetic superlattices." PRL 61.21 (1988): 2472.
- [62] Binasch, Grünberg, et al. "Enhanced magneto-resistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange." PRB 39.7 (1989): 4828.
- [63] Ferrand, D., et al. "Carrier-induced ferromagnetism in p- Zn_{1-x}Mn_xTe." PRB 63.8 (2001): 085201.
- [64] L. Besombes, D. Ferrand, H. Mariette, and J. Cibert, Bulletin de La Société Française de Physique 5 (2006).
- [65] Kossut, J., and W. Dobrowolski. "Properties of diluted magnetic semiconductors." Narrow gap II VI compounds for optoelectronic and electromagnetic applications (1997).
- [66] Abdelli, Zeyneb, et al. "Theoretical investigation of the electronic structure and magnetic properties in ferromagnetic rock-salt and zinc blende structures of 3 d (V)-doped MgS." JEM 48.6 (2019): 3794-3804.
- [67] Tanveer, W., et al. "Study of Electronic, Mechanical, Magnetic, and Optical Properties of Mg_{0.75}TM_{0.25} S/Se (TM= Fe, Co, Ni): A First Principle Approach." J.S.N.M 30 (2017): 3481-3491.
- [68] Saini, Hardev S., et al. "Variation of half metallicity and magnetism of Cd_{1-x}Cr_xZ (Z= S, Se and Te) DMS compounds on reducing dilute limit." J.M.M.M 331 (2013): 1-6.
- [69] Sajjad, M., et al. "Study of half-metallic ferromagnetism in V-doped CdTe alloys by using first-principles calculations." J.M.M.M 343 (2013): 177-183.
- [70] Saini, Hardev S., et al. "A first principles study of half-metallic ferromagnetism in In_{1-x}Ti_xP (x= 0.06) diluted magnetic semiconductor." AIP Conference Proceedings. Vol. 1731. No. 1. AIP Publishing, 2016.
- [71] Nagaev, R. (1983). Physics of Magnetic Semiconductors, Mir: Moscow.
- [72] Furdyna, J. and Kossut, J. (1988). *Diluted Magnetic Semiconductors, Volume 25 of Semiconductor and Semimetals*, Academic Press: New York.
- [73] Awschalom, David D., and Nitin Samarth. "Optical manipulation, transport and storage of spin coherence in semiconductors." Semiconductor spintronics and quantum computation. Berlin, 2002. 147-193.
- [74] Bauer, G., Pascher, W. and Zawadzki, W. (1992). Magneto-optical properties of semi-magnetic lead chalcogenides. *Semiconductor Science and Technology*, 7, 703.
- [75] Matsukura, F., Ohno, H., & Dietl, T. (2002). chapter 1 III-V ferromagnetic semiconductors. In Handbook of magnetic materials (Vol. 14, pp. 1-87). Elsevier.
- [76] Prellier, et al. "Oxide-diluted magnetic semiconductors: a review of the experimental status." JOP: Condensed Matter 15.37 (2003): R1583.
- [77] Haury, A., et al. "Observation of a ferromagnetic transition induced by two-dimensional hole gas in modulation-doped CdMnTe quantum wells". PRL, (1997) 79, 511.
- [78] Ferrand, D., et al. (2001). Carrier-induced ferromagnetism in p-Zn_{1-x}Mn_xTe. PRB, 63,085201.

Chapitre I Etat de l'art et contexte des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) et leur développement

- [79] Hwang, J.I., Ishida, Y., Kobayashi, M., *et al.* (2005). High-energy spectroscopic study of the III-V nitride-based diluted magnetic semiconductor $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$. *Physical Review*, **B 72**, 085216.
- [80] Ohno, H., Chiba, D., Matsukura, F., *et al.* (2000). Electric-field control of ferromagnetism. *Nature*, **408**, 944.
- [81] Dietl, T. (2005). Spintronics and ferromagnetism in wide-band-gap semiconductors. In *Proceedings 27th International Conference on the Physics of Semiconductors, Flagstaff, USA, 2004*, van de Walle, C.G. and Menéndez, J. (Eds.), AIP: Melville, p. 56.
- [82] Liu, C., Yun, F. and Morkoc, H. (2005). Ferromagnetism of ZnO and GaN: A review. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **16**, 555.
- [83] Jungwirth, T., Sinova, J., Mašek, J., *et al.* (2006a). Theory of ferromagnetic (III,Mn)V semiconductors. *Reviews of Modern Physics*, **78**, 809.
- [84] Dietl, Tomasz. "A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides." *Nature materials* 9.12 (2010): 965-974.
- [85] Teller, E., *et al.* "Remembrances of Clarence Zener." *Journal of Alloys and Compounds* 211.212 (1994): 1-3.
- [86] Górska M, Kilański Ł, Łusakowski A. Magnetic Interactions in IV–VI Diluted Magnetic Semiconductors. *physica status solidi (b)*. 2022 Jun;259(6):2100592.
- [87] Straub, Galen K., and Walter A. Harrison. "Analytic methods for the calculation of the electronic structure of solids." *PRB* 31.12 (1985): 7668.
- [88] B.E. Larson, K.C. Hass, H. Ehrenreich, A.E. Carlsson, *Solid State Commun.* 1985, 56, 347.
- [89] Larson BE, Hass KC, Ehrenreich H, Carlsson AE. Theory of exchange interactions and chemical trends in diluted magnetic semiconductors. *Physical Review B*. 1988 Mar 15;37(8):4137.
- [90] Górska M, Anderson JR. Magnetic susceptibility and exchange in IV-VI compound diluted magnetic semiconductors. *Physical Review B*. 1988 Nov 1;38(13):9120.
- [91] Bloembergen N, Rowland TJ. Nuclear spin exchange in solids: Tl 203 and Tl 205 magnetic resonance in thallium and thallic oxide. *Physical Review*. 1955 Mar 15;97(6):1679.
- [92] Ruderman, Melvin A., and Charles Kittel. "Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons." *Physical Review* 96.1 (1954): 99.
- [93] Giebultowicz, T. M., *et al.* "Inelastic neutron scattering studies of II-VI diluted magnetic semiconductors." *Jour. App. Phys.* 67.9 (1990): 5096-5101.
- [94] Tomakin, Murat, *et al.* "Investigation of $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ diluted magnetic semiconductor thin films fabricated by chemical bath deposition method." *Journal of alloys and compounds* 616 (2014): 166-172.
- [95] Fang, Wenjian, *et al.* "Room temperature ferromagnetism and cooling effect in dilute Co-doped ZnS nanoparticles with zinc blende structure." *Journal of alloys and compounds* 584 (2014): 240-243.
- [96] Yogeswari, M., and G. Kalpana. "Half-Metallic Ferromagnetism In Calcium Chalcogenides In The Presence Of Nonmagnetic Impurities (B, C and N)." *AIP*. Vol. 1347. No. 1. AIP, 2011.
- [97] O, Hamidane, *et al.* "First-principle predictions of electronic properties and half-metallic ferromagnetism in vanadium-doped rock-salt CaS." *JEM* 48 (2019): 3276-3284.
- [98] Hamidane, N., *et al.* "FP-LAPW+ lo calculations of half-metallic ferromagnetism in Chromium-doped rock-salt calcium selenide (CaSe)." *Materials Research Express* 6.11 (2019): 116112.

Chapitre I Etat de l'art et contexte des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) et leur développement

- [99] Doumi, Bendouma, et al. "A novel theoretical design of electronic structure and half-metallic ferromagnetism in the 3d (V)-doped rock-salts SrS, SrSe, and SrTe for spintronics." *RSC advances* 5.112 (2015): 92328-92334.
- [100] Doumi, Bendouma, et al. "First-principle investigation of half-metallic ferromagnetism in octahedrally bonded Cr-doped rock-salt SrS, SrSe, and SrTe." *The European Physical Journal B* 88 (2015): 1-9.
- [101] Hamidane, N., et al. "Ab initio full-potential study of the structural, electronic, and magnetic properties of the cubic $\text{Sr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{X}$ (X= S, Se, and Te) ternary alloys." *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 33 (2020): 3263-3272.
- [102] Berriah, Khelifa, et al. "Theoretical investigation of electronic performance, half-metallicity, and magnetic properties of Cr-substituted BaTe." *JCE* 17 (2018): 909-919.
- [103] Korichi, Khedidja, et al. "Ferromagnetism, half-metallicity and spin-polarised electronic structures characterisation insights in $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$." *Philosophical Magazine* 100.9 (2020): 1172-1190.
- [104] Daoudi, Youcef, et al. "Ab initio investigation of electronic and magnetic properties of $\text{Ca}_{1-x}\text{TM}_x\text{Te}$ (TM= V, Cr, and Mn)." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 538 (2021): 168315.
- [105] Kaneko, Yoshio, and Takao Koda. "New developments in IIa–VIb (alkaline-earth chalcogenide) binary semiconductors." *Journal of Crystal Growth* 86.1-4 (1988): 72-78.
- [106] Louail, L., et al. "Electronic band structure of calcium selenide under pressure." *Physica B: Condensed Matter* 403.18 (2008): 3022-3026.
- [107] Versluys, Jorg, et al. "Photoluminescent and structural properties of CaS: Pb electron beamdeposited thin films." *Journal of Physics: Condensed Matter* 13.24 (2001): 5709.
- [108] Debnath, Bimal, et al. "Modification of band gaps and optoelectronic properties of binary calcium chalcogenides by means of doping of magnesium atom (s) in rock-salt phase-a first principle based theoretical initiative." *Journal of Solid State Chemistry* 258 (2018): 358-375.
- [109] Palomino-Rojas, L. A., et al. "Structural properties and phase transformations under pressure of XTe compounds (X= Be, Mg, and Ca): The role of the exchange–correlation potential." *Solid state sciences* 11.8 (2009): 1451-1455.
- [110] Luo, Huan, et al. "Structural phase transformations and the equations of state of calcium chalcogenides at high pressure." *Physical review B* 50.22 (1994): 16232.
- [111] Khachai, H., Khenata, R., Haddou, A., Bouhemadou, A., Boukortt, A., Soudini, B., ... & Abid, H. (2009). First-principles study of structural, electronic and elastic properties under pressure of calcium chalcogenides. *Physics Procedia*, 2(3), 921-925.
- [112] Charifi, Z., H. Baaziz, F. El Haj Hassan, and N. Bouarissa. "High pressure study of structural and electronic properties of calcium chalcogenides." *Journal of Physics: Condensed Matter* 17, no. 26 (2005): 4083.
- [113] Cortona, P. and Masri, P., 1998. Cohesive properties and behaviour under pressure of CaS, CaSe, and CaTe: results of ab initio calculations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 10(40), p.8947.
- [114] Bayrakci M, Colakoglu K, Deligoz E, Ciftci YO. A first-principle study of the structural and lattice dynamical properties of CaX (X= S, Se, and Te). *High Pressure Research*. 2009 Jun 1;29(2):187-203.
- [115] G.K. Straub and W.A. Harrison, Self-consistent tight-binding theory of elasticity in ionic solids, *Phys. Rev. B* 39(1989), pp. 10325–10330.

Chapitre I Etat de l'art et contexte des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) et leur développement

- [116] Khenata, R., et al. "Structural, electronic, elastic and high-pressure properties of some alkaline-earth chalcogenides: An ab initio study." *Physica B: Condensed Matter* 371.1 (2006): 12-19.
- [117] Mayer, B., et al. "Ab-initio calculation of the elastic constants and thermal expansion coefficients of Laves phases." *Intermetallics* 11.1 (2003): 23-32.
- [118] Hao AM, Yang XC, Gao ZM, Liu X, Zhu Y, Liu RP. First-principles investigations on structural and elastic properties of CaX (X= S, Se and Te) under high pressure. *High Pressure Research*. 2010 Jun 1;30(2):310-7.
- [119] Brightwell, J. W., et al. "Composition effects on excitation and fluorescence emission spectra in $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$." *Journal of Crystal Growth* 86.1-4 (1988): 634-638.
- [120] Kaneko, Yoshio, and Takao Koda. "New developments in IIA–VIb (alkaline-earth chalcogenide) binary semiconductors." *Journal of Crystal Growth* 86.1-4 (1988): 72-78.
- [121] Okamoto, F., and K. Kato. "Preparation and Cathodoluminescence of CaS: Ce and $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{S}$: Ce Phosphors." *Journal of the Electrochemical Society* 130.2 (1983): 432.
- [122] Zollweg, R. J. "Optical absorption and photoemission of barium and strontium oxides, sulfides, selenides, and tellurides." *Physical Review* 111.1 (1958): 113.
- [123] Saum, George A., and Eugene B. Hensley. "Fundamental optical absorption in the IIA-VIB compounds." *Physical Review* 113.4 (1959): 1019.
- [124] Kaneko, Yoshio, Koichi Morimoto, and Takao Koda. "Optical properties of alkaline-earth chalcogenides. I. Single crystal growth and infrared reflection spectra due to optical phonons." *Journal of the Physical Society of Japan* 51.7 (1982): 2247-2254.
- [125] Kaneko, Yoshio, Koichi Morimoto, and Takao Koda. "Optical properties of alkaline-earth chalcogenides. II. Vacuum ultraviolet reflection spectra in the synchrotron radiation region of 4–40 eV." *Journal of the Physical Society of Japan* 52.12 (1983): 4385-4396.
- [126] Dadsetani, Mehrdad, and H. Doosti. "The linear optical properties for NaCl phase of calcium mono chalcogenides by density functional theory." *Computational materials science* 45.2 (2009): 315-320.
- [127] S. Labidi, M. Boudjendlia, M. Labidi, and R. Bensalem, "First principles calculations of the structural, elastic, and thermal properties of the rocksalt CaX (X = S, Se, Te) ", *Chinese Journal of Physics*, Vol. 52, No 3, (2014), pp. 1081 –1090.
- [128] Rafik Maizi, Boudjahem, AG. & Boulbazine, M. First-Principles Investigations on Structural, Elastic, and Thermodynamic Properties of CaX (X = S, Se, and Te) under Pressure. *Russ. J. Phys. Chem.* 93, 2726–2734 (2019).

CHAPITRE

II

Méthodes théoriques de calculs des propriétés physiques

Dans cette partie de la thèse, nous exposons d'abord l'impact des méthodes de calculs théoriques "Ab-initio" sur les avancées de la recherche scientifique, en particulier dans le domaine des "sciences des matériaux". Ensuite, nous présentons les méthodes de calculs essentielles : APW "Augmented Plane Wave" et FP-LAPW "Full Potentiel- Linear Augmented Plane Wave", implémentées dans le code "Wien2K", méthodes nous avons utilisées. A la fin, nous présentons la méthode de calculs des propriétés thermodynamiques, appelée "approximation quasi-harmonique de Debye" implémentée dans le code Gibss2

II.1. Introduction :

De nos jours, les matériaux solides présentent un intérêt technologique énorme. Les différents matériaux sont régis par des échelles de longueur et de temps très différentes. Les échelles varient de plusieurs ordres de grandeur selon leurs applications. À l'échelle macroscopique, la mécanique classique et les modèles continus sont les concepts dominants dans l'étude des propriétés des matériaux correspondants. Cependant, à l'échelle nanométrique (nm), les propriétés sont déterminées par la structure électronique du solide.

En général, le calcul des propriétés des solides (métaux, isolants, semi-conducteurs, minéraux, etc.) peut être effectué à l'aide de diverses méthodes, allant des approches classiques à la mécanique quantique (MQ).

Les premières reposent principalement sur des schémas de "champs de force", dans lesquels les forces qui déterminent les interactions entre les atomes sont paramétrées afin de reproduire une série de données expérimentales telles que les géométries d'équilibre, les modules de volume ou les fréquences vibrationnelles spécifiques. Ces schémas sont utiles dans leur domaine d'application, notamment au sein d'une classe donnée de matériaux, à condition que des paramètres précis soient déjà connus pour des systèmes étroitement apparentés.

En revanche, si ces paramètres ne sont pas disponibles, ou si un système présente des phénomènes inhabituels encore méconnus, il faut souvent recourir à des "calculs ab-initio". Elles sont plus importantes en ressources informatiques et ne permettent donc de traiter que des unités de mesure plus petites que les calculs de champ de force. L'avantage des méthodes de premier principe (ab-initio) réside dans le fait qu'elles peuvent être mises en œuvre sans connaître les données expérimentales du système.

Dans cette thèse, on se limitera aux méthodes ab-initio, dont les principales caractéristiques seront brièvement décrites.

Le fait que les électrons soient indiscernables et soient des fermions nécessite que leurs fonctions d'onde soient antisymétriques lorsque deux électrons sont échangés. Cette situation conduit au phénomène d'échange. Pour les molécules, il existe principalement deux types d'approches pour un traitement quantique complet : Hartree–Fock (HF) et théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Le schéma traditionnel est la méthode Hartree–Fock (HF), basée sur une description de la fonction d'onde (avec un déterminant de Slater). L'échange est traité avec précision, mais les effets de corrélation sont ignorés par définition. Ce dernier peut être inclus par des approches plus sophistiquées (par exemple, une combinaison linéaire de déterminants de Slater), telles que

le schéma d'interaction de configuration (IC), qui nécessite progressivement plus de temps de calcul. Par conséquent, seuls les petits systèmes, contenant quelques atomes, peuvent être étudiés.

La méthode DFT, couramment utilisée pour calculer la structure électronique de systèmes complexes contenant de nombreux atomes, tels que les grosses molécules ou les solides [1,2], est également utilisée. Elle est basée sur la densité électronique plutôt que sur les fonctions d'onde et traite l'échange et la corrélation, mais de manière approximative.

Devenue la méthode de référence pour les solides, elle sera décrite plus en détail dans la suite. Le cristal idéal est défini par la maille élémentaire, qui peut contenir de nombreux atomes et se répète indéfiniment selon la symétrie translationnelle. Des conditions aux limites périodiques permettent de décrire le cristal infini en connaissant les propriétés d'une maille élémentaire. Les opérations de symétrie supplémentaires (inversion, rotation, plans miroirs, etc.) qui laissent le cristal idéal invariant permettent à la fois de fournir des étiquettes de symétrie et de simplifier les calculs. Seul l'état fondamental électronique est étudié, lorsque les vibrations thermiques sont considérées sous la forme de calculs de phonons [3].

II.2. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) comme moyen pour résoudre le problème quantique à N corps

Un solide est un ensemble de particules lourdes chargées positivement (noyaux) et de particules plus légères chargées négativement (électrons). Si le solide est constitué de N noyaux, nous avons alors affaire à un problème de N+ZN particules en interaction électromagnétique. Il s'agit d'un système à N corps, et comme les particules sont si légères, la mécanique quantique est nécessaire pour traiter un tel système.

Les solutions du système passent nécessairement par la résolution de l'équation de Schrödinger suivante:

$$H\psi = E\psi \tag{II - 1}$$

H : est l'Hamiltonien du système, ψ : est la fonction d'onde, et E est l'énergie du système.

L'Hamiltonien complet à N corps d'un tel système s'écrit comme suit:

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

Les noyaux ont une masse M_i et sont à la position \vec{R}_i et les électrons ont une masse m_e et sont à la position \vec{r}_i . Le premier terme et le second terme sont les opérateurs d'énergie cinétique

relatifs aux noyaux et aux électrons respectivement. Les trois derniers termes décrivent les interactions coulombiennes respectives électrons-noyaux, électrons-électrons et noyaux-noyaux. Avec cette forme de \hat{H} , il est impossible de résoudre le problème via l'équation de Schrödinger. Afin de trouver des états propres approximatifs acceptables, nous devons effectuer des approximations selon des étapes.

II.2.1. L'approximation de Born-Oppenheimer

Dans cette approximation, les noyaux sont considérés beaucoup plus lourds que les électrons et donc beaucoup plus lents. On peut donc les « figer » à des positions fixes et considérer uniquement le mouvement des électrons qui joueront le rôle principal dans le système à plusieurs corps.

Les noyaux deviennent alors de simples sources de charges positives, devenant ainsi « externes » au nuage électronique. Avec cette approximation, il ne reste qu'un ensemble de particules négatives en interaction (NZ) se déplaçant dans un potentiel externe créé par les noyaux.

La conséquence de l'approximation de Born-Oppenheimer sur l'Hamiltonien (II – 2) sont la suppression du premier terme, et le dernier terme devient une constante. Il reste l'énergie cinétique du gaz d'électrons, l'énergie potentielle due aux interactions électron-électron et l'énergie potentielle des électrons dans le potentiel externe des noyaux. Formellement, nous écrivons ceci :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext} \quad (II - 3)$$

Cette nouvelle forme de l'Hamiltonien traduit un système à plusieurs électrons, et pas un système à plusieurs protons, où l'interaction nucléaire forte serait un facteur déterminant.

Cette partie de la description est universelle. Les informations spécifiques au système, à savoir le type de noyaux et leurs positions, sont entièrement incluses dans \hat{V}_{ext} .

II.2.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Le problème quantique à N corps obtenu suite à l'application de l'approximation de Born-Oppenheimer est beaucoup plus simple que l'original, mais reste beaucoup trop difficile à résoudre. Plusieurs méthodes existent pour réduire l'équation (II – 3) à une forme approchée pouvant aboutir sur des solutions au système. Une autre méthode historiquement très importante est la méthode Hartree-Fock (HF), elle est très performante pour les atomes et les molécules mais elle est moins précise pour les solides. La méthode la plus moderne et probablement la plus performante est la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Bien

que son histoire remonte au début des années 30 du XXe siècle, la DFT a été formellement établie en 1964 par deux théorèmes dus à Hohenberg et Kohn [1].

II.2.2.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La formulation traditionnelle des deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [1] est la suivante :

Premier théorème : *Il existe une correspondance bijective entre la densité de l'état fondamental $\rho(\vec{r})$ d'un système à plusieurs électrons (atome, molécule, solide) et le potentiel externe V_{ext} . Une conséquence immédiate est que l'espérance mathématique de l'état fondamental de tout observable \hat{O} est une fonctionnelle unique de la densité électronique exacte de l'état fondamental :*

$$\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = O[\rho] \quad (II - 4)$$

Deuxième théorème : *Pour \hat{O} étant l'Hamiltonien \hat{H} , la fonctionnelle d'énergie totale de l'état $H(\rho) \equiv E_{V_{ext}}[\rho]$ est de la forme :*

$$E_{V_{ext}}[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \quad (II - 5)$$

$$= F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext} d\vec{r} \quad (II - 6)$$

où la fonctionnelle de densité de Hohenberg-Kohn $F_{HK}[\rho]$ est universelle pour tout système à plusieurs électrons. $V_{ext}(\rho)$ atteint sa valeur minimale (égale à l'énergie totale de l'état fondamental) pour la densité de l'état fondamental correspondant à V_{ext} .

Nous ne démontrons pas ces théorèmes ici, mais réfléchissons à quelques implications des trois mots-clés *inversibilité* (correspondance biunivoque $\rho \leftrightarrow V_{ext}$), *universalité* et *accès variationnel* (valeur minimale).

Premièrement, la correspondance biunivoque (*inversibilité*) (entre la densité de l'état fondamental et le potentiel externe) est intrigante. Il est évident qu'un système multi-électronique donné possède un potentiel externe unique, ce qui, par l'équation Hamiltonienne (II - 2) et l'équation de Schrödinger, donne une fonction d'onde multi-particules à l'état fondamental unique. À partir de cette fonction d'onde, la densité électronique correspondante est facilement déduite. Un potentiel externe conduit donc, de manière bien définie, à une densité de l'état fondamental unique qui lui correspond. Mais intuitivement, il semble que la densité contienne moins d'informations que la fonction d'onde. Si cela était vrai, il serait impossible de trouver un potentiel externe unique si seule une densité de l'état fondamental était donnée. Le premier théorème de Hohenberg et Kohn indique précisément que cela est possible ! La densité contient autant d'informations que la fonction d'onde (c'est-à-dire tout ce que l'on peut savoir sur un atome, une molécule ou un solide). Toutes les quantités observables

peuvent donc être récupérées de manière unique à partir de la densité uniquement, c'est-à-dire qu'elles peuvent être écrites comme des fonctionnelles de la densité.

Deuxièmement, l'*universalité* de $F_{HK}[\rho]$. L'équation (II – 6) s'écrit facilement en utilisant l'opérateur densité, et en supposant que la densité de l'état fondamental soit connue, la contribution du potentiel externe à l'énergie totale peut être calculée avec précision. On ne connaît pas d'expression explicite de la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn F_{HK} . Quoi qu'il en soit, comme F_{HK} ne contient pas d'informations sur les noyaux et leur position, c'est une fonctionnelle universelle pour tout système à plusieurs électrons. Cela signifie qu'en principe, il existe une expression pour $F_{HK}[\rho]$ utilisable pour tout atome, molécule ou solide imaginable.

Troisièmement, le deuxième théorème permet d'utiliser le principe *variationnel* de Rayleigh-Ritz pour déterminer la densité de l'état fondamental. Parmi l'infinité de densités possibles, celle qui minimise $E_{V_{ext}}[\rho]$ est la densité de l'état fondamental correspondant au potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$. Bien sûr, cela n'est possible que si (une approximation de) $F_{HK}[\rho]$ est connue. Mais une fois ρ trouvé, toute connaissance du système est alors possible.

