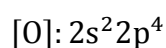
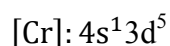


### III.1. Introduction:

Aujourd'hui, la recherche scientifique est basée essentiellement sur deux approches complémentaires : la théorie et l'expérimentation. Il restait néanmoins un inconvénient de taille : La résolution analytique des modèles physiques réalistes donc très complexes pour décrire finement les comportements expérimentaux. Par contre l'évolution récente (ces dernières années) des ordinateurs et des algorithmes et plus précisément de l'expérimentation numérique a permis en partie de pallier à cette difficulté, malgré le temps de calculs peuvent de mesurer longs dans certains cas.

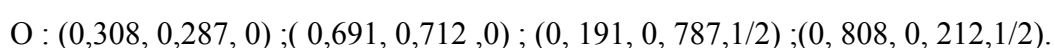
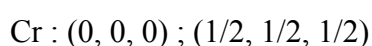
L'objectif de ce chapitre est l'étude des propriétés structurales de composé  $\text{CrO}_2$  telles que (le paramètre du réseau, le module de compressibilité, et sa dérivée...) et les propriétés électroniques et magnétiques telles que (la structure de bandes, la densité d'états totale et partielles) pour ce composé. Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), et pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, on a utilisé plusieurs approximations à savoir l'approximation LDA, l'approximation GGA et enfin celle de Engel-Vosko (EV-GGA).

La configuration électronique de chaque élément est:



### III.2. La structure cristalline du composé $\text{CrO}_2$ :

Le composé  $\text{CrO}_2$  cristallise dans les conditions ambiantes dans la structure orthorhombique (Figure. III.1) avec un groupe d'espace (58) Pnnm. la maille conventionnelle de la structure orthorhombique contient 2 atomes Cr et 4 O occupant les positions suivantes:



A haute pression le  $\text{CrO}_2$  cristallise dans une autre structure qui est zinc-blende. cette dernière est cubique à faces centrées (CFC). (Figure. III.2) avec un groupe d'espace (225)  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ .

Dans cette structure, la base contient 2 atomes occupant les positions suivantes:

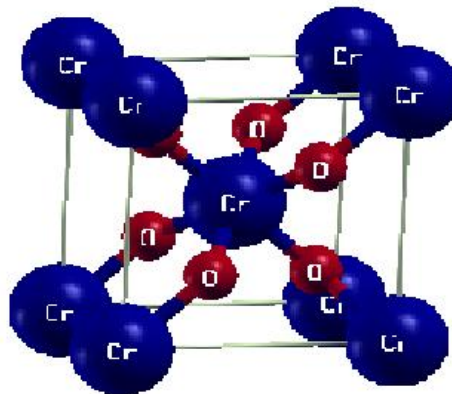
Cr: (0, 0,0)      O: (1/4, 1/4, 1/4).

Une autre structure a été trouvée pour le composé  $\text{CrO}_2$  c'est est la structure tétragonale (Figure.III.3) avec le groupe d'espace  $\text{P}4_2/\text{mm}$ . Dans cette structure, la maille conventionnelle contient 2 atomes Cr et 4 atomes O occupant les positions suivantes:

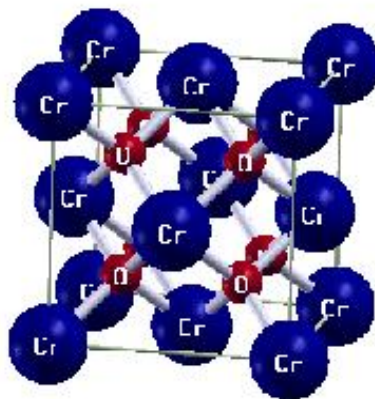
Cr: (0, 0, 0) ; (1/2, 1/2, 1/2).

O: (0,298, 298 ,0) ; ( 0,701, 0,701,0) ; (0,201,0,798,1/2) ;(0,798,0,201,1/2).

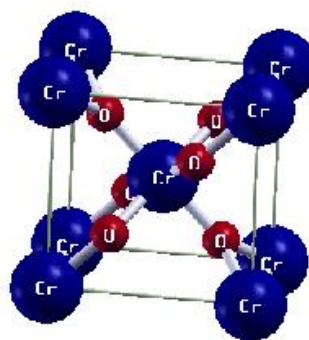
Les représentations schématiques de ces trois structures sont :



*Figure.III.1:* La structure cristalline orthorhombique du composé  $\text{CrO}_2$ .



*Figure.III.2:* La structure cristalline zinc-blende du composé  $\text{CrO}_2$ .



*Figure.III.3:* La structure cristalline tétragonale du composé  $\text{CrO}_2$ .

### III.3. Détails de calculs:

Dans ce mémoire, les calculs ont été réalisés en utilisant le code Wien2k qui est une implémentation de la méthode FP-LAPW dans le cadre de la DFT. On a effectué des calculs semi-relativistes (l'effet de spin-orbit est négligé). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre des approximations suivantes :

- L'approximation de la densité locale (LDA : Local Densité Approximation) paramétrées par Perdew et Wang [70].
- L'approximation du gradient généralisée (GGA : Generalized Gradient Approximation) paramétrisée par Perdew, Burke et Ernzerhof [71].
- L'approximation d'Engel-Vosko (EV-GGA) pour améliorer les gaps énergétiques [72].

Dans la méthode FP-LAPW, la cellule unitaire est divisée en deux régions :

- Les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome de rayon  $R_{mt}$ .
- La région interstitielle (la région qui reste).

Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développées en combinaison harmoniques sphériques multipliées par les fonctions radiales autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères Muffin-tin avec un cutoff (rayon de coupure)  $L_{max}=10$ , et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un cutoff (rayon de coupure)  $R_{mt}^{min} * K_{max}$  (ou  $R_{mt}^{min}$  est le plus petit rayon de la sphère MT,  $K_{max}$  est le cutoff du vecteur d'onde pour les ondes planes).

La première étape dans ce genre de calcul consiste à préciser les valeurs des paramètres importants:

- Les rayons de Muffin-tin ( $R_{mt}$ ), donnés en unités atomiques (u. a). Les valeurs de  $R_{mt}$  que nous avons utilisé pour Cr, O représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur deux critères
1. Assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère (Muffin-tin).
  2. Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).

Le paramètre de coupure  $R_{mt}^{min} * K_{max}$ ,  $R_{mt}^{min}$  est le plus petit rayon de la sphère MT et  $K_{max}$  la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.  $G_{max}$  est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges. Le calcul a été effectué d'une façon auto-cohérente dans le composé  $CrO_2$  pour les trois structures zinc-blende, tétragonale,

orthorhombique en utilisant les deux approximations LDA et GGA pour le potentiel d'échange corrélation.

Les paramètres utilisés sont donnés dans le Tableau (III.1).

Le Composé $\text{CrO}_2$	approximation		$R_{MT} * K_{max}$	$K_{points}$	$R_{MT}(Cr)$	$R_{MT}(O)$
Zinc-blende	GGA	Sans spin	9.5	1000	1.4	1.1
		Avec spin	9.5	1000	1.4	1.1
	LDA	Sans spin	8	1000	1.9	1.1
		Avec spin	8	1000	1.9	1.1
Tétragonale	GGA	Sans spin	9.5	1000	1.9	1.4
		Avec spin	9.5	1000	1.9	1.4
	LDA	Sans spin	8.5	1000	1.9	1.4
		Avec spin	8.5	1000	1.9	1.4
Orthorhombique	GGA	Sans spin	8.5	1000	1.9	1.1
		Avec spin	8.5	1000	1.9	1.1
	LDA	Sans spin	8.5	1000	1.9	1.1
		Avec spin	8.5	1000	1.9	1.1

**Tableau III.1:** Les valeurs de  $R_{MT} * K_{max}$ ,  $K_{points}$ ,  $R_{MT}$  de  $\text{CrO}_2$  pour les structures cristallines zinc-blende, tétragonale, orthorhombique.

### III.4. Les Propriétés Structurales et transition de phase:

#### III.4.1. Détermination des paramètres structuraux:

La détermination des propriétés structurales est le premier pas important précédant l'obtention par calcul des propriétés physiques d'un matériau donné à partir de sa structure à l'échelle microscopique.

De nos jours, il est possible de calculer l'énergie totale des solides de façon assez précise moyennant certaines approximations telles que celles de la densité locale (LDA) et du gradient généralisée (GGA).

Nous avons effectué à l'aide du code WIEN2K [73] un calcul self-consistent de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau a prises au voisinage de la valeur expérimentale.

Les valeurs de l'énergie ainsi obtenues ont été ensuite interpolées par l'équation d'état de Murnaghan [74] [80] donnée par:

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

Où B et B' sont respectivement le module compressibilité à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, et  $V_0$  étant le volume à l'équilibre de la maille élémentaire. La constante du réseau correspondant à l'état fondamental est déduite à partir du minimum de la courbe  $E_{\text{tot}}$ .

Le module de compressibilité B est donné par la formule suivante:

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

B' : La dérivée du module de compressibilité:

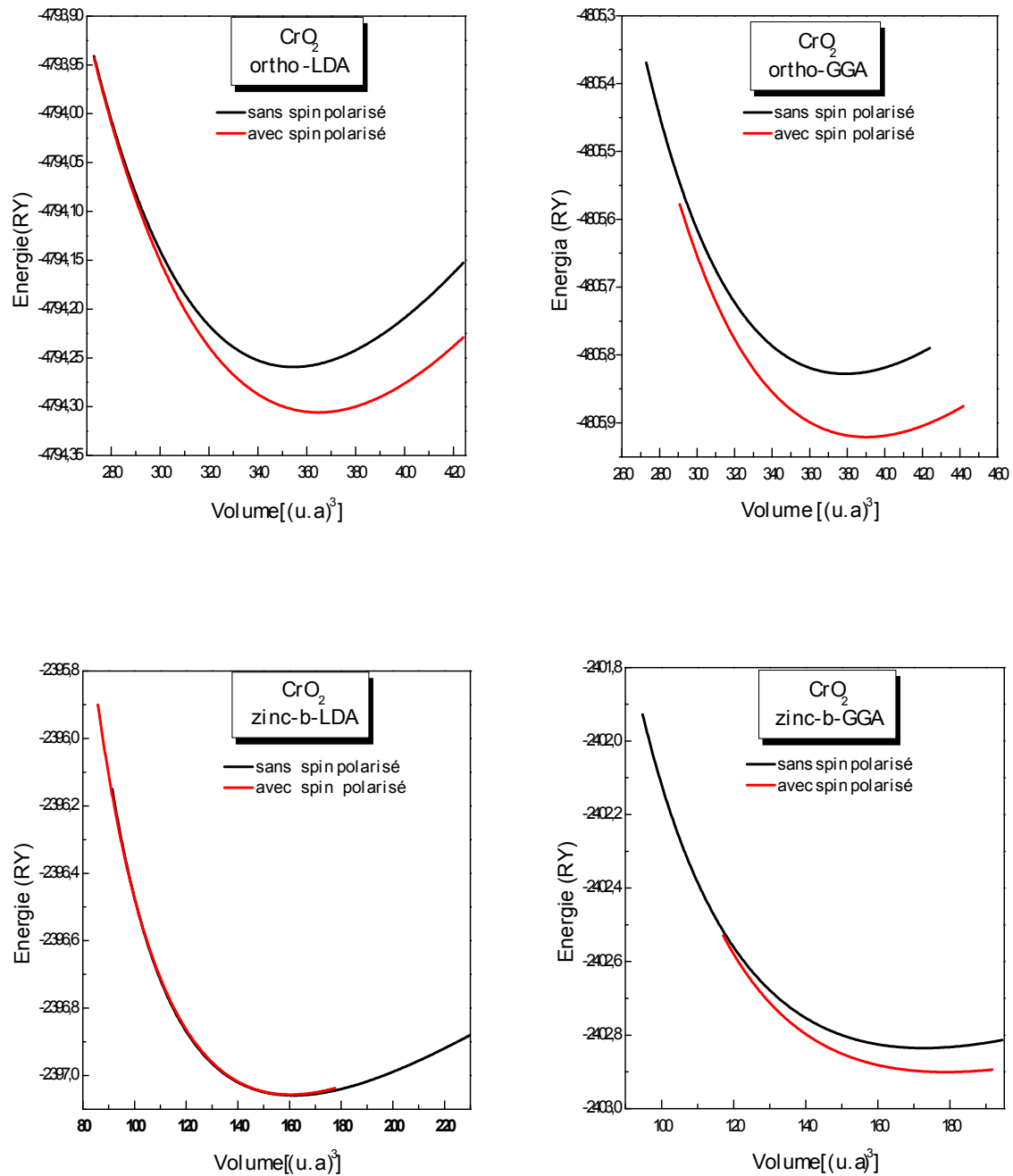
$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (\text{III. 3})$$

