

THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Structure de Recherche : Laboratoire de Physique des Hautes Énergies,
Modélisation et Simulation (LPHE-MS).

Discipline : Physique.

Spécialité : Physique des Matériaux.

Présentée et soutenue le 25/09/2021 par :

EL-ACHARI Tarik

**Calculs ab-initio des propriétés structurales, électroniques et
magnétiques des semi-conducteurs et oxydes magnétiques dilués
tridimensionnels**

JURY

EL RHALEB El Houssaïne	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V -Rabat	Président
KABOUCHI Bousselham	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V -Rabat	Rapporteur/Examineur
SALMANI El Mehdi	PH, Faculté des Sciences, Université Mohammed V -Rabat	Rapporteur/Examineur
HTOUTOU Khadija	PH, Centre Régional des Métiers de l'Education et de la Formation-Meknès	Rapporteur/Examineur
DRISSI EL BOUZAIID Mohcine	PA, École Nationale d'Architecture-Tétouan	Invité
GOUMRHAR Fayçal	PA, Ecole Supérieure de l'Education et de la Formation, Université Chouaib Doukkali-El Jadida	Invité
AHL LAAMARA Rachid	PH, Faculté des Sciences, Université Mohammed V -Rabat	Directeur de Thèse

Année Universitaire : 2020/2021

Dédicace

*Mes pensées vont à ma famille, et surtout mes parents.
Merci de m'avoir accompagné, soutenu et supportés
dans mes moments les plus difficiles.*

Remerciement

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique des Hautes énergies, Modélisation et Simulation à la Faculté des Sciences de Rabat, Université Mohamed V et sous la direction de Monsieur AHL LAAMARA Rachid.

Je remercie Monsieur EL HASSAN Saidi, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences, Université Mohamed V-Rabat et directeur du Laboratoire de Physique des Hautes énergies, Modélisation et Simulation, pour son aide et ses précieux conseils au cours de ces années. Je le remercie pour sa rigueur et son souci de clarté qui m'ont aidé à aller plus loin. Ses encouragements constants m'ont donné suffisamment de confiance en moi pour mener à bien ce travail. Soyez assuré, Monsieur, de toute mon estime et de mon profond respect.

Je tiens à remercier Monsieur AHL LAAMARA Rachid, Professeur Habilité à la Faculté des Sciences, Université Mohamed V-Rabat, qui m'a encadré tout au long de cette thèse et qui m'a fait partager ses brillantes intuitions. Qu'il soit aussi remercié pour sa gentillesse, sa disponibilité permanente et pour les nombreux encouragements qu'il m'a prodigués.

Je remercie Monsieur EL RHALEB El Houssaine Professeur à la Faculté des Sciences Rabat, Université Mohamed V pour l'honneur qu'il m'a accordé en acceptant d'être le président du jury de ma thèse, malgré ses nombreuses responsabilités et occupations scientifiques. Hommage à un homme et un esprit scientifique.

J'adresse également tous mes remerciements à Monsieur KABOUCHI Bousselham, Profes-

seur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences, Université Mohamed V-Rabat, de l'honneur qu'il m'a accordé en acceptant d'être rapporteur de cette thèse. Il a pris le temps de m'écouter et de discuter avec moi. Ses remarques m'ont permis d'envisager mon travail sous un autre angle. Pour tout cela je le remercie fortement.

À Monsieur SALMANI El Mehdi, Professeur Habilité à la Faculté des Sciences, Université Mohamed V-Rabat, Je suis infiniment sensible à l'honneur que vous me fait en acceptant de siéger parmi les jurys de cette thèse. Je tiens à exprimer mes profondes gratitude pour votre bienveillance et votre simplicité avec lesquelles vous m'avez accueilli. Veuillez trouver ici, cher Professeur, le témoignage de mes grandes estimse et de mes sincères reconnaissances.

Je remercie Madame HTOUTOU Khadija Professeur Habilitée au Centre régional des métiers de l'éducation et de la formation Meknès qui m'a fait l'honneur de bien vouloir étudier avec attention mon travail, pour avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse et pour m'avoir fourni une multitude de pistes de recherche pour les prochaines années, veuillez agréer Madame mes remerciements les plus sincères.

Monsieur DRISSI EL BOUZAIDI Mohcine, Professeur de l'Enseignement Supérieur Assistant à l'Ecole Nationale d'Architecture de Tétouan qui m'a supporté et m'a permis de me lever motivé, le coeur léger, et l'esprit tranquille depuis le début de ce mémoire, très humblement, je voudrais vous dire merci pour votre soutien pendant mes périodes de doutes, pour vos multiples encouragements répétés, vous avez su me mettre sur le bon chemin.

Un grand merci à Monsieur GOUMRHAR Fayçal, de l'Enseignement Supérieur Assistant à l'Ecole Supérieure d'Education et de Formation d'El Jadida, Université Chouaib Doukkali pour sa collaboration et son aide au cours de mon cursus doctoral. Je le remercie également pour son amitié, ses qualités humaines écoute et de compréhension merci de m'avoir fait profiter de vos compétences et de vos soyez assuré de ma profonde reconnaissance.

Je tiens à exprimer ma très vive reconnaissance et toute ma gratitude envers Madame DRISSI Lalla Btissam, Professeur Habilitée à la Faculté des Sciences, Université Mohamed V-Rabat, pour sa sympathie, sa disponibilité, son soutien permanent, ses idées, ses conseils, ainsi que pour sa participation au bon déroulement de ce travail.

Je remercie également Madame LÂFIF Fatiha, Professeur agrégée en classes préparatoires

Remerciements

aux grandes écoles pour avoir accepté de porter une attention particulière à l'aspect linguistique de cette thèse.

Je remercie l'ensemble de l'équipe de recherche du Laboratoire Physique des Hautes énergies Modélisation et Simulation pour les nombreuses et fructueuses discussions. Travailler avec eux a été un réel plaisir.

Résumé

Le but de cette thèse est l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs et oxydes magnétiques dilués tridimensionnels en employant la DFT. Nous avons commencé par présenter le domaine de la spintronique et les matériaux semi-conducteurs, ensuite nous avons étudié les phénomènes magnétiques présentés dans les solides. Puis, nous avons énoncé les méthodes théoriques qui permettent l'étude des matériaux et des solides. Nous distinguons particulièrement la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode KKR. Dans le dernier chapitre nous exposons nos différentes contributions dans le domaine de la spintronique, en commençant par examiner la possibilité d'obtenir la half-métallicité dans le carbure d'étain SnC dopé par Mn et V. Par la suite nous avons étudié le CeO₂ dopé par Mn. Ensuite explorer les propriétés électroniques et magnétiques de CdS dopé par (Ti, V, Cr, Mn et Co). Et finalement analyser les propriétés électroniques et magnétiques du zinc-blende AlN dopé par V et Cr.

Mots-clefs (5) : DFT, KKR, Spintronique, DMS/DMO, Half-Métaux.

Abstract

The aim of this thesis is to study the structural, electronic and magnetic properties of three-dimensional dilute magnetic semiconductors and oxides using DFT. We started by presenting the field of spintronics and semiconductor materials, then we studied the magnetic phenomena presented in solids. Then, we set out the theoretical methods that will allow the study of materials and solids we distinguish and particularly the density functional theory (DFT) and the KKR method. In the last chapter we present our various contributions in the field of spintronics, starting by examining the possibility of obtaining half-metallicity in Mn and V doped SnC tin carbide. Then study Mn doped CeO₂. Then explore the electronic and magnetic properties of (Ti, V, Cr, Mn and Co)-doped CdS. And finally analyze the electronic and magnetic properties of zinc-blende AlN doped V and Cr.

Key Words (5) : DFT, KKR, Spintronics, DMS/DMO, Half-Metals

Table des matières

Table des figures	x
Liste des tableaux	xix
Introduction Général	1
I Phénomène de spintronique	7
1 Généralité sur les spins	7
1.1 Définition de spin	7
1.2 Modèle planétaire de Bohr et la quantification spatiale	9
1.3 Découverte du spin	10
1.4 Expérience de Stern-Gerlach	11
2 Concept et applications spintroniques	13
2.1 Magnétorésistance géante (GMR)	16
2.2 Jonctions des tunnels magnétiques et magnétorésistance à effet tunnels (TMR)	18
2.3 Couple de transfert de spin (STT)	20
3 Matériaux pour la spintronique	21
3.1 Semi-conducteurs magnétiques	23
3.2 Métaux magnétiques et isolants topologiques	23
4 Semi-conducteurs	33
4.1 Conducteurs et isolants	33
4.2 Modèle d'électron libre	36

4.3	Matériaux semi-conducteurs	40
4.4	Semi-conducteurs intrinsèques	44
4.5	Dopage des semi-conducteurs	51
4.6	Semi-métaux	56
II	Magnétisme et matériaux magnétiques	58
1	Description macroscopique	59
2	Description quantique du magnétisme	61
3	Paramagnétisme et diamagnétisme dans les atomes	63
4	Magnétisme dans les solides	66
4.1	Contributions diamagnétiques	67
4.2	Contributions paramagnétiques	68
5	Interactions champ cristallin	72
6	Ordres magnétiques	80
6.1	Ferromagnétisme	81
6.2	Antiferromagnétisme	86
6.3	Ferrimagnétisme	93
6.4	Verre de spin	100
7	Interactions d'échange	105
7.1	Échange dans les isolants	109
7.2	Échange dans les métaux	112
8	Semi-conducteurs magnétiques dilués	118
8.1	Phase paramagnétique	122
8.2	Phase de verre de spins	125
III	Calcul de structure électronique : Cadre théorique	126
1	Équation de Schrödinger à plusieurs corps	126
2	Méthode de Hartree-Fock	130
3	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	132
3.1	Définition de densité	132
3.2	Théorèmes de Hohenberg-Kohn	133
3.3	Énergie totale en termes de densité et système auxiliaire de Kohn-Sham .	136
3.4	Équations variationnelles de Kohn-Sham	138
3.5	Fonctionnelles d'échange-corrélation	139
3.6	Résolution des Équations de Kohn-Sham	151

3.7	Algorithmes de mixing	155
4	Méthodes de base pour déterminé la structure électronique	159
4.1	Équation de Schrödinger radiale	160
4.2	Méthodes d'ondes planes	161
4.3	Pseudo-potentiels et ondes planes	166
5	Méthode de KKR	170
5.1	Potentiels muffins-tin	171
5.2	Théorie de diffusion par un seule potentiel	173
5.3	Théorie de diffusion multiple	185
6	Approximation cohérente du potentiel (CPA)	191
IV Contributions		195
1	Contribution I : Half-métallicité dans le carbure d'étain SnC dopé par Mn et V (Computational Condensed Matter , 25, e00504 (2020).)	195
1.1	Résumé de la contribution 1 :	195
1.2	Contenu de la contribution 1 :	196
2	Contribution II : Propriétés structurales, électroniques et magnétiques du CeO_2 dopé par Mn : une étude ab-initio (Physica B: Condensed Matter 601 (2021): 412443.)	203
2.1	Résumé de la contribution 2 :	203
2.2	Contenu de la contribution 2 :	203
3	Contribution III : Propriétés électroniques et magnétiques de CdS dopé par (Ti , V , Cr , Mn et Co) (Journal of Superconductivity and Novel Magnetism , 1-9 (2021).)	210
3.1	Résumé de la contribution 3 :	210
3.2	Contenu de la contribution 3 :	211
4	Contribution IV : Propriétés électroniques et magnétiques du AlN de structure zinc-blende dopé par V et Cr (Communications in Theoretical Physics , 73 (2021) 125702.)	221
4.1	Résumé de la contribution 4 :	221
4.2	Contenu de la contribution 4 :	222
Conclusion générale		231
Bibliographie		234

Table des figures

I.1	Une vision mentale pour imagé le spin comme le moment cinétique associé à l'auto-rotation d'une particule autour d'un axe. Cette image, bien que certainement incomplète et heuristique, est adéquate pour de nombreuses situations. . .	8
I.2	Disposition expérimentale de l'appareil Stern-Gerlach [15]	11
I.3	Bases de la spintronique. (a) Structure de bande schématique d'un métal ferromagnétique montrant la division de la bande d'énergie pour les spins. (b) Schéma de la conduction dépendante du spin à travers des canaux indépendants de spin \uparrow et de spin \downarrow . (c) Résistivités des canaux de conduction spin up et spin down pour le nickel dopé à 1% de plusieurs types d'impureté (mesures à 4.2 K). Le rapport α entre les résistivités $\rho_{0\downarrow}$ et $\rho_{0\uparrow}$ des canaux de spin \downarrow et de spin \uparrow peut être aussi grand que 20 (impuretés <i>Co</i>) ou, également, inférieur à un (impuretés <i>Cr</i> ou <i>V</i>) [41, 49, 50]	17

I.4	(a) Structure d'une multicouche Fe/Cr . La flèche indique les orientations relatives de l'aimantation dans des couches successives de Fe à champ nul lorsque le couplage intercouche est antiferromagnétique. (b) Mesures de magnétorésistance (4.2 K) pour les multicouches $(Fe/Cr)_n$. à l'extrême droite ($> H_S$, où H_S est le champ de saturation) ainsi qu'à l'extrême gauche ($< -H_S$), les aimantations de toutes les couches de fer sont alignées par le champ magnétique externe et la résistivité est faible. À champ nul, les aimantations des couches de Fe adjacentes sont dans des directions opposées (comme sur la Figure. I.4(a)) et la résistivité est grande. (c) $Fe/Cr/Fe$ tricouche[36]. (d) Mécanisme de GMR. Dans la configuration magnétique parallèle (à droite), les électrons de l'une des directions de spin peuvent facilement traverser toutes les couches magnétiques et le court-circuit à travers ce canal conduit à une petite résistance. Dans la configuration antiparallèle (à gauche), les électrons de chaque canal sont ralentis par les couches magnétiques qui ont une configuration magnétique opposée et la résistance est élevée [41, 49, 50]	18
I.5	(a) Exemple de structure caractérisée par l'apparition d'un effet de magnétorésistance tunnel. (b) Image de microscopie électronique d'un $Fe(001)/MgO(001)/Fe(001)$ MTJ [41, 49, 50]. (c) Courbes TMR (résistance vs champ d'un $Fe/MgO/Fe$ MTJ [41, 49, 50]	19
I.6	(a) Illustration du concept de transfert de spin introduit par John Slonczewski [63] et Berger [64]. Un courant polarisé en spin est préparé par une première couche magnétique F_1 avec une polarisation de spin orientée obliquement par rapport à l'axe d'aimantation d'une deuxième couche F_2 . Lorsqu'il passe par F_2 , l'interaction d'échange aligne sa polarisation de spin le long de l'axe de magnétisation [41, 49, 50]. (b) Nano-pilier MTJ (également schématisation des STT-RAM) pour des expériences de changement d'orientation magnétique par STT : l'aimantation de la couche magnétique libre est inversée par le STT en raison de l'injection d'un courant spin-polarisé créé par la couche $CoFeB$. (c) Identique à (b), mais avec une précession de l'aimantation de la couche libre (oscillateur STT). (d) Résistance vs courant pour un Nano-pilier avec changement d'orientation magnétique induite par le courant entre des configurations magnétiques parallèles et antiparallèles [50]. (e) Exemple d'émission de micro-ondes à partir de la précession d'un vortex magnétique dans un oscillateur STT [50].	20
I.7	(a) La classification des matériaux spintroniques. (b) Schématisation de circuits spintroniques composés de différents matériaux spintroniques [70].	22

I.8	Représentations schématiques des structures de bandes pour divers matériaux spintroniques : (a) HSC , (b) SGS , (c) BMS , (d) Isolants topologiques , (e) Métaux ferromagnétiques et (f) half-métaux . [70]	24
I.9	Représentation de la cellule unitaire de la pérovskite	26
I.10	Diagramme de phase pour les manganites pérovskites [95].	27
I.11	Influence du désordre des rayons ioniques sur la température de transition isolant-conducteur des manganites [95, 97].	28
I.12	Observation de la magnétorésistance pour une couche mince épitaxiale $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ [95, 107].	29
I.13	Observation d'une magnétorésistance tunnel extrêmement élevée sur des jonctions tunnel magnétiques optimisées [95, 109].	30
I.14	Modèles de structure pour les matériaux de spintronique : (a) doubles pérovskites $A_2M'M''O_6$, (b) alliages de Heusler $XX'YZ$ [70].	31
I.15	La formation de bandes d'énergie dans les solides. (a) Niveaux d'énergie liante et antiliante et leur occupation pour une molécule construite de deux atomes de Na . Les points bleus et les flèches symbolisent les électrons avec leur spin. (b) Les niveaux d'énergie de la molécule en fonction de la séparation inter-atomique. (c) Les niveaux d'énergie pour un amas de nombreux atomes de Na en fonction de leur séparation. (d) Pour de très nombreux atomes, il existe un quasi-continuum entre les niveaux d'énergie les plus bas et le les plus élevés. Cette bande d'énergie est à moitié remplie d'électrons (zone sombre) et à moitié vide (zone claire) [121].	34
I.16	Formation de bande Si . La bande inférieure correspond aux états sp^3 et est complètement remplie. [121]	35
I.17	Les états électroniques dans le modèle d'électrons libres. La séparation d'énergie croissante entre les points aux énergies plus élevées est un artefact causé par le maintien de $n_y = n_z = 0$. [121]	37
I.18	(a) Points d'entiers (n_x, n_y, n_z) qui représentent les états vibrationnels autorisés et (b) les vecteurs d'onde (k_x, k_y, k_z) correspondant à (n_x, n_y, n_z) . La Figure illustre une coupe bidimensionnelle pour $n_z = 0$ ou $k_z = 0$ et le cercle représente une coupe à travers une sphère pour une certaine valeur la plus élevée de n_{max} ou k_{max} , de sorte qu'un total de N états est inclus [121].	38
I.19	(a) Densité d'états pour un gaz d'électrons libres $g(E)$. (b) Fonction de distribution de Fermi-Dirac $f(E, T)$ à $T = 0$ (trait pointillé) et à température finie. (c) Densité des états occupés $g(E)f(E, T)$ [121].	40
I.20	Tableau Périodique des éléments	42