II.2.2.2. Equations de Kohn-Sham

Les équations de Kohn et Sham, publiées en 1965 [2], font de la DFT un outil pratique et efficace, elles constituent une procédure pratique pour obtenir la densité de l'état fondamental. Réécrivons d'abord la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn. L'énergie de corrélation est définie comme la partie de l'énergie totale présente dans la solution exacte, mais absente dans la solution de Hartree-Fock. Les fonctionnelles d'énergie totale $E_e[\rho]$ et $E_{HF}[\rho]$, correspondant respectivement aux Hamiltoniens exact et de Hartree-Fock, sont :

$$E_e = T + V \tag{II – 7}$$

$$E_{HF} = T_0 + (V_H + V_x) \tag{II – 8}$$

Ici, T et V sont respectivement les fonctionnelles exactes de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle électron-électron. T_0 est la fonctionnelle de l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction. V_H représente la contribution de Hartree, et V_x la contribution d'échange. En soustrayant (II – 7) de (II – 8), la fonctionnelle de la contribution de corrélation apparaît comme suit :

$$V_c = T - T_0 \tag{II – 9}$$

La contribution de l'échange à l'énergie totale est définie comme la part présente dans la solution de Hartree-Fock, mais absente dans la solution de Hartree.

La fonctionnelle de Hartree est donnée par :

$$E_H = T_0 + V_H \tag{II – 10}$$

On a::

$$V_x = V - V_H \quad (II - 11)$$

En utilisant les équations ci-dessus, nous pouvons réécrire la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn de la manière suivante :

$$\begin{aligned} F_{HK} &= T + V + T_0 - T_0 \\ &= T_0 + V + \underbrace{(T - T_0)}_{V_c} \\ &= T_0 + V + V_c + V_H - V_H \\ &= T_0 + V_H + V_c + \underbrace{(V - V_H)}_{V_x} \\ &= T_0 + V_H + \underbrace{(V_x + V_c)}_{V_{xc}} \end{aligned}$$

V_{xc} : est la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation, elle n'a pas une forme analytique et ne contient que les contributions difficiles d'échange et de corrélation. Si V_{xc} est connu, nous pouvons écrire explicitement la fonctionnelle d'énergie :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (II - 12)$$

On pourrait utiliser le deuxième théorème de Hohenberg-Kohn pour déterminer la densité de l'état fondamental, mais notre transformation n'aurait alors rien apporté. On peut également interpréter l'expression ci-dessus comme la fonctionnelle énergétique d'un gaz d'électrons classique sans interaction, soumis à deux potentiels externes dont l'un est dû aux noyaux et l'autre aux effets d'échange et de corrélation. L'hamiltonien correspondant (appelé : Hamiltonien de Kohn-Sham) est :

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \quad (II - 13)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} + V_{ext} \quad (II - 14)$$

où , le potentiel d'échange-corrélation (V_{xc}) est donné par la dérivée fonctionnelle :

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (II - 15)$$

Le théorème de Kohn et Sham peut maintenant être formulé comme suit :

La densité exacte de l'état fondamental $\rho(\vec{r})$ d'un système à N électrons est la suivante :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r})^* \phi_i(\vec{r}) \quad (II - 16)$$

où, les fonctions d'onde à particule unique $\phi_i(\vec{r})$ sont les N solutions de plus basse énergie de l'équation de Kohn-Sham :

$$\hat{H}_{KS}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad (II - 17)$$

À ce stade, nous avons réalisé des progrès significatifs pour trouver la densité de l'état fondamental sans recourir au deuxième théorème de Hohenberg-Kohn. Nous pouvons désormais résoudre des équations de type Schrödinger pour des particules individuelles sans interaction. En revanche, l'utilisation de l'équation de Schrödinger conventionnelle aurait donné lieu à un système beaucoup plus complexe d'équations différentielles couplées dues aux interactions électron-électron.

Il est important de souligner que les fonctions d'onde ϕ_i des particules individuelles ne représentent pas les fonctions d'onde réelles des électrons. Elles décrivent plutôt des quasi-particules mathématiques sans interprétation physique directe. Seule la densité totale de ces quasi-particules peut correspondre à la densité électronique réelle. De même, les énergies des particules individuelles ε_i ne doivent pas être interprétées comme des énergies d'électrons individuels.

L'opérateur de Hartree V_H et l'opérateur d'échange-corrélation V_{xc} dépendent tous deux de la densité $\rho(\vec{r})$, qui dépend elle-même des fonctions d'onde ϕ_i que nous cherchons à déterminer. Cela conduit à un problème d'auto-cohérence : les solutions (ϕ_i) définissent l'équation initiale (V_H et V_{xc} dans l'Hamiltonien de Kohn-Sham H_{KS}), ce qui signifie que l'équation ne peut être explicitement écrite et résolue avant que sa solution ne soit connue.

Pour résoudre ce paradoxe, une procédure itérative est nécessaire (**Fig. II.1**). Le processus commence par une estimation initiale de la densité électronique ρ_0 , qui est utilisée pour construire une première approximation de l'Hamiltonien de Kohn-Sham H_{KS_1} . Le problème des valeurs propres est résolu et donne un ensemble de ϕ_i à partir duquel une densité ρ_1 peut être dérivée. Il est fort probable que ρ_0 soit différent de ρ_1 . Maintenant, ρ_1 est alors utilisé pour construire H_{KS_2} , ce qui donnera ρ_2 ...etc. La procédure peut être établie de telle sorte que cette série converge vers une densité ρ_f qui génère un H_{KS_f} donnant comme solution à nouveau ρ_f : cette densité finale est alors cohérente avec l'Hamiltonien.

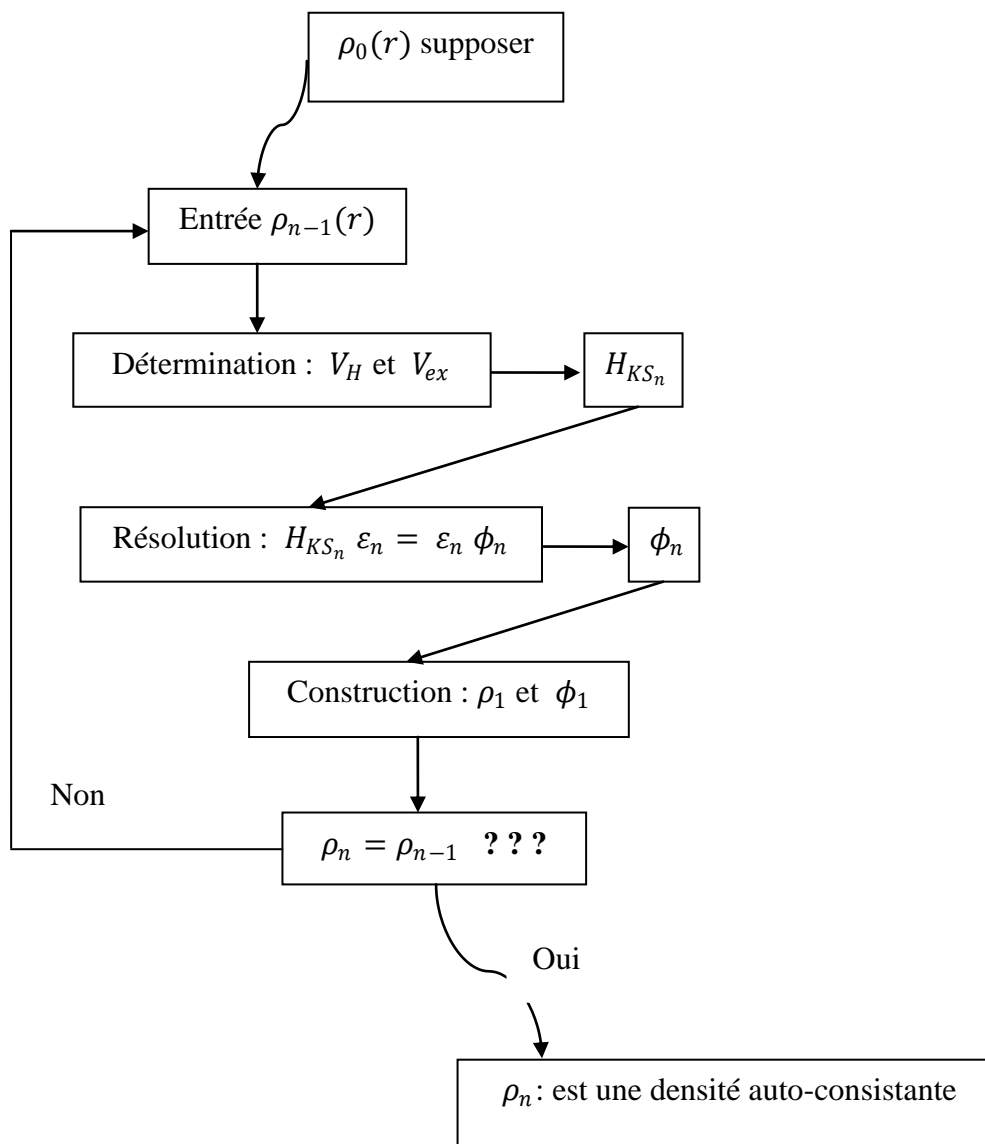


Fig. II.1 : Organigramme de la n-ième itération de la procédure auto-cohérente pour résoudre les équations de Hartree-Fock ou de Kohn-Sham.

II.2.2.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation

Bien que les équations de Kohn-Sham permettent de déterminer la densité électronique exacte d'un système à plusieurs électrons (hormis l'approximation de Born-Oppenheimer), il n'existe pas de forme exacte connue pour la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}(\rho)$. Cependant, il existe d'excellentes approximations permettant de calculer avec beaucoup de précision des grandeurs physiques. L'approximation la plus simple et la plus répandue est appelée : Approximation de la **D**ensité **L**ocale (**LDA**). Elle postule que la fonctionnelle d'échange-corrélation est donnée par :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (II - 18)$$

Considérant que l'énergie d'échange-corrélation $\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$ due à une densité particulière $\rho(\vec{r})$ peut être déterminée en divisant le matériau en volumes infinitésimaux de densité constante, chaque volume contribuant à l'énergie d'échange-corrélation totale à hauteur de l'énergie d'échange-corrélation d'un volume identique rempli d'un gaz d'électrons homogène de même densité globale que le matériau d'origine dans ce volume [4]. Bien que la méthode LDA soit censée être performante pour les systèmes à densités à variation lente, il est prouvé qu'elle fonctionne également raisonnablement bien dans d'autres cas.

Pour calculer correctement la densité électronique des systèmes magnétiques, on peut utiliser l'Approximation de la Densité de Spin Locale (**LSDA**), qui généralise la méthode **LDA** en utilisant les densités dépendantes du spin dans le calcul de la fonction d'échange-corrélation ($\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}$) [5].

Afin d'améliorer la LDA, il est logique que la contribution à la corrélation d'échange de chaque volume infinitésimal dépende non seulement de la densité locale de ce volume, mais aussi de celle des volumes voisins. Ceci peut être réalisé en incluant les termes de gradient de la densité électronique dans l'énergie de corrélation et d'échange, c'est-à-dire que $\varepsilon_{xc}(\rho)$ est remplacé par $\varepsilon_{xc}(\rho, |\nabla\rho|)$ [4-5]. Cette approximation est appelée : Approximation de Gradient Généralisée (**GGA**). En LDA, il existe une définition unique de la fonctionnelle de corrélation et d'échange, tandis qu'en GGA, il existe plusieurs façons d'intégrer le gradient de densité.

Par conséquent, il existe plusieurs versions de la GGA. L'une d'elles a été développée par Perdew, Burke et Ernzerhof (**PBE**) en 1996 [6] et s'est avérée la plus efficace dans la plupart des cas. **C'est pourquoi elle a été utilisée dans les simulations réalisées dans notre travail.**

L'utilisation du potentiel de Becke-Johnson modifié (**mBJ**) pour l'énergie et le potentiel d'échange-corrélation s'est avérée très efficace pour le calcul des propriétés structurales des matériaux. Sa précision est suffisante pour faciliter l'interprétation des données expérimentales et même offrir un certain pouvoir prédictif. Malheureusement, la méthode GGA est connue par sa sous-estimation de la bande interdite des semi-conducteurs et des isolants, ce qui donne des structures de bande en très mauvais accord avec les résultats expérimentaux. D'autres méthodes, telles que les fonctionnelles hybrides ou la méthode GW, peuvent fournir des bandes interdites très précises, mais leurs calculs sont très coûteux. C'est dans ce sens que le potentiel (**mBJ**) a été développé. Il permet d'obtenir des bandes interdites et des structures de bande en très bon accord avec les valeurs expérimentales et une précision comparable à des approches bien plus coûteuses, mais aussi économiques que la LDA ou la GGA [7]. Cependant, il s'agit d'un potentiel et non d'une fonctionnelle; les forces ne peuvent donc pas être déterminées avec

la mBJ. L'approche recommandée consiste à utiliser d'abord une fonctionnelle GGA pour les propriétés structurales, puis le potentiel mBJ pour le calcul de la structure de bande et de la densité d'états. Ce sont ces étapes que nous avons suivies dans la réalisation de notre travail.

II.2.3. Résolution des équations

Selon la théorie de Hartree-Fock (HF) ou la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), le résultat est un ensemble infini d'équations à un électron de la forme suivante :

$$\left(\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_m^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_\alpha + V_{ext}}_{\hat{H}_{sp}} \right) \phi_m(\vec{r}) = \epsilon_m \phi_m(\vec{r}) \quad (II - 19)$$

Nous appelons \hat{H}_{sp} l'Hamiltonien à particule unique.

Pour la théorie HF, V_α est l'opérateur d'échange et les ϕ_m sont les véritables orbitales à un électron (ou à une seule particule). L'échange est traité avec précision, mais les effets de corrélation sont exclus, ils ne peuvent être ajoutés que dans les élaborations de la méthode HF.

Pour la DFT, V_α est l'opérateur d'échange-corrélation, dans la L(S)DA, la GGA ou une autre approximation. L'échange et la corrélation sont tous deux traités, mais de manière approximative. Les ϕ_m sont des orbitales à particules uniques.

La similitude entre les équations de Hartree-Fock et de Kohn-Sham permet d'utiliser les mêmes techniques mathématiques pour les résoudre. Dans la plupart des méthodes, « résoudre » consiste à déterminer les coefficients C_p^m nécessaires à l'expression ϕ_m dans un ensemble de base choisi ϕ_p^b :

$$\phi_m = \sum_{p=1}^P c_p^m \phi_p^b \quad (II - 20)$$

Les fonctions d'onde ϕ_m appartiennent à un espace de fonctions de dimension infinie ; P est donc en principe infini. En pratique, on travaille avec un ensemble limité de fonctions de base. Une telle base limitée ne pourra jamais décrire ϕ_m avec exactitude, mais on pourrait essayer de trouver une base capable de générer une fonction « proche » de ϕ_m .

Après avoir choisi une base (valeur finie pour P), nous réalisons que nous pouvons aborder les équations (II - 19) comme un problème aux valeurs propres. Pour une valeur de m donnée, on substitue l'équation (II - 20) dans (II - 19) et on multiplie à gauche par : $\langle \phi_i^b | (i = 1, \dots, P)$, cela conduit à :

$$\begin{bmatrix} \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \langle \phi_i^b | \hat{H}_{sp} | \phi_j^b \rangle - \epsilon_m \langle \phi_i^b | \phi_j^b \rangle & \vdots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1^m \\ \vdots \\ c_p^m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (II - 21)$$

Ici, nous reconnaissons les éléments de la matrice Hamiltonienne à une seule particule dans les états de base choisis, ainsi que les éléments de la matrice de recouvrement S_{ij} . Rappelons que la matrice de recouvrement se réduit à la matrice identité si l'ensemble de base est orthonormé. La diagonalisation de la matrice Hamiltonienne donne P valeurs propres et P ensembles de coefficients, qui expriment chacune des P fonctions propres dans la base donnée. Si des fonctions propres supplémentaires sont requises, P doit être augmenté. Une valeur P plus grande améliore l'approximation des fonctions propres, mais rend également la diagonalisation de la matrice dans l'équation (II – 21) plus exigeante en termes de calcul.

Dans les chapitres suivants, nous développerons ce schéma rapide. Nous verrons que l'étiquette m représente les nombres quantiques (n, \vec{k}) . Il sera possible et avantageux d'utiliser un ensemble de base différent pour chaque \vec{k} , ce qui réduira considérablement la taille de P , mais conduira à résoudre autant de problèmes de valeurs propres différents qu'il y a de \vec{k} vecteurs à connaître.

Qu'est-ce qui constitue un bon ensemble de base ? Si les fonctions de base sont très proches de ϕ_m , seules quelques-unes d'entre elles sont nécessaires pour décrire précisément la fonction d'onde, tout en maintenant une valeur de P et une taille de matrice faibles. Un tel ensemble de base est considéré comme **efficace**. Cependant, cette efficacité repose sur la connaissance préalable de la solution, ce qui signifie qu'il ne peut être véritablement général : s'il peut fournir rapidement des solutions à des problèmes spécifiques, il peut mal approximer les fonctions propres dans la plupart des autres cas. Dans ces cas moins favorables, une valeur de P beaucoup plus grande serait requise, souvent au-delà des limites pratiques, et une valeur de P restrictive conduirait à des fonctions propres d'une imprécision inacceptable.

Ces approximations hériteraient de trop nombreuses caractéristiques des fonctions de base elles-mêmes, rendant la base biaisée.

Le défi en physique théorique de la matière condensée est de trouver un ensemble de base à la fois efficace et non biaisé [4].

Dans ce qui suit, nous présentons deux familles d'ensembles de base: les ondes planes et les ondes planes augmentées dont chacune propose une approche différente pour atteindre cet équilibre.

II.3. Méthode L/APW+lo :

II.3.1. Concept théorique générale :

La base appropriée présentée ici, est appelée : *méthode des ondes planes augmentées* (APW). Dans cette méthode, la maille élémentaire est divisée en deux régions: la région éloignée des noyaux (*espace interstitiel, I*), où les électrons se comportent presque comme des électrons libres et sont donc décrits par des ondes planes; et la région proche des noyaux (appelées : *sphères muffin-tin, S_α*), où les électrons se comportent comme s'ils étaient dans un atome libre, de sorte qu'ils peuvent être décrits par des fonctions de type atomique. Pour chaque atome, on définit alors une sphère de rayon R_α qui sépare les deux régions. Les fonctions de base $\phi_{\vec{k}}^{\vec{k}}$ pour le développement de $\psi_{\vec{k}}^n$ sont :

$$\phi_{\vec{k}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r', E) Y_m^l(\vec{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (II - 22)$$

Notons que l'ensemble de base dépend de \vec{k} , donc un \vec{k} différent correspond à une base différente. Puisqu'il n'est pas possible d'avoir un ensemble de base infini, l'ensemble est limité à tous les \vec{K} avec $K \leq K_{max}$, correspondant à une sphère de rayon K_{max} centrée à l'origine de l'espace réciproque.

Une énergie de coupure peut alors être définie comme : $E_{cut} = \frac{\hbar^2 K_{max}^2}{2m_e}$.

V : est le volume de la maille élémentaire.

α : est l'indice des sphères muffin-tin, et $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}_\alpha$: est la position donnée par rapport au centre de chaque sphère. \vec{r}' : indique les coordonnées sphériques θ' et ϕ' spécifiant la direction de \vec{r}' . Y_m^l : sont des harmoniques sphériques. Les $u_l^\alpha(r', E)$ sont des solutions de la partie radiale de l'équation de Schrödinger pour un atome libre d'énergie E . Les atomes ne sont pas libres; les u_l^α ne sont donc que des parties des fonctions de base et ne correspondent pas à un élément physique. $A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$: sont définis de telle sorte que les deux fonctions soient égales sur toute la surface de la sphère. Pour ce faire, l'onde plane peut être développée en harmoniques sphériques :

$$\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} = \frac{4\pi}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}_\alpha} \sum_{l,m} i^l j_l(|\vec{k} + \vec{K}||\vec{r}'|) Y_m^{l*}(\vec{k} + \vec{K}) Y_m^l(\vec{r}') \quad (II - 23)$$

où : $j_l(x)$: est la fonction de Bessel d'ordre l . Le nombre de $A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ requis pour résoudre l'équation est infini, mais en pratique ce nombre est tronqué à une valeur l_{max} , définie par la condition $R_\alpha K_{max} = l_{max}$, car les deux valeurs sont comparables.

La méthode APW semble être une bonne solution, mais elle présente un inconvénient majeur : pour décrire précisément un état propre, E doit être égal à la valeur propre de cet état. Or, les valeurs propres sont exactement celles qu'elles sont censées être calculées. Par conséquent, on est contraint de partir d'une valeur estimée pour les valeurs propres et de la prendre comme E . Les APW peuvent alors être construits et l'équation caractéristique de l'Hamiltonien peut être déterminée, mais une diagonalisation est nécessaire pour chaque valeur propre, ce qui rend la méthode APW intrinsèquement lente [4]. Ce problème serait résolu si les quantités $u_l^\alpha(r', E)$ pouvaient être connues instantanément.

Pour cette raison, la méthode LAPW [8]a été développée sur la base de la méthode APW, permettant le calcul de $u_l^\alpha(r', E)$ à partir des quantités connues.

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) considère un développement de Taylor de $u_l^\alpha(r', E)$ autour d'une certaine énergie E_0 [4]:

$$u_l^\alpha(r', \varepsilon_k^n) = u_l^\alpha(r', E_0) + (E_0 - \varepsilon_k^n) \left. \frac{\partial u_l^\alpha(r', E)}{\partial E} \right|_{E=E_0} + O((E_0 - \varepsilon_k^n)^2) \quad (II - 24)$$

En substituant dans l'équation (II - 22), les fonctions de base deviennent :

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} \left(A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r', E_0) + B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r', E_0) \right) Y_m^l(\vec{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (II - 25)$$

Les coefficients A et B sont déterminés en exigeant que la fonction dans la sphère corresponde à l'onde plane, tant en valeur qu'en pente, à la frontière de la sphère. La valeur de E_0 doit être approximativement égale à l'énergie au centre de la bande correspondant à l'état propre $\psi_{\vec{k}}^n$ déterminé, ce qui donne un ensemble de plusieurs $E_0: E_{1,l}^\alpha$. Par exemple, si $\psi_{\vec{k}}^n$ est principalement composé d'une superposition de p orbitales ($l = 1$), E_0 doit être proche du centre de la bande p . Les fonctions de base de la méthode LAPW sont alors données par :

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} \left(A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) \right) Y_m^l(\vec{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (II - 26)$$

Comme pour la méthode APW, le paramètre de coupure qui détermine la précision de l'ensemble de base est le produit $R_\alpha^{min} K_{max}$ entre le plus petit rayon muffin-tin et K_{max} . Un

rayon plus grand permet un K_{max} plus petit sans perte de précision, ce qui réduit le nombre d'ondes planes nécessaires. En revanche, R_{α}^{min} ne peut pas être trop grand, car les harmoniques sphériques ne permettent pas de décrire les fonctions d'onde dans la région éloignée des noyaux [4].

L'ensemble de base LAPW est approprié pour décrire les états électroniques, mais pas pour tous les électrons d'un matériau. Les électrons des orbites inférieures sont extrêmement bien liés au noyau et se comportent donc presque exactement comme s'ils étaient dans un atome libre. Ces états sont appelés : *Etats de cœur*. Les états de cœur ne participent pas directement à la liaison chimique avec les autres atomes; ils doivent donc être entièrement contenus dans la sphère muffin-tin. Les états qui participent aux liaisons chimiques sont ceux qui s'échappent de la sphère muffin-tin, appelés : *Etats de valence*. Seuls les états de valence sont traités par la méthode LAPW, tandis que les états de cœur sont traités comme des atomes libres, mais soumis au potentiel dû aux états de valence.

Néanmoins, cette définition binaire permet aux états de même l mais de nombre quantique n différent d'être tous deux des états de valence, où les électrons de n inférieur sont très proches du noyau, mais pas entièrement confinés dans le cœur. Ces états de valence de faible intensité sont appelés : *Etats de semi-cœur*. Cela soulève la question de savoir où placer $E_{1,l}^{\alpha}$: proche de l'état semi-noyau, proche de l'état de valence ou à un niveau intermédiaire ? Ce problème est résolu en ajoutant un autre type de fonction de base à l'ensemble de la base LAPW, appelé : *orbitale locale (LO)*, défini comme suit :

$$\phi_{\alpha,LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \notin S_{\alpha} \\ (A_{lm}^{\alpha,LO} u_l^{\alpha}(r', E_{1,l}^{\alpha}) + B_{lm}^{\alpha,LO} \dot{u}_l^{\alpha}(r', E_{1,l}^{\alpha}) + C_{lm}^{\alpha,LO} u_l^{\alpha}(r', E_{2,l}^{\alpha})) Y_m^l(\vec{r}') & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (II - 27)$$

Une orbitale locale est définie pour chaque atome indépendamment et pour des valeurs l et m particulières, nulles dans la sphère de tout autre atome et dans la région interstitielle. Les trois coefficients A , B et C sont déterminés en exigeant que l'orbitale locale soit normalisée et ait une valeur et une pente nulles à la frontière de la sphère. L'augmentation de la base par l'ajout d'orbitales locales augmente le temps de calcul, mais l'amélioration de la précision est meilleure. Le concept d'orbitale locale peut également être utilisé pour améliorer directement la méthode APW, ce qui donne la méthode APW+lo. Celle-ci présente l'avantage d'avoir une base de même taille que l'APW classique. Cependant, les orbitales locales ne sont pas du même type que celles utilisées avec la LAPW, étant définies pour un ensemble fixe d'énergies $E_{1,l}^{\alpha}$ [4].

$$\phi_{\vec{K},\vec{k}}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} u_l^{\alpha}(r', E_{1,l}^{\alpha}) Y_m^l(\vec{r}') & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (II - 28)$$

Pour décrire correctement certains états particuliers (par exemple, les états des atomes dont la sphère muffin-tin est beaucoup plus petite que les autres sphères de la maille élémentaire), l'utilisation de la méthode LAPW nécessiterait un grand nombre de fonctions de base, nécessitant donc un K_{max} plus grand que celui utilisé par la méthode APW+lo. Par conséquent, un ensemble de base mixte peut être utilisé, où ces états sont traités avec la APW+lo et les autres états avec la LAPW. De cette manière, il est possible d'obtenir des résultats précis tout en maintenant une valeur de $R_{min} K_{max}$ faible [4-5].