### III.4.2. Etude de la stabilité des phases de composé $\text{CrO}_2$ :

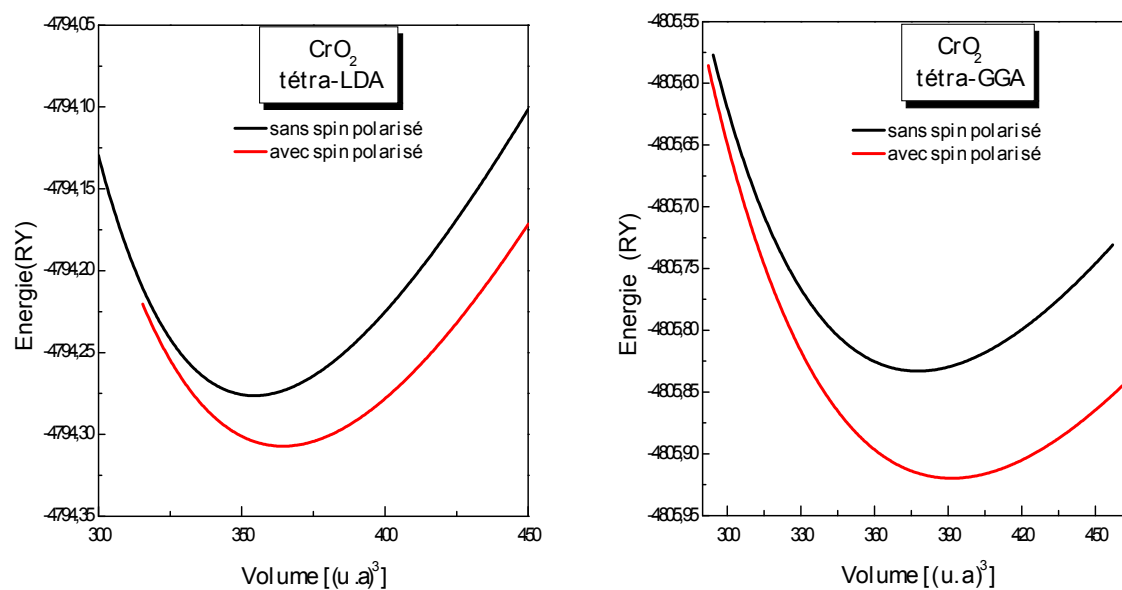
Dans les figures (III.4 - III.5), ci-dessous nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé  $\text{CrO}_2$  sans et avec spin polarisé dans leur structure. A partir de ces figures, nous constatons que l'état la plus stable pour tous les structures orthorhombique, tétragonale, zinc-blende est l'état ferromagnétique (spin polarisé).

Nous avons calculé la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé  $\text{CrO}_2$  dans les Trois structures orthorhombique, tétragonale, zinc-blende, en utilisant les deux approximations LDA et GGA (figures (III.6)), on constate que la structure la plus stable est tétragonale en utilisant la LDA et cela est en bon accord avec l'expérience et en utilisant la GGA.

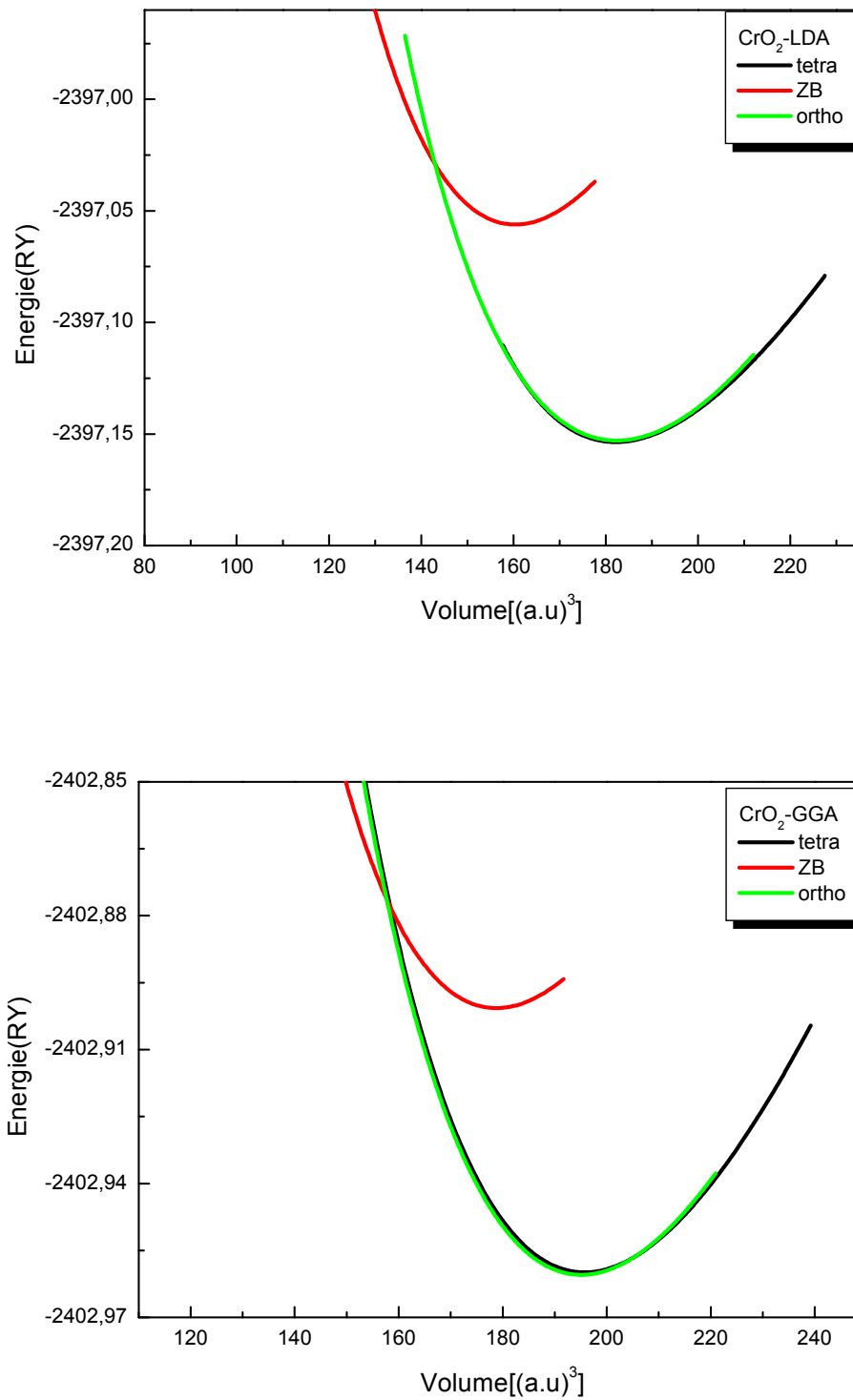
On constate que la différence d'énergie entre ortho et tétra ou pour les deux est de l'ordre  $10^{-3}$  Ry pour LDA ou GGA.



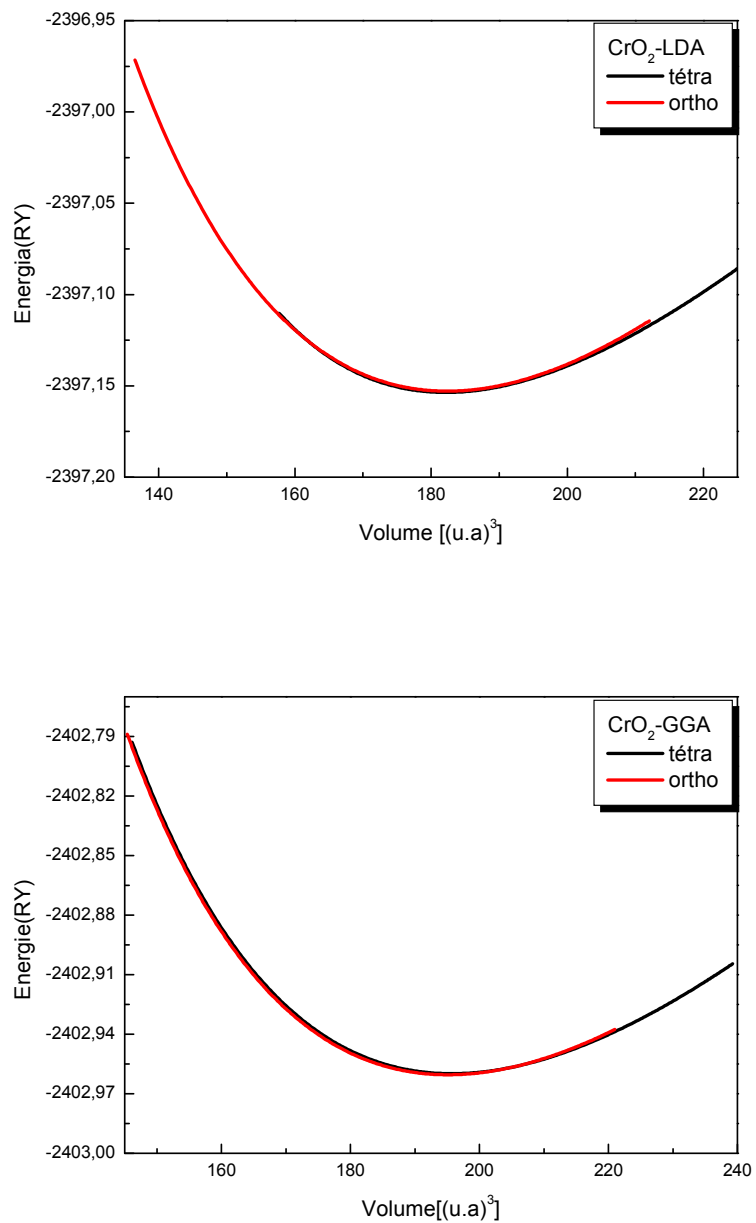
**Figure.III.4:** La variation de l'énergie en fonction du volume du CrO<sub>2</sub> dans les structures cristalline orthodromique et la zinc-blende même LDA et GGA.