I.21	Neutralité de charge et position du potentiel chimique dans un semi-conducteur intrinsèque. (a) Densité schématique des états pour un semi-conducteur. (b) Distribution de Fermi-Dirac à température finie. (c) Densité d'états occupés (zone bleu) pour le potentiel chimique juste au-dessus du maximum de la bande de valence. (d) Densité d'états occupés pour le potentiel chimique proche du milieu de gap. Notez que la température en (b-d) est beaucoup plus élevée que la température ambiante pour rendre visible la présence de porteurs excités. [121]	45
I.22	Transport de charge dans un champ électrique pour un BV partiellement rempli. Le processus peut être interprété comme un mouvement d'électrons dans la direction opposée au champ ou comme un mouvement d'un trou dans la direction du champ.	46
I.23	(a) Illustration de la bande de valence et de la bande de conduction au voisinage de la gap. Les bandes sont décrites comme des paraboles avec des courbures différentes (masses effectives). (b) Image encore plus simple dans laquelle les bandes de valence et de conduction sont représentées par des niveaux d'énergie uniques [121].	47
I.24	Bandes d'énergie électronique pour <i>Si</i> et <i>GaAs</i> . Les bandes en dessous de la zone grise sont complètement remplies et les bandes au-dessus de la zone grise sont complètement vides à température nulle. La zone grise représente une bande interdite absolue dans la structure électronique. [121]	48
I.25	Atomes dopants non ionisés dans un réseau de <i>Si</i> : (a) donneur (b) accepteur [121].	52
I.26	Niveaux d'énergie pour les atomes dopants. (a) L'état fondamental du donneur est placé juste en dessous du minimum de bande de conduction. L'ionisation d'un atome donneur correspond au transfert de l'électron supplémentaire dans la bande de conduction. (b) Le niveau accepteur est placé juste au-dessus le maximum de la bande de valence. L'ionisation d'un atome accepteur correspond à l'acceptation (à la prise) d'un électron de la bande de valence et ainsi à la génération d'un trou mobile [121].	54
I.27	Illustration d'une structure de bande d'un semi-métal	56
II.1	Représentation schématique de structures microscopiques de matériaux diamagnétiques et paramagnétiques au repos et en présence d'un champ magnétique H	61

II.2	(a) Précession d'un moment magnétique atomique dans un champ externe. (b) Orientations possibles pour le moment magnétique dans la direction du champ pour l'hydrogène avec $l = 2$. (c) Orientations possibles pour le moment magnétique dans la direction du champ pour $J = 3/2$ [121].	64
II.3	Susceptibilité paramagnétique d'un solide avec des moments magnétiques localisés. La limite de la loi de Curie est indiquée par une ligne pointillée [121].	69
II.4	(a) Densité des états occupés pour les électrons libres à $T = 0$ K, divisés en électrons ayant leur moment magnétique antiparallèle ($N_{\uparrow\downarrow B_0}$) ou parallèle ($N_{\downarrow\uparrow B_0}$) à un champ externe, mais le champ est presque nul. (b) Lorsque B_0 n'est plus petit, l'énergie des électrons est augmentée ou réduite de $\mu_B B_0$, selon l'orientation de leur moments magnétiques. (c) Les électrons avec un moment magnétique antiparallèle au champ peuvent atteindre un état d'énergie plus faible en renversant leurs spins. De cette manière, une situation stable avec une énergie de Fermi constante est atteinte. [121]	71
II.5	La distribution angulaire des orbitales s , p , d et f	73
II.6	Un atome de métal M dans un environnement (a) octaédrique et (b) tétraédrique. L'environnement octaédrique se trouve dans de nombreux oxydes de métaux de transition où les anions d'oxygène se trouvent aux coins d'un octaèdre avec l'atome de métal au centre. L'environnement tétraédrique peut être décrit de manière pratique en considérant les coins alternés d'un cube comme illustré [133].	74
II.7	Le champ cristallin provient d'une interaction électrostatique. (a) L'orbitale d_{xy} est inférieure en énergie par rapport à (b) l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ dans un environnement octaédrique [133].	75
II.8	Le champ cristallin dans un environnement (a) octaédrique et (b) tétraédrique [133].	76
II.9	Configurations électroniques pour les cas (a) de champ faible et (b) de champ fort pour un ion $3d^6$, par ex. Fe^{2+} [133].	77
II.10	L'effet Jahn-Teller pour Mn^{3+} ($3d^4$). Un complexe octaédrique (à gauche) peut se déformer (à droite), divisant ainsi les niveaux t_{2g} et e_g . La distorsion abaisse l'énergie parce que le niveau par exemple occupé individuellement est abaissé en énergie. L'économie d'énergie grâce à l'abaissement du d_{xz} et du d_{yz} niveaux est exactement équilibré par l'augmentation du niveau d_{xy} . [133]	79
II.11	(a) L'énergie d'un complexe octaédrique en fonction de la distorsion Q selon l'éq II.39. (b) L'énergie du complexe octaédrique en fonction de la distorsion Q selon l'équation II.40.. [133]	80

II.12 Types des ordres magnétiques. Les flèches indiquent la direction et la taille des moments magnétiques localisés.	81
II.13 Domaines dans un cristal ferromagnétique. Chaque domaine a une aimantation mais l'aimantation nette de l'échantillon est nulle [138].	82
II.14 Méthode graphique pour déterminer l'aimantation spontanée à différentes températures. [138]	83
II.15 Graphique théorique de l'aimantation spontanée $\frac{M(T)}{M(0)}$ en fonction de $\frac{T}{T_C}$ pour différentes valeurs supposées de J . [138]	85
II.16 Variation typique de la susceptibilité par rapport à la de température substance antiferromagnétique : (a) susceptibilité, (b) susceptibilité réciproque. [138]	86
II.17 Alignement de spin antiparallèle dans les réseaux A et B d'un cristal (CC) antiferromagnétique	87
II.18 Variation de température de la susceptibilité d'une substance antiferromagnétique prévue par la théorie. [138]	90
II.19 Effet du champ appliqué sur les spins : (a) H parallèle au spin, (b) H perpendiculaire au spin	91
II.20 Exemples d'arrangements de spin ferrimagnétiques possibles	94
II.21 Structure spinelle	95
II.22 Disposition des spins des ions Fe^{3+} et des ions M^{2+} dans la structure spinelle	96
II.23 Susceptibilité réciproque d'un ferrimagnet au-dessus de T_{FN} [138].	98
II.24 Variation de de l'aimantation nette M par rapport au température pour différentes valeurs de $\frac{M_A(0)}{M_B(0)}$; courbes 1, 2, 3 avec $\frac{M_A(0)}{M_B(0)} > 1$, courbe 4 avec $\frac{M_A(0)}{M_B(0)} = 1$, courbes 5, 6, 7 avec $\frac{M_A(0)}{M_B(0)} < 1$. [138]	99
II.25 Configuration d'un verre de spin. (a) Verre de spin congelé avec, $\mathcal{J}_1 > 0$ (ferromagnétique) et $\mathcal{J}_2 < 0$ (antiferromagnétique). Les liens en zig-zag indiquent une liaison brisé ; le spin dans la grand cercle est frustrée. (b) Verre de spin amorphe pour lequel les sites désordonnés du réseau sont occupés par des moments magnétiques. [150]	100
II.26 Au-dessous de T_C , les différentes courbes de susceptibilité χ semblaient converger vers une seule valeur de χ non nulle comme $T \rightarrow 0$ K. au-dessus de T_C et en dessous d'environ 50 K, la susceptibilité obéit à une simple loi de Curie, tandis que dans la région de température plus élevée de 100 à 150 K, un comportement de type Curie-Weiss a été observé avec une petite température de Curie-Weiss paramagnétique positive. [153]	101

II.27 Les frustrations dans un système à trois spins, (a) Le produit des interactions le long du triangle est positives. Dans ce cas, il n’y a pas de frustration dans le système, et l’état fondamental n’est pas dégénéré, (b) Le triangle frustré : le produit des interactions le long du triangle est négatif et l’état fondamental du système est dégénéré.	103
II.28 Les fonctions d’onde spatialement symétrique et antisymétrique pour la molécule H_2 [167].	106
II.29 Fractionnement des états singlet de spin et triplet de spin pour la molécule H_2 . L’intégrale d’échange \mathcal{J} est négative, donc le singlet est inférieur [167].	107
II.30 Liaison de superéchange typique [167]	109
II.31 Image simple du superéchange. Pour les spins antiparallèles (Les moments des métaux sont couplés antiferromagnétiquement) sur les orbitales d, deux processus de sauts consécutifs sont possibles de deux manières. Pour les spins parallèles (Les moments des métaux sont couplés ferromagnétiquement), le principe de Pauli supprime le deuxième processus de saut.	110
II.32 Antiferromagnétisme incliné dû à l’interaction Dzyaloshinski-Moriya [167].	111
II.33 Délocalisation d’électrons en bandes d moitié remplis, presque vides ou presque pleines [167].	114
II.34 Une représentation graphique du modèle $s-d$. Les électrons localisés (bleus) sont situés sur les sites du réseau. Les électrons de conduction (rouges) sont situés autour d’eux [188].	115
II.35 Variation de la fonction RKKY, d’un gaz d’électrons libres au voisinage d’un moment magnétique ponctuel à l’origine $r = 0$ [192].	116
II.36 L’interaction double échange. L’électron saute en mémorisant son état de spin d’un noyau ionique localisé à l’autre. [192]	117
II.37 Le mécanisme de double d’échange donne un couplage ferromagnétique entre les ions Mn^{3+} et Mn^{4+} participant au transfert d’électrons. L’interaction d’échange favorise le saut si (a) les ions voisins sont alignés ferromagnétiquement et non si (b) les ions voisins sont alignés antiferromagnétiquement.	118
II.38 (a) Un ferroaimant magnétique qui contient des ions magnétiques (b) un semi-conducteur non magnétique qui ne contient pas d’ions magnétiques, et (c) un oxyde magnétique dilué où seule une petite fraction des sites semi-conducteurs hôtes est remplacée par des dopants de métal de transition. Adapté de la référence [194].	119

II.39 Schéma du principe de l'hybridation $p-d$ dans $CdMnTe$ d'après Wei et Zunger [201]. (a) niveaux atomiques non polarisés, (b) niveaux atomiques fractionnés par échange, (c) niveaux fractionnés de champ cristallin, (d) états d'interaction finaux. La répulsion de niveau avec des états d spin-up occupés et spin-down inoccupés détermine le signe de l'interaction d'échange $p-d$ [195]	120
II.40 Comportement de Curie-Weiss de la susceptibilité à bas champ et haute température de $Cd_{1-x}Mn_xTe$ pour $x > 0.2$. Les points solides sont expérimentaux. Les lignes pointillées sont des extrapolations du comportement à haute température pour déterminer la température de Curie-Weiss (à partir de la référence [202]).	123
II.41 Schéma de niveau d'énergie pour une paire d'ions Mn^{2+} , montrant comment les étapes se produisent dans la magnétisation à des champs élevés. La taille relative des pas en M est exagérée pour plus de clarté [200].	124
III.1 Les flèches indiquent la solution ordinaire de l'équation de Schrödinger où le potentiel $V_{ext}(\mathbf{r})$ détermine tous les états du système $\Psi_i(\{\mathbf{r}\})$, y compris l'état fondamental $\Psi_0(\{\mathbf{r}\})$ et la densité d'état fondamental $n_0(\mathbf{r})$. La flèche HK est l'approche d'Hohenberg et Kohn, où, la densité détermine uniquement le potentiel externe, et l'énergie totale du système est minimisée, par rapport à la fonction de densité $n(\mathbf{r})$ [222].	135
III.2 HK_0 désigne le théorème de Hohenberg-Kohn appliqué au un système sans interaction. La flèche KS est la connexion dans les deux sens entre les systèmes en interaction et les systèmes à particules indépendantes [222].	139
III.3 Classification des principales fonctionnelles d'échange-corrélation. Les suffixes X et C indiquent respectivement les fonctions d'échange et de corrélation [226]. . .	140
III.4 échelle de Jacob des fonctionnelles d'échange-corrélation [233].	142
III.5 Représentation des termes dans le hamiltonien de Hubbard. À gauche : le paramètre de "saut" t . Droite : La répulsion sur site \mathcal{U}	147
III.6 Représentation schématique de la boucle auto-cohérente (self-consistent) pour la solution des Équations de Kohn-Sham [222].	152
III.7 (a) La première zone de Brillouin d'un réseau cubique à faces centrées, avec \mathbf{k} -points de symétrie élevée marqués. (b) La première zone Brillouin d'un réseau hexagonal, avec des \mathbf{k} -points de symétrie élevée marqués.	164
III.8 Première Zone de Brillouin : En haut pour le cubique centré, En bas pour le cubique a faces centrées [222].	166

III.9 Illustration schématique des "all-electron" potentiels de tous les électrons (lignes solides) et de pseudo-électrons (lignes en pointillés) et de leurs fonctions d'onde correspondantes. Le rayon auquel les valeurs de "all-electron" et de pseudoélectrons correspondent est désigné par r_{cut} [283] 167

III.10 Illustration de la division de l'espace dans un cristal en régions de muffin-tin et interstitielle [305] 172

III.11 Full-potential (à gauche) et approximation muffin-tin de ce potentiel (droite). [305] 172

III.12 Diffusion multiple d'un électron dans un système de potentiels individuels de type MT (schématiquement). Un processus de diffusion multiple est illustré. Pour obtenir la structure électronique du système, il faut résumer globalement les multiples processus de diffusion possibles [309]. 173

III.13 Fonction d'onde radiale pour un potentiel de diffusion unique (schématiquement). À l'intérieur du R_{MT} de rayon MT, la fonction d'onde montre des oscillations. Dans la région asymptotique à l'extérieur du rayon MT, il y a un déphasage par rapport à la fonction d'onde radiale pour un potentiel nul (ligne discontinue rouge). [309] 175

III.14 Illustration schématique de la diffusion d'une onde plane par un potentiel sphérique [222]. 176

III.15 Schématisation de la matrice-T où l'amplitude de diffusion totale est somme de chaque amplitude de diffusion [309] 178

III.16 Système de coordonnées dans un potentiels-MT [309] 185

III.17 Représentation schématique de la condition CPA pour un alliage binaire. Les sites C sont occupés par un potentiel cohérent, tandis que les sites A et B sont occupés par des potentiels d'impuretés. L'Équation indique que la moyenne doit être égale à la moyenne pondérée sur les sites A et B avec les concentrations C_A et C_B , chacun dans le même milieu cohérent [247]. 193

Liste des tableaux

- I.1 Largeur des gaps pour les semi-conducteurs communs (au-dessus de la ligne horizontale) et les isolants (en dessous de la ligne horizontale) [121]. 41
- II.1 États fondamentaux magnétiques pour les ions $3d$ en utilisant les règles de Hund. Pour chaque ion, la configuration électronique et les valeurs prédites de S , L , J le Terme spectroscopique et g pour l'état fondamental sont énumérés. La valeur calculée de μ_{eff} est en unités de μ_B pour chaque ion est également affichée. À l'aide des prévisions des règles de Hund, la colonne suivante répertorie les valeurs expérimentales qui sont dérivées des mesures sur les sels paramagnétiques contenant les ions pertinents. Cela s'accorde beaucoup mieux avec $g[S(S+1)]^{1/2}$, qui suppose une extinction d'orbitale, de sorte que $L = 0$, $J = S$ et $g = 2$ [133]. . . . 78

Introduction Générale

Les besoins des sociétés avancées d'aujourd'hui sont vivement hétérogènes, où ils vont bien au-delà des besoins alimentaires et d'habitat, etc. Ils se concentrent désormais sur des préoccupations telles que la paix la sécurité, des soins de santé abordables et de qualité, la transmission rapide et sécurisée de l'information, la conservation des ressources et un environnement propre. Les progrès de la science et de l'ingénierie des matériaux ont une incidence sur chacune de ces préoccupations [1]. L'impact des matériaux est évident dans nombreux exemples, allant de l'amélioration de l'acier à l'invention de diodes électroluminescentes, de fibres de carbone ainsi que de mémoires moins chères avec une capacité de stockage de données très élevée, les nouveaux matériaux sont essentiels pour relever les défis mondiaux de mobilité, d'énergie, de communication et de durabilité [2]. Cette influence apparaît dans divers domaines notamment, dans les technologies électroniques, optiques et magnétiques, qui révolutionnent l'informatique et la communication ce qui conduit l'humanité à l'ère de l'information. La miniaturisation des appareils, rend l'invention des transistors et des circuits intégrés une tâche possible [2]. Par conséquent d'énormes capacités de calcul et de communication sont toujours en croissance exponentielle, ce qui change fondamentalement la façon dont nous interagissons, travaillons et vivons. La science des matériaux et la physique de la matière condensée sont au cœur de l'invention, du développement, de la conception et de l'amélioration de nouveaux matériaux et par voie de conséquence de nouveaux phénomènes et processus physiques qui sont donc une excellente démonstration de l'interdépendance de la science, de la technologie et de la société [2].

Les progrès de la conception et de la technologie des matériaux modernes sont étroitement liés aux progrès de la compréhension de la base de la physique de la matière condensée, de

Liste des tableaux

la physique statistique et de la mécanique quantique ainsi que le développement et l'application de diverses méthodes expérimentales et théoriques. Les outils expérimentaux performants, combinés à des progrès extraordinaires de la théorie et de la puissance de calcul permettent de mieux comprendre les phénomènes microscopiques dans les matériaux. Ils ont ouvert de nouvelles voies afin de comprendre, soulever et répondre à de nouvelles questions [2].

Tout en utilisant la simulation numérique dans la science des matériaux, nous visons à mieux comprendre diverses propriétés et phénomènes des matériaux, à concevoir et fabriquer de meilleurs matériaux pour la société. La théorie fonctionnelle de la densité occupe une place centrale dans ce processus. Une description ab-initio des matériaux à partir des premiers principes de la mécanique quantique qui implique des équations aux dérivées partielles relativement difficiles et considèrent les noyaux et les électrons comme des particules de base et contient des informations fondamentales et très précieuses sur les interactions des électrons dans les solides et contribue ainsi à l'avancement des connaissances sur les aspects structurels, mécaniques, optiques, thermiques, électriques, magnétiques, propriétés ferroïques ou de transport dans les solides, les surfaces, les films minces, les hétérostructures, les clusters et les molécules [2]. Ainsi, les calculs des premiers principes ne dépendent d'aucun paramètre externe à l'exception des numéros atomiques des atomes constitutifs à simuler [3].

Cet objectif est atteint en modélisant des matériaux grâce à des codes et des ordinateurs programmés avec des théories et des algorithmes basés sur la physique, les mathématiques, la chimie, la science des matériaux et l'informatique. Par exemple, le comportement de frittage (**Sintering**) d'un métal peut être normalement étudié avec le four de frittage habituel dans un laboratoire. Cependant, cela peut être fait sur un ordinateur. En modifiant diverses conditions d'entrée, l'ensemble des spectres de données peut être généré d'une manière efficace et précise si les analyses sont correctement configurées [3].

Dans de nombreux cas, la simulation peut devenir le seul moyen de manipuler des matériaux dans des conditions extrêmes et hostiles, ces dernières ne peuvent jamais être atteintes dans un laboratoire sous haute pression, à haute température et en présence des substances toxiques ou de rayonnement nucléaire. Par exemple, les matériaux dans des environnements de fusion nucléaire sont aujourd'hui très préoccupants. Les différents dommages survenant dans les matériaux de fusion par irradiation neutronique peuvent être simulés sans se soucier des équipements coûteux ni du danger de rayonnement [3].