II.3.2. Structure du code wien2k

WIEN2k est un programme informatique (code) de calcul basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et utilise la méthode d'onde plane augmentée à plein potentiel (Linéarisée) (FP-LAPW), ils permet de comprendre avec simulation informatique la structure électronique des matériaux avec une grande précision.

Largement utilisé pour l'étude des propriétés électroniques, magnétiques et structurales des solides, il peut être appliqué à tous les éléments du tableau périodique. WIEN2k est particulièrement connu, puisque il traite tous les états électroniques des solides, contrairement aux méthodes pseudo-potentiels, ce qui permet des résultats de calculs d'une grande précision.

Pour cette raison nous l'utiliserons dans notre travail. Sur un espace Linux et écrit en Fortran90, Blaha et al. [9] ont exploiter la méthode FP-LAPW pour développer le code Wien2k (Fig. II.2).

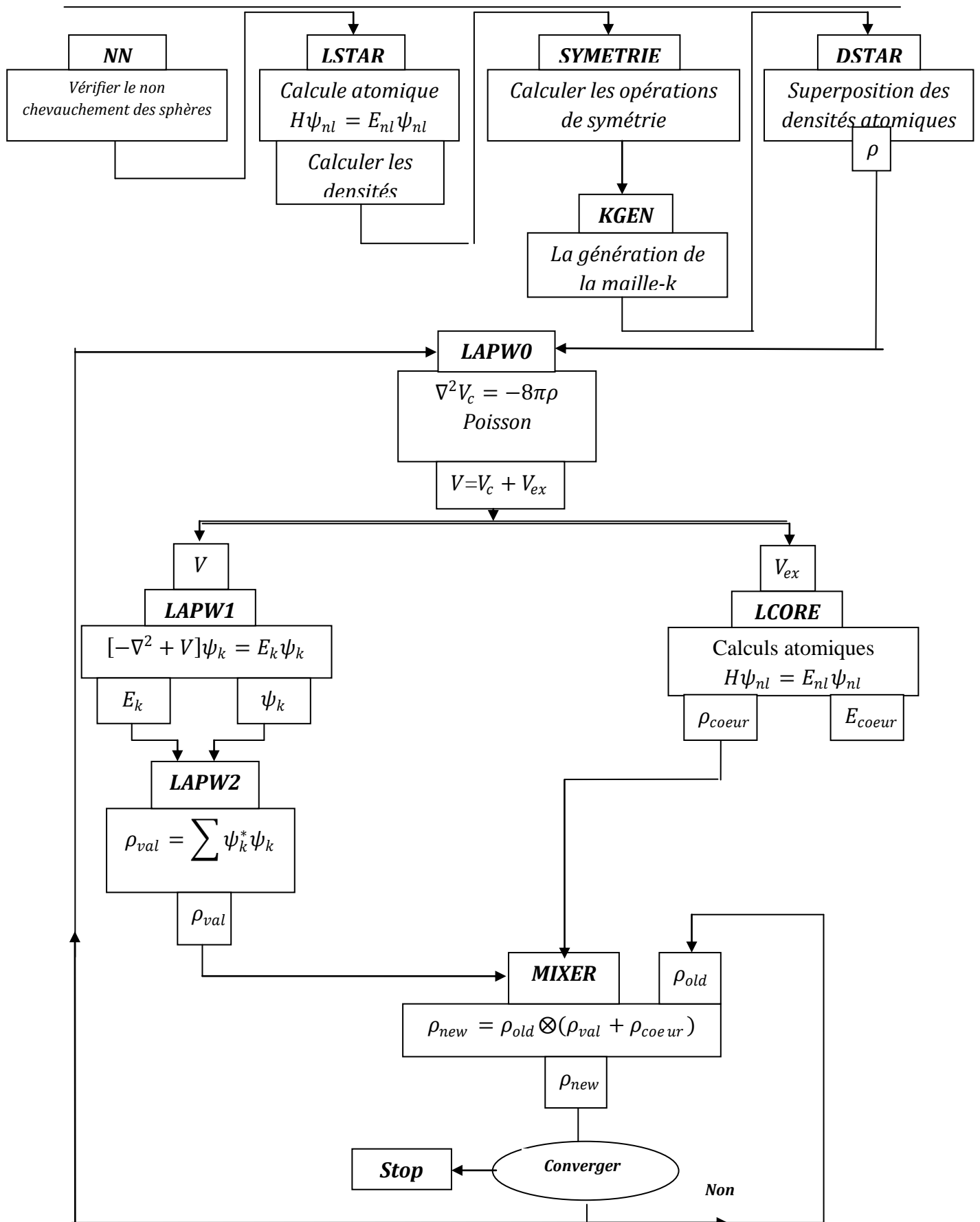


Fig. II.2 : les programmes du code Wien2k

II.4. Modèle de Debye pour calcul des propriétés thermodynamiques

Les calculs Ab-initio, comme évoqué précédemment, sont utilisés pour déterminer les équations d'état (EOS), les propriétés structurales, élastiques, électroniques, magnétiques, optiques, etc.,..... . Ces méthodes trouvent des applications dans divers domaines, notamment les matériaux avancés.

Dans des conditions de pression ou de température extrêmes, la méthode ab-initio permet de calculer et de prédire les propriétés des matériaux tant difficiles à déterminer par des approches conventionnelles. Pour comprendre comment les matériaux se comportent dans des conditions extrêmes, les chercheurs utilisent deux outils principaux: la dynamique moléculaire et l'approximation quasi-harmonique (QHA) :

- ✓ *La dynamique moléculaire (DM)* [10] : elle consiste à simuler une danse d'atomes en temps réel. Elle fonctionne particulièrement bien lorsque le système est proche du comportement classique, en particulier à des températures élevées, approchant le point de fusion des matériaux.
- ✓ *L'approximation quasi-harmonique (QHA)* [11]: elle offre une perspective différente et elle est basée sur l'approximation harmonique, qui suppose que les atomes se déplacent de manière douce et élastique.

Ces deux approches offrent des informations uniques sur le comportement des matériaux, qu'ils soient proches de la fusion ou qu'ils subissent des vibrations plus subtiles près de leur état stable. Les deux méthodes, bien que différentes, permettent de comprendre les propriétés des matériaux dans des environnements extrêmes, où les expériences seules peuvent ne pas suffire.

L'approximation quasi-harmonique (QHA) a connu des avancées significatives ces dernières années, en grande partie grâce au développement des méthodes de calculs et au perfectionnement des relations de dispersion vibrationnelle des phonons. Une avancée notable a été l'application de la DFT [12], qui permet des prédictions précises de l'équation d'état (EOS) et permet de déterminer les propriétés thermodynamiques des matériaux dans diverses conditions. Ces progrès ont élargi l'applicabilité de la QHA dans la science des matériaux et la recherche en thermodynamique.

Pour prédire les propriétés thermodynamiques, nous utilisons le code GIBBS2 [13-34], qui intègre diverses implémentations de l'approximation quasi-harmonique (AQH). Mais avant tout ça, nous présenterons d'abord le modèle de Debye-Slater, intégré dans le code GIBBS2.

II.4.1. Modèle de Debye :

Malgré ses limites inhérentes, l'approximation quasi-harmonique (QHA) s'est avérée très efficace pour prédire les équations d'état et les propriétés thermodynamiques. Néanmoins, effectuer un calcul complet des spectres vibrationnels sur une grille de volume complet reste coûteux en termes de calcul en raison des contraintes matérielles. Par conséquent, des modèles plus simples pour la densité d'états de phonons $g(\omega, V)$ sont utiles pour explorer les propriétés thermodynamiques des solides.

En 1915, P. Debye [14] publia une équation de diffusion des rayons X pour des sites de diffusion orientés aléatoirement. Cette formule, utilisée depuis pour décrire la structure des poudres, des liquides et des gaz, est devenue un modèle pour l'analyse des matériaux à l'échelle nanométrique. Son modèle se concentre sur les vibrations du réseau, ou phonons, et décrit efficacement la capacité thermique à haute et à basse température. L'idée de base est qu'à basse température, les modes de vibration à grandes longueurs d'onde contribuent principalement à la capacité thermique.

Le modèle de Debye approxime "**La densité d'états des phonons en traitant tous les phonons comme des ondes stationnaires dans un milieu continu**". Cette simplification permet de dériver des expressions qui capturent le comportement essentiel de la capacité thermique en fonction de la température, cet approche à été explorée et implémentée dans un programme informatique nommé Gibbs2 [13].

II.4.2. La structure du code GIBBS2 :

Le code GIBBS2 est écrit en langage Fortran90, c'est un programme de calcul des propriétés thermodynamiques en fonction de la température et de la pression, il a été développé par *M. A. Blanco, E. Francisco and V. Luaña* [13]. Gibbs2 :

- ✓ Peut prédire les propriétés thermodynamiques des solides périodiques à partir de courbes énergie-volume calculées à l'aide de méthodes de premiers principes.
- ✓ Est constitué de différents modèles thermiques qu'on peut utiliser pour intégrer les effets de la température tel que le modèle de Debye qui ne nécessite que la courbe $E(V)$ et l'approximation quasi-harmonique complète qui utilise la densité d'états de phonons à chaque volume.
- ✓ Calcule toutes les propriétés thermodynamiques pertinentes: module de compressibilité, capacités thermiques, entropies, énergies libres, coefficients de dilatation thermique, etc., en fonction de la pression et de la température.

- ✓ Peut travailler sur plusieurs phases, il calcule la stabilité de phase en fonction de $G(p,T)$ et prédit le diagramme de phases.

Sur cet base, nous utilisons dans le chapitre qui suit l'approche de Debye qui ne nécessite que le calcul de la courbe $E(V)$ (déduite du résultats de la méthode FP-LAPW). Nous étudierons l'effet du dopage avec le chrome (Cr) sur les propriétés thermodynamiques du semi-conducteur binaire CaTe. Les composés qui ont fait l'objet de l'étude sont les DMS: $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$, $\text{Ca}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Te}$ et $\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$.

II.5. BIBLIOGRAPHIE

- [1] Hohenberg, P., and W. J. P. R. Kohn. "Density functional theory (DFT)." *Phys. Rev* 136.1964 (1964): B864.
- [2] Kohn, Walter, and Lu Jeu Sham. "Self-consistent equations including exchange and correlation effects." *Physical review* 140.4A (1965): A1133.
- [3] P.T. Jochym, K. Parlinski, M. Sternik, *Eur. Phys. J. B* 10 (1999) 9–13.
- [4] Cottenier, Stefaan. "Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction." *Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium* 4.0 (2002): 41.
- [5] Singh, David J., and Lars Nordstrom. *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW method*. Springer Science & Business Media, 2006.
- [6] Perdew, John P., Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. "Generalized gradient approximation made simple." *Physical review letters* 77.18 (1996): 3865.
- [7] Tran, Fabien, and Peter Blaha. "Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential." *Physical review letters* 102.22 (2009): 226401.
- [8] Andersen, O. Krogh. "Linear methods in band theory." *Physical Review B* 12.8 (1975): 3060.
- [9] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka. Luitz, WIEN2K: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties User's Guide, WIEN2K 14.2 (2014).
- [10] Marx, Dominik, and Jürg Hutter. *Ab initio molecular dynamics: basic theory and advanced methods*. Cambridge University Press, 2009.
- [11] Born, Max, and Kun Huang. *Dynamical theory of crystal lattices*. Oxford university press, 1996.
- [12] Baroni, Stefano, et al. "Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory." *Reviews of modern Physics* 73.2 (2001): 515.
- [13] A. Otero-de-la-Roza et al. / *Computer Physics Communications* 182 (2011) 2232–2248
- [14] P. Debye, Concerning the theory of specific heat, *Ann. Phys.* 39 (1912) 789–839.

CHAPITRE

III

*Propriétés structurales,
élastiques, électroniques,
magnétiques, optiques et
thermodynamiques des DMS :
 $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$, $\text{Ca}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Te}$ et
 $\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$.*

Dans cette partie, nous présentons les résultats de calculs des différentes propriétés physiques du composé binaire CaTe dopé au chrome à différentes concentrations. Nous essayons, à partir d'une analyse des résultats réalisés, de ressortir l'impact du dopage sur les propriétés étudiées.

III.1. Introduction :

La spintronique est un nouveau domaine qui a ouvert la voie au développement de dispositifs électroniques traditionnels, où seule la charge de l'électron était prise en compte. Dans ce nouveau domaine, le spin de l'électron a été intégré à sa charge pour obtenir plus de degrés de liberté. Cette nouvelle branche de la physique moderne a suscité un intérêt considérable de la part des chercheurs en raison des avantages qu'elle peut offrir tels qu'une non-volatilité, une consommation énergétique réduite, une densité accrue et une vitesse de transfert de données améliorée [1].

De nouveaux dispositifs spintroniques ont ainsi émergé, notamment les mémoires vives non volatiles MRAM, les valves de spin, les LED de spin et les transistors à effet de champ à spin[2–4].

En effet, ces dispositifs utilisent un nouveau type de matériaux appelés matériaux semi-métalliques, qui présentent un double comportement: métallique dans un canal de spins et semi-conducteur ou isolant dans l'autre. Il en résulte une polarisation de spin de 100 % à E_f .

Cinq types de matériaux semi-métalliques ont fait l'objet d'études antérieures[5-6], parmi eux le Semi-conducteur Magnétique Dilué (DMS).

Le dopage d'une matrice semi-conductrice par des métaux de transition 3d (TM) peut produire des DMS. En effet, l'ajout d'une impureté TM à un semi-conducteur génère des propriétés électroniques et magnétiques extraordinaires, suite à la forte interaction de type sp-d entre les états 3d de l'impureté et les électrons sp de la matrice. Ce type de dopage joue un rôle important dans le contrôle des différents paramètres semi-métalliques des DMS[7–9].

L'étude du composé binaire CaTe dopé au chrome vise à investiguer des semi-conducteurs ferromagnétiques demi-métalliques, essentiels au développement de dispositifs spintroniques. L'étude optique des semi-conducteurs ferromagnétiques magnétiques dilués (DMS) cherche à explorer la possibilité d'étendre leurs applications sur un large intervalle d'énergie. Sachant que le CaTe émet dans la gamme ultraviolette, les composés ternaires $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ($x = 0,25, 0,50, 0,75$) peuvent émettre sur d'autres gammes d'énergie, offrant potentiellement de nouvelles opportunités d'applications technologiques. C'est selon cette vision que nous avons orienté notre étude sur ce type de matériaux.

Dans cette section, nous présentons l'impact du dopage du Chrome (Cr) comme élément de transition, sur les différentes propriétés du composé binaire "CaTe": structurales, élastiques, électriques, magnétiques, optiques et thermodynamiques. Les composés étudiés sont les suivants: $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$, $\text{Ca}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Te}$ et $\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$, l'étude est faite dans la phase Rock-

Salt et les calculs sont effectués via des méthodes de premiers principes basées sur l'approximation mBJ-PBE.

III.2. Détails des calculs :

Nos calculs ont été effectués en utilisant la méthode Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité polarisée en spin (SP-DFT) telle qu'implémentée dans le package Wien2k [10]. Pour étudier la structure optimisée dans l'état fondamental, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) combinée à l'approximation PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) pour décrire la fonctionnelle d'échange et de corrélation [11], cette approche donne une valeur du paramètre de réseau la plus proche de la valeur expérimentale [12]. La méthode Becke-Johnson modifiée par Tran-Blaha [13] (TB-mBJ) combinée à la méthode PBE-GGA a été utilisée dans le calcul des propriétés électroniques et optiques de nos composés, elle aussi été utilisée dans le calcul de ces mêmes propriétés pour le cas des composés binaires MgS et CaS et leurs alliages [14,15]. Dans notre cas, le choix de cette méthode a été motivé par la fiabilité de ses résultats concernant le gap énergétique [16], où les écarts observés par rapport aux valeurs expérimentales sont faibles en particulier pour les composés binaires.

Les tellurures de calcium cristallisent dans la structure RS avec le groupe spatial Fm3m (n° 225) [12,17] où les atomes de Ca et de Te occupent respectivement les sites (0, 0, 0) et (0,5, 0,5, 0,5).

Pour réaliser le calcul, nous choisissons une super-cellule cubique (1*1*1) à huit atomes. Après dopage de CaTe avec Cr, nous obtenons les composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ($x = 0,25, 0,50$ et $0,75$) dont le groupe d'espace est Pm-3m (n° 221).

Pour obtenir de bonnes valeurs des paramètres R_{MT} , $R_{k_{\text{max}}}$, G_{max} , l_{max} et N_{kpt} , qui sont nécessaires au calcul des propriétés désirées des composés, nous effectuons quelques tests de convergence. Les fonctions d'onde planes dans la région interstitielle sont caractérisées avec $R_{\text{MT}} \times K_{\text{max}}$ égal à 8, la fonction d'onde partielle à l'intérieur des sphères atomiques avec $l_{\text{max}} = 10$, la densité de charge développée par Fourier a été tronquée à $G_{\text{max}} = 14$ unités atomiques (ua)⁻¹, une maille k de $12 \times 12 \times 12$ équivalente à 2000 k points est conservée pour l'utiliser dans la première zone de Brillouin.

Les valeurs des plus petits rayons des sphères de muffins utilisés dans les calculs sont égales à 2,0, 2,2 et 2,4 unités atomiques (u.a.) pour Ca, Cr et Te, respectivement. Enfin, le cycle scf est

fermé lorsque la différence d'énergie totale obtenue et la densité de charge électronique du système sont respectivement égales à 0,0001 Ry et 0,0001 e.

Pour mieux comprendre les propriétés optiques d'un matériau, C. Ambrosch-Draxl et al. [18] ont développé le formalisme basé sur l'approximation des phases aléatoires RPA (The Random Phase Approximation) prenant en compte les contributions inter-bandes et intra-bandes, tout ce formalisme est implémenté sous forme de module dans le code WIEN2k .

III.3. Propriétés structurales :

Les propriétés structurales des composés $Ca_{1-x}Cr_xTe$ ($x = 0,0, 0,25, 0,50, 0,75$) sont extraites de leurs énergies totales calculées pour plusieurs valeurs du paramètre de maille. Les valeurs obtenues de ces énergies sont ensuite ajustées à l'aide de l'équation de Birch-Murnaghan (III.1), qui représente l'énergie totale $E_T(V)$ en fonction du volume V [19]. Les courbes $E_T(V)$ ainsi que les structures cristallines des différents composés sont présentées respectivement dans les figures Fig.III.1 et Fig.III.2.

$$E_T(V) = \frac{BV}{B'} \left[\frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'}}{B'-1} + 1 \right] + E_0 - \frac{BV_0}{B'-1} \quad (III.1)$$

Où B est le module de compressibilité, B' est la dérivée de B , E_0 est l'énergie du système dans l'état fondamental et V_0 est le volume de la cellule unitaire de l'état fondamental.

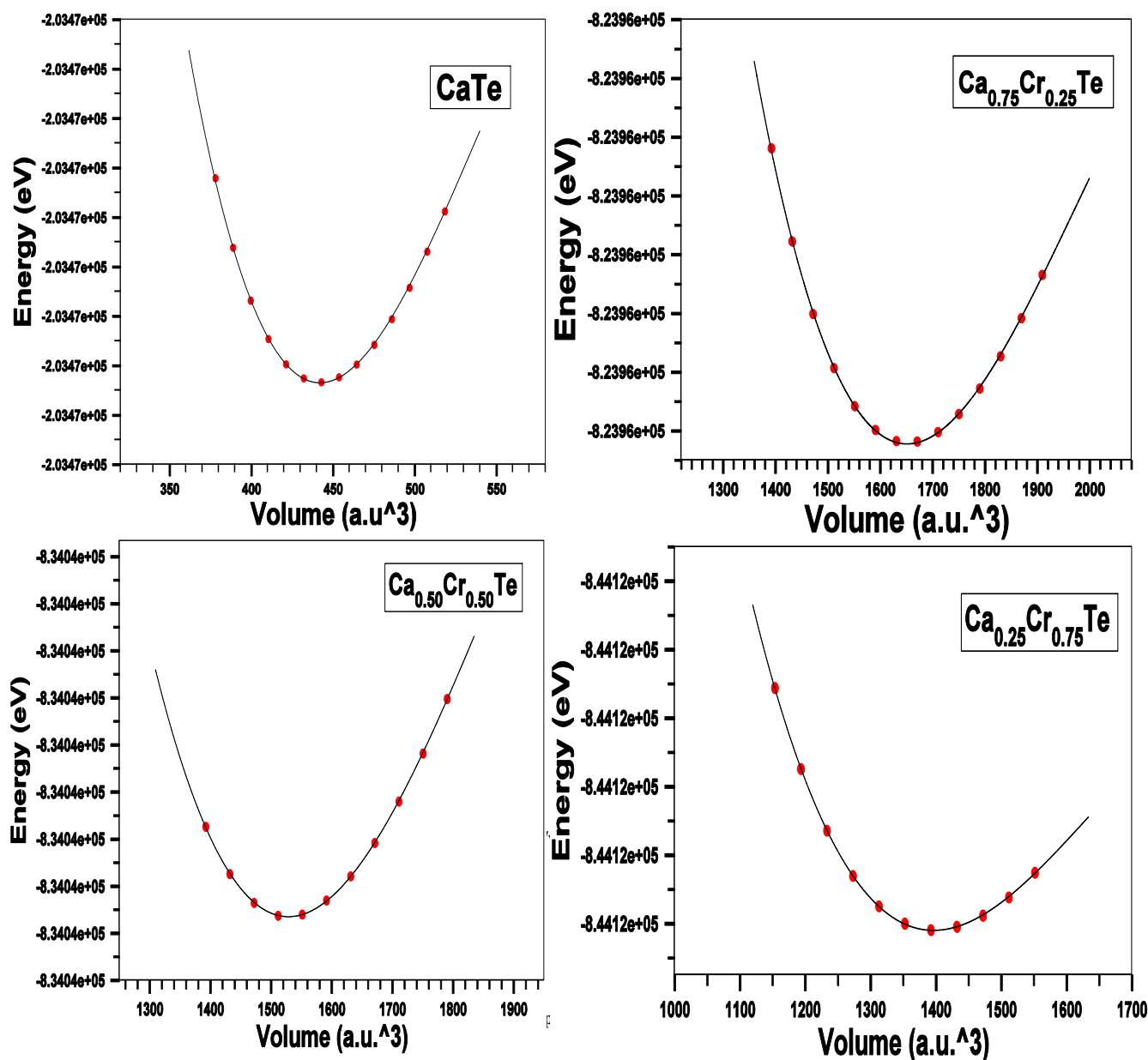


Fig.III.1 Courbes optimisées énergie/volume des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ($x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$).
Les composés ternaires sont considérés dans la phase Rock-Saltferromagnétique .

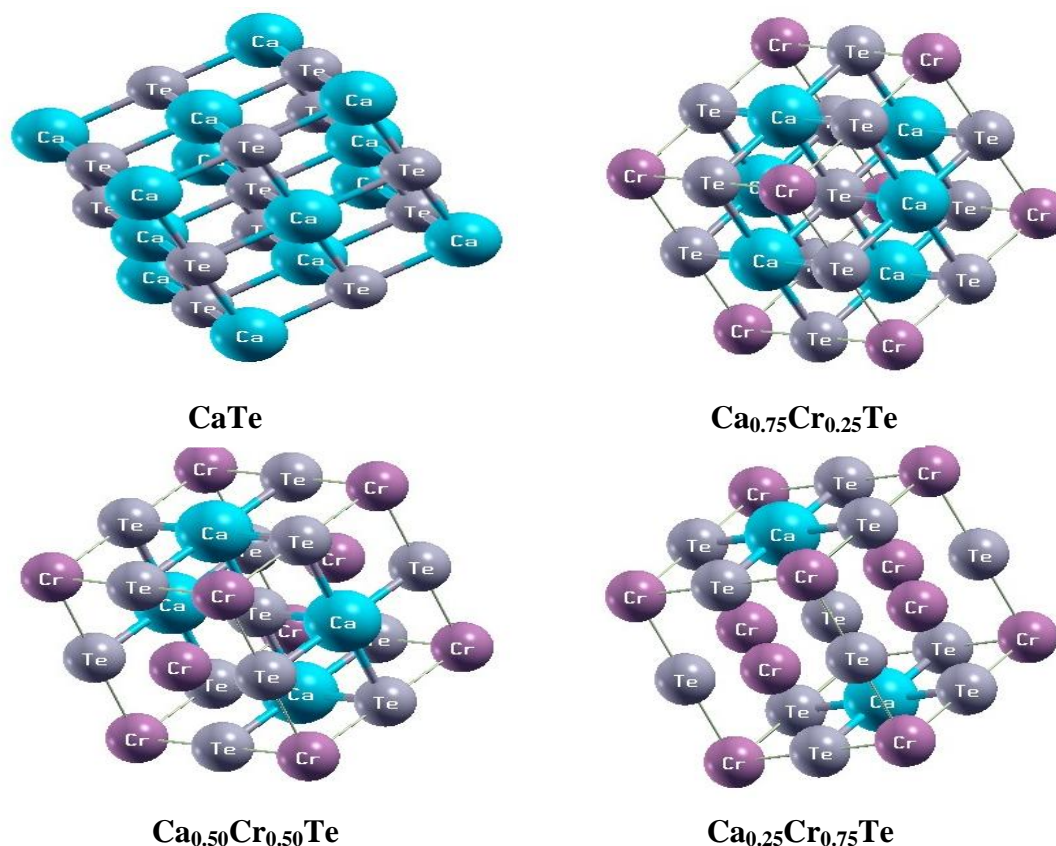


Fig.III.2 Structures cristallines des composés $Ca_{1-x}Cr_xTe$ ($x = 0, 0, 0, 25, 0, 50, 0, 75$) dans la structure Rock-Salt.