**Figure.III.5:** La variation de l'énergie en fonction du volume du CrO<sub>2</sub> dans la structure tétragonale même LDA et GGA.



**Figure.III.6:** La variation de l'énergie en fonction du volume du CrO<sub>2</sub> dans les trois structures tétragonale, orthorhombique et zinc-blende calculée par GGA et LDA.



**Figure.III.7:** La variation de l'énergie en fonction du volume du CrO<sub>2</sub> dans les trois structures tétragonale, orthorhombique et calculée par GGA et LDA.

Dans le tableau (III .1) nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre telles que la constante du réseau  $a$ ,  $b/a$  et  $c/a$ , le module de compressibilité et son dérivé  $B'$ , l'énergie totale calculées de façon ab- initio en utilisant la LDA et la GGA Pour les structures, zinc-blende, tétragonale et orthorhombique.

Composé CrO <sub>2</sub>		Les paramètres	GGA	LDA	Résultats théoriques [74]	Résultats Expérimentaux [75]
Zinc-b	<i>Sans spin</i>	$a(A^\circ)$	4,6778	4,5625		
		$B(GPa)$	278,6	325,4		
		$B'$	3,6119	5,3042		
		$E_{min} (Ry)$	-2402,835430	-2397,058999		
	<i>Avec spin</i>	$a(A^\circ)$	4,3721	4,5638	4,334	
		$B(GPa)$	231,03	355,08	338,2	
		$B'$	4,2247	3,4982		
	$E_{min} (Ry)$	-2402,900691	-2397,056123			
Tétra	<i>Sans spin</i>	$a(A^\circ)$	4,3336	4,2938		
		$c/a (A^\circ)$	0,647303443	0,651919869		
		$B(GPa)$	251,9627	337,9750	143,3	
		$B'$	4,5138	6,1996		
		$E_{min} (Ry)$	-4805,833050	-4794,276327		
	<i>Avec spin</i>	$a(A^\circ)$	4,4389	4,3337	4,384	4,421
		$c/a (A^\circ)$	0,65	0,6493	0,659	0,6596
		$B(GPa)$	238,5	291,2853		
		$B'$	3,9750	4,7562		
	$E_{min} (Ry)$	-4805,920394	-4794,307209			
Ortho	<i>Sans spin</i>	$a(A^\circ)$	4,4336	4,3364		
		$b/a (A^\circ)$	0,97	0,97		
		$c/a (A^\circ)$	0,65	0,65		
		$B(GPa)$	251.1	310.3463		239
		$B'$	4.1284	4.1907		
		$E_{min} (Ry)$	-4805.82776	-4794.2593		
	<i>Avec spin</i>	$a(A^\circ)$	4,4243	4,3778	4,354	4,425
		$b/a (A^\circ)$	0,97	0,97	0,9758842	0,901016949
		$c/a (A^\circ)$	0,65	0,65	0,6564078	0,606327683
		$B(GPa)$	325.2	293.2	193	
		$B'$	4.8316	3.5293		
		$E_{min} (Ry)$	-4805.9295	-4794.3058		

**Tableau III.2:** Les propriétés structurales du CrO<sub>2</sub> constante du réseau  $a$ ,  $c/a$ ,  $b/a$  le module de compressibilité  $B$  son dérivé  $B'$  pour les structures zinc-b, tétra, ortho

Nos calculs nous a permis de retirer les conclusions suivantes:

- Pour les phases orthorhombiques et zinc-blende:

La diminution du module de compressibilité lors du passage de la phase orthorhombique vers la phase zinc-b pour GGA, dans l'approximation GGA par contre L'augmentation LDA.

- Pour les phases tétragonale et zinc-blende:

- l'augmentation du paramètre du réseau à l'équilibre quel que soit l'approximation utilisée.  
-l'augmentation du paramètre du module de compressibilité lors du passage de la phase tétragonale vers la phase zinc-b pour LDA, on trouve l'inverse en utilisant la GGA.  
-Les valeurs obtenues dans l'approximation LDA sont inférieures à celles trouvées dans l'approximation GGA.

- La diminution du paramètre du réseau à l'équilibre lors du passage de la phase orthorhombique vers la phase zinc blende de  $\text{CrO}_2$  quel que soit l'approximation utilisée. Les valeurs obtenues, dans l'approximation LDA sont inférieures à celles trouvées dans l'approximation GGA.
- Pour le paramètre de réseau du composé  $\text{CrO}_2$ , on remarque un bon accord avec les résultats théoriques et expérimentales, quel que soit la phase, et quel que soit l'approximation utilisée.

### **III.4.3. Transformation structurales des phases à haute pression:**

#### **III.4.3.1. Rappel de la thermodynamique:**

Dans le domaine des sciences des matériaux, la pression modifie de façon très importante la structure cristalline des solides. Ce paramètre peut induire des variations structurales sans augmenter l'agitation thermique et présente donc des avantages par rapport aux paramètres température et composition. L'effet direct de la pression est de réduire (compression) ou augmenter (dilatation ostension) le volume par changement des distances interatomiques, variations angulaires, rotation de polyèdres et/ou apparition de nouvelles transitions de phases. Ces transitions s'accompagnent souvent d'une augmentation de la coordinence, de changements de la nature de la liaison chimique et même de l'énergie interne et donc modifications des paramètres d'équilibre. Bien évidemment, les propriétés physiques du matériau dépendent de la structure cristalline [77].

La plus grande partie des métaux techniquement importants sont en fait constitués d'un mélange de types d'atomes qui peuvent se regrouper dans différentes structures cristallines coescistantes. Un tel mélange d'atomes est nommé un alliage, et les différentes structures cristallines ainsi que les arrangements non cristallins (le mélange liquide ou gazeux) sont nommés des phases. Une Phase est définie comme une partie homogène entrant dans la constitution d'un système. Elle est constituée d'un ou plusieurs constituants.

L'existence d'un état d'équilibre dans un matériau impose une liaison implicite appelée équation fondamentale entre un certain nombre de variables judicieusement choisies caractéristiques de l'état du matériau [78].

Le comportement de l'enthalpie libre (l'énergie de Gibbs)  $G$  en fonction de la pression pour une transition du premier ordre nous permet de déterminer la pression de transition de phase [65]. L'enthalpie libre est définie par la relation :

$$G = E_0 + PV - TS \quad (\text{III. 4})$$

Où :  $E_0$  : Energie à l'équilibre (l'énergie interne)

$P$  : pression appliqué

$V$  : le volume à pression donné

$T$  : Température

#### III.4.3.2. Détermination de la pression de transition:

L'application de la pression sur un matériau cristallin conduit à la réduction de son volume, et à une certaine valeur de la pression dite pression de transition ( $p_t$ ), le matériau

change sa phase structurale de la phase la plus stable dans les conditions thermodynamiques ambiantes vers une autre phase plus compacte.

A haute pression le composé  $\text{CrO}_2$  subisse une transition de phase structurale de la structure orthorhombique vers la structure zinc blande et la structurale tétragonale vers la structure zinc-b. Pour calculer la pression de transition ( $p_t$ ) on a utilisé deux méthodes :

➤ **La première méthode** : pour trouver la pression de transition ( $p_t$ ) à partir des courbes  $E(V)$  on a calculé la pression suivant la relation suivante :

$$P_t = \frac{E_2 - E_1}{V_2 - V_1} \quad (\text{III. 5})$$

La transformation de phase d'orthorhombique vers zinc-blende et tétragonale vers zinc-blende est illustrée sur les figures (III.8-9).

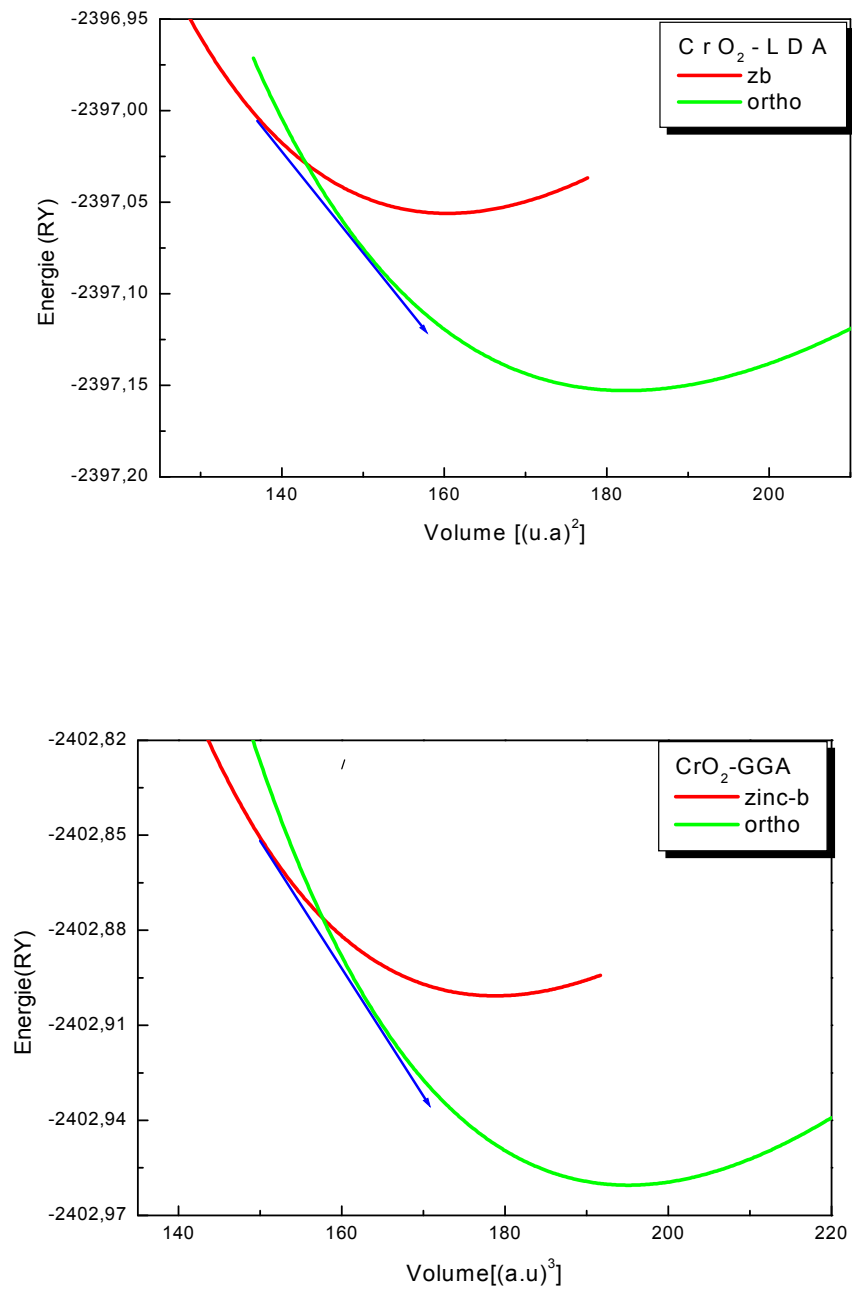
➤ **La deuxième méthode** : la transformation de phase est déterminée par le calcul de l'énergie libre de Gibbs, les calculs théoriques sont effectués à 0 K donc l'énergie de Gibbs devient égale à l'enthalpie :