À l'aide de la simulation numérique des matériaux, nous pouvons concevoir de meilleurs matériaux et développer des puces de circuits intégrés plus rapides, plus petites et plus légères. Il ne fait aucun doute que la simulation changera le paradigme de la recherche sur les matériaux. La simulation changera les « expériences de laboratoire » avec des matériels lourds à des « science

du clavier » sur les ordinateurs [3]. Actuellement, la science informatique des matériaux n'est plus un sujet spécialisé, puisqu'il est devenu familier et courant. En outre, la plupart des gens reconnaissent que la simulation n'est pas seulement un sujet facultatif, mais un sujet essentiel [3].

Dans la nature, la matière est affectée par l'une des quatre interactions fondamentales connues : électromagnétique, nucléaire fort, nucléaire faible et gravitationnel. En ce qui concerne la science des matériaux, nous devons considérer uniquement l'interaction électromagnétique car nous rencontrons rarement des cas avec les trois autres. Ainsi, ce qui se passe dans n'importe quel matériau en toutes circonstances est réduit aux interactions électromagnétiques entre les noyaux, les électrons et les atomes. Sur la base de ce simple fait, les procédures de base de la science informatique des matériaux peuvent être énoncées comme suit :

- Définir ce qu'il faut calculer.
- Créer un modèle qui représente bien le système réel.
- Sélectionner les règles pertinentes (mécanique classique, mécanique quantique, théories, algorithmes, etc.).
- Sélectionner un code/module/programme/package pour calculer les propriétés du système.
- Exécuter la simulation, analyser les résultats et affiner l'analyse dans des conditions mieux définies.
- Produire des données et les comparer avec les données rapportées par d'autres études et expériences pertinentes.

Bref, nous recréons une partie de la nature dans le cadre de notre système de simulation d'une manière simplifiée et bien maîtrisée. La dernière étape ne doit pas être sous-estimée, vu que la pertinence des résultats de simulation découle de situations quelque peu idéalisées et doit donc être examinée de manière critique à l'aide de données expérimentales [3].

Cette tâche, assez complexe, de calculer les propriétés des matériaux au niveau de la mécanique quantique d'une myriade d'atomes dans les solides est devenue accessible en exploitant la périodicité des solides cristallins et la symétrie des systèmes. Les calculs de théorie fonctionnelle de densité exploitant les conditions aux limites périodiques de telles structures idéales sont à la base d'une compréhension microscopique approfondie ainsi que de la modélisation et de la prédiction de nouveaux matériaux, de leurs propriétés et fonctionnalités [2].

Cependant, les matériaux réels peuvent différer considérablement des simples cristaux idéaux. L'entropie, la chaleur ou les effets mécaniques sont une source de défauts de réseau de différentes dimensions, d'extensités et de distributions variables. Comme dans le cas des alliages et des composés désordonnés, où la composition chimique détermine des propriétés impossibles à

Liste des tableaux

atteindre par des solides constitués d'un seul composant, ces défauts sont souvent de nature structurelle et chimique, et ils définissent les propriétés et les fonctionnalités des matériaux, comme le comportement électronique des semi-conducteurs ou des oxydes. Les semi-conducteurs magnétiques dilués sont un exemple parfait où l'inclusion d'un métal de transition (**défaut**) dans un semi-conducteur idéal peut générer un état magnétique thermiquement stable et ainsi modifier et améliorer de façon cruciale les propriétés de l'échantillon. Cette forte influence des défauts, combinée aux techniques de préparation qui permettent de synthétiser des matériaux avec un contrôle des défauts pouvant aller jusqu'au contrôle d'un seul atome, ouvre la possibilité fascinante d'utiliser un vaste espace de phase des défauts pour concevoir de façon active les propriétés des matériaux [2].

D'autre part, la compréhension du rôle des défauts, des inhomogénéités chimiques et structurales ou du désordre dans un solide ou une nanostructure au niveau de la mécanique quantique est une tâche très complexe. En général, les défauts ou le désordre brisent la symétrie de translation du solide périodique, une symétrie qui a rendu possible le traitement d'un solide infini en premier lieu. Les propriétés des défauts isolés, c'est-à-dire les impuretés simples, sont résolues de manière plus adéquate en utilisant la DFT combinée à une méthode à base de la fonction de Green KKR. En particulier, cette méthode permet de traiter les interactions coulombiennes à longue portée pour les défauts chargés. Les alliages dans la limite des grandes concentrations sont fréquemment étudiés en utilisant l'approximation du potentiel cohérent (CPA), où l'on suppose que les électrons se propagent dans un solide périodique d'un potentiel fictif qui a les mêmes propriétés de diffusion que l'alliage en moyenne [2].

Le cadre numérique que nous considérons dans cette thèse sera la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La DFT a été développée par Hohenberg, Kohn et Sham et permet de contourner le problème compliqué des corps à plusieurs particules dans la physique de l'état solide par un passage sur des équations effectives à une seule particule. Toutes les propriétés de l'état fondamental d'un système peuvent par conséquent être exprimées sous forme de fonctionnelles de la densité de charge sans nécessiter d'informations supplémentaires sur la fonction d'onde complète. Un autre avantage important de la DFT est que les calculs sont effectués ab-initio (Nous n'avons besoin que des nombres nucléaires et des positions des noyaux). D'un autre côté, les fonctions d'onde sont représentées par la fonction de Green de Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) combinée avec l'approximation du potentiel cohérent (CPA). Afin d'étudier le désordre résultant du dopage des matériaux idéaux, cette méthode est largement utilisée. Elle est caractérisée par une grande vitesse et une précision importante lors du traitement de tels systèmes. Les méthodes KKR-CPA-DFT sont utilisées telles qu'implémentées dans le package MACHIKANNEYAMA2002V10 créé par H. Akai de l'Université d'Osaka, Japon [4].

En se basant sur ces techniques, nous avons étudié l'impact du dopage des semi-conducteurs avec des métaux de transition, avec l'intention d'explorer et de générer des ferro-aimants half-métalliques, qui peuvent être exploités dans le domaine de la spintronique, où nous exploitons les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des DMS. Ces derniers forment une classe de matériaux favorables pour la spintronique qui est devenue un repère de la physique des solides et des sciences de l'information [5, 6]. Dans un sens étroit, la spintronique fait référence à l'électronique de spin, les phénomènes de transport de spins polarisés les métaux et les semi-conducteurs. Le but de cette spintronique est de trouver des moyens efficaces pour contrôler les propriétés électroniques (telles que le courant ou la charge accumulée), par leur degré de liberté de spin ou par l'application d'un champ magnétique, ainsi que de contrôler les propriétés magnétiques par des courants électriques [7]. La polarisation de spin à son tour est contrôlée soit en utilisant des couches ferromagnétiques, soit en exploitant le couplage des spins aux moments orbitaux [5, 6].

Précisément, nous avons étudié le potentiel de la half-métallicité dans le SnC dopé avec du manganèse Mn et du vanadium V , les matériaux caractérisés par le comportement half-métallique sont trop demandés et dignes d'attention dans les applications spintroniques [8, 9] en raison de leur propriété particulière de jouer à la fois le rôle de conducteur et d'isolant de porteurs de charges. Plus précisément, la substance agit comme conducteur dans une orientation de spin et comme isolant ou semi-conducteur dans l'orientation de spin opposée [8, 9]. Nous avons aussi inspecté la capacité de générer des phases ferromagnétiques half-métalliques dans le CeO_2 cubique dopé avec Mn . Également nous avons étudié les propriétés électroniques et magnétiques de la phase zinc-blende de CdS dopée par divers métaux de transition tels que Titane (Ti), le Vanadium (V), le Chrome (Cr), le Manganèse (Mn), le Cobalt (Co) et le Nickel (Ni). Et enfin nous avons examiné les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du Nitrure d'aluminium AlN en phase Zinc-Blende dopé par V et Cr .

Cette thèse est organisée en quatre chapitres comme suite :

- Le Chapitre 1, donne un aperçu du rôle du spin dans l'émergence d'un nouveau domaine appelé la spintronique qui permet de réduire la consommation d'énergie des dispositifs électronique et d'augmenter leurs capacités de mémoire et de traitement, en exploitant la degré de liberté de spin des électrons. Nous avons présenté les différents phénomènes liés à la spintronique, comme la Magnétorésistance géante (GMR) la magnétorésistance à effet tunnels (TMR) et qui lui ont permis d'émerger en premier lieu. Nous avons également fourni les usages quotidiens que ce domaine de spintronique nous a permis d'atteindre. Et nous avons présenté les différents matériaux existants et conçus et que nous l'utilisons afin de développer et améliorer le domaine de la spintronique, nous avons, par la suite

Liste des tableaux

- procédé à l'étude des semi-conducteurs, afin de comprendre les concepts fondamentaux de ces derniers.
- Le magnétisme n'est pas très bien compris au niveau de la mécanique quantique, par contre il est très bien compris dans l'électromagnétisme au niveau fondamental. Au niveau quantique, le magnétisme dicte le comportement de nombreux matériaux. C'est pourquoi on se concentre dans le Chapitre 2 notamment sur le comportement magnétique des solides.
 - Le Chapitre 3 est consacré aux méthodes théoriques qui vont permettre l'étude de la structure électronique des matériaux en général et particulièrement les semi-conducteurs magnétiques dilués. La théorie de la fonctionnelle de la densité, la méthode KKR qui est un formalisme mathématique utilisé pour décrire la propagation d'une onde à travers un ensemble de diffuseurs (atoms). Par ailleurs, les différentes approximations utilisées seront décrites dans cette partie.
 - Dans le Chapitre 4, nous exposons nos différentes contributions dans le domaine de la spintronique, en commençant par examiner la possibilité d'obtenir la half-métallicité dans le carbure d'étain SnC dopé par Mn et V . Puis nous étudions les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du CeO_2 dopé par Mn . Ensuite nous explorons les propriétés électroniques et magnétiques de CdS dopé par (Ti , V , Cr , Mn et Co). Et enfin nous analysons les propriétés électroniques et magnétiques du zinc-blende AlN dopé par V et Cr

Chapitre I

Phénomène de spintronique

1 Généralité sur les spins

1.1 Définition de spin

La plupart des gens qui s'intéressent à la physique savent que chaque particule élémentaire, comme les électrons, les neutrons, les photons, les neutrinos, etc., a une propriété intrinsèque appelée "spin" qui peut être mesurée (peut-être pas facilement, mais du moins en principe) et a une valeur quantifiée, y compris la valeur zéro. La grande majorité de ces gens visualisent mentalement le spin comme le moment cinétique associé à la particule élémentaire qui tourne autour de son propre axe (comme une toupie ou un objet planétaire (Figure. I.1)). Cette image mentale, bien que pratique et réconfortante, elle est en fait quelque peu grossière et certainement incomplète.

Landau et Lifshitz, dans leurs manuel classique de mécanique quantique [10], ont écrit : "[le spin] les propriétés des particules élémentaires est propre à la théorie quantique. [Ils] n'ont pas d'interprétation classique... Il serait totalement insensé d'imaginer le moment angulaire **intrinsèque** d'une particule élémentaire comme étant le résultat de sa rotation autour de son propre axe ". La notion simpliste d'auto-rotation autour d'un axe ne peut pas expliquer de nombreuses caractéristiques du spin, telles que la raison pour laquelle sa magnitude ne peut pas prendre des valeurs continues et pourquoi elle est quantifiée à certaines valeurs spécifiques. De plus, si nous considérons un électron comme une sphère solide de rayon égal au rayon de Lorentz $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2}$ (où e est la charge de l'électron, m_e est la masse, c est la vitesse de la lumière dans le

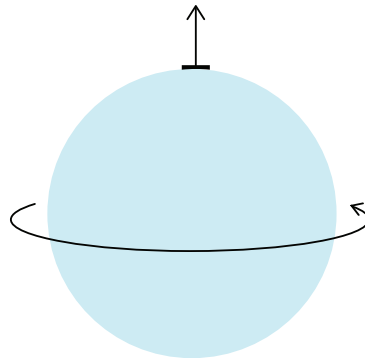


FIGURE I.1 – Une vision mentale pour imagé le spin comme le moment cinétique associé à l’auto-rotation d’une particule autour d’un axe. Cette image, bien que certainement incomplète et heuristique, est adéquate pour de nombreuses situations.

vide, et ϵ_0 est la constante diélectrique du vide), alors la vitesse à la surface d’un électron en rotation devra être plusieurs fois la vitesse de la lumière dans le vide si une telle rotation devait générer un moment angulaire égal au spin de l’électron. Évidemment, cela ne serait pas permis par la théorie de la relativité.

En effet, une compréhension approfondie de la mécanique quantique est nécessaire pour comprendre comment la propriété de spin se produit. Son origine est dans la mécanique quantique relativiste et a vraiment été appréciée pour la première fois par Paul Andrew Maurice Dirac [11] qui est le fondateur de la mécanique quantique relativiste lorsqu’il a dérivé l’Équation de Dirac.

Richard Feynman, connu pour son "dégout" pour la complexité en physique, a écrit à propos de la notion de "spin" : "Il semble être l’un des rares endroits en physique où il existe une règle qui peut être énoncée très simplement, mais pour laquelle personne n’a trouvé une explication simple et facile. L’explication est profondément ancrée dans la mécanique quantique relativiste. Cela signifie probablement que nous n’avons pas une compréhension complète du principe fondamental en jeu "[12].

Pour cette raison, nous soulignons le fait que le spin n’est pas une propriété classique facilement explicable en termes d’expérience quotidienne. C’est une propriété associée à la mécanique quantique relativiste, pour laquelle il n’y a pas d’expérience quotidienne, et c’est pourquoi nous nous intéresserons principalement aux aspects pratiques et appliqués du spin, sans réfléchir à ce truisme et sans se réjouir du fait qu’il s’agit en fait d’une propriété exotique bien en dehors de ce que nous traitons normalement dans les sciences appliquées et l’ingénierie.

1.2 Modèle planétaire de Bohr et la quantification spatiale

L'histoire de la façon dont le concept de spin a été établi est quelque peu tortueuse. En 1913, lorsque Niels Bohr a publié sa théorie de l'atome d'hydrogène [13], il avait pensé à un modèle planétaire où l'électron orbite autour du noyau. Les rayons des orbites autorisées sont quantifiés. Chaque orbite a un rayon égale à $n^2 a_0$ où a_0 est le rayon de Bohr dans l'état fondamental de l'atome d'hydrogène

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}, \quad (\text{I.1})$$

qui vaut 0.529 \AA . Avec \hbar est la constante de Planck réduite, m_e est la masse de l'électron, ϵ_0 est la permittivité (constante diélectrique) de l'espace libre, et e est l'amplitude de la charge. La quantité n est un entier appelé **nombre quantique principal**, et elle prend des valeurs positives non nulles 1, 2, 3, etc.

Plus tard, Arnold Sommerfeld (en 1916), et indépendamment Peter Debye, ont introduit deux autres nombres quantiques l et m qui ont été appelés les nombres quantiques **orbitaux** et **magnétiques**. Alors que le nombre quantique principal détermine le **rayon** (ou la taille) de l'orbite, le nombre quantique angulaire l détermine sa forme. Il détermine également le moment cinétique associé au mouvement orbital en unités de \hbar . Les entiers n et l obéissent à la relation $n \geq l$. Si l'atome est placé dans un champ magnétique, la composante de son moment cinétique le long du champ prend des valeurs quantifiées de m . Le nombre m est un entier et satisfait l'inégalité $-l \leq m \leq l$. Cette dernière inégalité limite le nombre de valeurs de m à $2l + 1$, et par conséquent, le nombre de directions autorisées du vecteur de moment angulaire dans un champ magnétique est de $2l + 1$. Ceci est connu sous le nom de **quantification spatiale du moment angulaire**.

On pensait que l'énergie d'un électron dans un atome était déterminée par les trois nombres quantiques n , l et m . Lorsqu'un électron effectue une transition d'un état d'énergie à un autre, la transition implique un changement dans un ou plusieurs de ces nombres quantiques. Dans le processus de transition, l'électron absorbe ou émet de la lumière d'une fréquence particulière ν qui est déterminée par la différence d'énergie entre les états initial et final conformément à la conservation de l'énergie :

$$E_{\text{final}} - E_{\text{initial}} = 2\pi\hbar\nu \quad (\text{I.2})$$

où E_{initial} et E_{final} sont l'énergie de l'électron dans les états initial et final, respectivement. Cependant, lorsqu'un atome est placé dans un champ magnétique et que les spectres de lumière émise et absorbée sont mesurés, on constate que la multiplicité des spectres ne peut pas être expliquée par les règles de quantification spatiale seuls. En 1920, Sommerfeld a tenté d'expliquer

la multiplicité en invoquant encore un autre nombre quantique j qu'il a appelé le nombre quantique **interne** [14]. Cependant, cela n'a pas pu expliquer complètement la multiplicité. Des fréquences supplémentaires (où chaque ligne se divise en deux) ont été observées dans un champ magnétique fort et ont été appelées **effet Zeeman anormal**. Cet effet ne pouvait pas être expliqué par la quantification spatiale.

1.3 Découverte du spin

En 1925, l'effet Zeeman anormal a conduit un jeune scientifique américain nommé Ralph de Laer Kronig à postuler qu'en plus du moment angulaire orbital, un électron a un moment angulaire supplémentaire causé par la rotation autour de son propre axe [15]. Kronig a postulé que le moment cinétique associé à cette auto-rotation a une magnitude fixe de $\left(\frac{\hbar}{2}\right)$. Avec ce moment angulaire supplémentaire, il a pu expliquer la multiplicité des spectres, et a présenté son idée à Wolfgang Pauli qui n'en était pas impressionné (Pauli avait ses propres idées pour expliquer la multiplicité des spectres, qui s'est avérée plus tard fausse) [15].

Kronig lui-même n'était pas très confiant car ses calculs basés sur ce modèle d'électrons en rotation n'expliquaient toujours pas complètement toutes les caractéristiques des spectres observés expérimentalement. Plus important encore, l'idée d'un électron auto-rotatif présente une énigme dans le cadre de la théorie classique. Comme c'est déjà dit, si l'on considère l'électron comme une sphère de rayon

$$r_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2}, \quad (\text{I.3})$$

comme le considère Lorentz, la vitesse de rotation nécessaire pour produire un moment cinétique de $\left(\frac{\hbar}{2}\right)$ est si élevée que la surface de l'électron atteint une vitesse plus de 60 fois supérieure à celle de la lumière dans le vide, en violation flagrante de la théorie de la relativité d'Einstein ! En raison de cette apparente contradiction, Kronig n'a jamais publié ses idées [16].

Six mois plus tard, Uhlenbeck et Goudsmit ont publié essentiellement la même idée d'électrons en rotation que Kronig avait proposée dans la revue "Naturwissenschaften" [17]. En fait, quand ils ont réalisé le problème de la vitesse de surface, ils ont essayé de retirer rapidement leur papier, mais il était trop tard. Le papier est apparu sous forme imprimée. Kronig a envoyé une lettre à la revue britannique Nature critiquant l'idée d'Uhlenbeck et Goudsmit soulignant les problèmes avec le modèle d'électrons en rotation [16].