Les valeurs du paramètre de réseau « a », du module de compressibilité (B) et de sa dérivée (B') des composés $Ca_{1-x}Cr_xTe$ ($x = 0, 0, 25, 0, 50, 0, 75$), calculées à l'équilibre, sont illustrées dans le **Tableau III.1**.

Lors de l'examen initial des données du **Tableau III.1**, on constate que la valeur de « a » du binaire CaTe est légèrement surestimée par rapport à la valeur expérimentale [12]. Cependant, elle s'aligne étroitement avec d'autres valeurs théoriques [17,20,21,22]. Il convient de noter qu'aucune étude antérieure n'a été menée sur les propriétés structurales des composés $Ca_{1-x}Cr_xTe$, à l'exception de l'étude théorique menée par Daoudi et al. [22] sur le composé contenant 25 % de Cr. Les résultats de cette étude sont en bon accord avec les nôtres.

Tableau III.1 : Valeurs de la constante de réseau (a), du module de compressibilité (B) et de sa dérivée (B'), de l'énergie de formation E_{for} dans l'état ferromagnétique, de la différence entre les énergies des états antiferromagnétique et ferromagnétique ΔE à l'état d'équilibre des composés $Ca_{1-x}Cr_xTe$ ($x = 0 ; 0,25 ; 0,50$ et $0,75$), comparées à d'autres valeurs théoriques et expérimentales de la littérature. Les calculs sont effectués avec l'approximation PBE-GGA.

Composé	a (Å)	B (GPa)	B' (GPa)	E_{for} (eV)	ΔE (meV)
CaTe	6.399	37.03	4.06	-3.4764	-
	6.348 ^[12]	41.8 ^[12]	4.3 ^[12]	-3.8585 ^[22]	
	6.396 ^[17]	39.60 ^[17]	3.3 ^[17]		
	6.231 ^[20]	45.4 ^[20]	4.2 ^[20]		
	6.396 ^[21]	37.29 ^[21]	3.9 ^[21]		
	6.301 ^[22]	40.88 ^[22]			
$Ca_{0,75}Cr_{0,25}Te$	6.256	39.51	4.20	-3.8361	10.8411
	6.158 ^[22]	44.23 ^[22]	4.21 ^[22]	-2.7206 ^[22]	8.72 ^[22]
$Ca_{0,50}Cr_{0,50}Te$	6.094	44.12	4.45	-4.2435	22.7675
$Ca_{0,25}Cr_{0,75}Te$	5.919	51.76	3.97	-4.7114	38.4399

Les valeurs présentées dans le **Tableau III.1** montrent une diminution du paramètre de réseau à mesure que la concentration en chrome (Cr) augmente. Cette tendance peut être attribuée au rayon ionique plus petit de Cr par rapport à celui de Ca. Dans l'ensemble, nos résultats concordent avec les résultats de la littérature illustrés dans le **Tableau III.1**.

Pour déterminer l'état magnétique le plus stable des composés, nous avons comparé leurs énergies dans les états ferromagnétique (E_{FM}) et antiferromagnétique (E_{AFM}). Cette comparaison est réalisée via le calcul de la différence d'énergie (ΔE) = (E_{AFM}) - (E_{FM}), les résultats sont présentés dans le **Tableau III.1**. La valeur positive de (ΔE) indique que les composés ternaires sont stables dans la phase ferromagnétique. Concernant le composé à 25% de Cr, notre valeur (ΔE) est comparable à celle rapportée par Daoudi et al. [22], malgré que les approximations de calculs utilisées sont différentes. L'augmentation de (ΔE) avec la concentration en Cr suggère que la phase ferromagnétique est significativement plus favorable que la phase antiferromagnétique dans les composés riches en chrome.

Pour évaluer la faisabilité de la formation de composés $Ca_{1-x}Cr_xTe$ ($x = 0,0, 0,25, 0,50$ et $0,75$) dans la phase Rock-Salt, nous avons calculé leurs énergies de formation par atome (E_f) en utilisant l'équation (2) ci-dessous [22-23] :

$$E_{for} = \frac{E_{Ca_{x-1}Cr_xTe}^{bulk} - xE_{Ca}^{bulk} - yE_{Cr}^{bulk} - zE_{Te}^{bulk}}{n} \quad (III.2)$$

Chapitre III Propriétés structurales, élastiques, électriques, magnétiques, optiques et thermodynamiques des DMS : $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$, $\text{Ca}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Te}$ et $\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$.

$E_{\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}}^{\text{bulk}}$ est l'énergie totale du composé, $E_{\text{Ca}}^{\text{bulk}}$, $E_{\text{Cr}}^{\text{bulk}}$, $E_{\text{Te}}^{\text{bulk}}$ sont les énergies respectives des atomes Ca, Cr et Te à l'état d'équilibre, X, Y et Z sont respectivement les nombres d'atomes de Ca, Cr et Te dans la cellule et n est le nombre total d'atomes contenus dans la cellule.

Les résultats, présentés dans le **Tableau III.1**, montrent que les valeurs de E_f de tous les composés sont négatives, indiquant la possibilité de leur formation dans la phase Rock-Salt.

D'après le tableau (1), les énergies requises pour la formation de la cellule élémentaire des composés $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$, $\text{Ca}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Te}$ et $\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$ sont respectivement -3,8361 eV, -4,2435 eV et -4,7114 eV. Dans le cas du composé $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$, Daoudi et al. [22] ont rapporté une valeur de $E_{\text{for}} = -2,7206$ eV, qui diffère de 1,1155 eV de la notre. Ce résultat suggère que ce composé nécessite moins d'énergie pour sa formation dans notre cas que dans le cas de l'étude menée par Daoudi et al. [22]. La différence observée peut être attribuée à des variations dans les méthodes de calculs utilisées. Il convient de noter une fois de plus l'absence des énergies de formation des composés contenant 50 % et 75 % de Cr dans la littérature. La disponibilité de telles données aurait contribué positivement à valider davantage nos résultats et la méthode de calcul que nous avons adoptée.

III.4. Propriétés élastiques :

Nous avons calculé les propriétés élastiques des différents composés pour évaluer leur stabilité mécanique. À cet effet, nous avons calculé les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} . Dans les systèmes cubiques, ces trois constantes sont suffisantes pour accéder aux autres propriétés mécaniques.

Les résultats obtenus sont illustrés dans le **Tableau III.2**. Les valeurs obtenues sont proches de celles publiées antérieurement [17], le petit écart relevé revient à la méthode de calcul utilisée.

Tableau III.2 : Constantes élastiques des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$), calculés avec l'approximation PBE-GGA.

Composé	C_{11} (GPa)	Autres	C_{12} (GPa)	Autres	C_{44} (GPa)	Autres
CaTe	82.42	89.26; 97.42 ^[17]	14.44	14.77; 17.33 ^[17]	18.44	18.52; 23.99 ^[17]
$\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$	90.02	-	14.25	-	16.71	-
$\text{Ca}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Te}$	106.66	-	18.17	-	14.61	-
$\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$	114.82	-	19.10	-	17.42	-

Pour s'assurer de la stabilité mécanique des composés, les critères de Born-Huang [24-25] ci-dessous doivent être satisfaits :

$$C_{44} > 0, C_{11} > 0, C_{11} - C_{12} > 0, (C_{11} + 2C_{12}) > 0.$$

Les paramètres mécaniques supplémentaires, tels que le module de compressibilité (B), le module de cisaillement (G_H), le module d'onde de cisaillement (C_s), le module de Young (E), le facteur d'anisotropie élastique (A) et le coefficient de Poisson (ν), peuvent être calculés à l'aide des équations (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10) ci-dessous, en utilisant les approximations de Voigt-Reuss-Hill pour les structures cubiques[26–28].

$$B = \frac{C_{11}+2C_{12}}{3} \quad (\text{III.3})$$

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \quad (\text{III.4})$$

$$C_s = \frac{C_{11}-C_{12}}{2} \quad (\text{III.5})$$

$$G_V = \frac{C_{11}-C_{12}+3C_{44}}{5} \quad (\text{III.6})$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11}-C_{12})}{4C_{44}+3(C_{11}-C_{12})} \quad (\text{III.7})$$

$$G_H = \frac{G_V+G_R}{2} \quad (\text{III.8})$$

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (\text{III.9})$$

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad (\text{III.10})$$

les valeurs de ces grandeurs sont fournies dans le **Tableau III.3**.

Tableau III.3 : Valeurs calculées du facteur d'anisotropie (A), du module de compressibilité B (GPa), du module d'onde de cisaillement (C_s), du module de cisaillement G_H (GPa), du module de Young E (GPa) et du coefficient de Poisson ν . Les calculs sont effectués via l'approximation PBE-GGA.

Composé	B(GPa)	A	C_s	G_H (GPa)	E(GPa)	ν	B/G
CaTe	37.1	0.58	33.99	23.61	58.44	0.24	1.57
$\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$	39.51	0.44	34.08	23.35	58.12	0.24	1.62
$\text{Ca}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Te}$	47.66	0.33	44.25	23.21	59.91	0.29	2.05
$\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$	51.01	0.36	47.86	26.48	67.72	0.28	1.93

En se référant aux données du **Tableau III.2**, on peut affirmer que tous les composés présentent une stabilité mécanique. Signalons que les valeurs du (**Tableau III.1**) ne présentent pas d'écart significatifs avec celles du (**Tableau III.3**).

Le module de Young E (également appelé module d'élasticité) mesure la rigidité d'un matériau en réponse à un étirement ou à une compression. Un module de Young élevé indique un matériau rigide (Exemple de l'acier et du diamant); par contre, un module de Young faible indique un matériau plus flexible (Exemple du caoutchouc). Dans les composés CaTe, $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$, $\text{Ca}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Te}$ et $\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$, les valeurs de E varient entre : 58 GPa et 68 GPa

(**Tableau III.3**), ces matériaux entrent dans la catégorie des solides moyennement rigides à l'instar de l'Aluminium (environ 69 GPa) et des alliages de magnésium (environ 45-60 GPa).

Le rapport du module masse/cisaillement (B/G) (ou rapport de Pugh) est un indicateur des caractéristiques plastiques des matériaux[29]. Un matériau est dit ductile si ce rapport est supérieur à 1.75; sinon, il est considéré comme fragile. Dans notre étude (**Tableau III.3**), les valeurs de B/G des composés respectifs CaTe et $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$ sont égales à 1.57 et 1.62 indiquant que ces derniers sont fragiles. Pour les composés $\text{Ca}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Te}$ et $\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$ les valeurs de B/G sont respectivement 2.05 et 1,93 , indiquant leur ductilité.

La ductilité (fragilité) d'un matériau peut être estimée à partir du coefficient de Poisson (ν). Selon la règle de Frantsevich [30], si $\nu > \frac{1}{3}$, le matériau est considéré comme ductile, sinon il est cassant. En se référant aux valeurs de (ν) du **Tableau III.3**, on conclut que les composés CaTe, $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$, $\text{Ca}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Te}$ et $\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$ sont cassants.

Le facteur d'anisotropie élastique (A) est très important dans l'étude des propriétés élastiques d'un matériau. La valeur $A = 1$ est critique; si ($A > 1$), le matériau est dit isotrope, sinon il est dit anisotrope [31]. Concernant nos composés, (A) est inférieur à 1 suggérant qu'ils sont anisotropes.

III.5. Propriétés électroniques :

III.5.1. Structure de bande :

Les bandes d'énergie du composé binaire CaTe dans la structure Rock-Salt (RS) ont été calculées le long des lignes de haute symétrie de la zone de Brillouin, en utilisant l'approximation GGA-PBE , combinée avec l'approximation Becke-Johnson modifiée par Tran-Blaha (TB-mBJ). La **Fig.III.3** montre un gap indirect E_g dans la direction Γ -X de valeur égale à 2,123 eV, ce qui correspond étroitement aux valeurs théoriques trouvées dans la littérature [17,22]. (E_F désigne le niveau de Fermi et il est confondu avec le zéro des énergies).

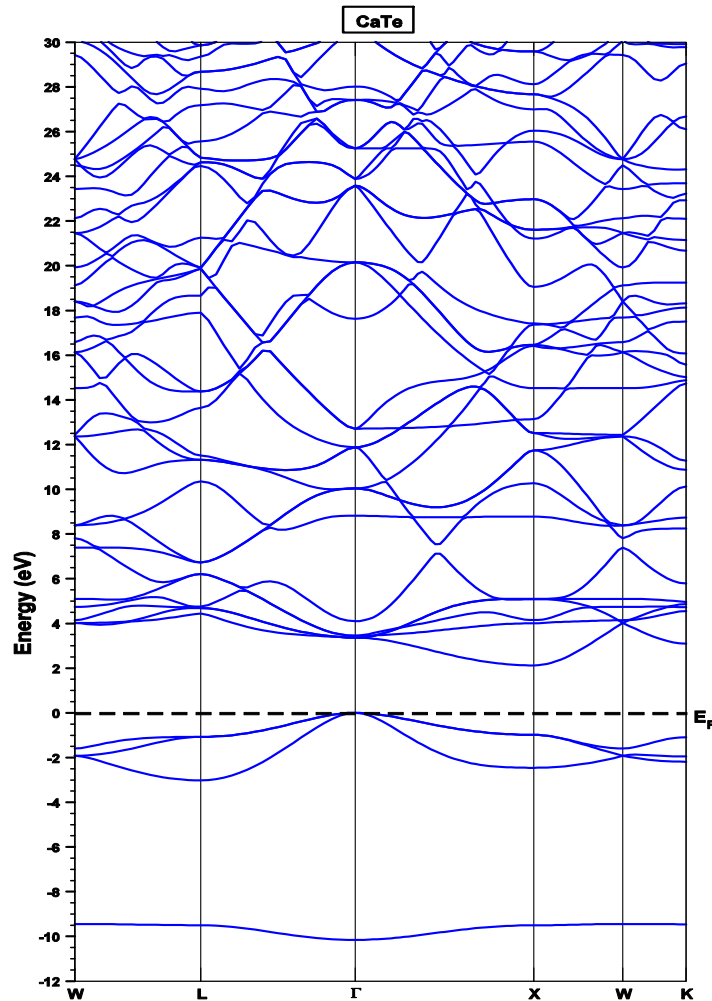


Fig.III.3 : Bandes d'énergie du Binaire CaTe dans la phase RS le long des points de haute symétrie de la zone de Brillouin. Les calculs sont effectués en utilisant l'approximation (GGA-PBE), combinée avec l'approximation Tran-Blaha modified Becke-Johnson (TB-mBJ). E_F est le niveau de Fermi pris égal à zéro.

L'introduction du chrome (Cr) dans la matrice du semi-conducteur CaTe conduit à une modification de sa structure de bandes d'énergie, car cet élément donne naissance à des interactions d'échange avec les porteurs de charges de la matrice hôte. Le changement induit par l'ajout de Cr est observé sur le profil général de ces bandes d'énergie.

Les bandes d'énergie polarisées en spin des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ($x = 0,25, 0,50, 0,75$), dans la structure RS ferromagnétique (FM) sont calculées à l'aide de l'approximation PBE-mBJ en utilisant les valeurs des constantes de réseau obtenues à l'équilibre. Les calculs sont effectués le long des directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin (BZ) dans le canal des spins majoritaires (spin Up) et dans le canal des spins minoritaires (spin Down). Les résultats obtenus sont représentés sur les [Fig.III.4](#), [Fig.III.5](#) et [Fig.III.6](#), ils indiquent que les composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ($x = 0,25, 0,50, 0,75$) sont des demi-métaux avec un comportement semi-

conducteur dans le canal des spins minoritaires et un comportement métallique dans le canal des spins majoritaires. Quand on passe du binaire CaTe vers les composés ternaires $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$), le gap énergétique (E_g) change de nature et devient direct dans la direction Γ - Γ .

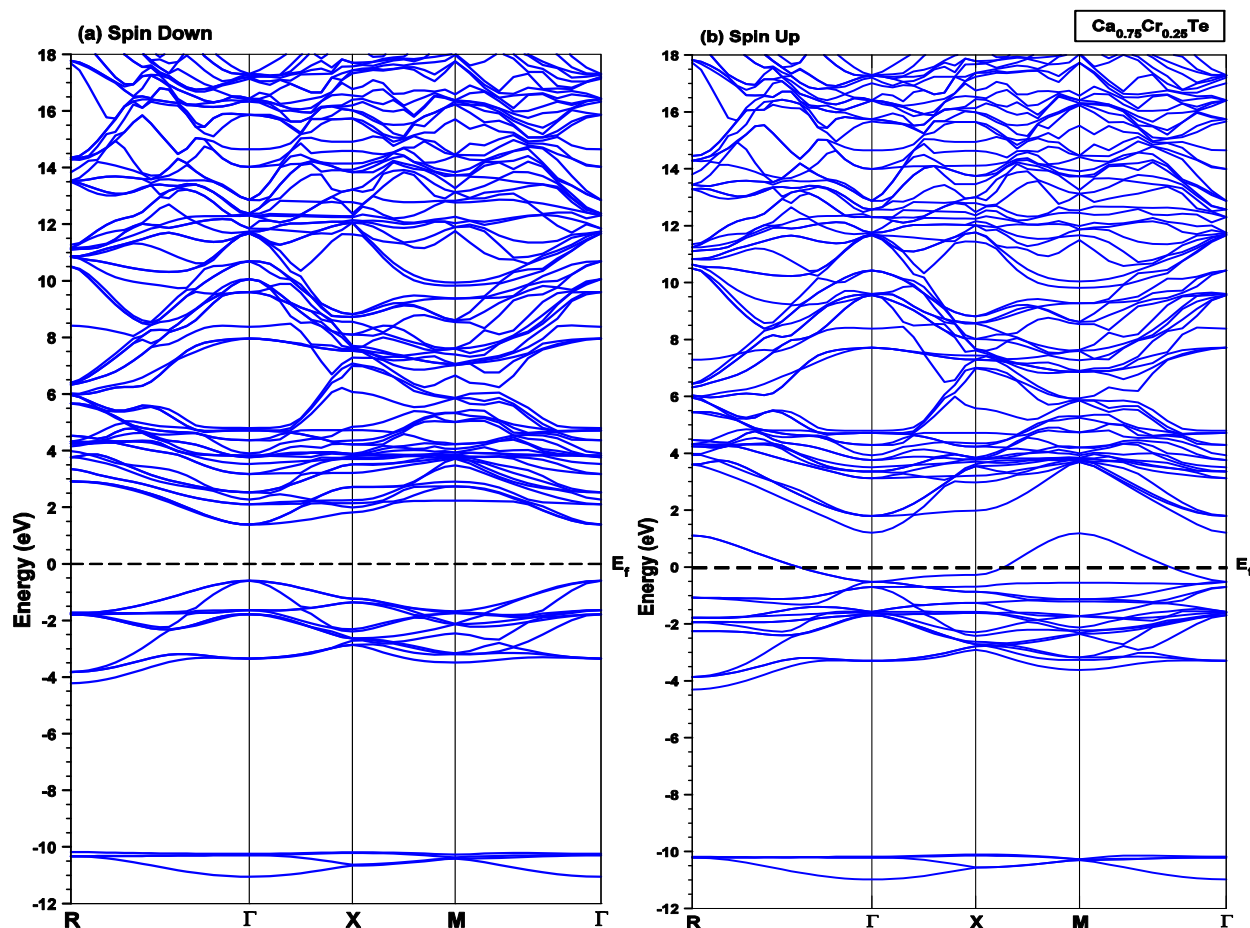


Fig.4 :Structures de bande polarisées en spin pour $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$ dans la structure ferromagnétique RS, avec (a) spin minoritaire (dn) et (b) spin majoritaire (up). Les calculs sont effectués en utilisant l'approximation GGA-PBE, combinée avec l'approximation Tran-Blaha modified Becke-Johnson (TB-mBJ). E_F est le niveau de Fermi pris égal à zéro.

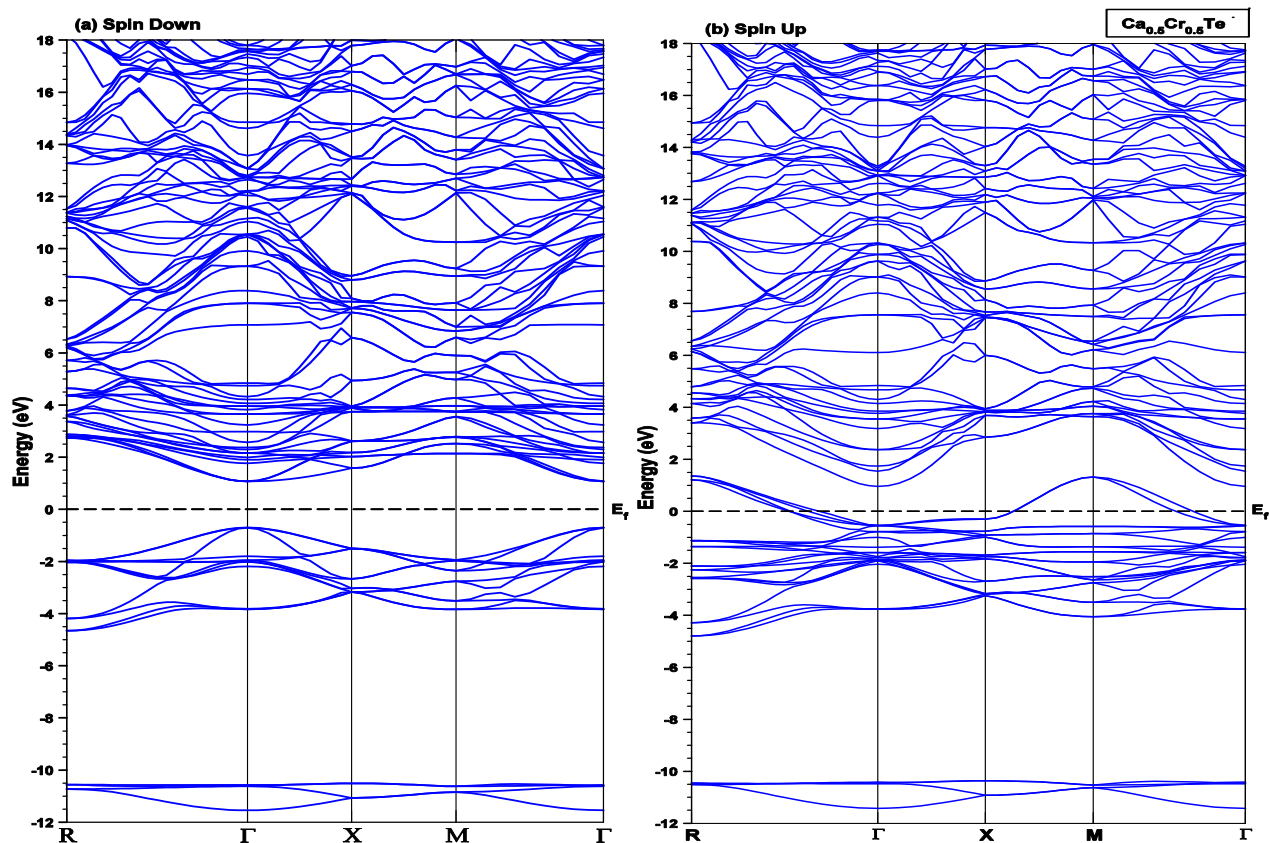


Fig.III.5 : Structures de bande polarisées en spin du composé $\text{Ca}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Te}$ dans la structure RSferromagnétique : (a) spins minoritaires (dn) et (b) spins majoritaires (up). Les calculs sont effectués en utilisant l'approximation GGA-PBE, combinée avec l'approximation Tran-Blaha modified Becke-Johnson (TB-mBJ). E_F est le niveau de Fermi pris égal à zéro.