$$H = E_0 + PV \quad (\text{III. 6})$$

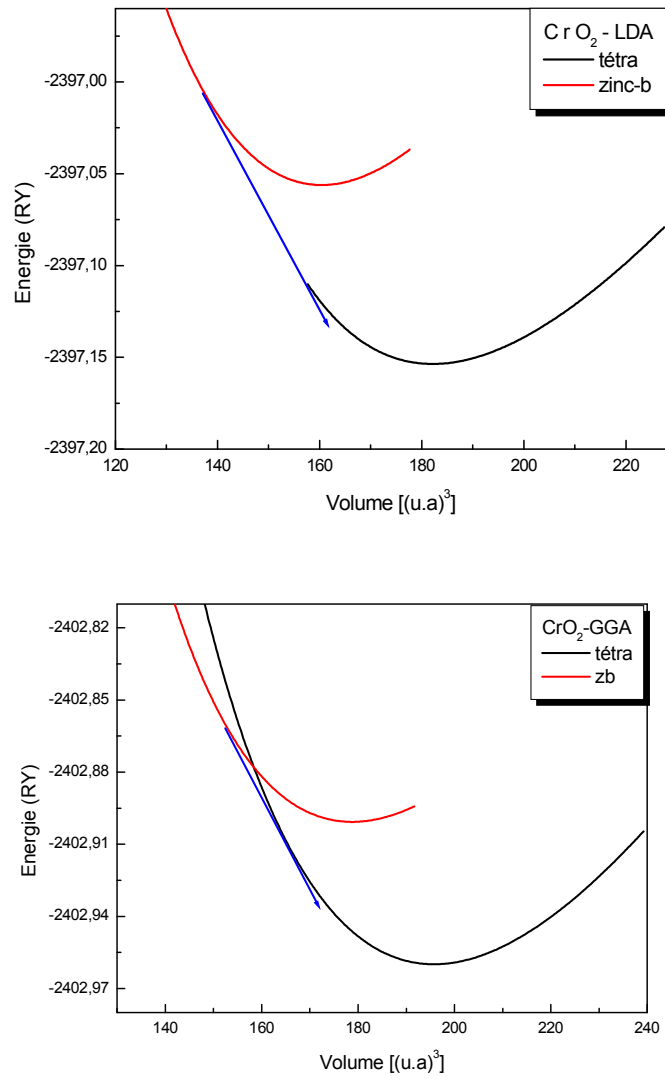
Nous avons calculé la variation des enthalpies en fonction de la pression pour le composé  $\text{CrO}_2$  dans les trois phases tétragonale, zinc-blende et orthorhombique.

Nos valeurs obtenues sont représentées sur les figures (III.10).

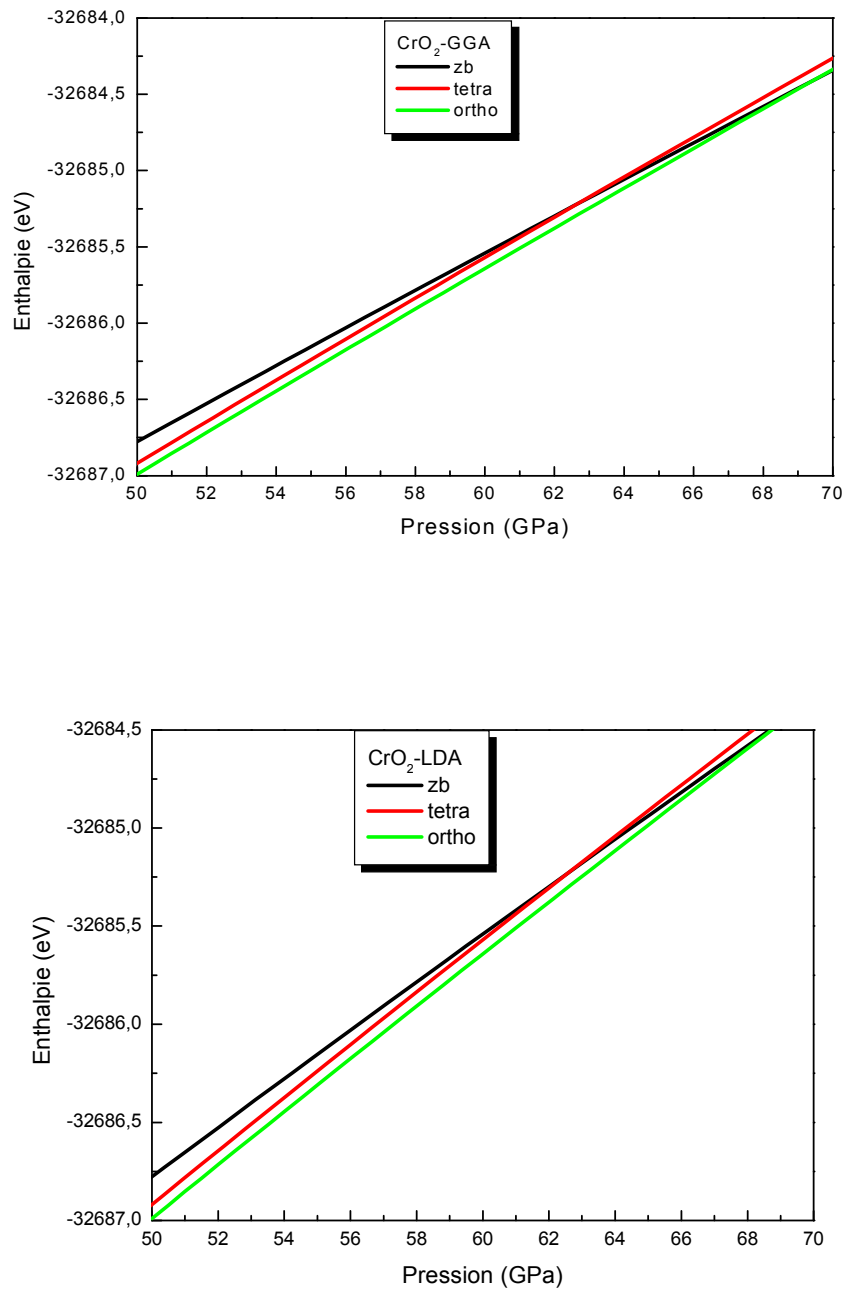
À partir de la figure III.6, on constate que la phase la plus stable dans les 2 approximations LDA et GGA c'est la phase orthorhombique. puis il y aura une transformation de phase vers la structure zinc-blende.



**Figure.III.8:** La variation de l'énergie en fonction du volume du CrO<sub>2</sub> dans les deux structures orthorhombique vers zinc-blende calculée par GGA et LDA.



**Figure.III.9:** La variation de l'énergie en fonction du volume du CrO<sub>2</sub> dans les deux structures tétragonale vers zinc-blende calculée par GGA et LDA.



**Figure.III.10:** La variation de l'énergie en fonction du pression du CrO<sub>2</sub> dans les trois structures calculée par GGA et LDA.

Les valeurs de la pression de transition pour le composé  $\text{CrO}_2$  ont été calculées et sont rapportées dans le Tableau (III.3) :

Le composé $\text{CrO}_2$		$P_t$ (GPa)		Résultats théoriques
		( <i>ortho</i> → <i>zinc-b</i> )	( <i>tétra</i> → <i>zinc-b</i> )	( <i>ortho</i> → <i>zinc-b</i> )
Méthode 1	LDA	59,06208	56,1	[74]
	GGA	88,1	79,288	
Méthode 2	LDA	69,4804598	62,5182863	89,6
	GGA	69,7316614	62,6185998	

**Tableau III.3:** Les valeurs de la pression de transition ( $P_t$ ) en GPa

La pression de transition (*tétra* → *zinc-b*) est inférieure à celle de (*ortho* → *zinc-b*)

Quelle que soit l'approximation.

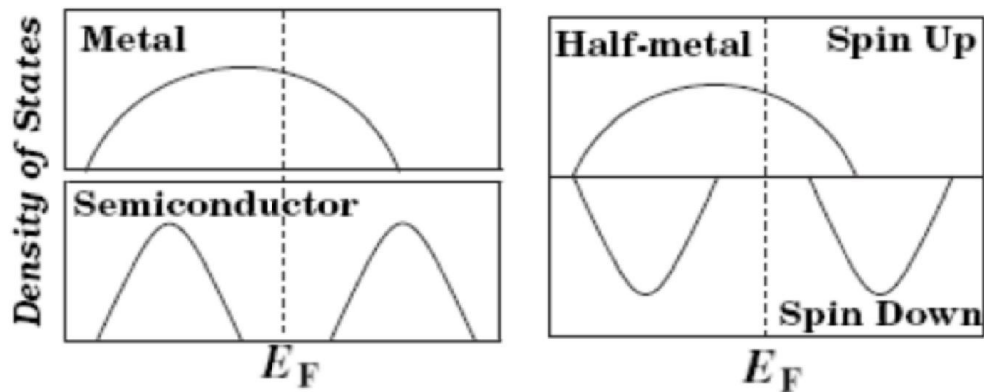
### III.5. Propriétés électroniques du composé $\text{CrO}_2$ :

L'explication exacte de la structure de bande électronique de l'oxyde de Chrome est un problème exceptionnellement demandé à cause des états 5f et les propriétés électroniques et du transport qui sont toujours mises en question [79].

Les métaux sont de très bons conducteurs d'électricité et de chaleur et ne sont pas transparents à la lumière. Les éléments métalliques du tableau périodique ont un petit nombre d'électrons de valence (moins de 4 en général) qui sont faiblement liés à leur atome. La plus grande partie des propriétés des métaux est attribuée à leurs électrons.

Le terme désigne un état de la matière, en l'occurrence l'état métallique, dans lequel elle conduit le courant électrique et la chaleur et possède des propriétés mécaniques particulières. De la matière qui contient des éléments métalliques n'est pas toujours dans un état métallique. Ainsi, attester qu'un matériau est "métallique" revient à examiner sa structure de bandes énergétiques qui indiquerait l'absence d'un gap énergétique et la possibilité qu'auront les électrons d'être promus dans la bande de conduction lors de l'application d'un champ électrique [80].

De même, l'état semi-métallique est défini par rapport à une structure particulière des bandes énergétiques. Plus exactement, il s'agit d'un état de la matière où la conduction s'opère uniquement pour une partie des électrons de valence, les électrons de spin majoritaire ou spin up. Autrement dit, la structure de bandes énergétiques d'un matériau semi-métallique présente une asymétrie entre les états de spin up et de spin down avec un gap ou un pseudo gap énergétique au niveau de Fermi. Comme le représente la figure (III.11).