Pendant ce temps, dans un deuxième article paru dans Nature [18], Uhlenbeck et Goudsmit ont souligné que leur théorie n'expliquait pas tout à fait les observations expérimentales des spectres atomiques. En fait, il y avait un écart d'un facteur de 2 avec les résultats expérimentaux. Plus

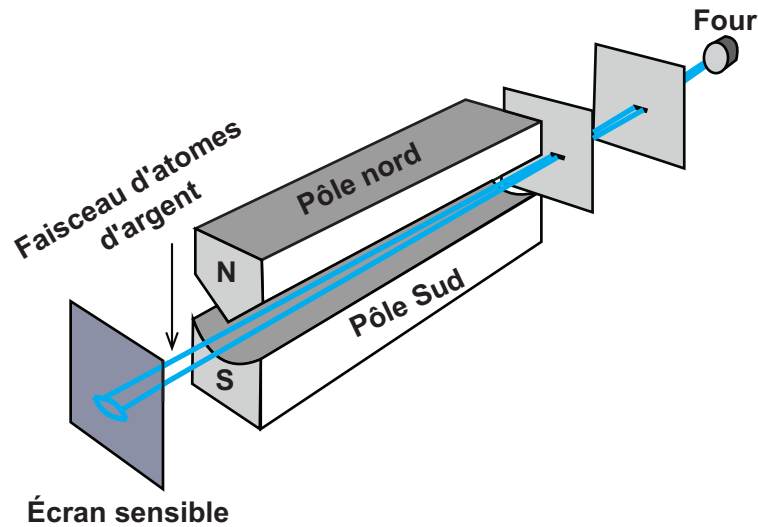


FIGURE I.2 – Disposition expérimentale de l'appareil Stern-Gerlach [15]

tard, L. H. Thomas a montré que cette divergence est due à une définition incorrecte du système de repos d'électrons [19]. Tout va bien si l'électron se déplace à une vitesse constante, mais en réalité, il ne se déplace pas à une vitesse constante car la direction de la vitesse change toujours en orbite fermée. Par conséquent, l'électron accélère ou décélère toujours. Par conséquent, les états énergétiques de l'électron sont variables.

Thomas a publié ses découvertes dans une lettre à Nature en février 1926 [19], par la suite, toutes les divergences entre la théorie et l'expérience pourraient être résolues. Cela a fait changer les convictions de Pauli qui a finalement approuvé l'idée d'électrons en rotation de Kronig, Uhlenbeck et Goudsmit (KUG) [20]. L'image des électrons en rotation reste en vogue bien qu'elle soulève évidemment des questions sans réponse telles que pourquoi le moment cinétique de spin est quantifié, ou pourquoi l'idée ne peut pas être conciliée avec les postulats de la théorie de la relativité restreinte.

1.4 Expérience de Stern-Gerlach

Au moins trois ans avant la publication des idées du KUG, le spin d'un électron était déjà mesuré "involontairement" dans la célèbre expérience de Stern-Gerlach, qui est devenue un événement décisif dans l'histoire du spin. Otto Stern et Walther Gerlach à Francfort, en Allemagne, ont pris l'idée de quantification spatiale et ont conçu une expérience pour la vérifier. Pour eux, l'activité de quantification spatiale ne concernait que les nombres quantiques m , l et n , mais pas le spin, puisque l'idée de spin n'avait pas encore été pensée par KUG.

Stern et d'autres avaient pensé qu'un gaz d'atomes d'hydrogène serait magnétiquement biréfrin-

Chapitre I. Phénomène de spintronique

gent, car l'électron de l'atome orbiterait dans un plan perpendiculaire au champ magnétique. Cela, pensaient-ils, limiterait le moment angulaire orbital de l'électron à $\pm\hbar$.

La raison pour laquelle ils avaient pensé cela reste obscure [15], néanmoins Stern était convaincu qu'un faisceau atomique d'hydrogène se diviserait en deux faisceaux dans un champ magnétique et ils devraient se séparer dans un champ fort que les composants dirigés de manière opposée seraient déviés en dehors de la largeur du faisceau d'origine. Si cela se produit, alors il faut observer "deux" faisceaux distincts et la biréfringence sera démontrée clairement. Cela a été une expérience remarquable de toute façon, car la théorie classique prévoyait que les aimants atomiques précédaient dans le champ mais resteraient orientés au hasard afin que le faisceau soit élargi, mais pas divisé en deux [15].

Ainsi, toute biréfringence démontrerait que la physique quantique remplacerait la physique classique, et ce serait une démonstration littérale de la quantification spatiale qui est un phénomène de mécanique quantique en dehors du domaine de la physique classique. Bohr lui-même n'était pas aussi convaincu de son propre modèle de l'atome et ne pensait pas que l'on pouvait prendre la physique quantique si littéralement [15]. Il pensait que la quantification spatiale était une expression symbolique et pratique pour calculer les spectres atomiques, mais ne pouvait être prise à la lettre [15]. Cependant, Stern n'a heureusement pas été dissuadé par Bohr et a trouvé sa destination dans Gerlach, qui, jusqu'à ce moment-là, n'avait apparemment pas entendu parler de quantification spatiale !

L'expérience réelle de Stern-Gerlach a eu lieu un an après qu'il fut conçue par Stern. Il n'utilisent pas des atomes d'hydrogène, mais plutôt un faisceau d'atomes d'argent produit par l'effusion du métal dans un four chauffé à $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, qui était collimaté par deux fentes étroites de 0.03 mm de largeur. Il a traversé un aimant de 3.5 cm de longueur qui produit une densité de flux magnétique de 0.1 Tesla et un gradient de champ de 10 Tesla/cm [15].

La division calculée du faisceau n'était que de 0.2 mm , de sorte qu'une précision d'alignement extrême était requise (Figure. I.2). Une fois l'expérience terminée, Stern et Gerlach ne pouvaient même pas voir les traces du faisceau d'argent sur la plaque collectrice, de sorte qu'il était impossible de déterminer si la séparation est effectuée. Les résultats de cette expérience n'étaient cependant toujours pas concluants et n'auraient pas convaincu un sceptique. Après de nombreux efforts, Stern et Gerlach se sont rencontrés à Göttingen en 1922 et ont décidé d'abandonner. Gerlach et il tenta encore et une dernière fois à nouveau l'expérience avec une précision d'alignement améliorée. Enfin, une signature claire de la division du faisceau a été observée. Nous savons maintenant que l'expérience de Stern-Gerlach n'avait rien à voir avec la quantification spatiale, contrairement à ce qu'ils croyaient.

L'accord de l'expérience avec l'image de Stern et Gerlach de la quantification spatiale (ou le

modèle de Bohr) n'était rien d'autre qu'une coïncidence. Le moment cinétique orbital de l'atome d'Argent est en fait nul, contrairement à ce que pensaient Stern et Gerlach. Le moment magnétique des atomes d'argent est donc uniquement dû au moment cinétique de spin (et n'a rien à voir avec le moment cinétique orbital), ce qui explique la division observée du faisceau en deux. Stern et Gerlach avaient mesuré sans le savoir le moment angulaire de spin. Il s'agit de la première observation expérimentale convaincante du "spin".

Il est surprenant de voir que même si l'expérience de Stern-Gerlach a été rapportée en 1922 et était largement connue entre les physiciens, la postulation du spin de l'électron en 1925 n'a pas immédiatement conduit à une réinterprétation de l'expérience comme étant une démonstration du spin. La première attribution de la division au spin a été signalée en 1927 lorsque Ronald Fraser a noté que le moment angulaire orbital de l'état fondamental et les moments magnétiques associés des atomes d'argent, d'hydrogène et de sodium sont nuls [21]. Par conséquent, il est évident que la division ne peut pas être due au moment angulaire orbital ; cela devait être dû au "spin".

2 Concept et applications spintroniques

La principale menace de la réduction continue des appareils électroniques envisagée dans la loi de Moore [22] est la dissipation excessive d'énergie qui se produit lorsqu'un appareil bascule entre les niveaux logiques. Si les appareils électroniques sont rétrécis sans relâche et sans réduire de manière concomitante la dissipation d'énergie, la gestion thermique sur une puce échouera finalement à entraîner une fusion de la puce. Les dispositifs conventionnels présentent un inconvénient fondamental à cet égard car ils codent typiquement des informations numériques en utilisant la charge (ou des niveaux de tension / courant déterminés par la charge). La charge est une quantité scalaire qui n'a qu'une magnitude. Par conséquent, les bits logiques binaires 0 et 1 doivent être délimités par une différence dans l'amplitude de la charge représentant le bit. La commutation entre les bits obligerait à changer cette amplitude, ce qui implique invariablement le flux de courant et la dissipation de puissance associée de I^2R (I est le courant et R est la résistance sur le trajet du courant). Il n'y a aucun moyen d'éviter cette dissipation [23].

Le "spin" en revanche est un pseudo vecteur qui a à la fois une magnitude et une polarisation, joue un rôle fondamental dans l'explication de la multiplicité des spectres atomiques, mais ceci n'est pas son rôle le plus important. Il a été réalisé au milieu du 20ème siècle que le spin joue un rôle fondamental dans le magnétisme. Tout modèle théorique postulé pour expliquer l'origine physique du magnétisme invoquait le spin d'une manière ou d'une autre [16]. Cela comprenait

le **modèle Bloch** [24], le **modèle Heisenberg** [25], le **modèle Stoner** [26] ou tous autre modèle [16].

Alors que le magnétisme reste le domaine du spin, à la fin du 20^{ème} siècle, il est apparu que le spin, seul ou en conjonction avec la charge, pouvait être exploité pour traiter des informations, en particulier des informations numériques codées avec les bits binaires 0 et 1. C'est le thème central dans le domaine de la **Spintronique** aujourd'hui [16, 27, 28]. Dans ce sens et contrairement au appareils électroniques "traditionnelles", la polarisation peut être rendue bistable en plaçant l'électron dans un champ magnétique continu, de sorte que seules deux polarisations - parallèles et antiparallèles au champ - soient stables. Ces appareils peuvent par conséquent encoder les bits 0 et 1. Pour basculer ensuite entre eux, il suffit d'inverser le spin sans déplacer physiquement la charge dans l'espace et provoquer un flux de courant. Cela peut réduire considérablement la dissipation d'énergie [23].

La spintronique est bien plus qu'un échange d'informations, il comprend en plus les domaines plus traditionnels de la magnéto-électronique qui traitent des effets magnétiques ou magnéto-résistifs pour la détection et le stockage d'informations. Ainsi, la spintronique, à l'interface entre la magnétisme et l'électronique, de ce fait est un domaine de recherche en expansion considérable. Le concept de base de la spintronique est la manipulation des courants de spin, contrairement à l'électronique traditionnelle dans laquelle le spin de l'électron est ignoré [16]. L'ajout du degré de liberté de spin offre de nouveaux effets, de nouvelles capacités et de nouvelles fonctionnalités [16].

Les premiers succès dans ce domaine comprennent le développement des têtes de lecture pour la détection de supports de stockage magnétiques massivement denses [29], ces têtes de lecture sont maintenant couramment utilisées dans les ordinateurs portables et les systèmes de divertissement tels que les smartphones, un autre succès dans le domaine de la spintronique est représenté dans les mémoires à accès aléatoire magnétique non volatile **Magnetic Random Access Memory (MRAM)** [30], des dispositifs logiques programmables basés sur des éléments de jonction tunnel magnétique [31], des systèmes de contrôle de la vitesse de rotation [32], des dispositifs de contrôle de positionnement en robotique et des systèmes connexes (tels que les systèmes de freinage d'automobiles) [33], des systèmes de défense périmétriques, des magnétomètres et des dispositifs de surveillance de courant pour les systèmes électriques [34], etc.

Beaucoup de ces développements ont été alimentés par l'étude de la façon dont les courants électriques polarisés en spin peuvent être injectés dans des multicouches ferromagnétiques/paramagnétiques qui, dans les années 1980, ont conduit à la découverte importante du phénomène de magnétorésistance géante (**GMR**) [35, 36].

I.2 Concept et applications spintroniques

La GMR, découvert à Orsay [35] par Albert Fert de l'université Paris-Sud et à Jülich par Peter Gruenberg de l'institut de recherche KFA [36] en 1988, exploite l'influence du spin des électrons sur la conduction électrique dans une multicouche magnétique composée de couches alternées ferromagnétiques et non magnétiques, *Fe* et *Cr* par exemple.

L'influence du spin sur la mobilité des électrons dans les métaux ferromagnétiques, d'abord suggérée par Mott [37], avait été démontrée expérimentalement et décrits théoriquement plus de dix ans avant la découverte du GMR en 1988 [38, 40].

Le GMR était la première étape sur le chemin de l'utilisation du degré de liberté de spin dans les nanostructures magnétiques et a déclenché le développement d'un domaine de recherche actif qui a été appelé **spintronique**.

Aujourd'hui, ce domaine s'étend considérablement, avec de nouveaux axes très prometteurs comme le phénomènes de transfert de spin, spintronique avec semi-conducteurs, spintronique moléculaire ou spintronique à un électron [41].

L'application de la spintronique dans les technologies de l'information, en particulier pour l'informatique et le traitement du signal, est un domaine relativement nouveau. Les premiers efforts dans ce domaine ont porté sur le développement d'analogues de dispositifs de traitement de signal conventionnels basés sur le spin. Nous appelons ces instruments des appareils spintroniques hybrides, car les informations sont toujours codées avec la charge "tension aux bornes ou courant traversant l'appareil (voltage across or current through the device)", mais le spin augmente la fonctionnalité de l'appareil et peut améliorer les performances de l'appareil [16].

Dans les transistors à effet de champ de spin (SPINFET) ou les transistors à jonction bipolaire de spin (SBJT), les informations sont toujours traitées en modulant le courant de charge circulant entre deux bornes via l'application d'une tension ou d'un courant à la troisième borne. Cependant, le processus par lequel la tension ou le courant à la troisième borne exerce un contrôle sur le comportement du dispositif est médié par le spin. Par conséquent, le spin joue un rôle secondaire dans ces dispositifs, tandis que la charge conserve le rôle principal. L'intérêt de ces dispositifs est reflété dans le rôle du spin dans le traitement de l'information [16].

La branche la plus radicale de la spintronique est ce que nous appelons la "spintronique monolithique". Dans ce cas, la charge n'a pas de rôle direct et l'information est entièrement codée dans la polarisation de spin d'un seul électron, qui est faite pour n'avoir que deux valeurs : "spin-up" et "spin-down", en plaçant l'électron dans un champ magnétique. L'orientation de spin-down pourrait par exemple correspondre à une polarisation parallèle au champ magnétique et l'orientation de spin-up est antiparallèle au champ magnétique et vice-versa. Ces deux valeurs pourraient représenter les bits binaires 0 et 1 [16]. Une incarnation de cette approche est l'idée dite de "logique de spin unique (single spin logic)" (SSL) [42, 43]. Ce qui rend cette

idée intéressante, c'est que les bits peuvent être retournés en basculant simplement le spin d'un électron, sans se déplacer physiquement dans l'espace et provoquant un flux de courant. Cela se traduit par une dissipation thermique très réduite dans les circuits [16].

Le rendu ultime des circuits de calcul spintronique est basé sur les ordinateurs quantiques à spin, qui ne dissipent aucune énergie pour compléter une opération logique [16]. Récemment, il y a eu un grand intérêt pour coder un bit quantique (qubit) en utilisant le degré de liberté de spin d'un seul électron confiné dans une boîte quantique [44–47] ou lié à un atome donneur [48] pour implémenter une porte logique quantique. La cohérence de phase quantique du spin est bien plus longue que celle de la charge [16].

Par conséquent, le spin est un choix naturel pour la construction de processeurs logiques quantiques évolutifs à semi-conducteurs. L'informatique quantique basée sur le spin est un domaine de recherche en pleine expansion avec des progrès extrêmement rapides. Il suffit de dire alors que la spintronique est maintenant sur le point de se trouver à un moment critique où des percées technologiques pourraient être imminentes. Par conséquent, comprendre la science et la technologie de la spintronique est devenu impératif pour les étudiants physiciens en particulier ceux qui sont spécialisés en génie électrique, et en science des matériaux.

2.1 Magnétorésistance géante (GMR)

Les racines de la spintronique remontent aux recherches précédentes sur l'influence du spin sur la conduction électrique dans les métaux ferromagnétiques [37–41]. La dépendance de la conduction sur le spin peut être comprise à partir de la structure de bande typique d'un métal ferromagnétique (Figure. I.3(a)). La division entre la bande d'énergie des directions "spin majoritaire" (spin up dans la notation habituelle) et "spin minoritaire" (spin down), comme le montre la Figure. I.3(a), fait que les électrons au niveau de Fermi (Voir la Section 4.2), qui portent le courant électrique, sont dans des états différents pour des directions de spin opposées et présentent des propriétés de conduction différentes.

En première approximation, la conduction se fait par deux canaux en parallèle (Figure. I.3(b)). Cette conduction dépendante du spin, proposée par Mott [37] en 1936 pour expliquer certaines caractéristiques de la résistivité des métaux ferromagnétiques à la température de Curie, a été démontrée expérimentalement dans les années soixante [38–41]. Sur la Figure. I.3(c), on montre un exemple des résultats expérimentaux [38, 39] pour *Ni* dopé avec différents types d'impureté. Ceci a conduit au soi-disant "modèle à deux courants" pour la conduction dans les ferroaimants [38–41]. Certaines expériences [38, 39, 41] sur des métaux dopés avec deux types d'impuretés (alliages ternaires) anticipaient déjà le concept de GMR mais le passage au GMR dans des mul-

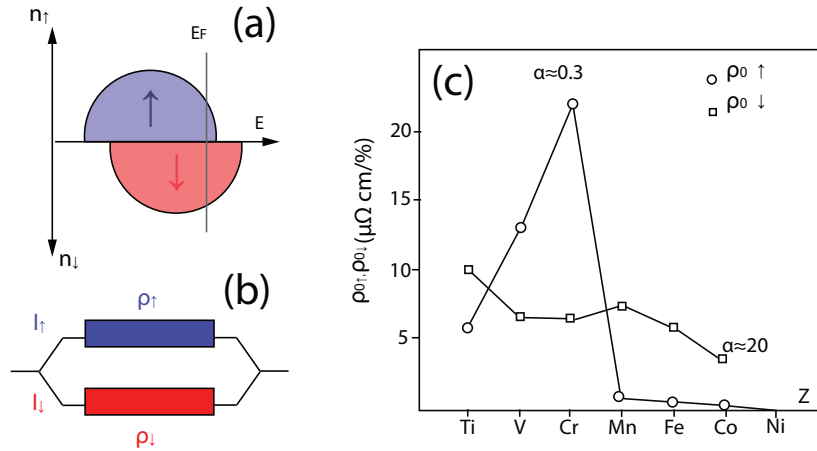


FIGURE I.3 – Bases de la spintronique. (a) Structure de bande schématisée d'un métal ferromagnétique montrant la division de la bande d'énergie pour les spins. (b) Schéma de la conduction dépendante du spin à travers des canaux indépendants de spin \uparrow et de spin \downarrow . (c) Résistivités des canaux de conduction spin up et spin down pour le nickel dopé à 1% de plusieurs types d'impureté (mesures à 4.2 K). Le rapport α entre les résistivités $\rho_{0\downarrow}$ et $\rho_{0\uparrow}$ des canaux de spin \downarrow et de spin \uparrow peut être aussi grand que 20 (impuretés *Co*) ou, également, inférieur à un (impuretés *Cr* ou *V*) [41, 49, 50]

ticouches nécessitait des épaisseurs de couche de l'ordre du nm qui n'était pas possible à cette époque [41]. Mais ce dernier concept est devenu possible au milieu des années quatre-vingt, avec le développement de certaines techniques comme **l'épitaxie par faisceau moléculaire (MBE)**, il est devenu possible de fabriquer des multicouches composées de couches d'individus très minces, ainsi on pouvait envisager d'étendre les expériences sur les alliages ternaires aux multicouches.