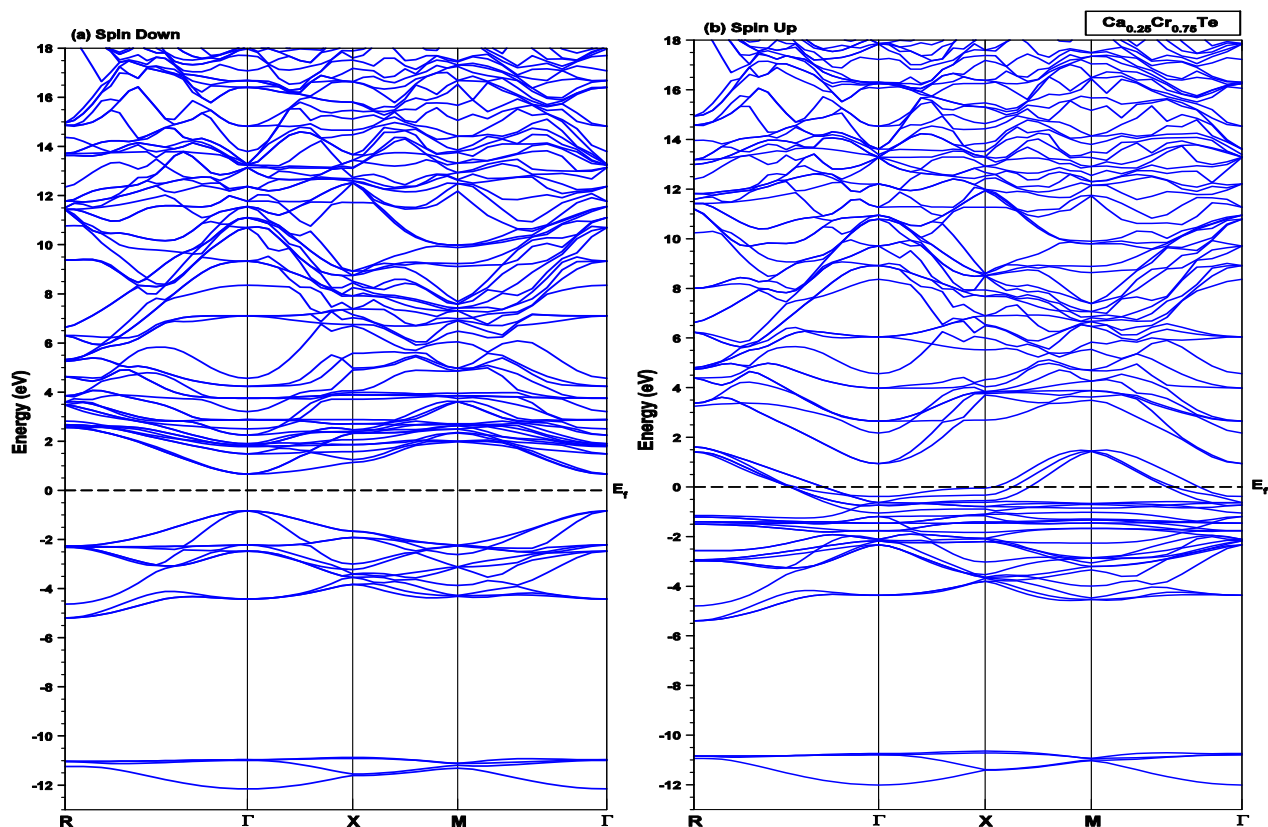


Fig.III.6 : Structures de bande polarisées en spin du composé $\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$ dans la structure RSferromagnétique , avec (a) spins minoritaires (dn) et (b) spins majoritaires (up). Les calculs sont effectués en utilisant l'approximation GGA-PBE, combinée avec l'approximation Tran-Blaha modified Becke-Johnson (TB-mBJ). E_F est le niveau de Fermi pris égal à zéro.

Les valeurs du gap énergétique (E_g) des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ($x = 0.0, 0.25, 0.50, 0.75$) sont présentées dans le **Tableau III.4** et montrent une tendance à la baisse avec l'augmentation de la concentration en Cr. La diminution de la valeur E_g le long de la direction Γ - Γ est associé à un déplacement rapide du bas de la bande de conduction et un déplacement progressive (lent) du haut de la bande de valence vers le niveau de Fermi (E_F). Il convient de noter que notre valeur E_g calculée pour CaTe correspond étroitement aux valeurs trouvées dans la littérature existante [22,32].

La valeur du gap d'énergie (E_g) représente le niveau d'énergie minimum à partir duquel le composé peut émettre de la lumière. En dessous de cette valeur ($E < E_g$), le matériau a une transmission nulle.

Dans le même **Tableau III.4**, sont présentées les valeurs du gap demi-métallique (G_{HM}) des composés ternaires, elles sont extraites des **Fig.III.4**, **Fig.III.5** et **Fig.III.6**. G_{HM} est défini comme étant la plus petite valeur entre $E_C - E_F$ et $E_F - E_V$, où E_C et E_V indiquent respectivement les énergies du bas de la bande de conduction et du haut de la bande de valence [32,33]. Il est important de souligner qu'une valeur G_{HM} plus élevée est souhaitée car elle indique que le matériau est plus efficace pour les applications spintroniques.

Pour le composé à plus faible teneur en chrome (25 % Cr), notre valeur G_{HM} s'aligne étroitement sur celle trouvée par Daoudi et al. [22], avec une différence de seulement 0,0157 eV. Le composé $\text{Ca}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Te}$ présente la valeur G_{HM} la plus élevée, atteignant 0,69614 eV. Cette valeur est supérieure à celles des autres composés, ce qui rend $\text{Ca}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Te}$ particulièrement intéressant pour les applications dans les dispositifs spintroniques [34,35].

Tableau III.4 : Valeurs de E_g et de G_{HM} des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$), calculées avec l'approximation mBJ-PBE-GGA. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats trouvés dans la littérature.

Composé	E_g (eV)		G_{HM} (eV)	
	Nos Résultats	Autres Résultats	Nos Résultats	Autres Résultats
CaTe	2.123	2.23 ^[7] 2.1 ^[22]	-	-
$\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$	1.984	-	0.59521	0.61091 ^[13]
$\text{Ca}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Te}$	1.769	-	0.69614	-
$\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$	1.496	-	0.66446	-

III.5.2. Densité d'états électronique (DOS) :

Nous avons calculé les courbes de densités d'états électroniques totales (TDOS) et de densités d'états électroniques partielles (PDOS) du composé binaire et des composés demi-métalliques ferromagnétiques $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ($x = 0,25, 0,50, 0,75$) dans la phase Rock-Salt sur la gamme d'énergie allant de -10 eV à -12 eV. Le point d'énergie zéro est aligné avec le niveau de Fermi (E_F). Ces résultats constituent qualitativement une base qui permet d'analyser les contributions des orbitales atomiques aux différents états électroniques dans les bandes d'énergie de ces composés. Les courbes TDOS et PDOS des composés ternaires sont contenues dans les figures [Fig.III.7](#), [Fig.III.8](#), [Fig.III.9](#) et [Fig.III.10](#), où les états électroniques majoritaires et minoritaires sont respectivement désignés par (Up) et (Down) .

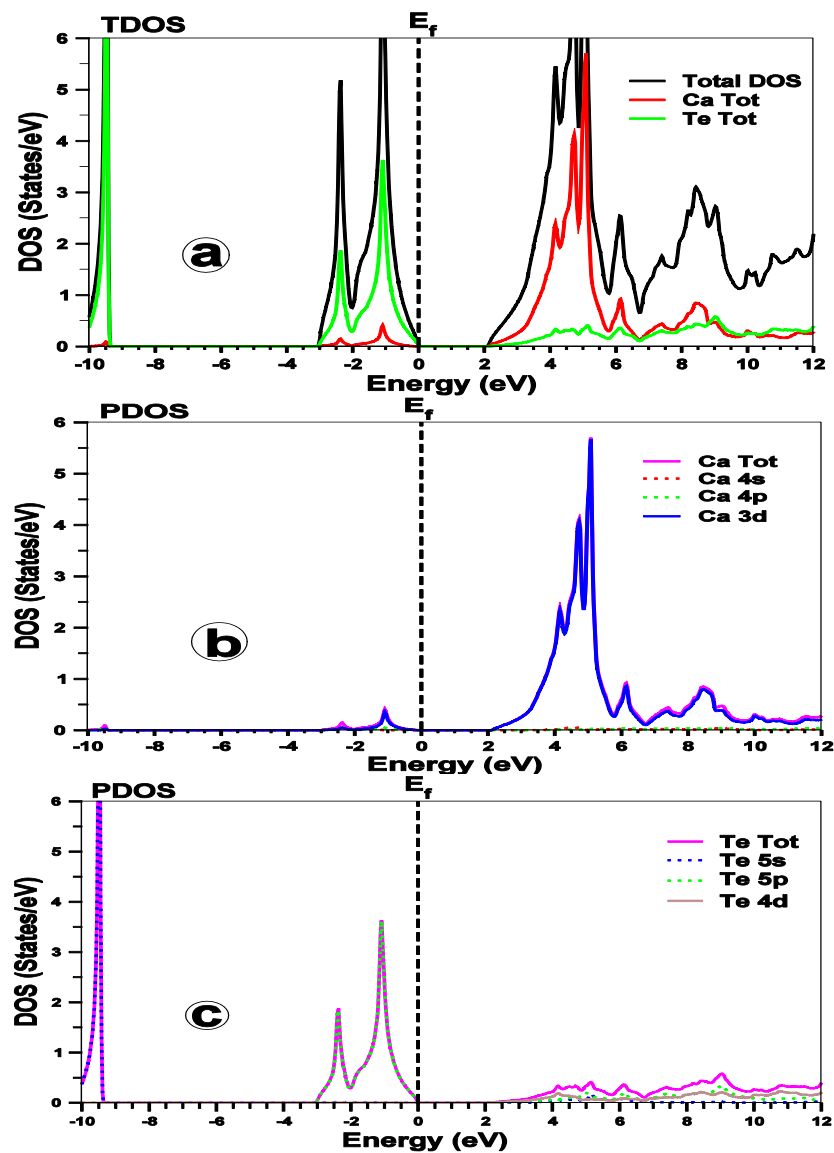


Fig.III.7 : Densités d'états électroniques (a) totale du binaire CaTe , (b) partielle de Ca et (c) partielle de Te.

Avant de faire l'analyse qualitative des contributions électroniques des courbes TDOS et PDOS, rappelant tout d'abord que le cation Cr^{2+} de configuration électronique $[\text{Ar}] 3d^4$ contribue par deux électrons dans la bande de valence du semi-conducteur hôte qui contient les états 3p de Te, conformément à la théorie du champ cristallin et à la règle de Hund. Dans chaque composé ternaire, les courbes PDOS montrent que les états 3d (Cr), cinq fois dégénérés, sont divisés en deux niveaux: les niveaux t_{2g} trois fois dégénérés de basse énergie 3d (d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}) et les niveaux e_g deux fois dégénérés de symétrie (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) de haute énergie. Cette situation est générée par le champ cristallin octaédrique formé par les ligands (Te) environnants dans la structure RS où la configuration électronique de valence de l'ion Cr est $\text{Cr}^{2+} (4s^0 3d^4 - t_{2g}^3 e_g^1)$ contenant quatre électrons up répartis sur les niveaux t_{2g}^3 (Cr) et e_g^1 (Cr).

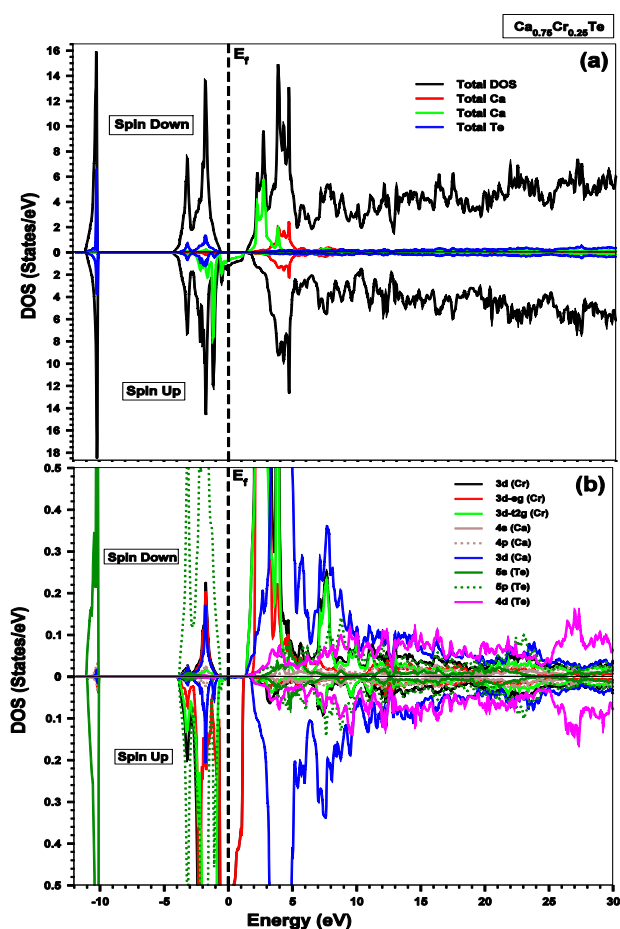


Fig.III.8 : Densités d'états électroniques (a) totales, (b) partielles du composé $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$

Dans le canal des spins majoritaires, comme dans le canal des spins minoritaires, l'aspect des courbes TDO et PDOS est presque préservé dans les composés. Le principal changement est observé au voisinage de E_F dans le canal des spins majoritaires où les principaux acteurs influents sont les états dégénérés Cr- t_{2g} dans le composé $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$ et les états Cr- t_{2g} , Cr- e_g et Te-4p dans les composés respectifs $\text{Ca}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Te}$ et $\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$.

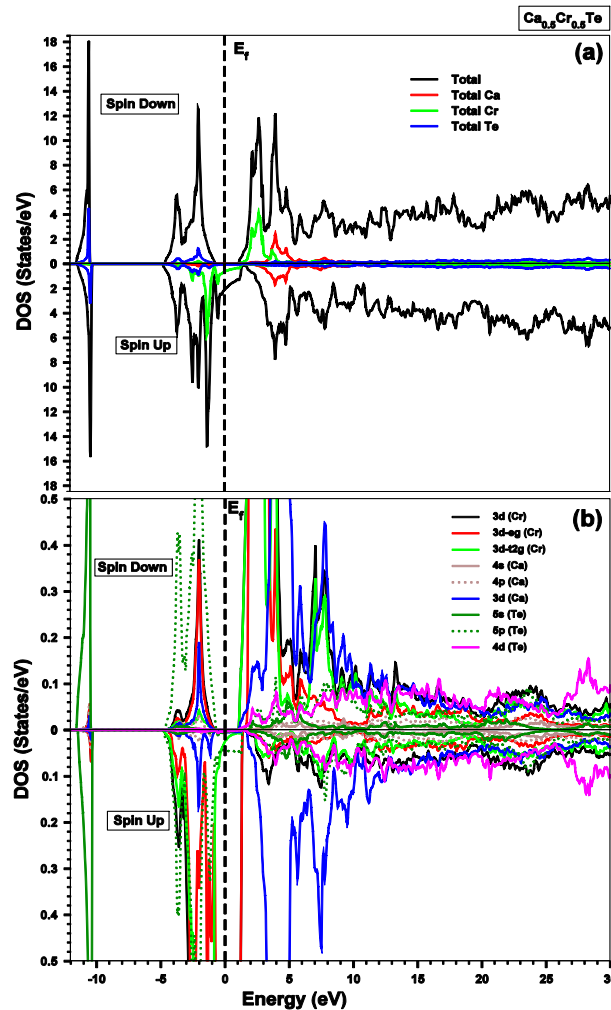


Fig.III.9 : Densités d'états électroniques (a) totales, (b) partielles du composé $\text{Ca}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Te}$

En effet, dans le composé le moins riche en chrome ($x=0.25$), les seuls états électroniques présents à E_F sont les états 3d- t_{2g} . Dans ce composé, on ne note pas d'hybridation au voisinage de E_F . Dans les composés contenant 50% et 75% de chrome, on note une hybridation entre les états 3d- e_g et les états 4p-Te et 3d- t_{2g} . Notons également que la valeur de la densité d'états électronique des états e_g -3d est plus forte que celles des états 4p-Te et 3d- t_{2g} et elle est encore plus importante dans le composé riche en chrome.

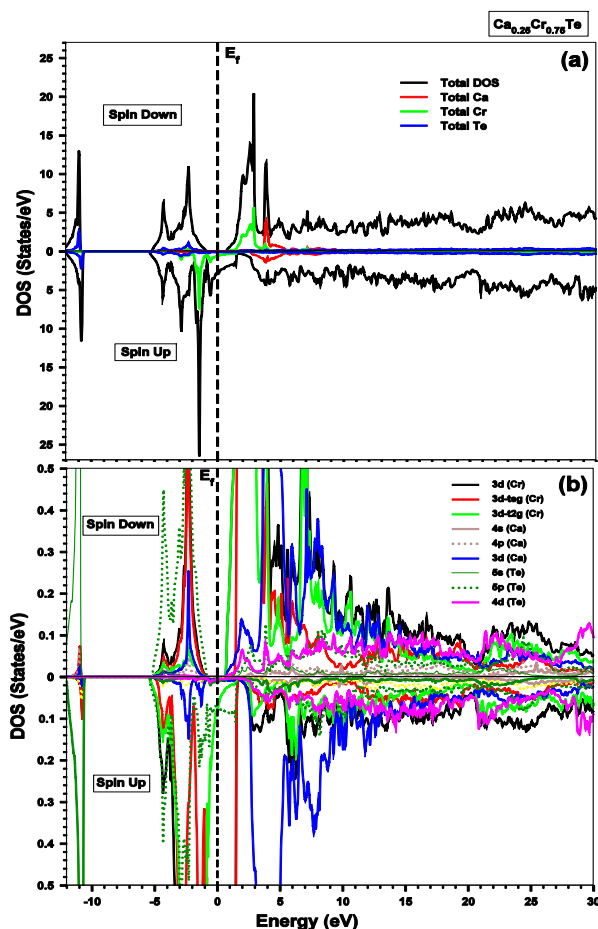


Fig.III.10 : Densités d'états électroniques (a) totales, (b) partielles du composé $Ca_{0.25}Cr_{0.75}Te$

Le **Tableau III.5** contient les valeurs numériques des densités d'états électroniques DOS des états 3d- e_g , 4p-Te et 3d- t_{2g} présents à E_F en fonction de la concentration de Cr, ces états donnent le comportement métallique aux composés ternaires dans le canal des spins majoritaires. Les valeurs du **Tableau III.5** indiquent qu'à E_F , les états 3d- e_g sont plus importants, viennent ensuite les états 3d- t_{2g} et enfin les états 4p-Te. Notons que dans la structure RS, l'hybridation entre les états 3p (Te) et e_g (Cr) est extrêmement réduite et que les états 3d- t_{2g} -(Cr) partiellement occupés sont essentiellement à l'origine du ferromagnétisme dans ces composés [36].

Tableau III.5 : Valeurs numériques de la densité d'états DOS à E_F des états 3d- t_{2g} , 3d- e_g et 4p-Te à différentes concentrations de Cr, dans le canal de spins majoritaires (up).

Composé	Etats/eV		
	3d- e_g	3d- t_{2g}	4p-Te
$Ca_{0.75}Cr_{0.25}Te$	0.67321268	0.00212059	0.00248284
$Ca_{0.50}Cr_{0.50}Te$	1.2245173	0.2563484	0.04634934
$Ca_{0.25}Cr_{0.75}Te$	1.63699	0.0762559	0.07767545

Un demi-métal est un matériau qui se comporte comme un métal dans un canal de spin (spin-up ou spin-down) et comme un isolant ou un semi-conducteur dans l'autre canal de spin. En d'autres termes, un demi-métal présente une polarisation de spin de 100 % ($P=1$) à E_F où la valeur de D est non nulle dans un canal de spins et nulle dans l'autre canal de spins.

Cette propriété est essentielle pour déterminer le comportement électronique d'un matériau, en particulier dans le contexte des applications spintroniques. (P) mesure la façon dont les états de spin des électrons sont distribués par rapport à la bande de conduction, et il joue un rôle crucial dans l'évaluation de la demi-métallicité du matériau. La valeur de (P) est calculée à l'aide de l'expression suivante :

$$P = \frac{N^\uparrow(E_F) - N^\downarrow(E_F)}{N^\uparrow(E_F) + N^\downarrow(E_F)} \quad (\text{III.11})$$

$N^\uparrow(E_F)$ et $N^\downarrow(E_F)$ représentent respectivement les densités d'états électroniques à E_F pour les deux orientations de spin : Up et Down.

Dans le canal des spins minoritaires autour de E_F , les courbes TDOS des composés ternaires sont caractérisées par un pallier de valeur nulle et dont la largeur est dépendante de la concentration de Cr, la longueur de ce pallier constitue la valeur de la bande interdite du semi-conducteur dans ce canal.

On peut finalement conclure que les composés $Ca_{1-x}Cr_xTe$ ($x= 0.25, 0.50$ et 0.75) dans la structure RS ferromagnétique sont semi-métalliques ferromagnétiques avec une polarisation de spin complète (100 %) satisfaisant, ainsi, la caractéristique essentielle des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS).

III.6. Propriétés Magnétiques :

Nous avons étudié les propriétés magnétiques des composés ternaires ferromagnétiques $Ca_{1-x}Cr_xTe$ ($x = 0,25, 0,50$ et $0,75$) dans la structure Rock-Salt. La caractérisation magnétique de ces composés se concentre sur l'examen de leurs moments magnétiques totaux et partiels, ainsi que sur l'analyse de leurs constantes d'échange $N_0^{(s-d)}$ et $N_0^{(p-d)}$.

Le **Tableau III.6** montre que le moment magnétique total des trois composés ternaires est un entier d'une valeur égale à $4 \mu_B$ témoignant de leur demi-métallicité, il est réparti entre les

Chapitre III Propriétés structurales, élastiques, électriques, magnétiques, optiques et thermodynamiques des DMS : $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$, $\text{Ca}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Te}$ et $\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$.

atomes constituant le composé, la valeur la plus élevée est celle de Cr, et le reste est partagé entre les atomes non magnétiques Ca et Te et l'espace interstitiel.

Tableau III.6 : Moments magnétiques totaux et locaux calculés en magnéton de Bohr (μ_B) des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ($x = 0,25, 0,50, 0,75$). Les calculs sont faits en utilisant l'approximation mBJ-PBE-GGA.

Composé	Moment Magnétique (μ_B)			
	Cr	Ca	Te	Tot
$\text{Ca}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}\text{Te}$	3.748	0.003	-0.050	4.000
	3.894 ^[22]	0.016 ^[22]	0.144 ^[22]	4.000 ^[22]
$\text{Ca}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Te}$	3.179	0.007	-0.093	4.000
$\text{Ca}_{0,25}\text{Cr}_{0,75}\text{Te}$	3.686	0.013	-0.131	4.000

Les interactions d'échange entre le moment de spin de l'impureté magnétique et le moment de spin des porteurs de charge sont évaluées à partir des constantes d'échange $N_{0\alpha}$ et $N_{0\beta}$ via les équations de Kondo et d'Hamilton [37-39]. $N_{0\alpha}$ et $N_{0\beta}$ sont calculées à partir de la séparation de spin entre les bandes de valence (BV) et de conduction (BC) comme suit :

$$N_{0\alpha} = \frac{\Delta E_C}{x\langle s \rangle} \quad (\text{III.12})$$

$$N_{0\beta} = \frac{\Delta E_v}{x\langle s \rangle} \quad (\text{III.13})$$

Où ΔE_C et ΔE_v sont respectivement la séparation des bords de (BV) et de (BC).

Avec : $\Delta E_C = E_C(\downarrow) - E_C(\uparrow)$

$$\Delta E_v = E_v(\downarrow) - E_v(\uparrow)$$

x : est la concentration de Cr et $\langle s \rangle$ est la demi-aimantation de Cr.

$E_C(\downarrow)$ et $E_C(\uparrow)$ désignent les minimums de la (BC) dans les directions respectives haut (\uparrow) et bas (\downarrow).

$E_v(\downarrow)$ et $E_v(\uparrow)$ désignent les maximum de la (BV) dans les directions respectives haut (\uparrow) et bas (\downarrow).

D'après le **Tableau III.7**, nous pouvons constater que $N_{0\alpha}$ et $N_{0\beta}$ ont des signes opposés. Le signe négatif de $N_{0\beta}$ indique un couplage d'échange antiferromagnétique entre la bande de valence et les états 3d-Cr et le signe positif de $N_{0\alpha}$ indique un couplage d'échange ferromagnétique entre la bande de conduction et les états 3d-Cr.

Tableau III.7 : Valeurs calculées de la séparation des bords de bande de conduction (ΔE_C) et de la séparation des bords de bande de valence (ΔE_v) et des constantes d'échange ($N_{0\alpha}$ et $N_{0\beta}$) de chaque site dans les composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ obtenus à l'aide de l'approximation mBJ-PBE-GGA

Composé	ΔE_C (eV)	ΔE_v (eV)	$N_{0\alpha}$	$N_{0\beta}$
CaTe	-	-	-	-
$\text{Ca}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}\text{Te}$	0.183	-1.783	0.366	-3.565
	-0.018 ^[22]	-1.877 ^[22]	-0.037 ^[22]	-3.753 ^[22]
$\text{Ca}_{0,50}\text{Cr}_{0,50}\text{Te}$	0.116	-2.072	0.116	-2.059
$\text{Ca}_{0,25}\text{Cr}_{0,75}\text{Te}$	-0.275	-2.445	-0.183	-1.630

III.7. Propriétés Optiques:

Les propriétés optiques découlent de l'émission de la lumière après son absorption par la matière, une réponse spectrale est obtenue contenant des informations sur la distribution des électrons dans les bandes d'énergie de cette matière.

Le CaTe est un semi-conducteur à gap indirect. La valeur que nous avons calculée de son gap énergétique est égale à 2,123 eV, elle est proche des valeurs théoriques de la littérature [7,22].

Dans cette partie, nous analysons les spectres optiques du CaTe après son dopage au chrome (Cr) et nous faisons une comparaison avec ceux de CaTe pur. Les grandeurs optiques calculées dans ce présent travail sont les parties réelle $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la constante diélectrique, les indices de réfraction $n(\omega)$ et d'extinction $k(\omega)$, la conductivité optique $\sigma(\omega)$ et le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$. L'évolution des grandeurs optiques est observée en fonction de la concentration du dopant Cr et en fonction de l'énergie de l'onde électromagnétique.