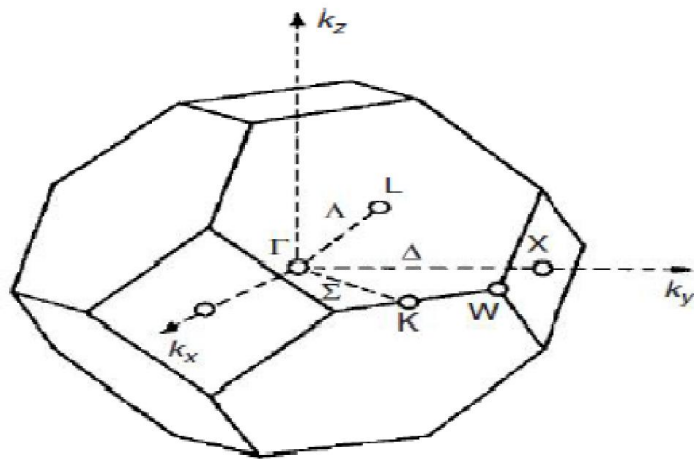
**Figure.III.11:** Représentation schématique de la densité d'états pour un semi-métal avec l'égard de métaux normaux et semi-conducteurs [81].

### **III.5.1. La structure de bandes :**

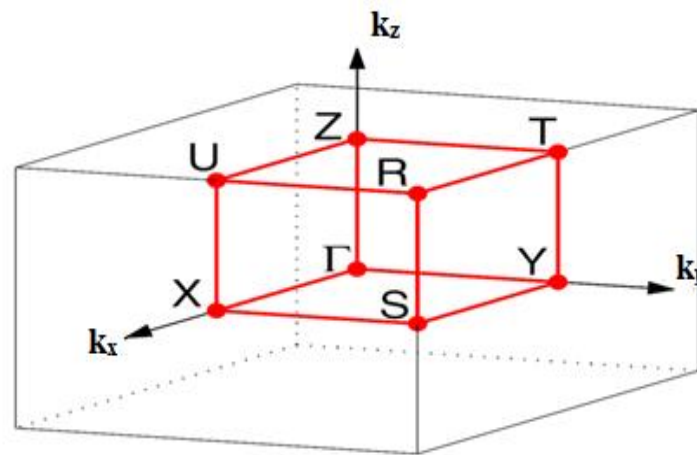
Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Pour les semi-conducteurs le spectre est caractérisé par la présence de bandes de valence et de bandes de conduction dont la plus haute et la plus basse de celles-ci respectivement sont séparées par une bande interdite ou gap.

On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

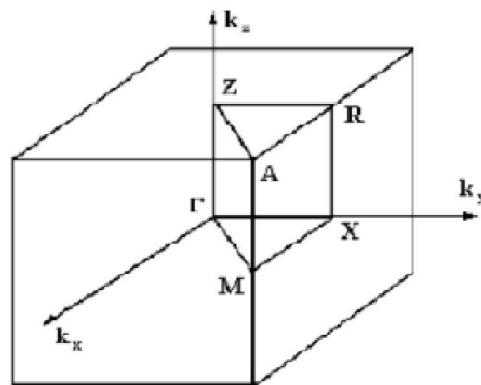
La première zone de Brillouin de la structure (la structure de zinc-blende, tétragonale et orthorhombique) est illustrée dans les Figures (III.12, III.13 et III.14).



**Figure. III.12 :** Représentation graphique de la première Zone de Brillouin (Zinc blende).



**Figure. III.13 :** Représentation graphique de la première Zone de Brillouin (orthorhombique).



**Figure. III.14 :** Représentation graphique de la première Zone de Brillouin (tétraonale).

Nous avons calculé les bandes d'énergies des composés  $\text{CrO}_2$  le long de la ligne de hautes symétries dans la première zone de Brillouin, en utilisant les trois approximations LDA, GGA et EV-GGA dans la phase orthorhombique, tétragonale et zinc-blende.

Nos résultats sont illustrés dans les figures (III.15 - III.17). En analysant les courbes de la structure de bandes pour  $\text{CrO}_2$  : on constate que  $\text{CrO}_2$  présente un gap d'énergie pour le spin down, ( $\Gamma$ -U) pour la structure orthorhombique et ( $\Gamma$ -R) pour la structure tétragonale et pour le spin up, le matériau est un métal dans les 2 phases. Comme conclusion, on dit que  $\text{CrO}_2$  est un demi-métal car il se comporte comme un semi-conducteur pour le spin down et un métal pour le spin up.

À haute pression, le  $\text{CrO}_2$  se cristallise dans la structure zinc-blende. Dans cette phase, on a trouvé que le matériau est un semi-conducteur pour les deux directions de spin avec un gap direct (X-X) pour le spin up et un gap indirect (X- $\Gamma$ ) pour le spin down.

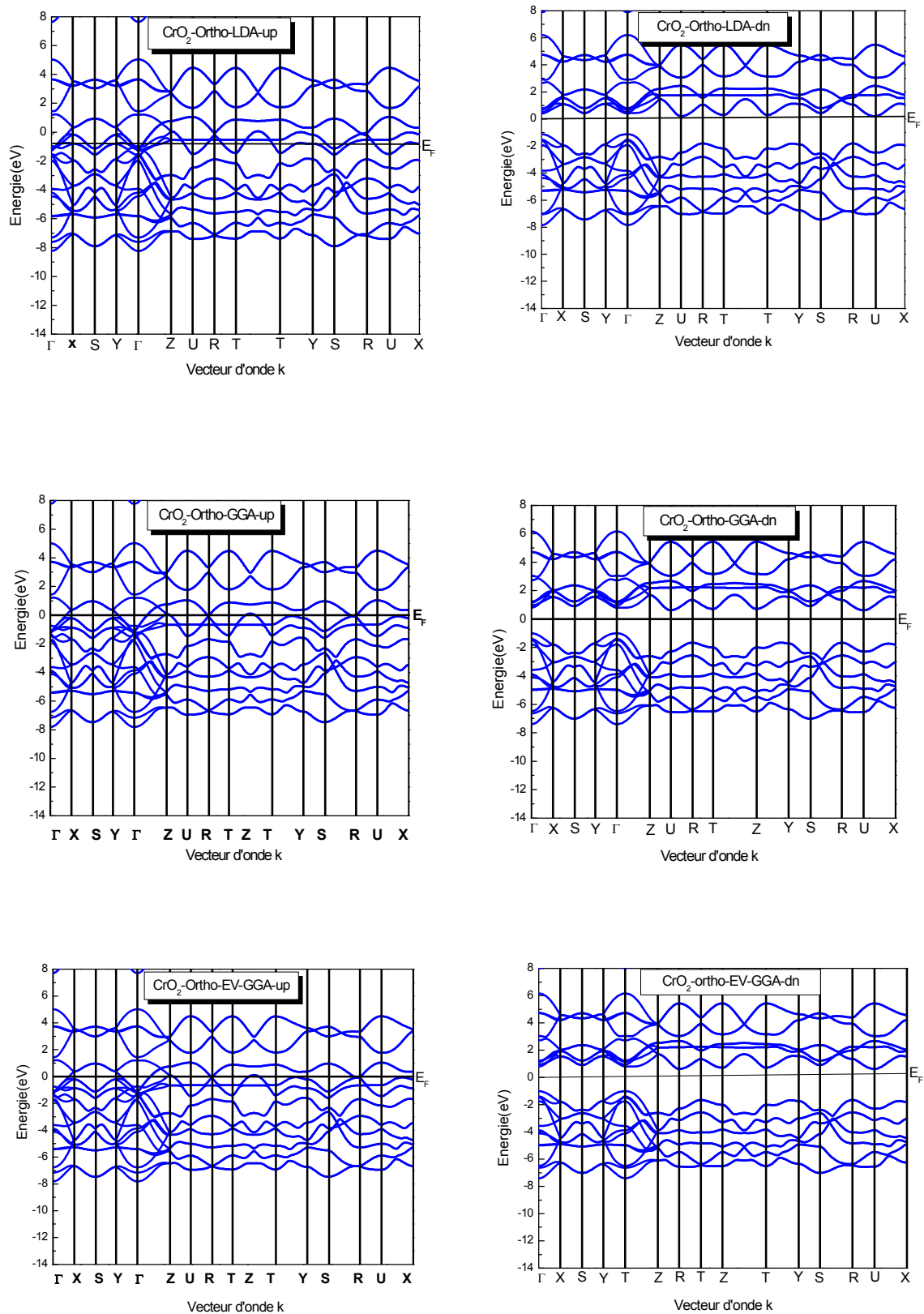
➤ Pour le spin up, nos résultats sont comme suit :

pour la structure zinc-blende, nous constatons que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouvent au même point k, précisément au point X de la première zone de Brillouin, donc  $\text{CrO}_2$  est un semi-conducteur à gap direct (X-X).

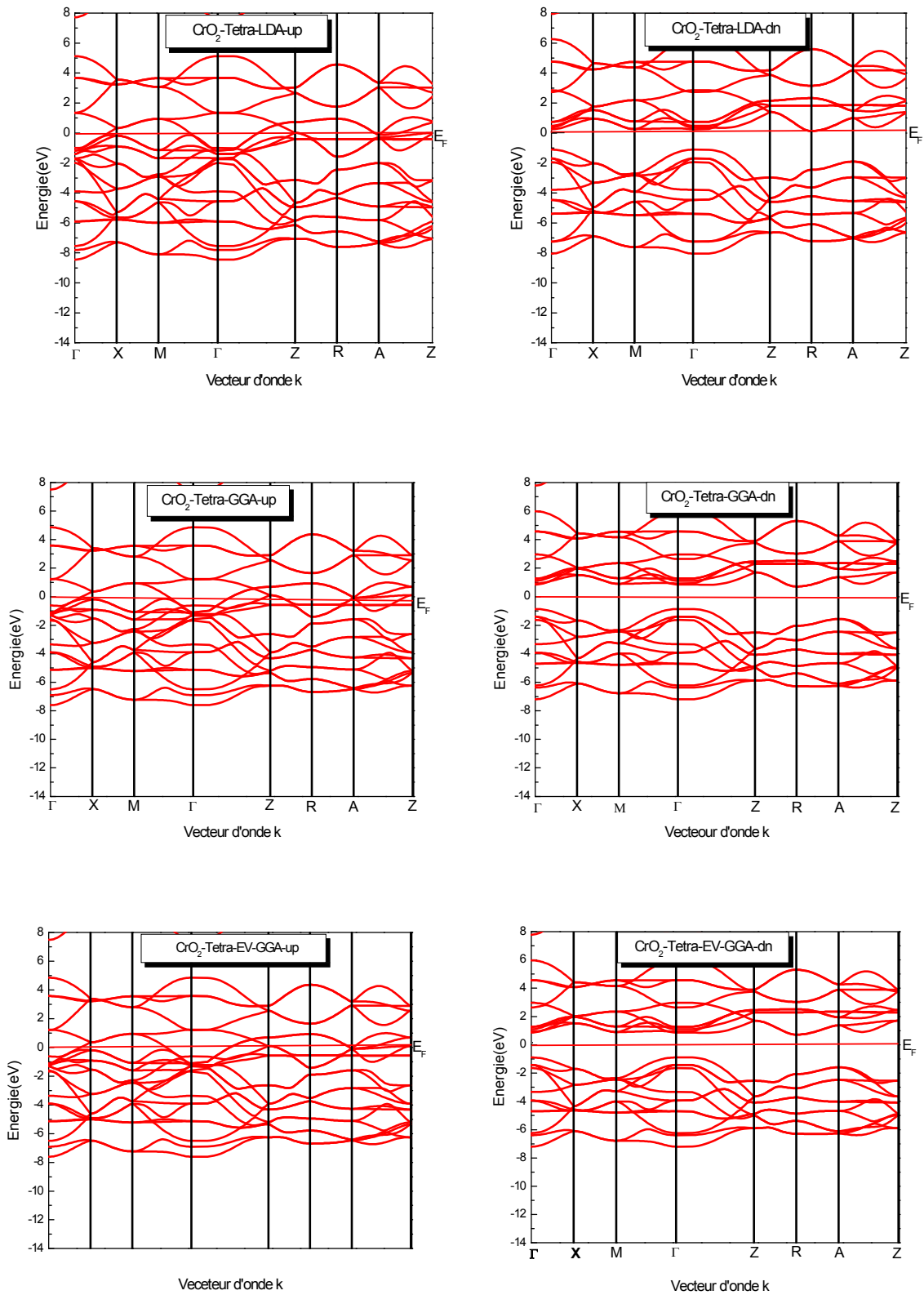
Tétragonale, orthorhombique, nous constatons qu'ils montrent un comportement métallique.