En 1986, les expériences de diffusion Brillouin de Peter Grünberg et de ses collègues [41, 52] ont révélés l'existence de couplages d'échange intercouche antiferromagnétique dans les multicouches *Fe/Cr* (Figure.I.4(a)). *Fe/Cr* est apparu comme un système multicouche magnétique dans lequel il était possible de changer l'orientation relative de l'aimantation dans les couches magnétiques adjacentes d'une direction antiparallèle à une direction parallèle et vice-versa en appliquant un champ magnétique, la résistance de tout le système au courant du spin dépend par conséquent de la direction de l'aimantation de chaque couche. Les multicouches *Fe/Cr* fabriquées ont conduit en 1988 à une première observation d'un effet de magnétorésistance géante que l'on appelle GMR (Figure.I.4(b)) [35]. Des résultats similaires ont été obtenus pratiquement au même moment par Peter Günberg à Jülich dans des tricouches *Fe/Cr/Fe* [36]. L'interprétation est illustrée sur la Figure. I.4(c) [41]. Ces résultats ont rapidement attiré l'attention grâce à leur intérêt fondamental ainsi que leurs nombreuses possibilités d'application à la détection de petits champs magnétiques. Les capteurs magnétiques pour l'industrie automobile qui sont

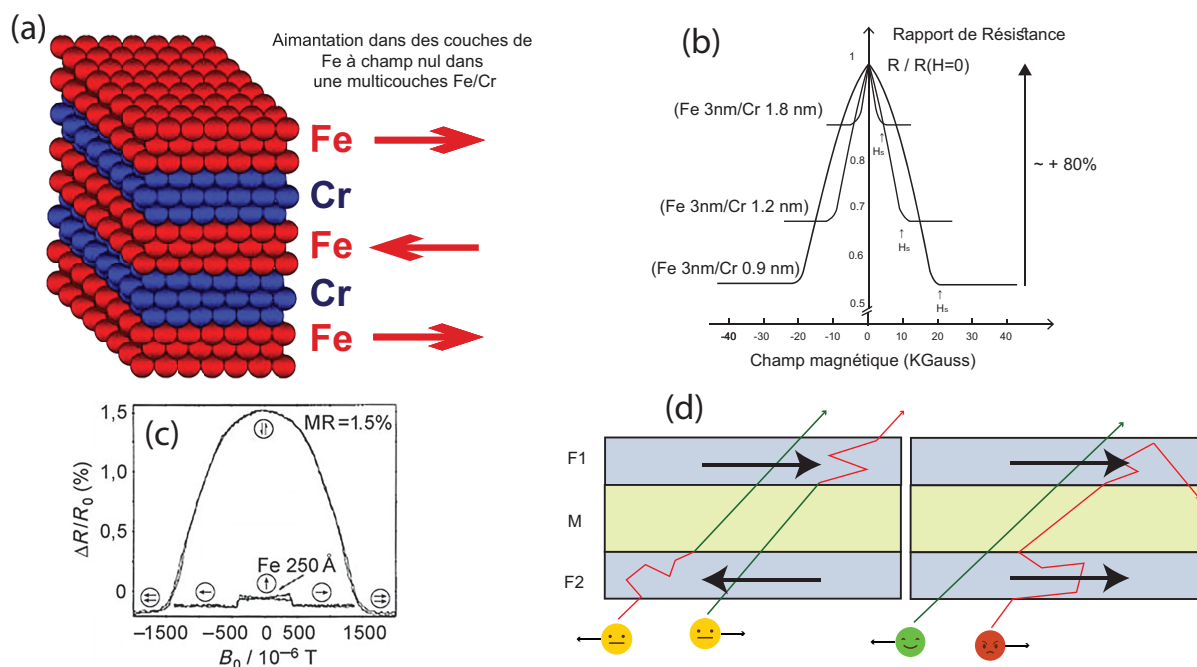


FIGURE I.4 – (a) Structure d'une multicouche Fe/Cr . La flèche indique les orientations relatives de l'aimantation dans des couches successives de Fe à champ nul lorsque le couplage intercouche est antiferromagnétique. (b) Mesures de magnétorésistance (4.2 K) pour les multicouche $(Fe/Cr)_n$. à l'extrême droite ($> H_S$, où H_S est le champ de saturation) ainsi qu'à l'extrême gauche ($< -H_S$), les aimantations de toutes les couches de fer sont alignées par le champ magnétique externe et la résistivité est faible. À champ nul, les aimantations des couches de Fe adjacentes sont dans des directions opposées (comme sur la Figure. I.4(a)) et la résistivité est grande. (c) $Fe/Cr/Fe$ tricouche[36]. (d) Mécanisme de GMR. Dans la configuration magnétique parallèle (à droite), les électrons de l'une des directions de spin peuvent facilement traverser toutes les couches magnétiques et le court-circuit à travers ce canal conduit à une petite résistance. Dans la configuration antiparallèle (à gauche), les électrons de chaque canal sont ralentis par les couches magnétiques qui ont une configuration magnétique opposée et la résistance est élevée [41, 49, 50]

apparues en 1993 [41, 49, 50] sont parmi les premières utilisations de cette découverte. Ainsi que l'application à la lecture des disques durs qui est apparue en 1997 et qui a conduit rapidement à une augmentation considérable de la densité des informations stockées dans les disques (de 1 Gbit/in² à 1000 Gbit/in² aujourd'hui) [41, 49, 50].

2.2 Jonctions des tunnels magnétiques et magnétorésistance à effet tunnels (TMR)

Dans une jonction de tunnel **magnétique Magnetic Tunnel Junction (MTJ)** où une barrière isolante de tunnel ultra-mince sépare deux électrodes ferromagnétiques (Figure. I.5(a)), dans ce sens (TMR) désigne le changement de la résistance de jonction "tunnelling magnetoresistance", en fonction de la configuration magnétique des électrodes (magnétisations parallèles

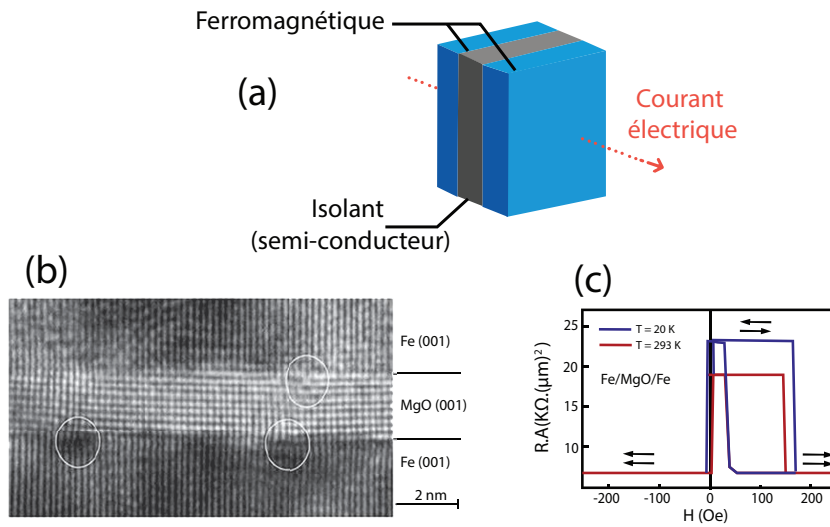


FIGURE I.5 – (a) Exemple de structure caractérisée par l'apparition d'un effet de magnétorésistance tunnel. (b) Image de microscopie électronique d'un $Fe(001)/MgO(001)/Fe(001)$ MTJ [41, 49, 50]. (c) Courbes TMR (résistance vs champ d'un $Fe/MgO/Fe$ MTJ [41, 49, 50] .

ou antiparallèles). Les premières observations de TMR ont été signalées en 1975 par Jullière [51] et en 1982 par Maekawa et Gäfvart [53]. Ces œuvres pionnières n'ont pas suivi immédiatement, probablement en raison de la difficulté de les reproduire [41, 49, 50].

En 1995, des TMR importants (20%) et reproductibles ont été rapportés par les groupes de Moodera [54] et Miyasaki [55] sur les MTJ en utilisant une barrière tunnel constituée d'une couche d'Aluminium oxydée ultra-mince [41, 49, 50].

Ces contributions originales ont alors déclenché une intense activité autour du développement des MTJ. Une étape importante a été le passage aux MTJ on utilisant des barrières tunnel amorphes (principalement de l'Alumine Al_2O_3) aux MTJ monocristallins, en particulier en utilisant une barrière MgO . Alors que les premiers résultats obtenus avec le MTJ à base de MgO n'étaient que légèrement supérieurs à ceux des barrières d'Alumine [56], une percée a été réalisée en 2004 avec le premier rapport de grands coefficient TMR ($\sim 200\%$ à température ambiante, Figure. I.5(b, c)) dans les MTJ épitaxiales à Tsukuba [57] et IBM [59]. Des progrès continus ont été réalisés depuis 2004, les MTJ basés sur le MgO et les ratios TMR ont dépassé 600% [59].

D'un point de vue applicatif, les TMR ont été introduits par l'industrie dans les têtes de lecture des disques durs (HDD) en 2006, principalement parce qu'ils apportaient des améliorations en termes de rapport signal sur bruit. Cela a permis de maintenir l'augmentation continue des densités surfaciques d'informations stockées et, en même temps, la réduction des coûts de ce stockage. Depuis l'introduction du GMR dans les têtes de lecture de disque dur en 1997, le

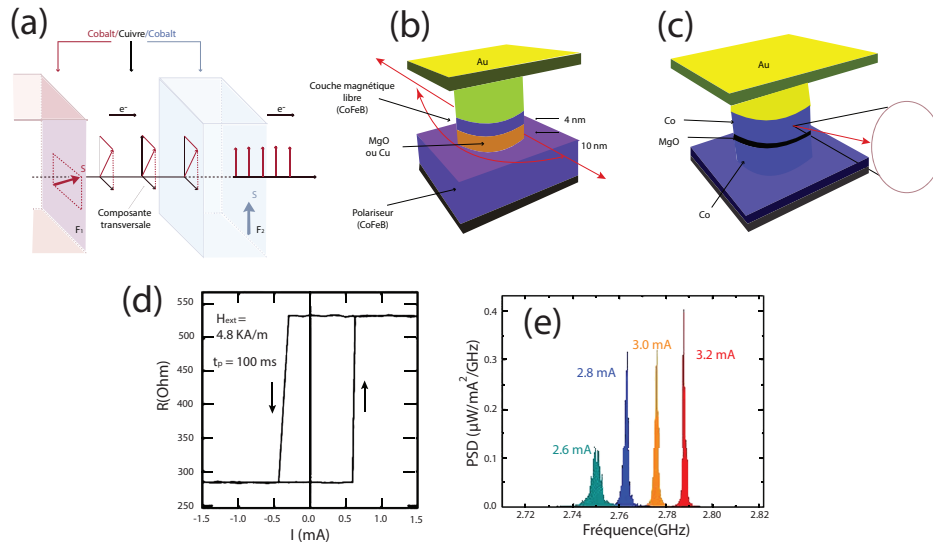


FIGURE I.6 – (a) Illustration du concept de transfert de spin introduit par John Slonczewski [63] et Berger [64]. Un courant polarisé en spin est préparé par une première couche magnétique F_1 avec une polarisation de spin orientée obliquement par rapport à l’axe d’aimantation d’une deuxième couche F_2 . Lorsqu’il passe par F_2 , l’interaction d’échange aligne sa polarisation de spin le long de l’axe de magnétisation [41, 49, 50]. (b) Nano-pilier MTJ (également schématisation des STT-RAM) pour des expériences de changement d’orientation magnétique par STT : l’aimantation de la couche magnétique libre est inversée par le STT en raison de l’injection d’un courant spin-polarisé créé par la couche $CoFeB$. (c) Identique à (b), mais avec une précession de l’aimantation de la couche libre (oscillateur STT). (d) Résistance vs courant pour un Nano-pilier avec changement d’orientation magnétique induite par le courant entre des configurations magnétiques parallèles et antiparallèles [50]. (e) Exemple d’émission de micro-ondes à partir de la précession d’un vortex magnétique dans un oscillateur STT [50].

coût par Go stocké dans un ordinateur de bureau a chuté de plus de trois ordres de grandeur, passant de 100\$ à moins de 3 cents [41, 49, 50]. Cela a été un moteur clair dans l’émergence de l’ère du Big Data [60].

Un autre domaine d’applications impacté par la TMR est l’émergence des mémoires magnétiques à accès aléatoire (MRAM). Alors que le concept de MRAM a déjà été introduit par Honeywell avant la découverte du GMR [61, 62], son développement n’a été déclenché qu’à la fin des années 1990 à l’aide de TMR [41, 49, 50].

2.3 Couple de transfert de spin (STT)

Le couple de transfert de spin **Spin-Transfer Torque (STT)** concerne la manipulation du moment magnétique d’un élément ferromagnétique sans application de champ magnétique, mais uniquement en transférant le moment angulaire de spin par un courant polarisé en spin. Le concept a été introduit pour la première fois théoriquement par Slonczewski [63] et Berger [64], et il est illustré sur la figure (Figure. I.6(a)). L’injection d’un courant polarisé en spin

dans un élément magnétique conduit au transfert de la composante transversale du courant de spin, ce qui crée un couple agissant sur l'aimantation de l'élément. Cependant, en raison de la conservation du moment cinétique, les électrons exercent un couple égal mais opposé sur le domaine magnétique (le couple de transfert de spin). Ce couple de transfert de spin peut être utilisé pour changer la direction de la magnétisation (Figure. I.6(b,d)) ou pour générer des précessions du moment (Figure. I.6(c,e)). Dans ce dernier cas, la GMR ou la TMR peut être utilisé pour traduire ces précessions de magnétisation à des tension oscillante dans la gamme de fréquences micro-ondes, conduisant au concept d'oscillateur à transfert de spin.

Les premières preuves expérimentales de transfert de spin ont été obtenues en utilisant soit des contacts ponctuels [65, 66], soit des éléments en forme de pilier [67, 68], dans ces derniers le couple de transfert de spin peut être utilisé pour modifier l'orientation d'une couche magnétique dans une MTJ en y faisant passer un courant polarisé en spin (Figure. I.6(b,d)), et peut donc être utilisé pour retourner les éléments actifs dans la mémoire magnétique à accès aléatoire (MRAM).

En ce qui concerne les applications, l'apparition de STT a sans aucun doute stimulé le développement des MRAM, qui sont maintenant appelés STT-RAM. En effet, il nous permet de réduire significativement la consommation d'énergie associée à la fonction d'écriture tout en améliorant également la fiabilité en ce qui concerne le bruit de diaphone "cross-talk", en particulier, qui fait référence à un couplage involontaire d'activité entre deux ou plusieurs signaux [69], ce qui sera utile quand il sera appliquée au processus d'écriture STT-MRAM, tandis que la création de micro-ondes qui aura de multiples applications dans les télécommunications [41, 49, 50].

3 Matériaux pour la spintronique

Malgré ses grands avantages et potentiels, la spintronique doit maintenant relever un certain nombre de défis, tels que la génération de porteurs de charges entièrement polarisés (spins purs) et l'injection de spins dans les dispositifs, le transport de spin sur de longues distances et la manipulation et la détection de l'orientation de spin des porteurs de charges. Les solutions à ces problèmes reposent sur le développement de techniques de fabrication et d'optimisation des appareils, d'une part, et sur la conception de nouveaux matériaux ayant des propriétés spécifiques, d'autre part [70].

Pour résoudre les problèmes ci-dessus, divers matériaux spintroniques ont été conçus. En fonction de leurs propriétés électroniques et magnétiques, les matériaux spintroniques peuvent être classés en métaux magnétiques, isolants topologiques et semi-conducteurs magnétiques (Figure.

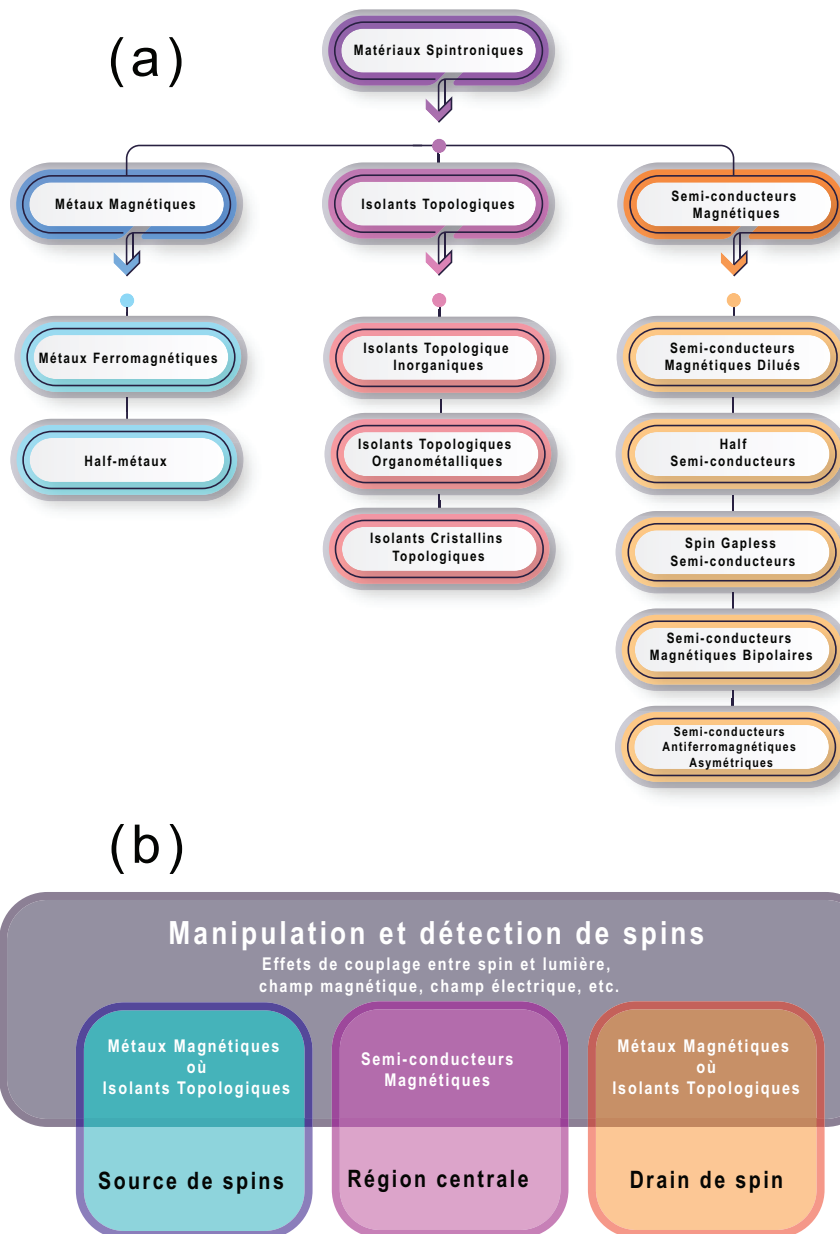


FIGURE I.7 – (a) La classification des matériaux spintroniques. (b) Schématisation de circuits spintroniques composés de différents matériaux spintroniques [70].