Les propriétés optiques d'un matériau découlent de sa fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ dont l'équation est la suivante:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (\text{III.14})$$

ou i représente le nombre complexe : $i = \sqrt{-1}$

La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la constante diélectrique décrit le degré de polarisation du matériau ainsi que sa capacité à réfléchir la lumière électromagnétique et $\epsilon_2(\omega)$ rend compte des transitions électroniques de types intrabandes et interbandes entre les états occupés dans la bande de valence et les états inoccupés dans la bande de conduction. Les expressions de $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$ se trouvent dans les travaux d'Ambrosch-Draxl et al. [18] où $\epsilon_1(\omega)$ est extrait de $\epsilon_2(\omega)$ via les relations de Kramers-Kronig [40].

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{III.15})$$

$$\epsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_1(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{III.16})$$

P : est la partie principale de l'intégrale.

Les autres grandeurs optiques sont exprimées en fonction de $\epsilon_1(\omega)$, $\epsilon_2(\omega)$ et ω comme suit:

$$\text{Indice de réfraction : } n(\omega) = \left[\frac{\epsilon_1(\omega)}{2} + \sqrt{\frac{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.17})$$

$$\text{Indice d'extinction : } k(\omega) = \left[\frac{-\varepsilon_1(\omega)}{2} + \sqrt{\frac{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.18})$$

$$\text{Coefficient d'absorption : } \alpha(\omega) = \sqrt{2\omega} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.19})$$

$$\text{Conductivité optique : } \sigma(\omega) = \omega \varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III.20})$$

L'évolution des grandeurs optiques des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ($x = 0, 0,25, 0,50$ et $0,75$) est évaluée en fonction de la quantité du dopant Cr dans le composé et en fonction de l'énergie. Les spectres optiques sont calculés sur un intervalle d'énergie allant de 0 à 40 eV. Les [Fig.III.11](#), [Fig.III.12](#), [Fig.III.13](#), [Fig.III.14](#), [Fig.III.15](#) et [Fig.III.16](#) représentent respectivement $\varepsilon_1(\omega)$, $\varepsilon_2(\omega)$, $n(\omega)$, $k(\omega)$, $\sigma(\omega)$ et $\alpha(\omega)$; ces grandeurs contiennent les caractéristiques intrinsèques des composés.

III.7.1. Partie réelle de la constante diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$:

Analysant dans un premier temps les courbes de $\varepsilon_1(\omega)$ de la figure [Fig.III.11](#).

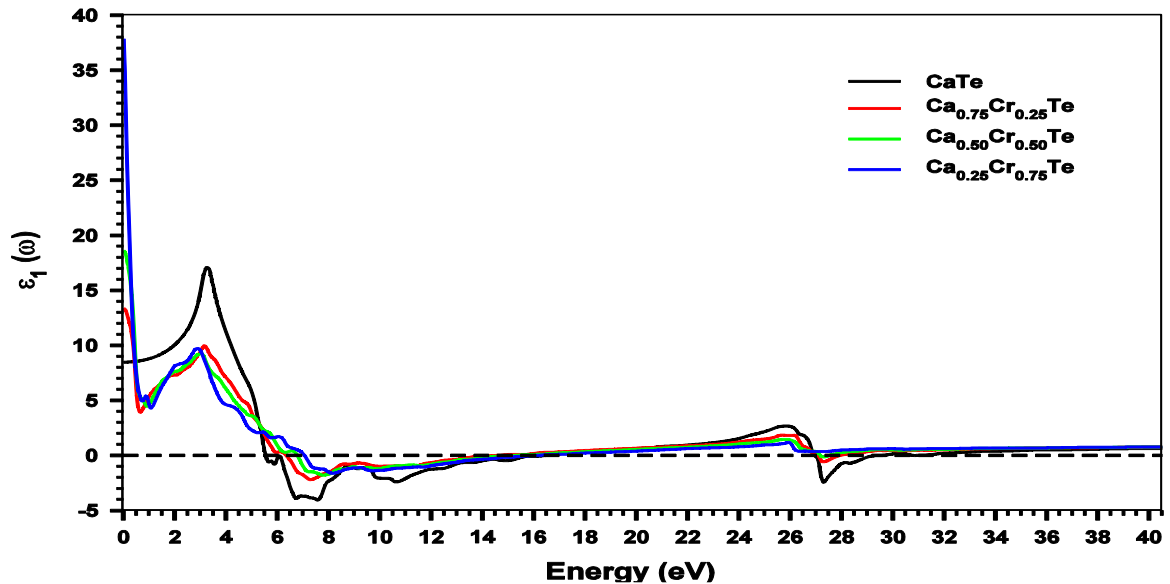


Fig.III.11 . La partie réelle de la constante diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$), calculée sur l'intervalle 0 to 40 eV.

Aux basses énergies ($E < 2\text{eV}$), l'amplitude de $\epsilon_1(\omega)$ des composés ternaires augmente lorsque l'énergie photonique diminue, celle du composé binaire ne varie que peu (**Fig.III.11**).

A $\omega = 0$, la valeur de la constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ augmente avec l'augmentation de Cr dans les composés, elle est maximale dans le composé fortement dopé. Cette augmentation (voir **Tableau III.8**) est un indicateur d'élévation de la polarisabilité des composés. Rappelons que la valeur de $\epsilon_1(0)$ du binaire CaTe trouvée par M. Dadsetani et al. [41] est comparable à la notre.

Le signe de $\epsilon_1(\omega)$ des composés est tantôt positif et tantôt négatif sur toute la gamme énergétique explorée, il s'annule aux fréquences ω_1 , ω_2 , ω_3 et ω_4 rapportées dans le **Tableau III.8**; cependant, $\epsilon_1(\omega)$ s'annule dans le composé le plus riche en chrome en deux endroits seulement. Sous l'influence du métal (Cr), la valeur de ω_1 est repoussée vers les hautes énergies, il en est de même pour ω_2 et pour ω_3 . Dans tous les composés, l'amplitude de $\epsilon_1(\omega)$ est importante dans l'intervalle (0 et ω_1) surtout celle de CaTe ; dans les intervalles (ω_1 , ω_2) et (ω_3 , ω_4), $\epsilon_1(\omega)$ est négatif indiquant le caractère métallique des composés et leur pouvoir à réfléchir le rayonnement électromagnétique et son amplitude est faible.

Tableau III.8 : Valeurs de : $\epsilon_1(0)$, ω_1 (eV), ω_2 (eV), ω_3 (eV) et ω_4 (eV) des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ($x=0, 0.25, 0.50$ et 0.75)

	$\epsilon_1(0)$	ω_1 (eV)	ω_2 (eV)	ω_3 (eV)	ω_4 (eV)
CaTe	08.46 (7.13) ^[26]	5.54	16.48	26.93	29.65
$\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$	13.33	6.34	14.56	27.10	27.96
$\text{Ca}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Te}$	18.58	6.78	15.32	27.18	27.55
$\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$	37.83	7.06	16.10	-	-

III.7.2. Partie imaginaire de la constante diélectrique $\epsilon_2(\omega)$:

Le phénomène d'absorption des ondes électromagnétiques par les composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ donne lieu à des transitions électroniques qui apparaissent sous forme de pics sur les spectres optiques.

La **Fig.III.12** contient la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ du composé CaTe calculée entre 0 et 40 eV en utilisant l'approximation GGA-PBE + TB-mBJ. $\epsilon_2(\omega)$ contient cinq pics caractéristiques indiqués par des flèches et repérés par leurs positions énergétiques; le pic le plus intense est situé dans la région de la lumière ultraviolette à environ 5,21 eV. Dadstani et al. [41] ont calculé la fonction $\epsilon_2(\omega)$ du composé CaTe, en utilisant l'approximation GGA-PBE, ils ont trouvé le même nombre de pics que nous, mais dans des positions énergétiques

légèrement différentes des nôtres. Les écarts observés entre nos résultats et ceux de Dadstani et al. [41] sont probablement dus aux approximations adoptées dans les calculs.

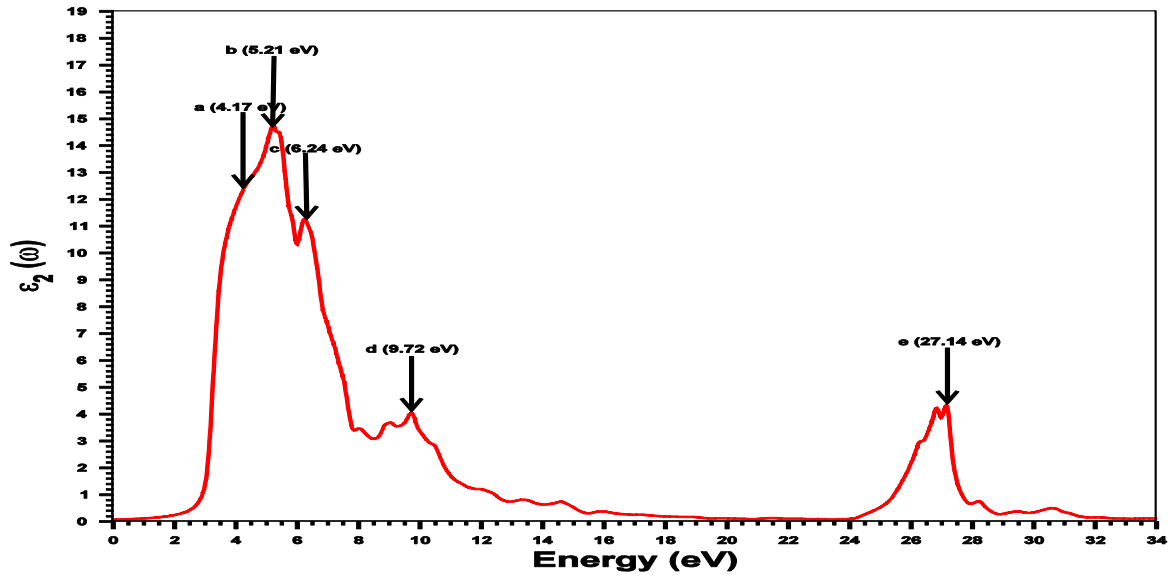


Fig.III.12 : Partie imaginaire de la constante diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ du composé CaTe calculée entre 0 et 40 eV par l'approximation (GGA-PBE)+(TB-mBJ).

Dans le **Tableau III.9** nous avons rapporté les positions des pics de $\epsilon_2(\omega)$ ainsi que les directions cristallographiques des transitions électroniques possibles qui leur correspondent dans la première zone de Brillouin (ZB). Nos résultats sont comparés à ceux de Dadsetani et al. [41]. Un faible écart entre nos valeurs et celles de Dadsetani et al. [41] est observé concernant les positions énergétiques des différents pics de $\epsilon_2(\omega)$; par contre, la différence est bien marquée au niveau des directions cristallographiques des transitions électroniques. Rappelons que pour chaque pic de $\epsilon_2(\omega)$ (transitions électroniques) peuvent être attribués plusieurs directions cristallographiques de types directes et indirectes (**Tableau III.9**).

Tableau III.9 : Positions des pics de $\epsilon_2(\omega)$ et directions des transitions électroniques possibles entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) dans la première zone Brillouin. Nos résultats sont comparés à ceux de Dadsetani et al. [41].

Pics	Positions des pics (eV)	Direction des transitions électroniques en premier B.Z	Dadsetani et al. [41]
a	4.17 (3.95) ^[26]	K and L - K	K
b	5.21 (4.83) ^[26]	L - X, K - W, K - X, K and L - W	L
c	6.24 (6.10) ^[26]	K - X, K - W, W - K and W - L	$\Gamma - X$
d	9.72 (9.78) ^[26]	K - W, W, X - K, X and L	L - Γ
e	27.14 (26.49) ^[26]	K - X, K - W, K - Γ , W - Γ , X - K, X - L, Γ , Γ - L, L - K, L - X, L - W et L - Γ	W - L and X - W

La **Fig.III.13** contient les courbes $\epsilon_2(\omega)$ des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ($x=0, 0.25, 0.50$ et 0.75), calculées entre 0 eV et 40 eV. Quand on passe du composé binaire aux composés ternaires, l'évolution des courbes $\epsilon_2(\omega)$ est spectaculaire, un changement qualitatif de ces courbes est observé. Aux basses énergies ($E < 3\text{eV}$), les courbes $\epsilon_2(\omega)$ des composés ternaires se distinguent de celle de CaTe par la présence de pics supplémentaires de positions et d'intensités variables dépendant de la concentration du dopant. Quant le taux de Cr augmente, l'intensité du premier pic diminue et sa position est déplacée vers les basses énergies, la position du deuxième pic est déplacée vers les grandes énergies. Ces pics observés proviennent des transitions électroniques entre les états occupés 3d (t_{2g}) de Cr dans la bande de valence et les états inoccupés 5p de Te dans la bande de conduction.

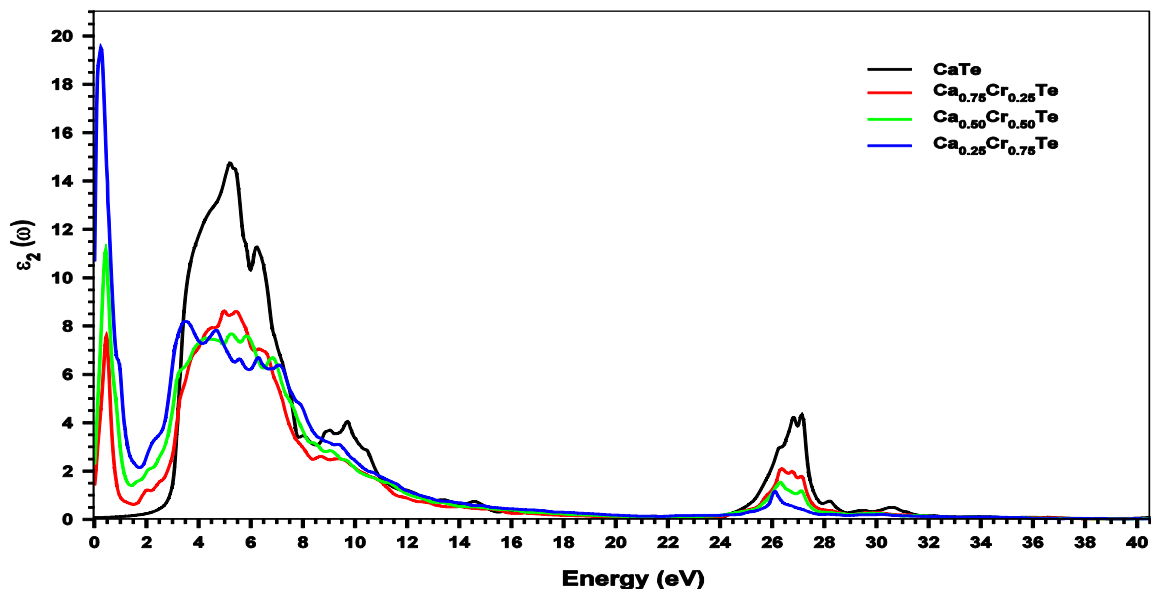


Fig.III.13 : Partie imaginaire de la constante diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$), calculée sur l'intervalle 0 à 40 eV.

Dans le **Tableau III.10**, sont rapportées la position et l'intensité relative du pic le plus intense de $\epsilon_2(\omega)$ en fonction de la teneur en chrome.

Tableau III.10 : Position et intensité relative du pic le plus intense dans les composés dans la région de la lumière ultraviolette.

	Position du pic le plus intense (eV) de $\epsilon_2(\omega)$	Intensité relatif (%)
CaTe	5.21 (4.83) ^[41]	100
$\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$	5.54	94.04
$\text{Ca}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Te}$	5.94	87.71
$\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$	7.12	73.17

Entre 3 eV et 8 eV (région de la lumière ultraviolette), plusieurs pics sont observés dans $\epsilon_2(\omega)$ de CaTe mettant en jeu les transitions électroniques entre les états occupés 5p de Te dans la bande de valence et les états 4d de Ca inoccupés dans la bande de conduction. Ces pics sont également présents dans les composés ternaires mais leurs positions et leurs intensités montrent une sensibilité à l'augmentation du taux de Cr.

Plus loin, aux grandes énergies, un pic est observé aux environs de 27 eV dans CaTe, sa position ainsi que son intensité changent dans les composés ternaires avec la quantité du dopant; en effet, l'augmentation du taux de Cr fait diminuer considérablement l'intensité du pic et déplace sa position vers les basses énergies. L'origine de ce pic provient des transitions entre les états électroniques 5s de Te occupés dans la bande de valence du composé et les états électroniques inoccupés 4d de Ca dans sa bande de conduction.

III.7.3. Coefficients de réfraction (n) et d'extinction (k) :

La propagation et la dispersion des ondes électromagnétiques sont respectivement réalisées via les coefficients de réfraction (n) et d'extinction (k) des composés. Rappelons que (ϵ_1) et (ϵ_2) sont liés aux indices de réfraction et d'extinction par les équations suivantes :

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2$$

$$\epsilon_2 = 2nk$$

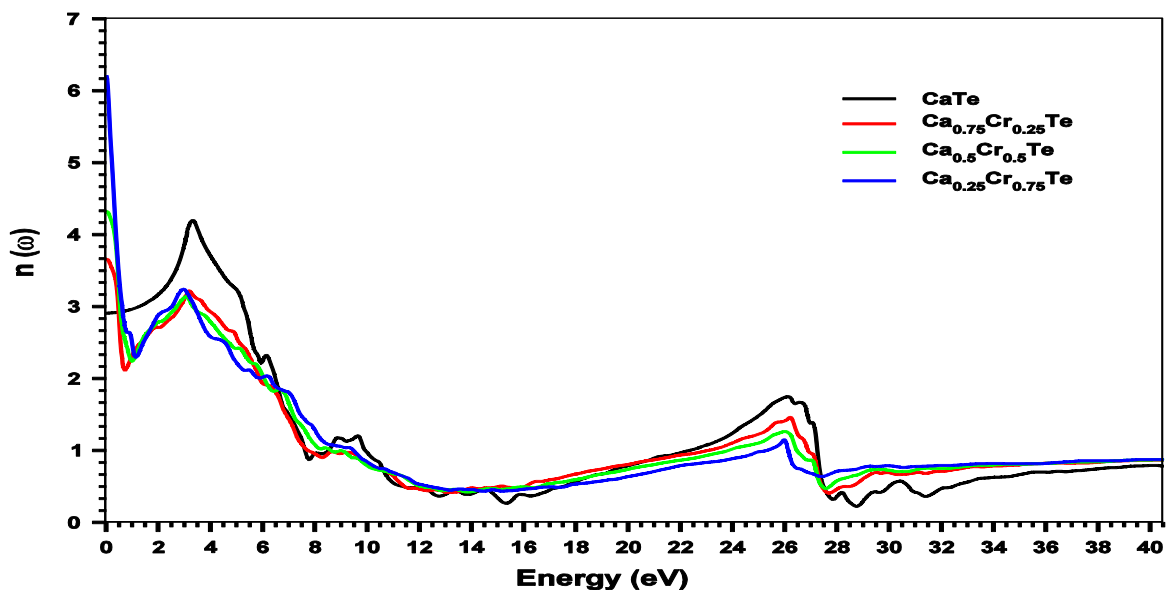


Fig.III.14 : Indice de réfraction des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$), calculé sur l'intervalle 0 à 40 eV.

Les courbes $n(\omega)$ et $k(\omega)$ des composés, calculées entre 0 et 40 eV sont représentées sur Fig.III.14 et Fig.III.15.

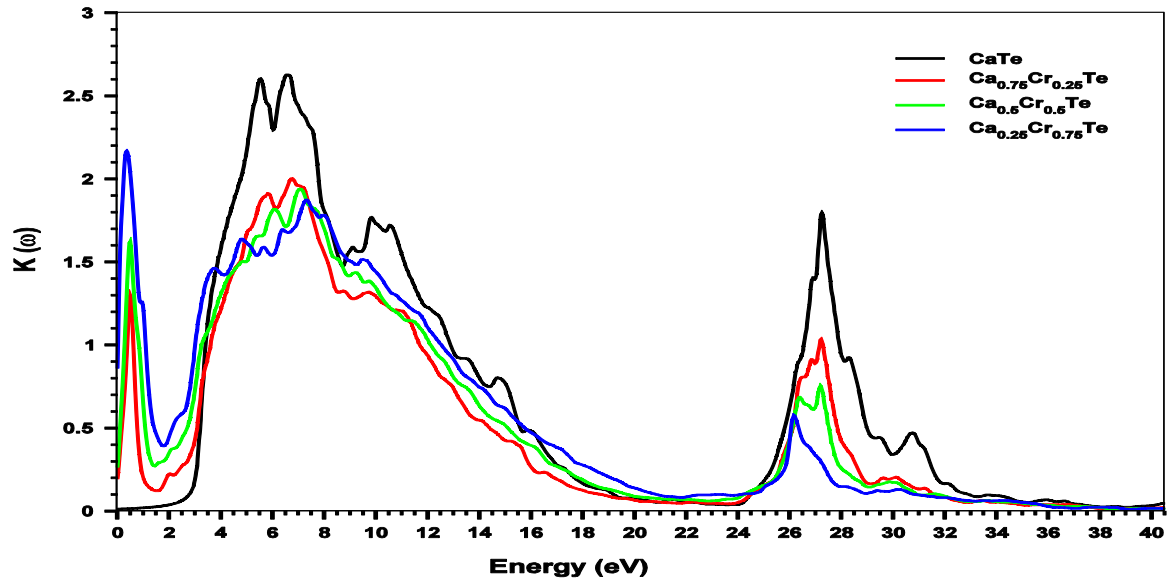


Fig.III.15 : Indice d'extinction des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$), calculé sur l'intervalle 0 à 40 eV.

Aux basses énergies, l'amplitude des courbes $n(\omega)$ chute brutalement avec l'énergie de l'onde. Les courbes passent par un minimum à une énergie ω_0 de valeur égale à 0.75 eV, 0.99 eV et 1.18 eV dans les composés respectifs $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$, $\text{Ca}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Te}$ et $\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$.

Au-delà de ω_0 , $n(\omega)$ augmente et atteint un maximum vers 4,2 eV dans CaTe et un maximum vers 2,5 eV dans les composés ternaires. Au-delà de ces maximums, les courbes $n(\omega)$ diminuent avec l'énergie jusqu'à presque 15 eV.

Aux grandes énergies, un second maximum est observé dans les composés; sa position est décalée vers les basses énergies et son intensité décroît avec l'augmentation du taux de Cr.

La variation de $n(\omega)$ avec l'énergie de l'onde sur toute la gamme d'énergie explorée indique que les composés sont des milieux dispersifs, particulièrement aux basses énergies où l'indice $n(\omega)$ varie fortement.

Les valeurs de l'indice de réfraction statique $n(0)$ des composés respectifs CaTe, $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$, $\text{Ca}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Te}$ et $\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$ sont égales à 2,9, 3,66, 4,31 et 6,21. Ces valeurs peuvent également être extraites de l'équation approximée $n(0) = (\epsilon_1(0))^{1/2}$, valable dans la région des

basses énergies où "k" peut être négligé devant "n" [42-44]. On note une augmentation significative de $n(0)$ avec l'augmentation du taux de Cr. Rappelons que l'écart entre nos valeurs de $n(0)$ et la valeur expérimentale (2,17) [45] vaut (0,73), il est relativement faible par rapport aux valeurs théoriques de la littérature [14] (Tableau III.10).

Les courbes $k(\omega)$ (Fig.III.15) des composés sont similaires à celles des courbes $\epsilon_2(\omega)$ (Fig.III.13). Aux basses énergies (0 à 3 eV), une région contenant une réponse optique de forme Lorentzienne liée au métal, $k(\omega)$ augmente avec l'augmentation de l'énergie photonique et atteint un maximum k_{\max} . $k(\omega)$ diminue ensuite jusqu'à $\omega = W_0$ et augmente aux hautes énergies pour atteindre des valeurs plus élevées dans la région ultraviolette. Les valeurs de k_{\max} et W_0 sont répertoriées dans le Tableau III.11.

Tableau III.11 : Valeurs de k_{\max} et de W_0 des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ($x=0, 0.25, 0.50$ et 0.75).

Composé	$k_{\max} (\omega)$	W_0 (eV)
CaTe	-	-
$\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$	1.30	1.54
$\text{Ca}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Te}$	1.62	1.46
$\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$	2.17	1.78

k_{\max} augmente avec le taux de Cr dans les composés, sa valeur maximale est obtenue dans le composé $\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$ entre 0 et 3 eV. On note également l'effet du dopant sur le changement de la valeur de W_0 dans les composés.

Au-delà de 3 eV, les courbes $k(\omega)$ des composés augmentent avec ω . Les valeurs maximales de $k(\omega)$ atteintes dans les composés respectifs CaTe, $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$, $\text{Ca}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Te}$ et $\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$ sont 2,1, 2,0, 1,8 et 1,70. Les courbes $k(\omega)$ décroissent à partir de 6 eV, un pallier est observé entre 20 et 24 eV avec une valeur approximativement égale à 0,1.

Aux grandes énergies ($E > 25$ eV) apparaît un pic à environ 27,5 eV dans CaTe, sa valeur est presque égale à 1,75. Dans les composés ternaires, le sommet de ce pic se déplace vers les basses énergies avec l'augmentation de la teneur en Cr et son amplitude diminue considérablement. Les valeurs de l'indice d'extinction statique $k(0)$ des composés respectifs CaTe, $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$, $\text{Ca}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Te}$ et $\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$ sont égales à 0,0, 0,20, 0,26 et 0,86 ; la valeur 0,0 est attribuée au composé binaire CaTe car ce dernier n'absorbe pas en dessous de l'énergie qui correspond à sa bande interdite ($E_g(\text{CaTe}) = 2,123$ eV).