➤ Pour le spin down, nos résultats sont comme suit :

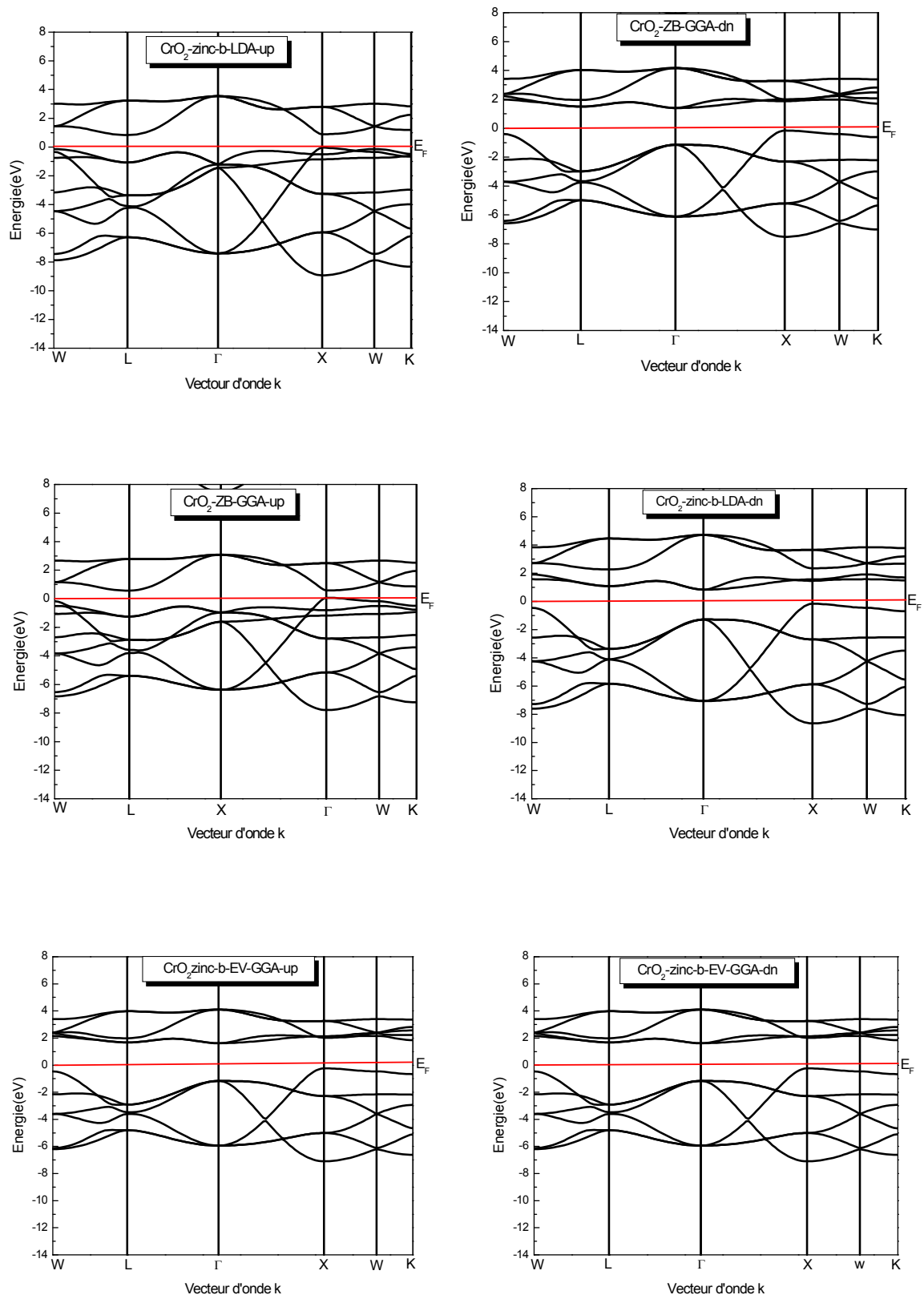
- zinc-blende nous constatons que le minimum de la bande de conduction de la bande se trouve  $\Gamma$  et le maximum de la bande de valence se trouve X, par contre la structure tétragonale nous constatons que le minimum de la bande de conduction de la bande se trouve R et le maximum de la bande de valence se trouve  $\Gamma$  et orthorhombique nous constatons que le minimum de la bande de conduction de la bande se trouve U et le maximum de la bande de valence se trouve  $\Gamma$
- En conséquence, ce composé  $\text{CrO}_2$  est caractérisé par un semi-conducteur à gap fondamental indirect respectivement pour les trois structures ( $\Gamma$ -X), (R- $\Gamma$ ), (U- $\Gamma$ ).



**Figure. III.15:** La structure de bandes de CrO<sub>2</sub> la phase orthorhombique calculée par LDA, GGA, EV-GGA.



**Figure. III.16:** La structure de bandes de  $\text{CrO}_2$  dans la phase tétragonale calculée par LDA, GGA et EV-GGA.



**Figure. III.17:** La structure de bandes de CrO<sub>2</sub> dans la phase zinc-b calculée par LDA, GGA et EV-GGA.

Nous avons résumé nos résultats dans le tableau suivant :

Le composé	la structure		Eg (eV)		
			LDA	GGA	EV-GGA
CrO <sub>2</sub>	Zinc-b	Up (X-X) direct	0,93	0,50	0,53
		dn (X-Γ) indirect	0,99	1,55	1,61
	Tétra (Γ - R) indirect		1,24	1,57	1,61
	Ortho (Γ - U) indirect		1,32	2,01	1,63

**Tableau III.4:** Les valeurs du composé CrO<sub>2</sub> trouvées pour les gaps d'énergie sont rapportées dans.

- Il n'y a pas d'autres valeurs soit théorique ou expérimentale pour comparer le gap d'énergie.
- Notons que les valeurs que nous avons calculées pour la structure zinc-b et tétragonale, orthorhombique (Tableau III.4) sont sous-estimées dans les deux approximations LDA et GGA par rapport à celles trouvées dans EV-GGA. Ceci ne doit pas être une surprise, la DFT étant une théorie exacte de l'état fondamental, ne peut pas en principe prévoir une grandeur telle que le gap qui fait intervenir des états excités. Cette sous-estimation est d'ailleurs connue dans la littérature sous le nom de « Problème du gap ». Elle a été adressée correctement par Sham, Schluter, et Godby [81,82]
- Notons aussi qu'il est bien connu que la GGA, généralement sous-estime le gap énergétique [83,84]. Ceci revient principalement parce qu'elles ont des formes simples qui ne sont pas suffisamment flexibles pour obtenir la forme exacte de la fonctionnelle de densité. Pour éviter ce déficit ; Engel et Vosko [72] construisent une nouvelle forme de la fonctionnelle de densité. Cette forme de la fonctionnelle de densité. Cette forme contient des améliorations sur le potentiel d'échange et de corrélation, et fournit

un meilleur gap d'énergie et quelques autres propriétés qui dépendent principalement de l'exactitude du potentiel d'échange et de corrélation.

Par contre, les quantités qui dépendent d'une description exacte de l'énergie d'échange  $E_x$  tel

Que le volume d'équilibre et le module de rigidité sont en désaccord avec l'expérience. Cette approximation est dite l'approximation est d'Engel-Vosko-GGA (EV-GGA).

- La diminution de la valeur du gap énergétique lors du passage de la phase orthorhombique on tétragonale vers la phase zinc-b et quel que soit l'approximation utilisée par contre la diminution de la valeur du gap énergétique lors du passage de la phase tétragonale vers la phase zinc-b pour LDA, GGA et croissent pour EV-GGA
- Ou constate aussi que le matériaux perd son demi-métallicité lors du passage de la phase orthrhombique ou tétragonale vers la phase zinc-blende.

### III.5.2. Les densités d'états totales et partielles (DOS):

Dans la méthode des ondes planes linéairement augmentées linearisées (LAPW), La densité d'état totale peut être décomposée en deux parties: la partie interstitielle (NI ( $\varepsilon$ )) et la partie des harmoniques sphériques (NMT ( $\varepsilon$ )). Si on part de l'équation maitresse de la densité totale:

$$N(\varepsilon) = \sum_{i\vec{K}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i\vec{K}}) \quad (\text{III. 12})$$

L'expression de la densité partielle est obtenue à partir de l'équation (III.12) par insertion de l'identité ( $1 = \langle \psi_{i\vec{K}} | \psi_{i\vec{K}} \rangle$ ). En divisant cette intégrale en deux: une sur le domaine (MT) (harmonique sphérique) et une autre sur le domaine interstitiel. Notamment à l'intérieur de la sphère MT l'équation des orbitales Khon-Sham peut être élargie de la manière suivante:

$$|\psi_{i\vec{K}}\rangle = \sum_{lm} \phi_{lm}^{\vec{K}}(r) Y_{lm}(\vec{K}) \quad (\text{III. 13})$$

L'équation (III.12) devient

$$\begin{aligned}
N(\varepsilon) &= \sum_{i\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i\vec{k}}) \langle \psi_{i\vec{k}} | \psi_{i\vec{k}} \rangle = \sum_{i\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i\vec{k}}) (\langle \psi_{i\vec{k}} | \psi_{i\vec{k}} \rangle_{MT} + \langle \psi_{i\vec{k}} | \psi_{i\vec{k}} \rangle_I) \\
&= N_{MT}(\varepsilon) + N_I(\varepsilon)
\end{aligned} \tag{III. 14}$$

En utilisant l'expansion (III.13) la partie MT de l'équation (III.14) est exprimée en tant que:

$$N_{MT}(\varepsilon) = \sum_{i\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i\vec{k}}) \sum_{\alpha} \sum_{lm} \int_0^{R_{\alpha}} |\phi_{lm}^{\alpha i\vec{k}}(r)|^2 r^2 dr = \sum_{\alpha} \sum_{lm} N_{MT}^{\alpha lm}(\varepsilon) \tag{III. 15}$$

Où

$$N_{MT}^{\alpha lm}(\varepsilon) = \sum_{i\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i\vec{k}}) C_{lm}^{\alpha i\vec{k}} \text{ et } C_{lm}^{\alpha i\vec{k}} = \int_0^{R_{\alpha}} |\phi_{lm}^{\alpha i\vec{k}}(r)|^2 r^2 dr$$

est dite « La bande des caractères avec  $R_{\alpha}$  est le rayon MT.