I.7(a)).

Dans un circuit spintronique, les métaux magnétiques et les isolants topologiques servent comme des sources de spin et de drains, tandis que les semi-conducteurs magnétiques constituent la région centrale du dispositif [70]. Dans les trois composants, la manipulation/détection de spin peut être effectuée séparément en fonction des effets de couplage entre le spin et la lumière, le champ magnétique ou le champ électrique (Figure. I.7(b)) [70].

En général, les matériaux spintronique en pratique doivent avoir un ordre magnétique puissant à une température ambiante, c'est-à-dire que leur température d'ordre magnétique doit être nettement supérieure à la température ambiante. Pendant ce temps, une grande polarisation de spin autour du niveau d'énergie de Fermi est préférée. Dans ce qui suit, nous examinons les propriétés de base des matériaux spintroniques existants [70].

3.1 Semi-conducteurs magnétiques

Les semi-conducteurs magnétiques, combinent les propriétés et les avantages des matériaux magnétiques et des semi-conducteurs et ils forment la base de la spintronique. Les semi-conducteurs magnétiques peuvent être appliqués pour la génération et l'injection des spins aussi que la manipulation et la détection de ce dernier. Par rapport à d'autres matériaux spintroniques, les semi-conducteurs magnétiques peuvent être facilement implémentés en utilisant la technologie des semi-conducteurs bien développée de nos jours. Malheureusement, la plupart des semi-conducteurs magnétiques souffrent de perte de l'ordre magnétique à basse température, ce qui entrave leurs applications pratiques.

En général, les semi-conducteurs magnétiques peuvent être divisés en deux catégories : les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) (Voire la Section 8 du Chapitre II) et les semi-conducteurs magnétiques intrinsèques. De plus, sur la base de différentes propriétés électroniques et magnétiques, les semi-conducteurs magnétiques intrinsèques peuvent être subdivisés en Half-semi-conducteurs (HSC)(Figure. I.8(a)); semi-conducteur sans bande interdite pour spins "spin gapless semiconductors (SGS)"(Figure. I.8(b)); semi-conducteurs magnétiques bipolaires (BMS)(Figure. I.8(c)) et semi-conducteurs antiferromagnétiques asymétriques (AAFMS).

3.2 Métaux magnétiques et isolants topologiques

3.2.1 Isolants topologiques

Les isolants topologiques sont un type particulier d'isolants, qui sont des isolants mais métalliques sur leurs surfaces (Figure. I.8(d)). De façon intéressante, les électrons spin-up et

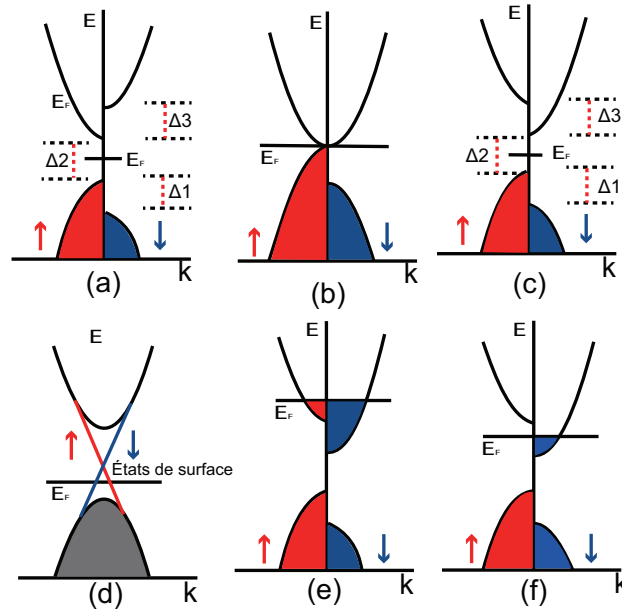


FIGURE I.8 – Représentations schématiques des structures de bandes pour divers matériaux spintroniques : (a) HSC , (b) SGS , (c) BMS , (d) Isolants topologiques , (e) Métaux ferromagnétiques et (f) half-métaux . [70]

spin-down se propagent en sens inverse sur la surface [71]. Ainsi, les isolants topologiques sont idéales pour la génération et le transport de spin purs, sans apporter de courant de charge net. Des exemples typiques de isolants topologiques sont $HgTe$ [72] et $Bi_{1-x}Sb_x$ [73]. Tous les isolants topologiques réalisés jusqu'à présent ne peuvent fonctionner qu'à basse température et ont encore un long chemin à parcourir avant leurs applications pratiques [70].

3.2.2 Métaux ferromagnétiques

Les métaux ferromagnétiques comprennent les métaux Fe , Co , Ni , ainsi que leurs alliages. Ce sont les plus anciens matériaux de spintronique qui ont été utilisés pour construire les valves de spin **Spin valve** et les MTJ. Ces matériaux sont abondants et non couteux, et peuvent être manipulés facilement. Cependant, ils ne peuvent fournir que des porteurs partiellement polarisés (Figure. I.8(e)) [70].

3.2.3 Ferroaimants half-métalliques

Les Ferroaimants half-métalliques **Half-metallic ferromagnets (HMF)** ont été proposés par de Groot et Mueller [74]. Leur caractéristique fondamentale réside dans la structure électronique (Figure. I.8(f)) : un canal de spin possède une conduction métallique tandis que l'autre canal de spin est isolante ou semi-conductrice. Ainsi, les HMF peuvent intrinsèquement fournir

des électrons de spin unique, avec une polarisation des spins atteignant 100%. Les HMF peuvent être utilisés pour la génération et l'injection de spin pur. Pour développer des dispositifs spintroniques pratiques avec des HMF, en plus d'une température de Curie ferromagnétique élevée (Voir la Section 4.2 du Chapitre II), la gap half-métallique doit également être suffisamment large pour empêcher la transition des spins opposés agitées thermiquement et préserver la half-métallicité à température ambiante [70]. De plus, pour les applications magnéto-électroniques, une grande énergie d'anisotropie magnétique est privilégiée [75]. Certains HMF typiques sont CrO_2 [76, 77] et Fe_3O_4 [78, 79].

3.2.4 Oxydes de métaux de transition

Les oxydes de métaux de transition tels que CrO_2 et Fe_3O_4 sont les HMF les plus anciens. Bien qu'ils aient été largement utilisés pour leurs propriétés magnétiques, la half-métallicité de ces oxydes est restée inconnue jusqu'à ce qu'elle soit révélée par des calculs ab-initio [70, 76, 78]. Maintenant, la half-métallicité de CrO_2 et Fe_3O_4 a été bien établie par la spectroscopie de réflexion d'Andreev de contact ponctuel **Point contact Andreev reflection (PCAR) spectroscopy** et la spectroscopie photo-électronique à résolution de spin **spin-resolved photoelectron spectroscopy** [70, 77, 79].

3.2.5 Chalcogénures de métaux de transition et Pnictides

Afin d'explorer les HMF compatibles avec les semi-conducteurs $III - V$ et $II - VI$ (Voire la Section 4), de nombreux efforts ont été faits pour concevoir ces derniers avec des phases **Zinc-Blende** et **Wurtzite** des Chalcogénures de métaux de transition et des Pnictides [70]. La phase Zinc-Blende de $CrAs$ est proposée d'avoir possède une conduction half-métallique basée sur des calculs de premier principe **first-principles calculations** [80], et a été fabriquée sous forme de film mince **thin film** par MBE, qui a montré un comportement ferromagnétique à température ambiante [80–82]. Par la suite des films minces ou des nano-dots de $CrAs$, $CrSb$ et $MnAs$, ont également été construits **grown** avec succès [83, 84], ces éléments ont été prédits d'être des (quasi) half-métaux [70, 85, 86].

Du fait que les phases Zinc-Blende des $CrAs$, $CrSb$ et $MnAs$ sont très énergétiques par rapport à la phase fondamental du nickel-arséniure et également très fragile contre les déformations cristallines, la conception d'échantillons de haute qualité semble très difficile [87]. Ainsi, les chercheurs sont progressivement intéressés à d'autres composés possibles [70].

Sur la base des calculs des premiers principes, Mavropoulos et Galanakis ont effectué une recherche systématique sur des HMF dans la phase Zinc-Blende de XY , avec $X = V, Cr$ et Mn

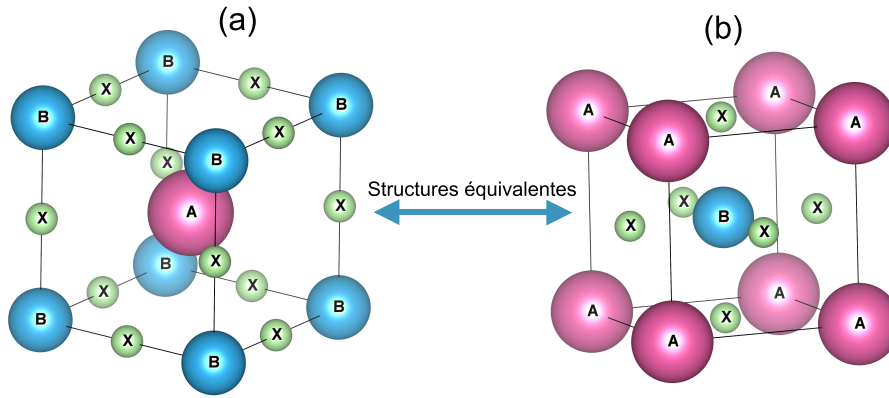


FIGURE I.9 – Représentation de la cellule unitaire de la pérovskite

et $Y = N, P, As, Sb, S, Se$ et Te [88]. Les auteurs ont constaté que les composés VAs , VSb , $CrAs$, $CrSb$, VTe , $CrSe$ et $CrTe$ sont les meilleurs candidats pour les HMF [70].

Les études théoriques de Liu et al. suggèrent également que les phases Zinc-Blende de $CrTe$, $CrSe$ et VTe sont des excellents HFM avec une grande bande interdite half-métalliques (jusqu'à 0,88 eV) [89]. Les auteurs ont constaté que les trois composés ont une énergie supérieure d'environ 0.31 à 0.53 eV par unité de formule que la phase fondamentale de Nickel-Arséniure correspondante. Ces valeurs sont nettement inférieures à celles des $CrAs$, $CrSb$ et $MnAs$ déjà fabriqués (environ 1 eV). Parallèlement, leurs module de compression et module de cisaillement (**Shear modulus**) sont supérieurs ou comparables à ceux des $CrAs$. Ainsi, ces composés peuvent être plus facilement développés par épitaxie sous la forme de films minces [70].

Liu et al. ont également étudié systématiquement tous les Pnictides et Chalcogénures de métaux de transition 3d dans la phase Wurtzite, et identifiés de nouveaux HFM candidats potentiels, ($MnSb$, $CrAs$, $CrSb$, VA , VSb , $CrSe$, $CrTe$, VSe et VTe) [90]. Ces HFM ont de grands bandes interdites half-métalliques (jusqu'à 0.97 eV) et des énergies assez faibles (jusqu'à 0.31 eV) par formule par rapport aux phases de l'état fondamental correspondantes. Leurs module de compression sont approximativement équivalents à ceux des semi-conducteurs binaires typiques $III - V$ et $II - VI$, tels que $GaAs$ et $InAs$.

Bien que les travaux théoriques aient été effectués, la vérification expérimentale est encore rare sauf pour les $CrAs$, $CrSb$ et $MnAs$ [70].

3.2.6 Pérovskites

Les pérovskites sont considérés comme l'une des classes de matériaux les plus prometteuses du XXI^e siècle. Au cours des dernières décennies, les pérovskites ont attiré une large attention

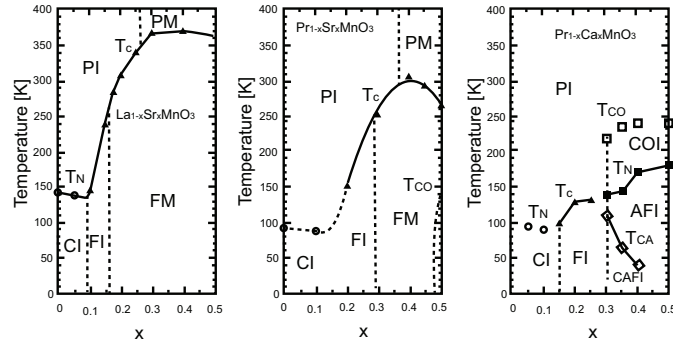


FIGURE I.10 – Diagramme de phase pour les manganites pérovskites [95].

et fait de grands progrès dans le stockage d'énergie, la dégradation des polluants ainsi que les dispositifs optoélectroniques en raison de leurs propriétés photoélectriques et catalytiques supérieures. Tous les matériaux de type ABX_3 avec une structure orthorhombique (groupe d'espace $Pbnm$ (Figure. I.9), sont collectivement appelés matériaux pérovskite, ils peuvent être simplement divisés en pérovskites inorganiques et pérovskites hybrides (organique-inorganique) ou des ions organiques, par exemple, le Méthylammonium (MA) $CH_3NH_3^+$, l'éthylammonium (EA) $CH_3CH_2NH_3^+$ ou le Formamidinium (FA) $(NH_2)_2CH^+$ occupaient les sites A, un cation métallique, comme, Ge^{2+} , Sn^{2+} ou Pb^{2+} occupait les sites B, et un anion halogène comme par exemple, Cl^- , Br^- et I^- occupait les sites X [91–93]. Idéalement, un perovskite peut être considéré comme une structure cubique nommée $E2_1$. Cette structure peut être décrite soit comme une avec des atomes B situés aux coins du cube, un atome A situé au centre du cube et des sites atomiques X qui sont au milieu des 12 arêtes du cube (Figure. I.9(a)), ou bien comme une structure où l'atome A se trouve aux 8 coins du cube, l'atome B au centre du cube et les atomes X sont sur chaque face du cube (Figure. I.9(b)). La distorsion de cette structure idéale est autorisée, et dépend d'un facteur de tolérance introduit par Goldschmidt [94] qui détermine la stabilité de la phase Pérovskite pour un ensemble donné d'anions et de cations. Ce facteur est donné par :

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{r_A + r_X}{r_B + r_X} \quad (I.4)$$

où r_A , r_B et r_X sont les rayons des ions A , B et X respectivement. Dans le cas idéal ($t = 1$), la structure est cubique, par contre pour $0.96 < t < 1$, on trouve des distorsions rhomboïdales alors que des distorsions orthorhombiques se produisent et pour $t < 0,96$. Notons que la structure pérovskite est stable pour $0.89 < t < 1.02$. Jusqu'à présent, diverses Pérovskites ont été synthétisées et utilisées dans différents domaines. où, par exemple, les oxydes de pérovskite ABO_3 jouent un rôle central dans les applications spintroniques, et la fabrication des ferro-aimants

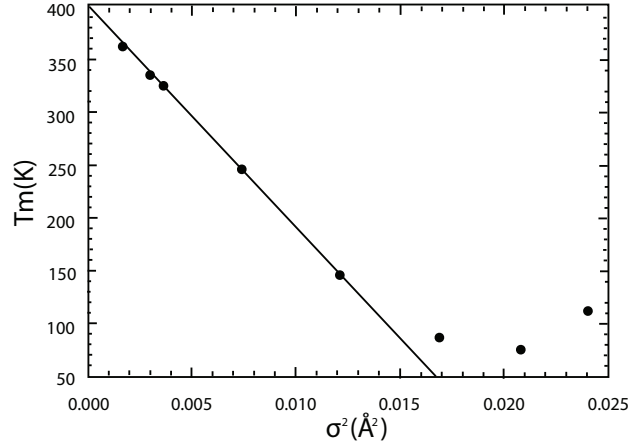


FIGURE I.11 – Influence du désordre des rayons ioniques sur la température de transition isolant-conducteur des manganites [95, 97].

half-métalliques. Parmi ces oxydes de pérovskite, on trouve les manganites, qui suscitent l'intérêt et la curiosité de la communauté scientifique. Cela est dû à la grande variété de leurs propriétés physiques. Parmi leurs propriétés, celles qui intéressent la communauté spintronique sont la magnéto-résistance et la grande polarisation de spin [95]. Dans leur forme générique, les manganites ont la formule chimique $A_{1-x}A'_xMnO_3$ avec A une terre rare trivalente telle que La^{3+} , Pr^{3+} , $Nd^{3+} \dots$ et A' un cation alcalin divalent comme Sr^{2+} , Ca^{2+} , $Ba^{2+} \dots$, et le x représente le dopage de A' , selon la valeur de x la moyenne du manganèse est comprise entre Mn^{3+} et Mn^{4+} de sorte qu'on trouve Mn^{3+x} [95].