III.7.4. Coefficient d'absorption optique $\alpha(\omega)$:

Sur la **Fig.III.16** sont représentées, entre 0 et 40 eV, les courbes calculées du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ($x=0, 0.25, 0.50$ et 0.75). Cette grandeur représente le pouvoir des composés à absorber la lumière et donc de l'atténuer, son expression est donnée ci-dessous, elle est fonction de l'indice d'extinction $k(\omega)$ et de la longueur d'onde λ des photons :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi k(\omega)}{\lambda}$$

Aux basses énergies ($E < 2$ eV), des pics de faibles intensités sont observés dans les composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ($x=0.25, 0.50$ et 0.75), la valeur moyenne de $\alpha(\omega)$ dans cette région est faible, elle est autour de $17 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$.

A partir de 3 eV, les courbes $\alpha(\omega)$ augmentent avec l'énergie des photons pour atteindre des valeurs significatives dans la région de la lumière ultraviolette. Plusieurs pics caractéristiques de CaTe sont observés aux énergies: 5,6 eV, 6,3 eV, 6,7 eV et 7,5 eV, ces mêmes pics existent dans les composés ternaires mais leurs positions et leurs intensités sont différentes à cause de l'influence du chrome. Les meilleures valeurs de $\alpha(\omega)$ des différents composés sont obtenues entre 7 et 12 eV, mais celle de CaTe reste toujours la plus élevée dans cet intervalle.

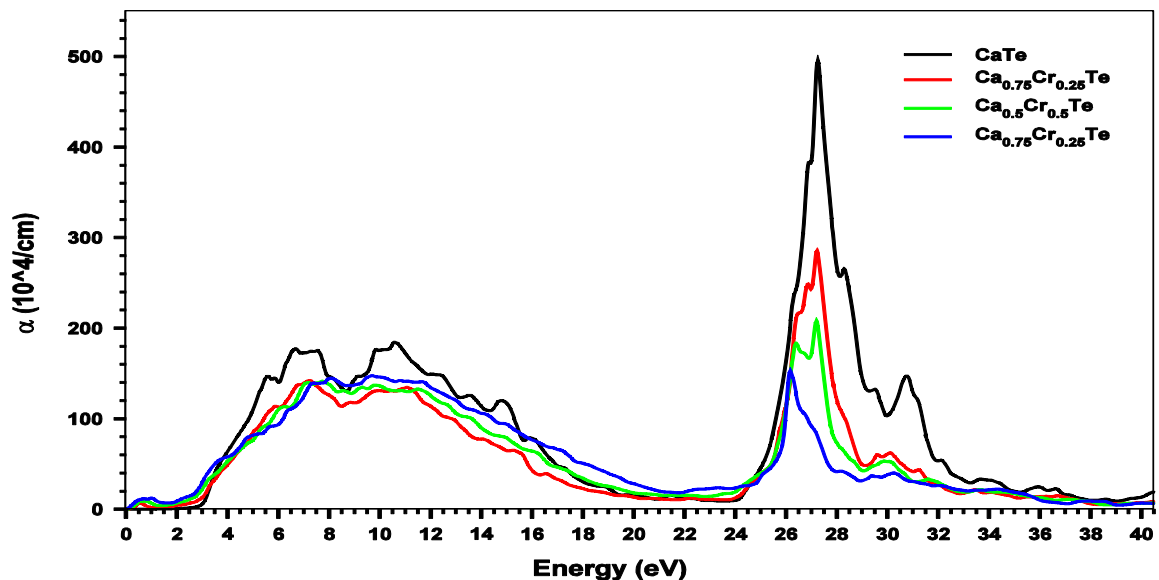


Fig.III.16 :Coefficient d'absorption optique α des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$), calculé sur l'intervalle 0 à 40 eV.

Aux grandes énergies ($E > 25$ eV) un pic apparaît, son intensité (et sa position) dans les composés respectifs CaTe , $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$, $\text{Ca}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Te}$ et $\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$ sont les suivantes : $495,82 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ (27,32 eV), $287,054 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ (27,26 eV), $207,52 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ (27,54 eV) et $150,36 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ (26,24 eV).

III.7.5. Conductivité optique $\sigma(\omega)$:

Sur la **Fig.III.17** sont représentées les courbes de conductivité optique $\sigma(\omega)$ des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ($x = 0, 0,25, 0,50$ et $0,75$). $\sigma(\omega)$ représente le transport des électrons sous l'effet de l'absorption de la lumière [46] et donne une image des densités d'états électroniques (DOS) des composés, elle peut être analysée sur deux intervalles : celui des faibles et des fortes énergies, respectivement en dessous et au dessus de 2 eV.

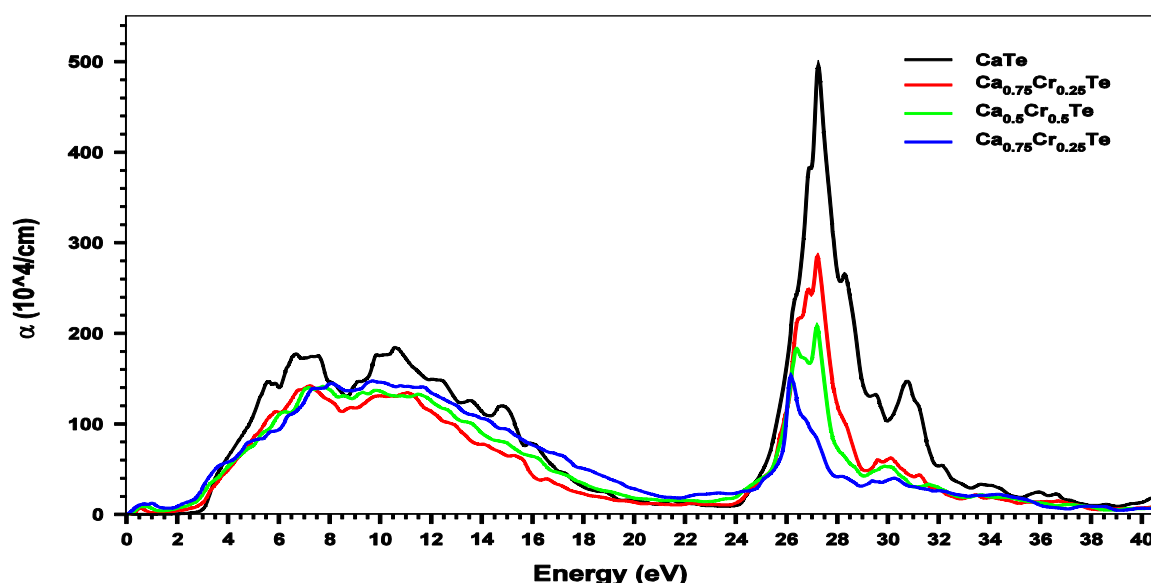


Fig.III.17 : Conductivité optique $\sigma(\omega)$ des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$), calculé sur l'intervalle 0 à 40 eV.

Pour $E < 2$ eV, les spectres optiques des composés ternaires contiennent une structure de faible amplitude centrée vers 0,5 eV, elle est sensible au dopant et elle est plus importante dans le composé le plus riche en chrome ($\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$).

Les courbes des composés $\text{Ca}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Te}$ et $\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$ contiennent, en plus de la structure à 0,5 eV, une seconde structure autour de 3 eV.

Pour $E > 2$ eV, les courbes $\sigma(\omega)$ des composés augmentent significativement lorsque l'énergie photonique augmente et atteignent un maximum au voisinage de 5 eV au-delà duquel les

courbes $\sigma(\omega)$ diminuent et atteignent un minimum vers 24 eV. Notons que la bande du composé binaire comprise entre 2 et 12 eV est plus large dans les composés ternaires et elle est d'autant plus importante que le taux de Cr est important. Plusieurs pics sont notés sur les courbes $\sigma(\omega)$ des composés, le plus intense est celui du binaire CaTe à 5,5 eV. Dans les composés $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$, $\text{Ca}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Te}$ et $\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$, les positions énergétiques du pic le plus intense sont respectivement 5,6 eV, 6,93 eV et 7,21 eV.

Les valeurs de $\sigma(\omega)$ des composés ternaires sont relativement faibles par rapport à celle du CaTe en raison de l'absorption du chrome. Dans la région des ondes ultraviolettes, qui présente un intérêt technologique dans le domaine du photovoltaïque, ces valeurs sont de l'ordre de $6000 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Les origines des différents pics des spectres $\sigma(\omega)$ ont déjà été commentées dans le paragraphe traitant la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$.

III.8. Propriétés thermodynamiques :

Les propriétés thermodynamiques sont des caractéristiques fondamentales des systèmes décrivant leurs états physiques et énergétiques. Ces propriétés permettent de comprendre, de prédire et de contrôler la température, la pression et le volume d'un système. Ces propriétés sont gérées par des lois et par des équations appelées : équations d'état, leur compréhension est promordiale à l'étude des processus tel que le transfert d'énergie, les changements de phase et les réactions chimiques.

Gibbs2 est un logiciel de calcul qui relie la température et la pression aux propriétés thermodynamiques [47] des solides dans des conditions arbitraires de température et de pression. Il se sert des paramètres extraits des courbes énergie-volume et utilise éventuellement les fréquences harmoniques des phonons, pour calculer les propriétés thermodynamiques des matériaux dans le cadre de l'approximation quasi-harmonique.

Dans cette partie, notre objectif consiste à suivre l'effet du dopage du composé CaTe par le chrome sur les propriétés thermodynamiques des composés $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$, $\text{Ca}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Te}$ et $\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$ dans la phase Rock-Salt ferromagnétique. Ces propriétés sont étudiées en fonction de la température et de la pression en appliquant l'approximation quasi-harmonique de Debye [48]. Dans un premier temps, nous calculons dans les conditions normales de pression et de température ($P=0$ et $T=0$) les courbes des énergies totales en fonction du volume primitif de la cellule ($E-V$) via la méthode FP-LPW, à partir des résultats obtenus sont déduites les

propriétés thermodynamiques macroscopiques en fonction de (P) et de (T) à partir des relations thermodynamiques standards en utilisant la théorie du cristal quasi-harmonique de Debye incluse dans le logiciel Gibbs2.

L'étude des grandeurs thermodynamiques macroscopiques de nos composés DMS : $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$, $\text{Ca}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Te}$ et $\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$ est effectuée en fonction de la température dans l'intervalle allant de 0 à 1200 (K) et en fonction de la pression dont les valeurs se trouvent dans l'intervalle allant de 0 à 20 (GPa).

III.8.1. Volume (V) de la cellule élémentaire :

Pour comprendre la variation du volume en fonction de la température (T) et de la pression (P) des composés $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$, $\text{Ca}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Te}$ et $\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$, on a tracé les courbes V (T,P) (voir Fig.III.18).

De ces courbes, on note qu'à une pression donnée (P = constant), le volume (V) augmente d'une manière monotone avec l'augmentation de la température (T); par contre, un gradient de pression conduit à une augmentation du volume. L'effet du chrome est aussi observé sur les courbes (V) où, toujours à une pression donnée, le volume augmente avec l'augmentation du taux de Cr dans les composés.

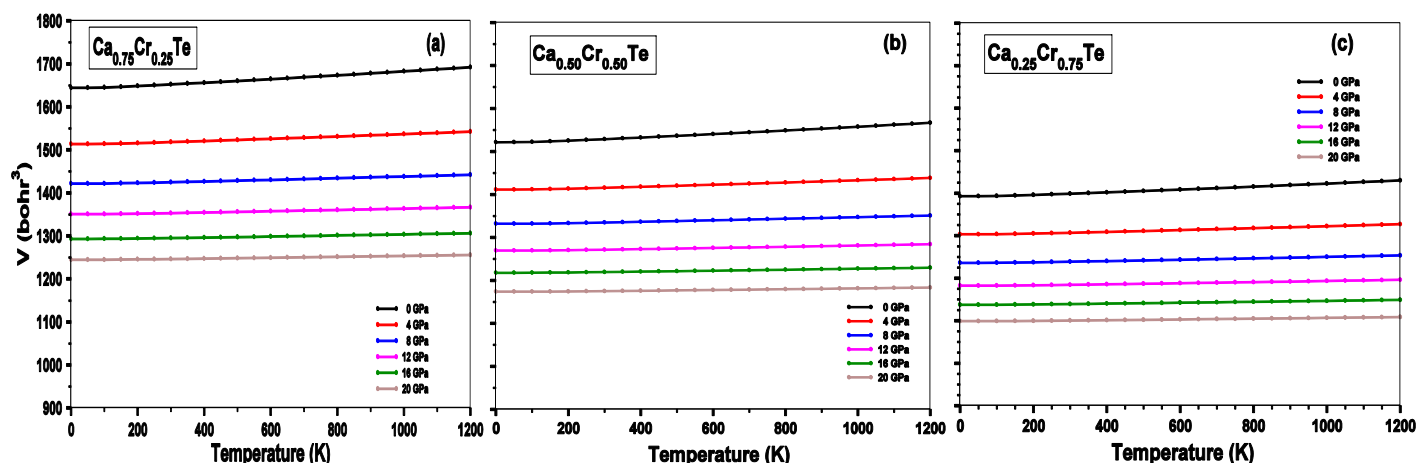


Fig.III.18 : Variation du volume V de la cellule élémentaire en fonction de la température des composés $\text{Ca}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Te}$ pour différentes valeurs de la pression.

Le Tableau III.12 contient les valeurs du volume de la cellule élémentaire $V(\text{Bohr}^3)$ des composés: $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$, $\text{Ca}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Te}$ et $\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$ en fonction de la température et de la pression, on peut voir clairement que ces résultats sont très proches des résultats obtenus précédemment avec la méthode LAPW dans les conditions normales de pression et de température (P = 0 GPa, et T = 0 K°).

Tableau III.12 : Valeurs du volume $V(\text{Bohr}^3)$ des cellules élémentaires des composés $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$, $\text{Ca}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Te}$ et $\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$ en fonction de la pression et de la température. Les calculs sont effectués avec la méthode quasi-harmonique de Debye.

P (GPa) T (K°)	$V_{\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}}(\text{Bohr}^3)$			$V_{\text{Ca}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Te}}(\text{Bohr}^3)$			$V_{\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}}(\text{Bohr}^3)$		
	0	12	20	0	12	20	0	12	20
0	1644.5 1652.8 ^[LAPW]	1350.9	1245.0	1521.6 1528.7 ^[LAPW]	1569.4	1173.8	1392.9 1398.7 ^[LAPW]	1182.4	1099.0
300	1652.3	1353.3	1246.6	1528.8	1271.6	1175.1	1398.7	1184.4	1100.8
600	1664.7	1357.6	1249.5	1540.5	1275.6	1177.7	1408.4	1188.2	1103.0
900	1678.1	1362.2	1252.7	1553.2	1279.8	1180.5	1418.9	1192.1	1105.8
1200	1692.3	1366.9	1256.0	1566.9	1284.1	1183.4	1430.1	1196.2	1108.6

[LAPW] Nos valeurs obtenues avec la méthode FP-LAPW.

Les valeurs du **Tableau III.12** indiquent une augmentation du volume de la cellule élémentaire avec la l'augmentation de la température et une diminution de ce dernier avec l'augmentation de la pression.

III.8.2. Module de compressibilité (B) :

Le module d'élasticité ou de compressibilité (B) mesure la résistance d'un matériau à une compression uniforme. Il quantifie la diminution du volume d'un matériau sous l'effet d'une pression appliquée, autrement dit c'est le rapport entre une augmentation infinitésimale de la pression (P) et la diminution relative correspondante du volume de la cellule élémentaire (V).

Le **Tableau III.13** contient la valeur de (B) en fonction de la température (T) et de la pression (P) des composés $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$, $\text{Ca}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Te}$ et $\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$. Les résultats sont obtenus en appliquant la méthode quasi-harmonique de Debye.

Notons qu'à pression nulle ($P = 0$ GPa), les valeurs de (B) des composés, obtenues par les deux méthodes, sont très proches les unes des autres. Notons également que pour une pression donnée (P), la valeur de (B) diminue d'une manière lente avec l'augmentation de la température; par contre, pour une température (T) donnée la valeur de (B) augmente considérablement avec l'augmentation de la pression hydrostatique appliquée.

Tableau III.13 : Valeurs du module de compressibilité B (GPa) de la cellule élémentaire en fonction de la température (T) et de la pression (P) des composés $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$, $\text{Ca}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Te}$ et $\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$. Les calculs sont effectués en appliquant la méthode quasi-harmonique de Debye.

P (GPa) T (K°)	$B_{\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}}(\text{Bohr}^3)$			$B_{\text{Ca}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Te}}(\text{Bohr}^3)$			$B_{\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}}(\text{Bohr}^3)$		
	0	12	20	0	12	20	0	12	20
0	40.6 39.7 [LAPW]	85.3	111.5	45.3 44.1 [LAPW]	90.1	114.6	52.3 50.7 [LAPW]	97.0	122.2
300	39.5	84.7	110.9	43.9	89.4	113.8	50.9	96.2	121.5
600	38.1	83.7	110.0	42.0	88.2	112.6	49.0	95.1	120.5
900	36.6	82.8	109.0	40.0	87.1	111.3	47.0	93.9	119.4
1200	35.1	81.8	108.1	38.0	85.9	110.1	44.9	92.7	118.3

[LAPW] Nos valeurs obtenues avec la méthode FP-LAPW.

La Fig.III.19 illustre la variation du module de compressibilité (B) des composés $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$, $\text{Ca}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Te}$ et $\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$ en fonction de la température (T) dans diverses conditions de pression (P).

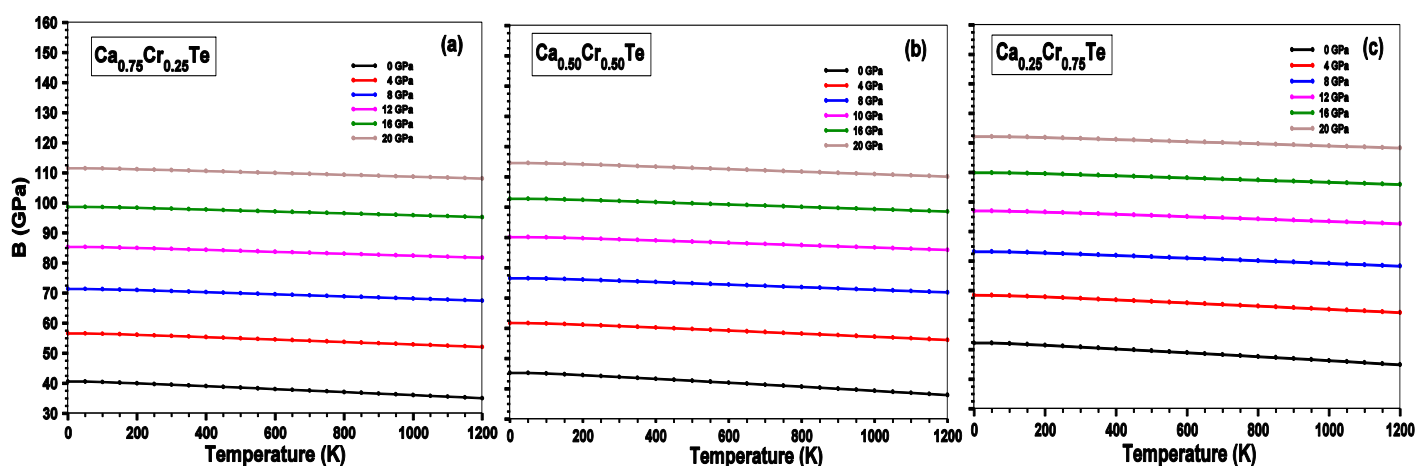


Fig.III.19 : Variation du module de compressibilité (B) des composés $\text{Ca}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Te}$ en fonction de la température à différentes valeurs de la pression.

Les observations faites sur (B) via la Fig.III.19 vont dans le même sens que celles faites sur le volume (V). En effet, à une pression constante donnée, (B) diminue d'une manière monotone lorsque la température (T) augmente, alors qu'une élévation de la pression (P) conduit à une augmentation significative de (B). On observe également un effet remarquable du dopant (Cr) sur l'amplitude de (B). En effet, quand le taux de (Cr) augmente, la valeur de (B) augmente aussi.

III.8.3. Capacité calorifique à volume constant (C_v) et à pression constante (C_p) :

La capacité calorifique d'un matériau quantifie l'énergie thermique nécessaire pour modifier la température d'un matériau d'une quantité donnée.

La capacité calorifique peut varier en fonction des conditions dans lesquelles la chaleur est fournie; généralement, elle est mesurée à volume constant (C_v) ou à pression constante (C_p).

Les courbes des deux grandeurs C_v et C_p des composés $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$, $\text{Ca}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Te}$ et $\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$ en fonction de la température et de la pression sont respectivement illustrées dans les Fig.III.20 et Fig.III.21.

Tableau III.14 : Valeurs de la capacité calorifique à volume constant (C_v) des composés $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$, $\text{Ca}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Te}$ et $\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$, en fonction de la température (T) et de la pression (P). Les calculs sont effectués en utilisant la méthode quasi-harmonique de Debye.

P (GPa) T(K°)	$C_{v\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}}$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)			$C_{v\text{Ca}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Te}}$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)			$C_{v\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}}$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)		
	0	12	20	0	12	20	0	12	20
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
300	70.10 69.79 69.29	65.79	63.59	69.79	65.64	63.65	69.29	65.37	63.41
600	73.64	72.44	71.79	73.56	72.40	71.80	73.43	72.31	71.74
900	74.32	73.76	73.47	74.28	73.74	73.47	74.22	73.71	73.44
1200	74.55	74.23	74.06	74.53	74.22	74.07	74.50	74.20	74.05

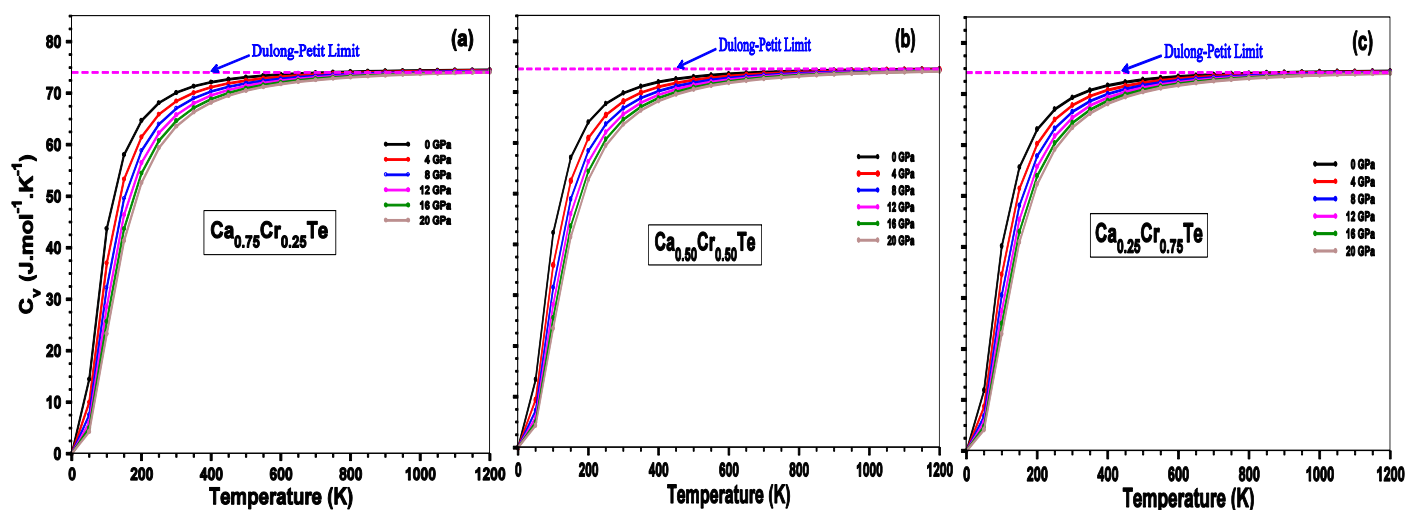


Fig.III.20 : Variation de la capacité calorifique à volume constant (C_v) des composés $\text{Ca}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Te}$ ($x=0.25, 0.50$ et 0.75), en fonction de la température et à différentes valeurs de la pression .

Chapitre III Propriétés structurales, élastiques, électriques, magnétiques, optiques et thermodynamiques des DMS : $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$, $\text{Ca}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Te}$ et $\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$.

Les **Tableau III.14** et **Tableau III.15** contiennent les valeurs de C_v et C_p , des composés $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$, $\text{Ca}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Te}$ et $\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$ en fonction de la température (T) et de la pression (P). Les résultats sont obtenus en appliquant la méthode quasi-harmonique de Debye.

Tableau III.15 : Valeurs de la capacité calorifique à pression constante (C_p) des composés $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$, $\text{Ca}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Te}$ et $\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$, en fonction de la température (T) et de la pression (P). Les calculs sont effectués en utilisant la méthode quasi-harmonique de Debye.