$N_{MT}(\varepsilon)$  est appelée le nombre d'états disponibles par unité d'énergie dans une cellule unité à l'énergie  $\varepsilon$  relative à la sphère MT présentant des harmoniques sphériques de nombre quantique azimutal (l).

De la même façon,  $N_I(\varepsilon)$  est la densité d'état dans la région interstitielle ou les ondes sont de nature plane et ne font pas intervenir le nombre quantique azimutal.

La densité d'état comptabilise, le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. La densité d'état totale permet, par exemple, d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. De plus, pour chaque atome, on définit une sphère de rayon à l'intérieur de laquelle on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type s, p, d, ou f. On obtient ainsi les densités d'état partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimique, entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule.

Les projections de la densité d'état totale dépendent des rayons des sphères sur lesquelles sont projetées les densités d'état partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative.

Pour avoir une idée générale sur l'origine de la structure électronique de bandes, nous avons calculé les densités d'états (DOS) totales et partielles de  $\text{CrO}_2$  dans les phases

orthorhombique, zinc blende et tétragonale en utilisant l'approximation GGA, LDA et EV-GGA

La figure (III.18) représente la densité d'états totale et partielle de  $\text{CrO}_2$  dans la phase orthorhombique calculé par GGA et EV-GGA. A partir de la figure:

- La partie VB1 entre (-8eV et -1eV), nous pouvons constater que les bandes sont principalement dominées par la contribution de l'orbital d du Cr et p du O pour les 2 spins up et down.
- La partie VB2 entre (-1eV et  $E_F$ ), pour spin up montre une intensité forte est dominée principalement par la contribution de orbitale d du Cr et faible contribution de l'orbitale p du O.
- La bande de conduction CB1 entre ( $E_F$  et 6 eV) pour spin up montre une intensité faible dominée par la contribution de l'orbitale d du Cr. Par contre pour spin up down montre une intensité forte qui est dominée principalement par la contribution de l'orbitale d du Cr.

La figure (III.19) représente la densité d'états totale et partielle de  $\text{CrO}_2$  dans la phase tétragonale calculé par GGA et EV-GGA. A partir de la figure :

- La partie VB1 entre (-8 eV et -1eV) nous pouvons constater que les bandes sont principalement dominées par la contribution faible de l'orbital d du Cr et p du O pour les 2 spins up et down.
- La partie VB2 entre (-1eV et  $E_F$  eV) nous pouvons constater que les bandes sont principalement dominées par la contribution faible de l'orbital p du O pour les spins up et dn pour GGA. Par contre pour EV-GGA ,on note constater que les bandes sont principalement dominées par la contribution de l'orbital d du Cr pour les spins up
- La bande de conduction de CB1 entre ( $E_F$  eV et 6 eV) nous pouvons constater que les bandes sont principalement dominées par la contribution faible de l'orbital p du O pour les spins up et dn pour GGA par contre EV-GGA il est à noter constater que les bandes sont principalement dominées par la contribution forte de l'orbital d du Cr pour le spin dn.

La figure (III.20) représente la densité d'états totale et partielle du  $\text{CrO}_2$  dans la phase zinc-blende calculée par GGA et EV-GGA. A partir de la figure:

➤ La partie VB1 entre (-8 eV et -1 eV) nous pouvons constater que les bandes sont principalement dominées par la contribution de l'orbital d du Cr et p du O pour les 2 spins up et down.

pour spin up :

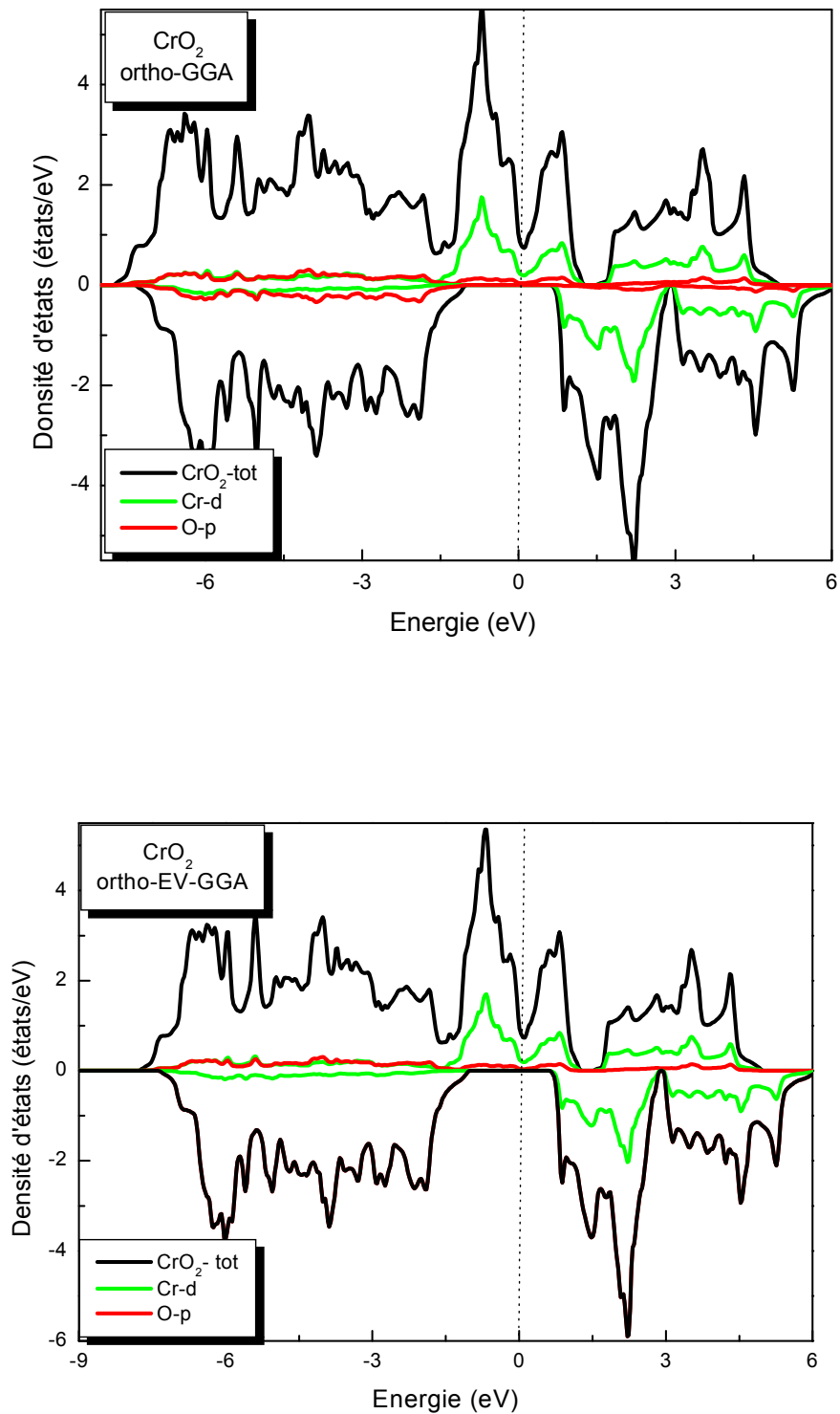
La bande de conduction de CB1 entre (0,8 eV et 5 eV) nous pouvons constater que les bandes sont principalement dominées par la contribution faible de l'orbital p du O et fort pour l'orbitale d du Cr.

pour spin down :

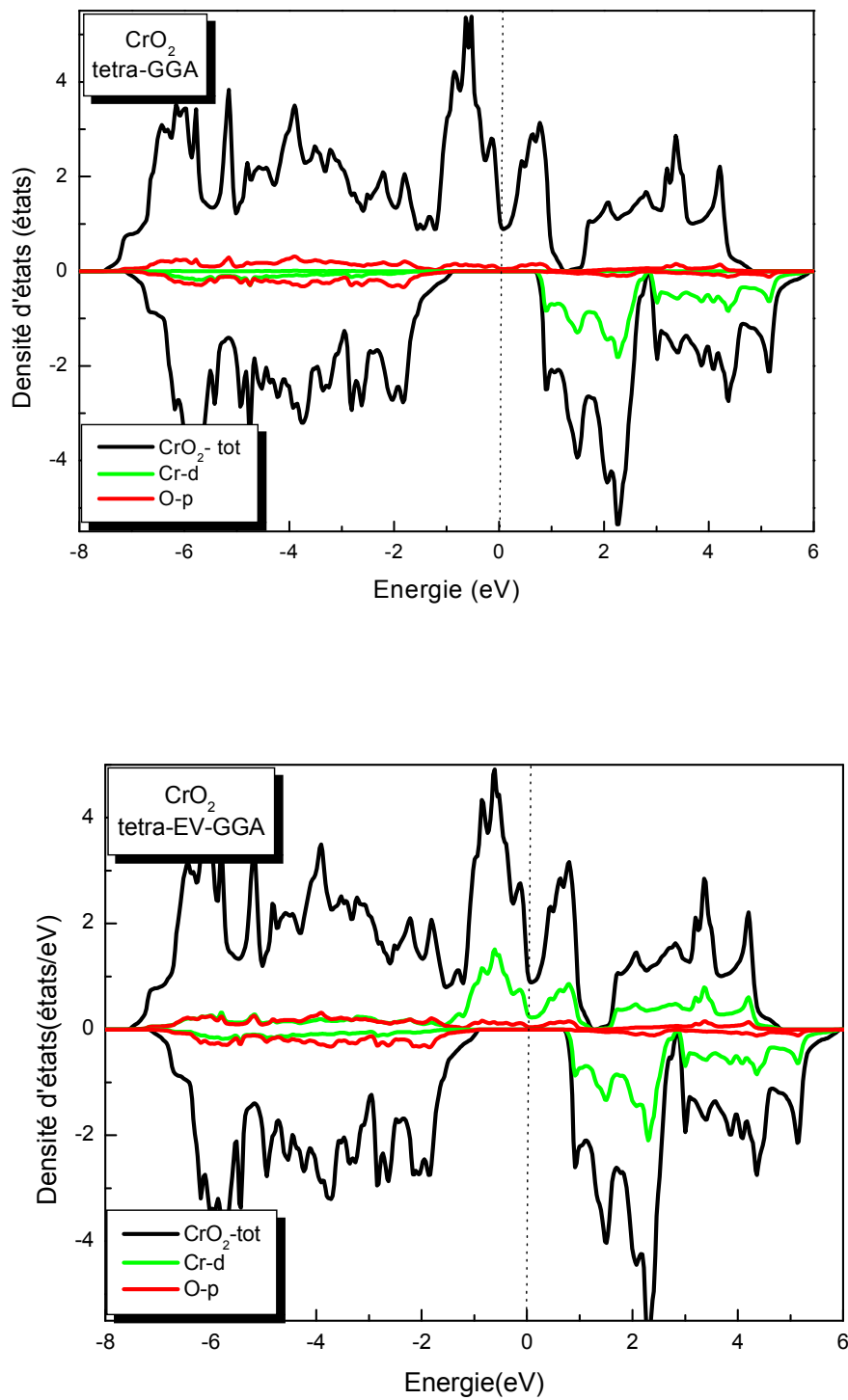
La bande de conduction de CB1 entre (1,5 eV et 5 eV) nous pouvons constater que les bandes sont principalement dominées par la contribution faible de l'orbital p du O et fort pour l'orbitale d du Cr.