Les propriétés électroniques et magnétiques des manganites dépendent fortement du rapport Mn^{3+}/Mn^{4+} contrôlé par le dopage ionique divalent x comme le montre le diagramme de phase $T - x$ des manganites dans la figure. I.10. La structure joue d'ailleurs un rôle important, principalement à travers la longueur et l'angle de la liaison $Mn - O - Mn$. Le chevauchement des orbitales p de l'Oxygène et les d orbitales d du Manganèse est modifié en fonction des distorsions de la maille élémentaire. L'importance de ces déformations est liée au rayon ionique moyen $\langle r_A \rangle$ en fonction de la nature de A , A' ainsi que la valeur de x . En effet, il existe des différences significatives entre les diagrammes de phase $T - x$ des manganites. Par exemple, avec le même niveau de dopage ($x = \frac{1}{3}$), $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ et $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ ont des températures de Curie différentes de 200 K. La différence entre les rayons ioniques des cations A et A' est également importante car elle peut provoquer des désordres structuraux et perturber le magnétisme [95, 96]. Rodriguez-Martinez et Attfield [95, 97] ont démontré qu'une diminution de la température de transition isolant-conducteur pour des manganites comme $A_{0.7}A'_{0.3}MnO_3$

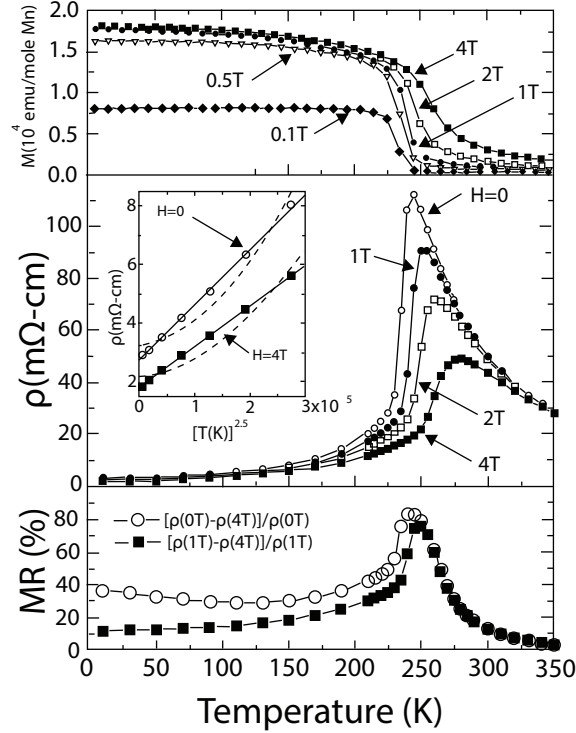


FIGURE I.12 – Observation de la magnétorésistance pour une couche mince épitaxiale $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ [95, 107].

($A = La, Pr, Nd, Sm$ et $A' = Ca, Sr, Ba$) est apparu lorsque la distribution des rayons ioniques est plus dispersée, alors que le rayon ionique moyen restant constant (Figure. I.11).

La structure cristalline dépend également de la pression, ce qui entraîne une transition métal-isolant et une augmentation de la température de transition avec l'augmentation de la pression hydrostatique [95, 98, 99]. Les lacunes d'oxygène affectent également la structure : si une lacune d'oxygène est présente entre deux ions manganèse, leur distance va augmenter, et va modifier par conséquent les propriétés du matériau [95, 100, 101].

L'effet d'un champ magnétique appliqué sur certains manganites montre une diminution spectaculaire de leur résistivité qui peut atteindre le niveau d'une transition métal-isolant [95, 102–105]. La première observation de la magnétorésistance dans les manganites a été faite en 1969 [95, 106] sur le composé $La_{1-x}Pb_xMnO_3$. Un tel comportement est illustré sur la figure. I.12 pour un film mince épitaxial $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ [95, 107], dans ce matériau et à proximité de la température de Curie, il existe un désordre important de spins qui peut être supprimé par l'application d'un champ magnétique induisant une forte diminution de la résistivité du matériau. En général, plusieurs tesla sont nécessaires pour avoir ce résultat (Figure. I.12).

Les progrès de la fabrication des couches minces ont permis de réaliser des jonctions tunnel ma-

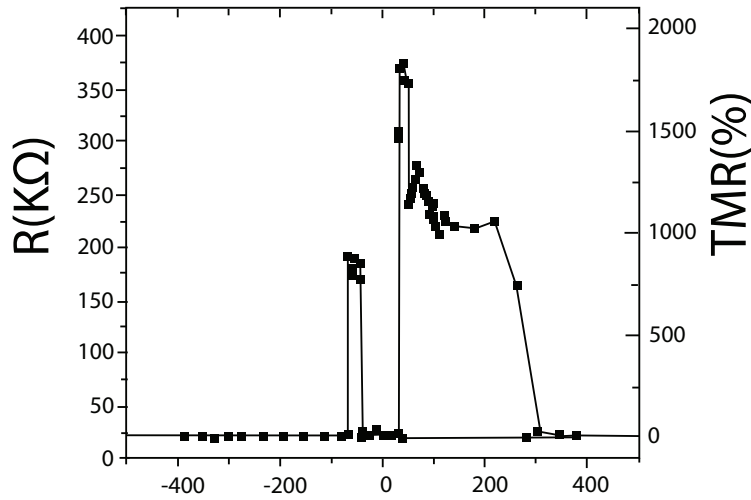


FIGURE I.13 – Observation d’une magnétorésistance tunnel extrêmement élevée sur des jonctions tunnel magnétiques optimisées [95, 109].

gnétiques à base de manganite. Les premiers résultats concernant les manganites dans les MTJ ont été rapportés par Gupta et al. en 1999 [95, 108]. Les valeurs TMR observées sont très importantes (plus de 80%), mais afin de confirmer la polarisation totale de spin de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (LSMO), Bowen et al. [95, 109] ont préparé un MTJ optimisé basé sur deux électrodes LSMO séparées par une barrière $SrTiO_3$. Ils pourraient obtenir jusqu’à 1900% de TMR, confirmant ainsi que la polarisation de spin du LSMO est supérieure à 95% (Figure. I.13). Cependant, le TMR dans les manganites de pérovskite est intrinsèquement limité par la basse température de Curie de ce matériau. Ceci est encore plus prononcé pour différentes couches minces, comme en témoignent Park et al. [95, 110]. C’est la principale limitation des manganites.

3.2.7 Double pérovskites

Les doubles pérovskites $A_2M'M''O_6$ sont basées sur la structure de pérovskite AMO_3 , où les sites de métaux de transition M sont occupés en alternance par différents cations M' et M'' (Figure. I.14(a)). Les doubles pérovskites possèdent les avantages de structures cristallines très simples ; un très grand nombre d’éléments ; et d’un couplage fort entre les ordres magnétique et les propriétés électroniques. Dans $A_2M'M''O_6$, les métaux de transition M' et M'' peuvent tous les deux porter un moment magnétique et dans la plupart des cas, ils sont couplés ferrimagnétiquement ou antiferromagnétiquement entre eux (Voir le Chapitre II pour plus de détails). Les doubles pérovskites ont joué un rôle important dans le développement du concept de half-métaux. Le premier succès a été achevé par Tokura et al. avec le Sr_2FeMoO_6 , qui présente une magnétorésistance intrinsèque de type TMR à température ambiante [111]. Les calculs des

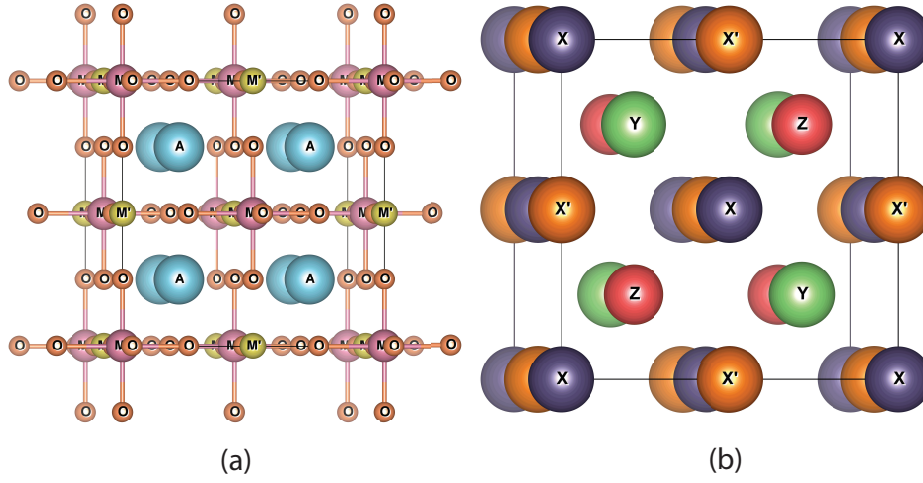


FIGURE I.14 – Modèles de structure pour les matériaux de spintronique : (a) doubles pérovskites $A_2M'M''O_6$, (b) alliages de Heusler $XX'YZ$ [70].

premiers principes ont révélé que Sr_2FeMoO_6 est un HMF, où les spins portés par les ions Fe^{3+} sont ferrimagnétiquement couplés aux spins portés par les ions Mo^{5+} , résultant un moment magnétique de spin total de $4\mu_B$. En outre dans les Sr_2FeMoO_6 la densité d'états pour le canal des spins-down traverse le niveau de Fermi, alors que le canal spin-up ouvre une bande interdite au niveau de Fermi, conduisant à un comportement half-métallique [111].

Après Sr_2FeMoO_6 , un composé similaire le " Sr_2FeReO_6 " a été conçu par le même groupe [112]. Les calculs prédisaient Sr_2FeReO_6 comme un half-métal avec les spins des ions Fe^{3+} et Re^{5+} couplés ferrimagnétiquement entre eux, ce qui est cohérent avec les mesures expérimentales des propriétés électroniques et magnétiques [112].

D'autres doubles pérovskites comme La_2CrCoO_6 , La_2VFeO_6 sont également des candidats HMF potentiels [113].

3.2.8 Alliages de Heusler

Les alliages de Heusler se composent d'un grand nombre d'éléments et ont été étudiés de manière intensive pour leurs divers phénomènes magnétiques, tels que l'ordre ferromagnétique et la température de Curie élevée. Les alliages de Heusler se cristallisent dans une structure cubique compactes, dont la maille unitaire est celle d'un réseau Cubique à Faces Centrées "CFC" avec quatre atomes de base à $(0, 0, 0)$, $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ en coordonnées Wyckoff (Figure. I.14(b)). Selon les différents éléments résidant sur les quatre sites, les alliages de Heusler peuvent être classés en alliages de Heusler ternaires et alliages de Heusler quaternaires. Les alliages de Heusler ternaires peuvent être subdivisés en demi-alliages de Heusler avec la formule chimique

Chapitre I. Phénomène de spintronique

XYZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe principal et des alliages de Heusler complets avec la formule chimique X_2YZ .

Dans les demi-alliages de Heusler, la séquence d'occupation la plus stable du point de vue énergétique le long de la diagonale est $X - Y - \text{vide} - Z$, alors que dans les alliages de Heusler complets, la séquence est $X - Y - X - Z$ lorsque la couche de valence de X est plus grande que Y , ou $X - X - Y - Z$ lorsque la couche valence de Y est la plus grande. Ce dernier est également appelé alliages de Heusler inversés.

Pour les alliages de Heusler quaternaires, la formule chimique est identifiée par $XX'YZ$, où la bande de valence de X est supérieure à celle de X' et X' est supérieure à Y . La séquence d'occupation préférée le long de la diagonale est $X - Y - X' - Z$.

Sur la base des calculs des premiers principes, Galanakis et al. ont systématiquement étudié les propriétés électroniques et magnétiques de la famille des alliages de Heusler, et ont constaté que la plupart d'entre eux obéissent à la règle de Slater-Pauling, qui stipule que le moment magnétique du spin total M_t de la cellule unitaire évolue en fonction du nombre total d'électrons de valence Z_t , suivant la relation $M_t = Z_t - n$. L'entier n est déterminé par le type d'alliages de Heusler [114–117]. Ces alliages de Heusler qui suivent la règle de Slater-Pauling semble être des candidats pour les half-métaux et les semi-conducteurs magnétiques [70].

$NiMnSb$ est le premier demi-alliage de Heusler qui a été proposé comme un HMF par de Groot et Mueller [74], et maintenant sa half-métallicité a été bien établie dans l'expérience [118]. Les demi-alliages de Heusler peuvent être des HMF lorsqu'ils obéissent à la règle de $M_t = Z_t - 18$, comme dans le cas des composés $NiYSb$ et $CoYSb$, où Y représente V , Cr et Mn [50]. Une telle relation peut être simplement comprise qu'un alliage de Heusler ayant 18 électrons de valence par cellule unitaire est isoélectronique par rapport au gaz inertes et particulièrement stable, qui tend à être un semi-conducteur non magnétique, et pour un alliage Heusler avec $Z_t \neq 18$, les électrons manquants ou supplémentaires entrent dans un seul canal de spin. A leurs tours, les alliages de Heusler half-métalliques complets obéissent à la règle de $M_t = Z_t - 24$. Des exemples d'alliages Heusler half-métalliques sont Co_2MnX ($X = Al, Ga, Si, Ge, Sn$) [115].

Les alliages de Heusler inversés suivent trois règles de Slater-Pauling différentes selon le type chimique des atomes de métal de transition constitutifs. Pour $X = Sc$ et Ti , les alliages obéissent à la relation $M_t = Z_t - 18$; pour $X = Cr$ et Mn , la relation est $M_t = Z_t - 24$; $Y = Cu$ et Zn donne une relation de $M_t = Z_t - 28$. Les alliages Heusler half-métalliques inverses incluent Sc_2CrAl , Ti_2NiAl , Mn_2ZnSi , etc. [116].

Dans la famille des alliages de Heusler quaternaires, il existe également un certain nombre de HMF, qui montrent une règle de Slater-Pauling de $M_t = Z_t - 18$ ou $M_t = Z_t - 24$ [117].

Comme on peut le voir ci-dessus, en modifiant les trois ou les quatre éléments composites

différents, les alliages de Heusler fournissent un "sol fertile" pour l'exploration des HMF [70].

3.2.9 Antiferroaimants half-métalliques

En tant que type spécial de half-métaux, les antiferroaimants half-métalliques **Half-metallic antiferromagnets (HMAFMs)** peuvent également fournir des électrons de spins polarisés à 100%, tout en ne montrant aucune magnétisation macroscopique [119, 120]. L'idée de base des HMAFMs est que pour un half-métal avec une composition stœchiométrique, la magnétisation de spin par unité de cellule devrait être un entier en unités de magnéton de Bohr et cet entier peut être zéro après une conception minutieuse. En raison de la magnétisation nette qui égale zéro, la half-métallicité des FMFM restera inchangée sous un champ magnétique externe. De plus, les HMAFMs n'interféreront pas avec les autres éléments magnétique. Ainsi, les HMAFMs sont très utiles dans certaines situations spéciales, comme dans les **spinpolarized scanning tunneling microscope** [70]. Il convient de noter que les HMAFMs n'ont pas encore été vérifiés expérimentalement [70].

4 Semi-conducteurs

Les semi-conducteurs à leurs tours jouent un rôle crucial dans les applications spintronique. Pour cette raison, et pour comprendre les concepts fondamentaux des semi-conducteurs, il faut appliquer la physique moderne aux matériaux solides, et précisément les concepts de bandes d'énergie, de bandes interdites d'énergie et de densité d'états dans une bande d'énergie, nous pourrons ensuite étudier les propriétés des différents groupes et types des semi-conducteurs.

4.1 Conducteurs et isolants

Considérons le solide comme un type de molécule géante et analysons les niveaux d'énergie possibles dans une telle molécule. Cette approche est intuitive et donnerait des résultats corrects, mais elle n'est pas très pratique pour traiter des cristaux, en particulier car leur "haut" degré de symétrie n'est pas exploité. Pour simplifier l'analyse, nous construisons une molécule à partir d'atomes de Sodium Na qui n'ont qu'un seul électron de valence. La Figure. I.15 illustre ce qui se passe lorsque nous assemblons un groupe encore plus grand d'atomes de Na . Pour deux atomes, la situation est similaire à celle de la molécule d'hydrogène. Au fur et à mesure que les atomes se rapprochent, des orbitales moléculaires liantes et antiliantes se forment. Chaque atome de Na a un électron $3s$ et les deux électrons sont placés dans l'orbitale liante. Ils ont des spins opposés afin de répondre aux exigences du principe de Pauli (Figure. I.15(a)). La Figure.

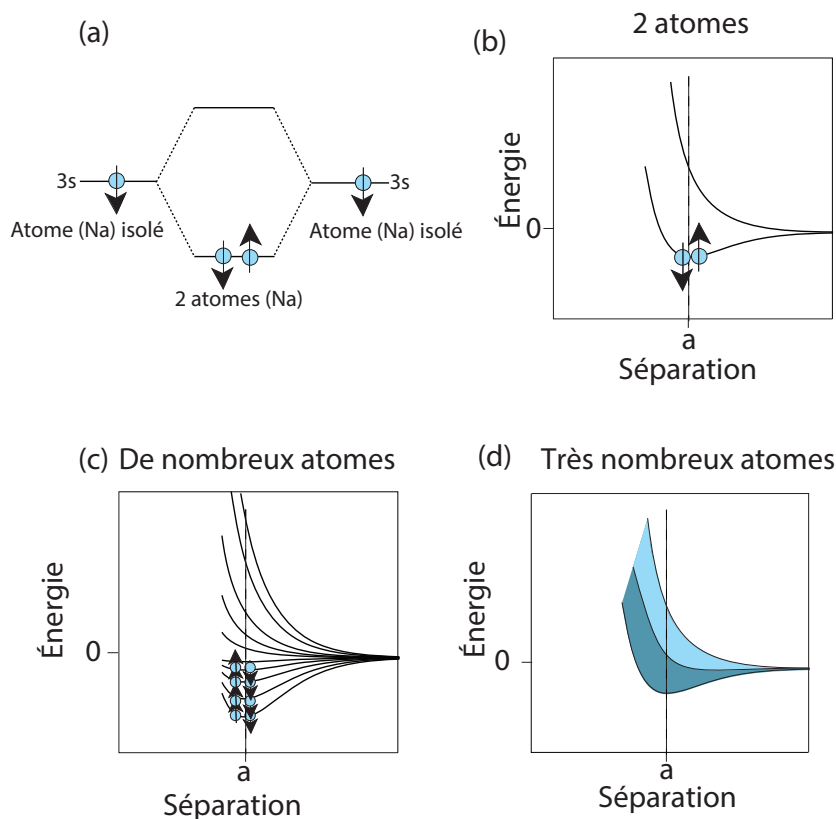


FIGURE I.15 – La formation de bandes d’énergie dans les solides. (a) Niveaux d’énergie liante et antiliante et leur occupation pour une molécule construite de deux atomes de Na . Les points bleus et les flèches symbolisent les électrons avec leur spin. (b) Les niveaux d’énergie de la molécule en fonction de la séparation inter-atomique. (c) Les niveaux d’énergie pour un amas de nombreux atomes de Na en fonction de leur séparation. (d) Pour de très nombreux atomes, il existe un quasi-continuum entre les niveaux d’énergie les plus bas et les plus élevés. Cette bande d’énergie est à moitié remplie d’électrons (zone sombre) et à moitié vide (zone claire) [121].

I.15(b) illustre la position des niveaux d’énergie en fonction de la séparation inter-atomique. L’échelle d’énergie est mise à zéro pour une très grande séparation des atomes. Pour la séparation a , le niveau de liaison atteint l’énergie la plus basse. Puisque seul le niveau liant est occupé par les deux électrons, l’énergie de l’état antiliant n’est pas pertinente et le gain d’énergie est maximisé pour la séparation a .