P (GPa) T (K°)	$C_{p\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}}$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)			$C_{p\text{Ca}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Te}}$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)			$C_{p\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}}$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)		
	0	12	20	0	12	20	0	12	20
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
300	71.07	66.10	63.78	70.82	65.92	63.82	70.19	65.66	63.59
600	75.90	73.18	72.29	76.01	73.08	72.23	75.55	73.03	72.20
900	77.97	74.94	74.27	78.30	74.85	74.16	77.68	74.85	74.19
1200	79.75	75.85	75.17	80.37	75.75	75.02	79.47	75.78	75.08

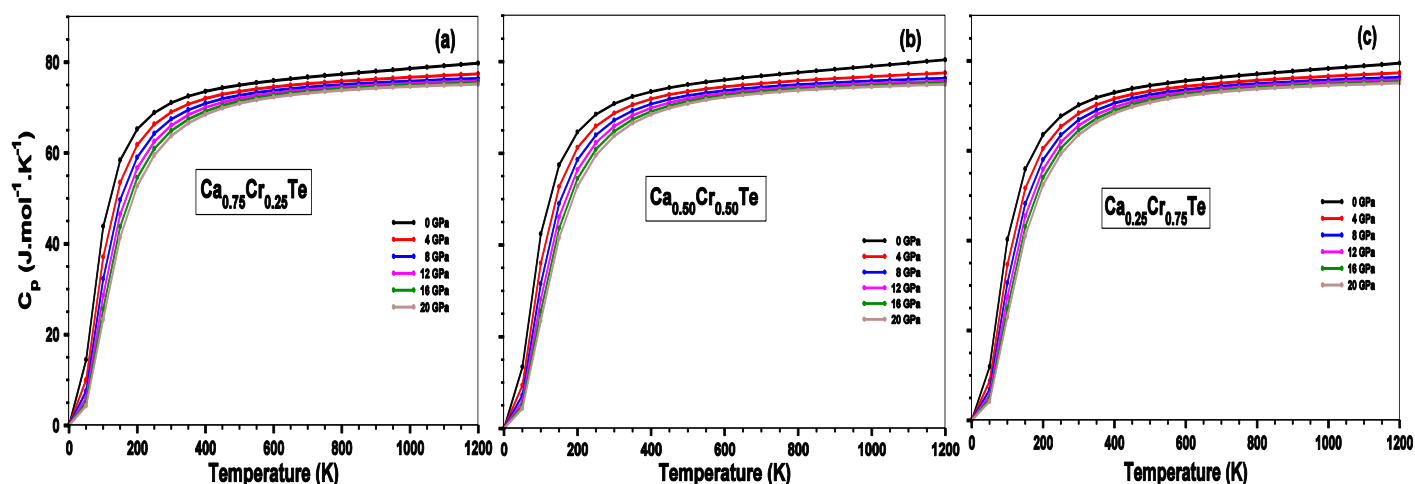


Fig.III.21 : Variation de la capacité calorifique à pression constante (C_p) en fonction de la température à différentes valeurs de la pression des composés $\text{Ca}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Te}$ ($x=0.25, 0.50$ et 0.75).

Dans l'intervalle [0-300] K°, les courbes de C_p et de C_v des composés ternaires augmentent exponentiellement selon la loi T^3 . Au delà de 300 K°, les courbes de C_v augmentent lentement jusqu'à saturation conformément à la loi de Dulong et Petit où la valeur de cette grandeur (mesurée en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) devient constante égale à $3R$ (R est la constante des gaz parfaits), cette valeur limite est la même pour tous les solides et elle est expérimentalement vérifiée; par contre, les courbes de C_p continuent à augmenter monotonement avec la température sans converger vers une valeur constante à la fin de la courbe (à 1200 °K).

Dans les conditions normales de température et de pression, les valeurs de C_V des composés $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$, $\text{Ca}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Te}$ et $\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$ sont respectivement : $70.10 \text{ (J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$, $69.79 \text{ (J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$ et $69.29 \text{ (J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$, elles sont proches les unes des autres indiquant que le taux de Cr dans les composés n'influe que peu sur la valeur de C_V .

Remarquons également que dans les conditions où $T > 300 \text{ K}$ et $P > 0 \text{ GPa}$, la valeur de C_V des composés ternaires ne change pas considérablement.

III.8.4. Entropie (S) :

L'entropie (S) est un concept fondamental de la thermodynamique, il mesure le degré de désordre ou du caractère aléatoire d'un système. Elle permet de mieux comprendre la distribution de l'énergie et le nombre de configurations microscopiques possibles d'un système. Les courbes de la [Fig.III.22](#) montrent la variation de l'entropie (S) des composés $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$, $\text{Ca}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Te}$ et $\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$ en fonction de la température entre 0 et 1200 K^0 et à différentes valeurs de la pression ($P = 0, 4, 8, 12, 16$ et 20 GPa), elles montrent clairement une augmentation de (S) des trois composés avec la température; cependant, elle diminue avec l'augmentation de la pression. Nous pouvons constater aussi que la quantité du dopant (Cr) dans les composés n'influe pas significativement sur la valeur de (S).

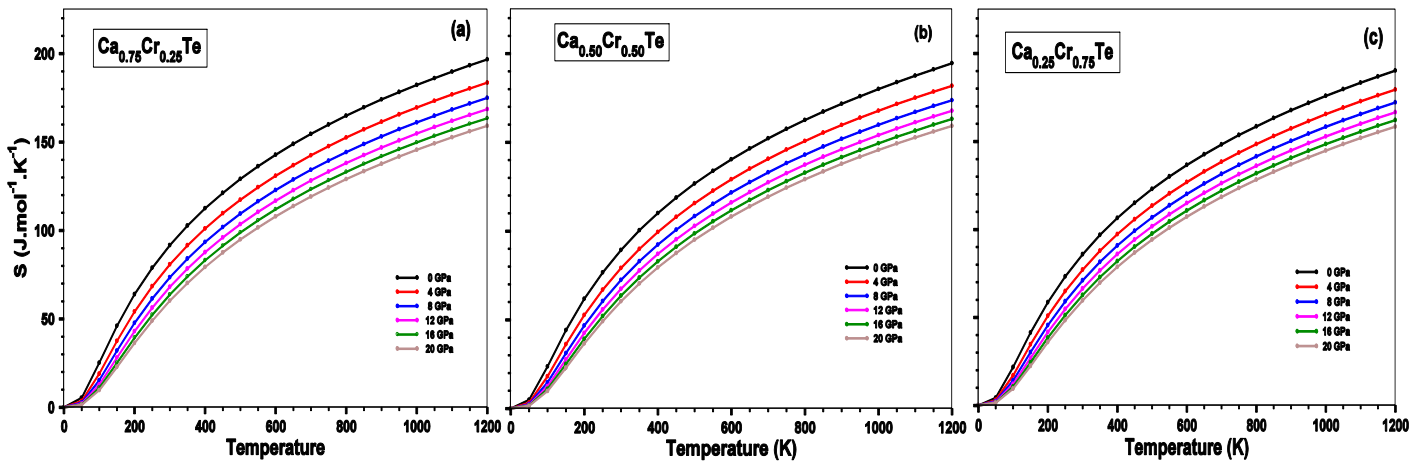


Fig.III.22 : Variation de l'entropie (S) des composés $\text{Ca}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Te}$ ($x= 0.25, 0.50$ et 0.75), en fonction de la température à différentes valeurs de pression.

A titre indicatif, nous présentons dans le [Tableau III.15](#) les valeurs de (S) des composés $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$, $\text{Ca}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Te}$ et $\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$ en fonction de la température et de la pression. Ces valeurs donnent une idée claire sur son évolution.

Tableau 15 : Valeurs de l'entropie (S) des composés $Ca_{0.75}Cr_{0.25}Te$, $Ca_{0.50}Cr_{0.50}Te$ et $Ca_{0.25}Cr_{0.75}Te$, en fonction de la température (T) et de la pression (P). Les calculs sont effectués en utilisant la méthode quasi-harmonique de Debye.

P (GPa) T(K°)	$S_{Ca_{0.25}Cr_{0.25}Te}(J.mol^{-1}.K^{-1})$			$S_{Ca_{0.50}Cr_{0.50}Te}(J.mol^{-1}.K^{-1})$			$S_{Ca_{0.25}Cr_{0.75}Te}(J.mol^{-1}.K^{-1})$		
	0	12	20	0	12	20	0	12	20
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
300	91.7	68.1	60.2	89.4	67.5	60.4	85.89	66.4	59.7
600	142.8	116.8	107.9	140.5	116.1	108.1	136.7	115.0	107.3
900	174.0	146.9	137.7	171.8	146.2	137.9	167.7	145.0	137.0
1200	196.7	168.6	159.2	194.6	167.8	159.3	190.3	166.7	158.5

III.8.5. Coefficient de dilatation thermique (α) :

Le coefficient de dilatation thermique (α) est une propriété des matériaux qui mesure le changement de leur forme lorsqu'ils sont soumis à une contrainte extérieure qui est la température. Principalement, on s'intéresse à la mesure de la dilatation ou de la contraction d'un matériau lorsque ce dernier est chauffé ou refroidi.

La figure Fig.III.23 montre la variation de α des composés $Ca_{0.75}Cr_{0.25}Te$, $Ca_{0.50}Cr_{0.50}Te$ et $Ca_{0.25}Cr_{0.75}Te$ en fonction de la température dans l'intervalle allant de 0 à 1200 K⁰ et à différentes valeurs de la pression.

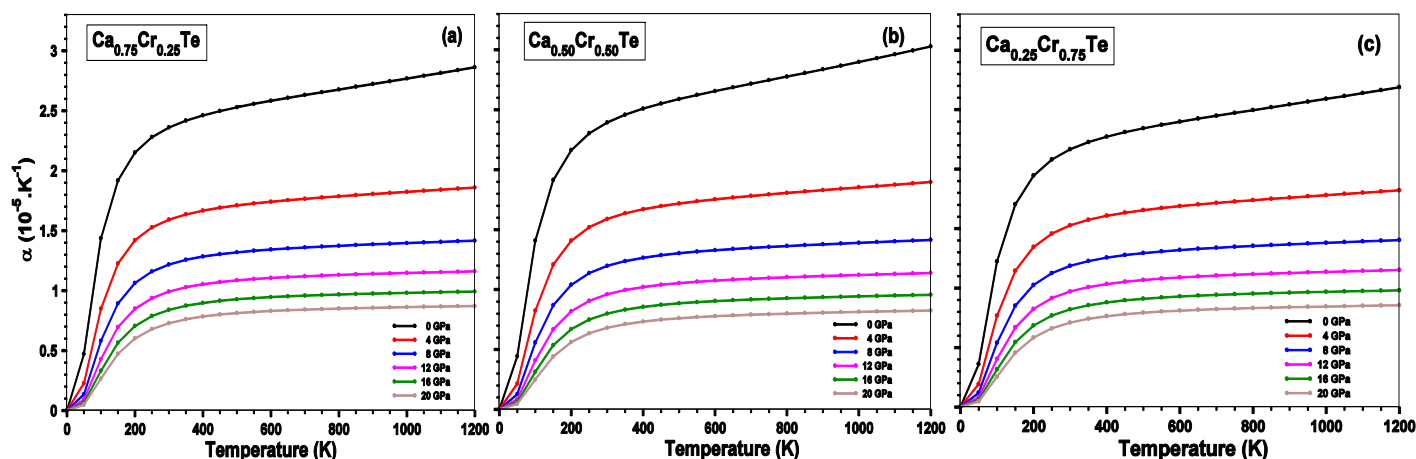


Fig.III.23 : Variation du coefficient de dilatation thermique (α) des composés $Ca_xCr_{1-x}Te$ ($x=0.25, 0.50$ et 0.75) en fonction de la température et à différentes valeurs de la pression .

Comme pour le cas des autres grandeurs thermodynamiques étudiées, α augmente sensiblement avec l'augmentation de la température surtout entre 0 et 300 K⁰ où il atteint des valeurs importantes. Ensuite, au delà de 300 K⁰, il continue à croître mais beaucoup plus moins rapidement que dans l'intervalle (0-300) K⁰. Une application graduelle de la pression sur les composés conduit à une diminution importante de la valeur de leur α . L'effet de la

Chapitre III Propriétés structurales, élastiques, électriques, magnétiques, optiques et thermodynamiques des DMS : $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$, $\text{Ca}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Te}$ et $\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$.

concentration du dopant sur α n'est pas trop important si on se réfère, à titre d'exemple, aux données du **Tableau III.16** relevées à $T = 1200 \text{ K}^0$ et à différentes valeurs de la pression; en effet, les valeurs sont proches les unes des autres.

Tableau III.16 : Valeurs du coefficient de dilatation thermique (α) en fonction de la température (T) et de la pression (P) des composés $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$, $\text{Ca}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Te}$ et $\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$. Les calculs sont effectués en utilisant la méthode quasi-harmonique de Debye.

P (GPa) T(K°)	$\alpha_{\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}} (10^{-5} \cdot \text{K}^{-1})$			$\alpha_{\text{Ca}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Te}} (10^{-5} \cdot \text{K}^{-1})$			$\alpha_{\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}} (10^{-5} \cdot \text{K}^{-1})$		
	0	12	20	0	12	20	0	12	20
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
300	2.36	0.99	0.73	2.39	0.96	0.68	2.17	0.97	0.71
600	2.58	1.11	0.83	2.66	1.08	0.78	2.40	1.10	0.81
900	2.72	1.14	0.86	2.84	1.11	0.81	2.54	1.13	0.84
1200	2.86	1.16	0.87	3.03	1.14	0.82	2.67	1.15	0.86

Cette étude permet de conclure que l'effet du dopant sur les propriétés thermodynamiques n'est pas important, comparé à l'effet de la température et de la pression.

III.9. BIBLIOGRAPHIE

- [1] El-Ghazaly, Amal, et al. "Progress towards ultrafast spintronics applications." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 502 (2020): 166478.
- [2] Hirohata, Atsufumi, et al. "Heusler alloy films for spintronic devices." *Heusler Alloys: Properties, Growth, Applications* (2016): 219-248.
- [3] Wen, Zhenchao, et al. "Tunnel magnetoresistance and spin-transfer-torque switching in polycrystalline Co_2FeAl Full-heusler-alloy magnetic tunnel junctions on amorphous Si/SiO_2 substrates." *Physical Review Applied* 2.2 (2014): 024009.
- [4] Malik, Gul Faroz Ahmad, Mubashir Ahmad Kharadi, and Farooq Ahmad Khanday. "Electrically reconfigurable logic design using multi-gate spin Field Effect Transistors." *Microelectronics Journal* 90 (2019): 278-284.
- [5] Coey, J. M. D., and M. Venkatesan. "Half-metallic ferromagnetism: Example of CrO_2 ." *Journal of Applied Physics* 91.10 (2002): 8345-8350.
- [6] Coey, J. M. D., and O. S. Sanvito. "Magnetic semiconductors and half-metals." *Journal of Physics D: Applied Physics* 37.7 (2004): 988.
- [7] Andriotis, Antonis N., and Madhu Menon. "Tunable magnetic properties of transition metal doped MoS_2 ." *Physical Review B* 90.12 (2014): 125304.
- [8] Kar, Moumita, et al. "Engineering the magnetic properties of PtSe_2 monolayer through transition metal doping." *Journal of Physics: Condensed Matter* 31.14 (2019): 145502.
- [9] Pan, Jing, et al. "Transition-metal doping induces the transition of electronic and magnetic properties in armchair MoS_2 nanoribbons." *Physical Chemistry Chemical Physics* 19.36 (2017): 24594-24604.
- [10] Blaha, Peter, et al. "wien2k." An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties 60.1 (2001): 155-169.
- [11] Perdew, John P., Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. "Generalized gradient approximation made simple." *Physical review letters* 77.18 (1996): 3865.
- [12] Luo, Huan, et al. "Structural phase transformations and the equations of state of calcium chalcogenides at high pressure." *Physical review B* 50.22 (1994): 16232.
- [13] Tran, Fabien, and Peter Blaha. "Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential." *Physical review letters* 102.22 (2009): 226401.
- [14] Gous, Mohammed Hadi, Athmane Meddour, and Chahrazed Bourouis. "First-principles study of structural, electronic and magnetic properties of Cr-doped MgS ." *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 29 (2016): 2849-2857.
- [15] Hamidane, Ouafa, Athmane Meddour, and Chahrazed Bourouis. "First-principle predictions of electronic properties and half-metallic ferromagnetism in vanadium-doped rock-salt CaS ." *Journal of Electronic Materials* 48 (2019): 3276-3284.
- [16] Singh, David J. "Electronic structure calculations with the Tran-Blaha modified Becke-Johnson density functional." *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics* 82.20 (2010): 205102.

Chapitre III Propriétés structurales, élastiques, électriques, magnétiques, optiques et thermodynamiques des DMS : $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$, $\text{Ca}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Te}$ et $\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$.

- [17] Charifi, Z., et al. "High pressure study of structural and electronic properties of calcium chalcogenides." *Journal of Physics: Condensed Matter* 17.26 (2005): 4083.
- [18] Ambrosch-Draxl, Claudia, and Jorge O. Sofo. "Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented planewave method." *Computer physics communications* 175.1 (2006): 1-14.
- [19] Murnaghan, Francis Dominic. "The compressibility of media under extreme pressures." *Proceedings of the National Academy of Sciences* 30.9 (1944): 244-247.
- [20] Cortona, Pietro, and Pierre Masri. "Cohesive properties and behaviour under pressure of CaS, CaSe, and CaTe: results of ab initio calculations." *Journal of Physics: Condensed Matter* 10.40 (1998): 8947.
- [21] Sifi, C., et al. "First principle calculations of structural, electronic, thermodynamic and optical properties of $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Se}$ and $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Te}$ ternary alloys." *Journal of Physics: Condensed Matter* 21.19 (2009): 195401.
- [22] Daoudi, Youcef, et al. "Ab initio investigation of electronic and magnetic properties of $\text{Ca}_{1-x}\text{TM}_x\text{Te}$ (TM= V, Cr, and Mn)." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 538 (2021): 168315.
- [23] Kervan, Selçuk, and Nazmiye Kervan. "First-principles study on half-metallic ferromagnetism in the diluted magnetic semiconductor (DMS) $\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x\text{P}$ compounds." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 382 (2015): 63-70.
- [24] Waller, I. "Dynamical theory of crystal lattices by M. Born and K. Huang." *Acta Crystallographica* 9.10 (1956): 837-838.
- [25] Born, Max. "On the stability of crystal lattices. I." *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. Vol. 36. No. 2. Cambridge University Press, 1940.
- [26] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Teubner, Leipzig (1928).
- [27] Reuß, Andrés. "Berechnung der fließgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle." *ZAMM-Journal of Applied Mathematics and Mechanics/Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik* 9.1 (1929): 49-58.
- [28] D.C. Wallace, *Thermodynamics of Crystals*, Courier Corporation, New York, (1972).
- [29] S. F. Pugh, *Philos. Mag.* 45, (1954) 43.
- [30] Frantsevich, Ivan Nikitich. "Elastic constants and elastic moduli of metals and insulators." Reference book (1982).
- [31] Mayer, B., et al. "Ab-initio calculation of the elastic constants and thermal expansion coefficients of Laves phases." *Intermetallics* 11.1 (2003): 23-32.
- [32] Gao, G. Y., and Kai-Lun Yao. "First-principles prediction of half-metallic ferromagnetism in five transition-metal chalcogenides: The case of rocksalt structure." *Journal of Applied Physics* 111.11 (2012).
- [33] Monir, Mohammed El Amine, et al. "Density functional theory investigation of half-metallic ferromagnetism in V-doped GaP alloys." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 497 (2020): 166067.
- [34] Žutić, Igor, Jaroslav Fabian, and S. Das Sarma. "Spintronics: Fundamentals and applications." *Reviews of modern physics* 76.2 (2004): 323.
- [35] Katsnelson, M. I., et al. "Half-metallic ferromagnets: From band structure to many-body effects." *Reviews of Modern Physics* 80.2 (2008): 315-378.
- [36] Xie, Wen-Hui, Bang-Gui Liu, and D. G. Pettifor. "Half-metallic ferromagnetism in transition metal pnictides and chalcogenides with wurtzite structure." *Physical Review B* 68.13 (2003): 134407.

Chapitre III Propriétés structurales, élastiques, électriques, magnétiques, optiques et thermodynamiques des DMS : $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Te}$, $\text{Ca}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Te}$ et $\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Te}$.

- [37] Huang, Yuhong, Wanqi Jie, and Gangqiang Zha. "Band gap, electronic and optical properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$: An ab initio study." *Journal of alloys and compounds* 555 (2013): 117-122.
- [38] Gaj, J. A., R. Planel, and G. Fishman. "Relation of magneto-optical properties of free excitons to spin alignment of Mn^{2+} ions in $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$." *Solid State Communications* 88.11-12 (1993): 927-930.
- [39] Sanvito, Stefano, Pablo Ordejon, and Nicola A. Hill. "First-principles study of the origin and nature of ferromagnetism in $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$." *Physical Review B* 63.16 (2001): 165206.
- [40] Wooten, F.: *Optical properties of solids*. Academic, New York (1972).
- [41] Dadsetani, Mehrdad, and H. Doosti. "The linear optical properties for NaCl phase of calcium mono chalcogenides by density functional theory." *Computational materials science* 45.2 (2009): 315-320.
- [42] Gupta, V. P., and N. M. Ravindra. "Comments on the moss formula." *physica status solidi (b)* 100.2 (1980): 715-719.
- [43] Ravindra, N. M., Sushil Auluck, and V. K. Srivastava. "On the Penn gap in semiconductors." *Physica status solidi (b)* 93.2 (1979): K155-K160.
- [45] Hervé, P., and L. K. J. Vandamme. "General relation between refractive index and energy gap in semiconductors." *Infrared physics & technology* 35.4 (1994): 609-615.
- [46] Reddy, R. R., et al. "Dependence of physical parameters of compound semiconductors on refractive index." *Defence Science Journal* 53.3 (2003): 239.
- [47] Bilal, M., et al. "Thermoelectric properties of SbNca_3 and BiNca_3 for thermoelectric devices and alternative energy applications." *Computer Physics Communications* 185.5 (2014): 1394-1398.
- [48] A. Otero-de-la-Roza et al. / *Computer Physics Communications* 182 (2011) 2232–2248
- [49] P. Debye, Concerning the theory of specific heat, *Ann. Phys.* 39 (1912) 789–839.

Conclusion
Générale

Conclusion Générale

Conclusion Générale :

Nous avons étudié les propriétés structurales, élastiques, électroniques, magnétiques, optiques des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$), par des méthodes de premier principe en utilisant la méthode (FP-LAPW) basée sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité Polarisée en Spin (SP-DFT), implémentée dans le code Wien2k. L'étude des propriétés thermodynamiques des composés est effectuée via le modèle quasi-harmonique de Debay, implémenté dans le code GibssII. Les composés sont étudiés dans la structure Rock-salt, ils sont obtenus par le dopage de la matrice semi-conductrice CaTe.

L'étude des propriétés structurales des composés a montré qu'ils sont stables dans la phase ferromagnétique, que leur synthèse est possible expérimentalement et que la valeur de leur constante de réseau diminue avec la concentration du dopant.

Les résultats des propriétés élastiques des composés ternaires ont confirmé leur stabilité mécanique, ils ont mis en évidence une forte corrélation entre les valeurs du module de compressibilité obtenues via les propriétés structurales et élastiques, l'écart noté entre les deux valeurs calculées est de 1 GPa.

L'étude des propriétés électroniques des composés ternaires a montré qu'ils sont des demi-métaux possédant une polarisation de spin totale au niveau de Fermi (100 %) et se comportent comme des semi-conducteurs dans le canal des spins minoritaires et comme des métaux dans le canal des spins majoritaires. La taille de leur bande interdite (E_g) dépend de la quantité de dopant (Cr) injectée dans la matrice CaTe, elle diminue à mesure que la concentration en Cr augmente, les valeurs trouvées E_g sont égales à 1,984 eV, 1,769 eV et 1,496 eV pour les composés respectifs $\text{Ca}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}\text{Te}$, $\text{Ca}_{0,50}\text{Cr}_{0,50}\text{Te}$ et $\text{Ca}_{0,25}\text{Cr}_{0,75}\text{Te}$. Concernant le gap demi-métallique (G_{HM}), l'étude électronique a montré que le composé $\text{Ca}_{0,50}\text{Cr}_{0,50}\text{Te}$ présente la plus grande valeur, soit 0,69614 eV. Près du niveau de Fermi, dans les canaux de spins minoritaires et majoritaires, les courbes de densité d'état des composés sont principalement dominées par les états électroniques de type d de Cr.

L'étude magnétique a révélé que les composés ternaires ont un moment magnétique total entier de valeur égale à 4 μB , c'est une caractéristique des demi-métaux; en grande majorité, ce moment provient de l'élément dopant (Cr).

L'étude des propriétés optiques des composés, effectuée sur l'intervalle d'énergie situé entre 0 et 40 eV, a mis en évidence l'effet remarquable de l'impureté Cr sur l'évolution des spectres

optiques de CaTe; l'effet est marqué par la présence de pics supplémentaires dans la région infrarouge, leurs positions et leurs intensités sont sensibles au taux de Cr. Dans cette région, les spectres des composés ternaires sont différents de ceux de la matrice CaTe et contiennent deux pics supplémentaires: un pic autour de 0,5 eV existant sur les spectres des trois composés ternaires et un deuxième situé vers 1 eV figurant seulement sur le spectre du composé riche en chrome (75 % de Cr). Ces pics, dus aux transitions électroniques mettant en jeu les états 3d de Cr, sont présents aux basses énergies sur les courbes de la conductivité optique et du coefficient d'absorption et sont sensibles au taux de chrome (Cr) dans les composés.

L'étude des propriétés thermodynamiques des composés, réalisée via l'approximation quasi-harmonique de Debye implémentée dans le code GibssII a permis de conclure que les grandeurs thermodynamiques tels que le volume de la cellule, les capacités calorifiques à volume constant et à pression constante et la dilatation thermique des composés ternaires ne subissent pas des changements significatifs avec l'accroissement de la concentration du dopant, seules la température et la pression ont un effet notable sur les grandeurs thermodynamiques.