Nous avons remarqué que les courbes des densités d'états obtenus sont presque similaires pour les composés  $\text{CrO}_2$  dans les deux phases orthorhombique et tétragonale que la contribution de l'atome Cr (précisément l'orbital d) est le beaucoup plus au niveau de Fermi.

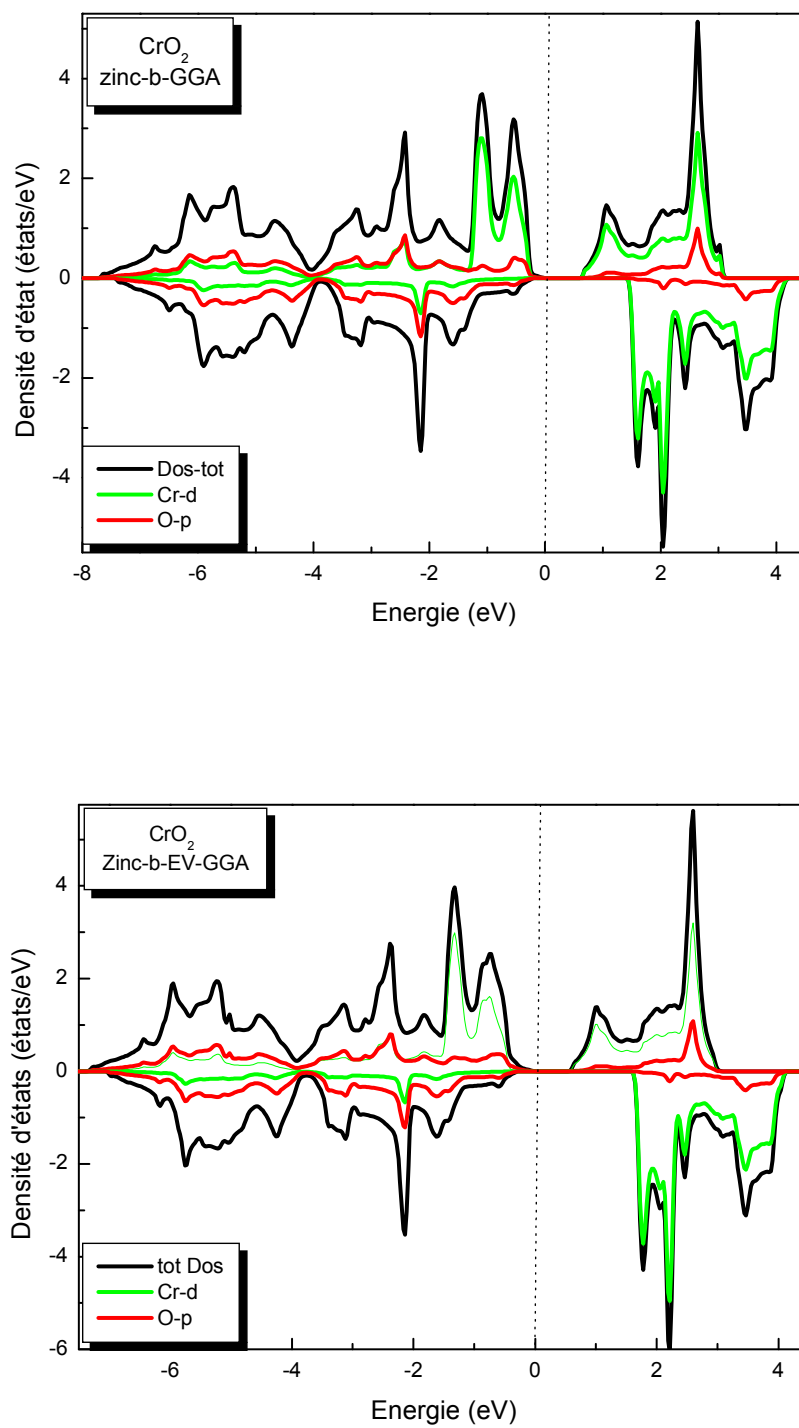
➤ Le gap d'énergie obtenu dans l'approximation EV-GGA est supérieur de cell obtenu avec GGA, pour le compose  $\text{CrO}_2$ .



**Figure III.18:** La densité d'états totale et partielle du  $\text{CrO}_2$  dans la phase orthorhombique calculée par GGA et EV-GGA.



**Figure III.19** : La densité d'états totale et partielle du  $\text{CrO}_2$  dans la structure tétragonale calculé par GGA et EV-GGA.



**Figure III.20:** La densité d'états totale et partielle du  $\text{CrO}_2$  dans la structure zinc-blende calculée par GGA et EV-GGA.

## III.6. Les propriétés magnétiques de CrO<sub>2</sub>:

### III.6.1. Rappel de magnétisme:

Les matériaux magnétiques ont une importance technologique considérable, grâce à leur grande richesse de comportement. Par ailleurs, le magnétisme occupe une place remarquable dans la description des propriétés fondamentales de la matière [85].

Le ferromagnétisme se définit comme la capacité d'un matériau à s'aimanter très fortement sous l'action d'un champ magnétique extérieur. Afin de comprendre comment certains éléments chimiques ou certains alliages peuvent posséder cette faculté si particulière, il faut tout d'abord s'intéresser au magnétisme à l'échelle atomique.

Pour certains atomes, ce moment magnétique atomique est non-nul. Ainsi sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, le moment magnétique de ces atomes va s'orienter selon la direction du champ appliqué [86]. On appelle ce phénomène le paramagnétisme.

Dans l'image planétaire de l'atome, les éléments sont soumis à deux mouvements: une révolution autour du noyau auquel correspond le moment orbital  $\vec{l}$  et une rotation sur lui-même auquel correspond le moment de spin  $\vec{s}$ . Seules les couches incomplètes ont des moments résultants orbitaux ( $\vec{L}$ ) ou de spin ( $\vec{S}$ ) non nuls.

Les propriétés magnétiques des composés résultent des interactions agissant sur les moments ( $\vec{L}$ ) et ( $\vec{S}$ ) associés à chaque atome magnétique. D'après la mécanique quantique, le moment magnétique total (somme des moments magnétiques orbital et de spin) s'écrit:

$$(\vec{m}) = \vec{m}_l + \vec{m}_s = -\mu_B \vec{L} - 2\mu_B \vec{S} \text{ Ou } \mu_B \text{ est le magnéton de Bohr.}$$

### III.6.2. Différents types de magnétisme:

#### III.6.2.1. Diamagnétisme:

Le diamagnétisme de la matière est le résultat des modifications du mouvement des électrons induites par l'application d'un champ magnétique. Conformément à la loi de Lenz, ces modifications tendent à s'opposer à la cause qui leur a donné naissance. Tous les atomes et molécules ont ainsi un certain diamagnétisme, qui donne une contribution négative à leur susceptibilité magnétique. Cette contribution est en général faible, et masquée par le

paramagnétisme lorsqu'il existe. L'étude du diamagnétisme est donc particulièrement importante pour les atomes ou les ions à couches électroniques pleines [87].

### **III.6.2.2. Paramagnétisme:**

Dans cette phase magnétique, les moments magnétiques élémentaires sont orientés aléatoirement dans toutes les directions à cause de l'agitation thermique. À une température supérieure à la température de transition (ferromagnétique de Curie ou antiferromagnétique de Néel), l'énergie thermique est supérieure à l'énergie d'interaction magnétique qui tend à structurer l'arrangement des moments magnétiques. L'aimantation de la substance est alors nulle sauf si un champ magnétique lui est appliqué [86].

### **III.6.2.3. Ferromagnétisme:**

Un corps ferromagnétique a une aimantation spontanée (à une température assez basse), c'est à dire que la résultante de ses moments magnétiques n'est pas nulle même en l'absence d'un champ magnétique appliqué. Cette aimantation spontanée suggère que les spins des atomes constituant le matériau sont arrangés de façon régulière et ordonnée, mais pas forcément dans un ordre colinéaire. Cet ordre disparaît (car vaincu par l'agitation thermique) lorsque la température est élevée au-delà d'une température de transition ordre-désordre (ferromagnétique à paramagnétique) caractéristique appelée la température de Curie  $T_c$  [87].

### **III.6.2.4. Antiferromagnétisme:**

Dans l'antiferromagnétisme, l'interaction des spins de différents voisins est un phénomène coopératif comme dans le cas du ferromagnétisme, mais de façon telle que les moments magnétiques se compensent [88]. Ces derniers forment, dans le plus simple des cas, deux sous-réseaux de structures identiques mais d'aimantations opposées, où leur résultante est nulle aux températures inférieures à une température de transition ordre-désordre (antiferromagnétique à paramagnétique) caractéristique appelée la température de Néel  $T_N$  [87].

## **III.6.3. Moment magnétique du composé $\text{CrO}_2$ :**

Nous avons calculé le moment magnétique total des atomes Cr et O, ainsi que

Le moment magnétique total du  $\text{CrO}_2$  dans différentes phases. Les résultats trouvés sont rapport sur le tableau III .5

Le Tableau (III.5) montre les moments magnétiques ( $m_0$ ) calculés pour  $\text{CrO}_2$  par les approximation GGA et LDA.

Le composé $\text{CrO}_2$	La structure	$m_0(\mu_B/\text{f. u})$ interstielle	$m_0(\mu_B/\text{f. u})$ Cr	$m_0(\mu_B/\text{f. u})$ O	$m_0(\mu_B/\text{f. u})$ dans la cellule
LDA	ortho	0,96317	1,56629	-0,02359	4,0014
	tétra	0,94982	1,54707	-0,01574	3,9810
	Zinc-b	0,58266	1,51943	-0,05099	2,0011
GGA	ortho	0,93156	1,62026	-0,04296	4,0024
	Tétra	0,92524	1,63331	-0,04796	4,002
	Zinc-b	0,57242	1,58672	-0,07953	2,008

**Tableau III.5:** les valeurs calculées des moments magnétiques pour  $\text{CrO}_2$  par l'approximation GGA.

On remarque que les deux approximations donnent la même valeur du moment magnétique total du  $\text{CrO}_2$  sauf dans la phase tétragonale, la LDA sous-estime le moment magnétique.

Nous avons calculé la densité d'états au niveau de Fermi, les résultats obtenus sont rassemblés sur le Tableau III.6

<i>Le composé</i> <i>CrO<sub>2</sub></i>		<i>N(E<sub>F</sub>)</i>	
		GGA	EV-GGA
Zinc-zb	dn	0,00	0,00
	up	0,01	0,00
Tétra	dn	0,00	0,00
	up	14,97	15,13
Ortho	dn	0,00	0,00
	up	12,51	12,77

Tableau III.6: densité d'états au niveau de Fermi du composé CrO<sub>2</sub> dans les trois phases.

On constate que le  $N(E_F)$  s'annule pour le spin dn dans les phases tétragonale et orthorhombique ce qui confirme la demi-métallicité du matériau CrO<sub>2</sub>.

Pour la phase zincb-lende  $E_F$  s'annule pour les deux directions du spin ce qui indique l'existence d'un gap d'énergie.