Si nous prenons plus de deux atomes, l’interaction de deux états atomiques conduit à la formation de deux niveaux qui se délocalisent sur toute la molécule. La situation est similaire pour N atomes. Les N niveaux d’énergie atomique se divisent en N niveaux moléculaires non dégénérés. $\frac{N}{2}$ de ces niveaux sont alors occupés par deux électrons chacun. Ceci est illustré à la Figure. I.15(c). Pour un N très grand, les mêmes principes s’appliquent. Il existe un quasi-continuum d’états entre le niveau le plus bas et le niveau le plus élevé, qui est à moitié rempli

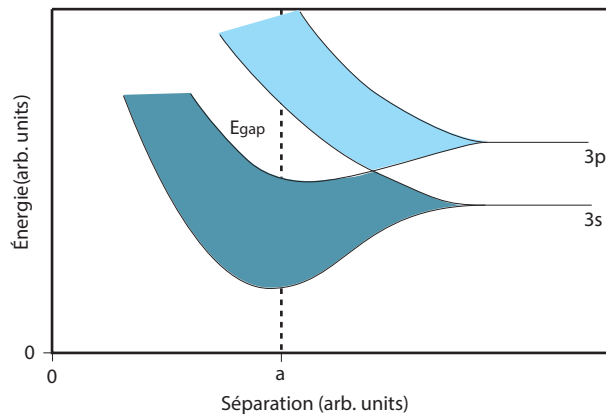


FIGURE I.16 – Formation de bande *Si*. La bande inférieure correspond aux états sp^3 et est complètement remplie. [121]

(Figure. I.15(d)). Ce quasi-continuum est appelé une **bande d'énergie**. Nous pouvons maintenant voir qualitativement pourquoi *Na* devrait présenter un comportement métallique. La bande d'énergie des électrons de valence est exactement à moitié remplie. Lorsqu'un champ électrique est appliqué à un échantillon de *Na*, les électrons subissent une force opposée à la direction du champ. Pour se déplacer dans cette direction, ils doivent augmenter un peu leur énergie cinétique, c'est-à-dire qu'ils doivent entrer dans un état excité avec une énergie légèrement supérieure. Pour les électrons dans les états occupés les plus élevés, cela est facilement possible car il y a beaucoup d'états inoccupés disponibles à des énergies légèrement plus élevées. Pour voir un comportement tout à fait différent, considérons la formation de bandes d'énergie dans le Silicium *Si*, qui est illustrée à la Figure. I.16. Les électrons de valence impliqués dans la liaison sont les deux électrons $3s$ et les deux électrons $3p$. À mesure que les atomes de *Si* s'approchent les uns des autres, les orbitales s'hybrident et forment deux bandes d'états à la distance d'équilibre a , contenant chacune des quatre états par atome de *Si*, soit un total de huit états par atome, dérivés de deux et six atomes des états s et p respectivement. La bande inférieure se compose des orbitales sp^3 , et celles-ci sont entièrement occupées par les quatre électrons de valence de chaque atome de *Si*. La bande supérieure est complètement inoccupée, et entre les deux bandes, il y a une région d'énergie sans aucun état, une soi-disant **bande interdite**. Ceci explique le comportement isolant du *Si* : lorsqu'une tension est appliquée, les électrons dans les bandes sp^3 remplies ne peuvent pas augmenter leur énergie cinétique d'une petite quantité car il n'y a pas d'états vacants avec des énergies légèrement au-dessus de la bande.

Cette image nous permet de regrouper les matériaux en deux classes : les métaux et les non-métaux. Où par suite, les non-métaux peuvent être divisés en deux sous catégories semi-

conducteurs et isolants.

4.2 Modèle d'électron libre

L'objectif du modèle d'électrons libres est d'obtenir une description simple des métaux, en supposant que les électrons sont libres dans le sens où ils n'interagissent pas avec les ions ou entre eux (le modèle est donc également appelé le gaz d'électrons libres). Traitons des électrons libres dans un modèle quantique revient au problème standard d'une particule libre dans une boîte. La tâche est de résoudre l'Équation de Schrödinger avec $V(\mathbf{r}) = 0$, en supposant certaines conditions aux limites. Les conditions aux limites les plus pratiques pour résoudre le problème de ce qu'il faut faire aux extrémités de la boîte ont été introduites en 1912 par M. Born et T. von Kármán [122]. Pour une chaîne avec N atomes, ces conditions indiquent que :

$$u_{n+N}(t) = u_n(t). \quad (\text{I.5})$$

Cela peut être visualisé comme une chaîne finie d'atomes dans laquelle la fin est liée au début. Par conséquent, les conditions sont également appelées conditions aux limites périodiques. En trois dimensions, cette simple visualisation ne fonctionne pas, mais on peut penser à un cristal de taille finie qui a des cristaux identiques avec des mouvements identiques attachés à ses côtés. De cette façon, nous nous retrouvons à nouveau avec un réseau cristallin infini, mais comme il est fait de cristaux finis, nous pouvons l'utiliser pour décrire les propriétés d'un de ces cristaux finis et se débarrasser simultanément des surfaces des cristaux.

Pour simplifier, supposons que nous ayons une boîte cubique avec une longueur de côté macroscopique L et un volume $V = L^3$. Ensuite, les conditions aux limites périodiques sont :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Psi(x, y, z) = \Psi(x + L, y, z) = \Psi(x, y + L, z) = \Psi(x, y, z + L). \quad (\text{I.6})$$

Les solutions de l'Équation stationnaire de Schrödinger sont des ondes planes, normalisées de telle sorte que la probabilité intégrée de trouver un électron dans la boîte soit de :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}. \quad (\text{I.7})$$

où \mathbf{k} est le vecteur d'onde. Ceci est très similaire aux électrons véritablement libres, mais il existe des restrictions sur les valeurs autorisées de \mathbf{k} imposées par les conditions aux limites périodiques :

$$\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z) = \left(\frac{n_x 2\pi}{L}, \frac{n_y 2\pi}{L}, \frac{n_z 2\pi}{L} \right), \quad (\text{I.8})$$

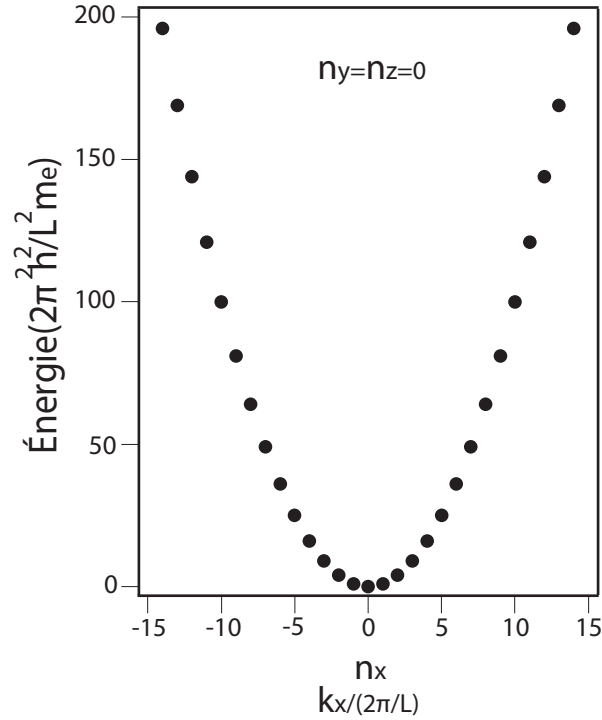


FIGURE I.17 – Les états électroniques dans le modèle d’électrons libres. La séparation d’énergie croissante entre les points aux énergies plus élevées est un artefact causé par le maintien de $n_y = n_z = 0$. [121]

où n_x , n_y et n_z sont des entiers. Les niveaux d’énergie sont :

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}{2m_e}. \quad (\text{I.9})$$

Celles-ci sont représentées en fonction de n_x ou k_x dans la Figure.I.17 pour $n_y = n_z = 0$. Sur la Figure. I.17, il semble que la séparation de niveau augmente pour des énergies plus élevées ou des valeurs plus élevées de n_x , mais cela est trompeur et dû au fait que nous avons maintenu n_y et n_z constants à zéro. En fait, la séparation entre les niveaux d’énergie est de l’ordre :

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2, \quad (\text{I.10})$$

(pour toutes les énergies), qui est très faible car L est une distance macroscopique. Par conséquent, ce modèle donne déjà lieu à un quasi-continuum (ou à une bande) de niveaux d’énergie, comme décrit qualitativement dans la section précédente.

Ces niveaux d’énergie calculés sont des niveaux à un électron. Nous pouvons introduire les électrons selon le principe de Pauli. Nous commençons par remplir deux électrons dans l’état

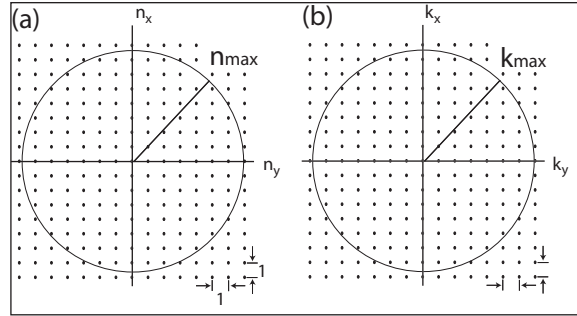


FIGURE I.18 – (a) Points d'entiers (n_x, n_y, n_z) qui représentent les états vibrationnels autorisés et (b) les vecteurs d'onde (k_x, k_y, k_z) correspondant à (n_x, n_y, n_z) . La Figure illustre une coupe bidimensionnelle pour $n_z = 0$ ou $k_z = 0$ et le cercle représente une coupe à travers une sphère pour une certaine valeur la plus élevée de n_{\max} ou k_{\max} , de sorte qu'un total de N états est inclus [121].

d'énergie le plus bas avec $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$ et $E(\mathbf{k}) = 0$. Ensuite, nous procédons en occupant des niveaux à \mathbf{k} plus élevés, par exemple, $\mathbf{k} = \left(0, 0, \frac{2\pi}{L}\right)$ jusqu'à ce que nous ayons fini tous les électrons [121]. Nous voulons connaître l'énergie occupée la plus élevée que nous obtenons lors du remplissage des états. Si le nombre d'électrons à distribuer est très grand, on peut utiliser la même construction géométrique que pour les états vibrationnels (voir Figure. I.18). Supposons que nous ayons N électrons dans notre volume fermé, de sorte que la densité des électrons soit $n = \frac{N}{V} = \frac{N}{L^3}$. Ceux-ci peuvent être positionnés sur les $\frac{N}{2}$ états avec la plus faible énergie puisque nous pouvons avoir deux électrons par état. Nous devons remplir tous les états qui se trouvent dans une sphère de rayon n_{\max} ou alternativement, une sphère de rayon k_{\max} tel que [121] :

$$\frac{N}{2} = \frac{4}{3}\pi n_{\max}^3, \quad (\text{I.11})$$

ce qui donne :

$$n_{\max} = \left(\frac{3N}{8\pi}\right)^{\frac{1}{3}}. \quad (\text{I.12})$$

à partir de là, nous pouvons calculer l'énergie des états d'électrons occupés les plus élevés pour :

$$E_{\max} = \frac{k_{\max}^2}{2} = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 n_{\max}^2. \quad (\text{I.13})$$

Cette énergie a un nom spécial : elle s'appelle **l'énergie de Fermi** E_F . Pour la plupart des métaux, il s'agit de quelques électrons-volts. De même, k_{\max} est appelé le **vecteur d'onde de Fermi** k_F . Une expression utile qui découle de (I.13) est la relation entre l'énergie de Fermi E_F et la densité des électrons de conduction n :

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(3\pi^2 n\right)^{\frac{2}{3}}. \quad (\text{I.14})$$

L'énergie de Fermi est l'énergie cinétique la plus grande des électrons du solide. Il peut aussi se référer à la différence d'énergie entre les états de particules occupants le niveau d'énergie le plus élevé et celui plus bas dans un système. La **vitesse de Fermi** v_F correspondante peut être calculée à partir de $v_F^2 = 2E_F/m_e$. Le résultat est de l'ordre de 10^6 ms^{-1} . C'est très élevé, surtout si l'on garde à l'esprit que tout a été jusqu'à présent calculé pour une température de 0 K [121].

Enfin, nous pouvons calculer la densité d'états $g(E)$ dans le modèle d'électrons libres, c'est-à-dire le nombre d'états disponibles par intervalle d'énergie E et $E + dE$. Nous en aurons besoin pour la description correcte de la situation à température finie et pour bien d'autres choses. D'après (I.12) et (I.13), l'énergie occupée la plus élevée pour N électrons peut être écrite comme :

$$E(N) = \frac{\hbar}{2m_e} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (\text{I.15})$$

à partir duquel on obtient le nombre total d'états $N(E)$ pour une énergie E donnée par :

$$g(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}}. \quad (\text{I.16})$$

Cette densité d'états pour le modèle d'électrons libres est illustrée à la Figure. I.19(a).

Jusqu'à présent, nous n'avons considéré la situation qu'à température nulle. À toute température finie, les électrons auront une excitation thermique de leur état fondamental. Pour les fermions, la probabilité d'occupation des états est donnée par la distribution de Fermi-Dirac $f(E, T)$:

$$f(E, T) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1}, \quad (\text{I.17})$$

où μ est le **potentiel chimique**. Pour les métaux, on peut fixer $\mu = E_F$ et ne pas faire de distinction entre l'énergie de Fermi et le potentiel chimique. À température nulle, c'est exactement vrai, et à température finie, c'est une très bonne approximation. La distribution de Fermi-Dirac est illustrée à la Figure. I.19(b). À température nulle, elle est représentée par la ligne pointillée qui a une valeur de 1 pour les énergies inférieures à μ et de 0 pour les énergies supérieures à μ , ce qui signifie que tous les états inférieurs au potentiel chimique sont occupés et tous les autres sont vides. Ceci est cohérent avec notre discussion ci-dessus sur la façon dont les états sont remplis. À température finie, la distribution de Fermi-Dirac développe une "zone douce" autour de μ dans laquelle la probabilité d'occupation n'est plus 1 ou 0 mais quelque chose entre les deux. La zone douce est symétrique autour de μ (ou E_F), et elle a une largeur d'environ $4k_B T$. À température ambiante, $k_B T \approx 25 \text{ meV}$, de sorte que la zone douce a une

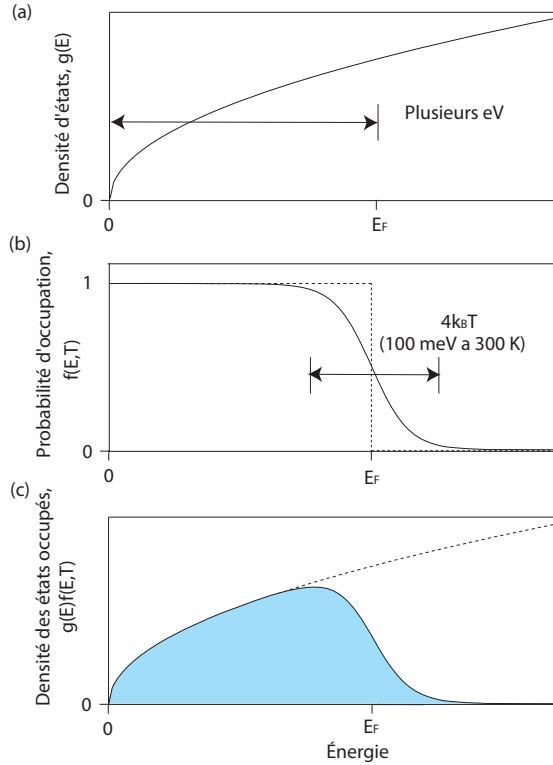


FIGURE I.19 – (a) Densité d’états pour un gaz d’électrons libres $g(E)$. (b) Fonction de distribution de Fermi-Dirac $f(E, T)$ à $T = 0$ (trait pointillé) et à température finie. (c) Densité des états occupés $g(E)f(E, T)$ [121].

largeur d’environ 100 meV [121].

Enfin, la **densité des états d’électrons occupés** à une énergie et une température données peut être trouvée en multipliant la densité d’états $g(E)$ par la distribution de Fermi-Dirac $f(E, T)$, voir Figure. I.19(c). Cette définition nous donne un moyen de calculer le potentiel chimique à n’importe quelle température car le nombre total d’électrons N doit être donné par :

$$N = \int_0^{\infty} g(E) f(E, T) dE. \tag{I.18}$$

4.3 Matériaux semi-conducteurs

Après avoir défini la différence entre les métaux et les semi-conducteurs/isolants en fonction de la densité d’états au potentiel chimique à 0 K. Nous n’avons pas défini le caractère du solide en fonction de sa conductivité. En fait, cela aurait été une mauvaise idée. En règle générale, les métaux sont de bons conducteurs et les semi-conducteurs/isolants ne le sont pas, mais même

Matériaux	Largeur de gap (eV)
<i>InSb</i>	0.18
<i>InAs</i>	0.36
<i>Ge</i>	0.67
<i>Si</i>	1.11
<i>GaAs</i>	1.43
<i>CdSe</i>	1.74
<i>SiC</i>	2.36
Diamond	5.5
<i>MgF₂</i>	11

TABLEAU I.1 – Largeur des gaps pour les semi-conducteurs communs (au-dessus de la ligne horizontale) et les isolants (en dessous de la ligne horizontale) [121].

parmi les métaux, les variations sont importantes. La conductivité des solides dépend de la température, et cette dépendance est qualitativement différente pour les différents types de solides. Un solide qui est un mauvais conducteur à basse température peut-être un bon conducteur à température ambiante et vice-versa.

La différence entre les semi-conducteurs et les isolants n'est pas très clairement définie. Cependant, l'idée générale derrière un semi-conducteur est que la bande interdite entre les états occupés les plus élevés et les états inoccupés les plus bas est suffisamment petite pour obtenir des électrons excités thermiquement à des températures raisonnables. On sait que la largeur de la zone douce dans la distribution de Fermi-Dirac est d'environ 100 meV à température ambiante. Par conséquent, un intervalle de semi-conducteur ne peut pas être beaucoup plus grand que quelques électrons-volts car sinon le nombre d'électrons excités serait extrêmement petit. On parle souvent de semi-conducteurs dans le cas de matériaux avec des bandes interdites inférieures à ≈ 3 eV et d'isolants si l'écart est plus grand. Les valeurs de gap pour certains semi-conducteurs et isolants sont donnés dans le tableau I.1 [121]. La conductivité des semi-conducteurs est fortement influencée par une très faible quantité d'impuretés et un contrôle précis de la concentration d'impuretés s'avère essentiel pour la construction de dispositifs à semi-conducteurs. Dans cette partie, nous examinerons d'abord les propriétés des **semi-conducteurs purs** ou **intrinsèques**, puis celles des **semi-conducteurs impurs** ou **dopés**.

Les semi-conducteurs élémentaires

Le semi-conducteur le plus connu est le bien entendu est le **Silicone** (*Si*). Avec le **Germanium** (*Ge*), c'est le prototype d'une grande classe de semi-conducteurs avec des structures

Chapitre I. Phénomène de spintronique

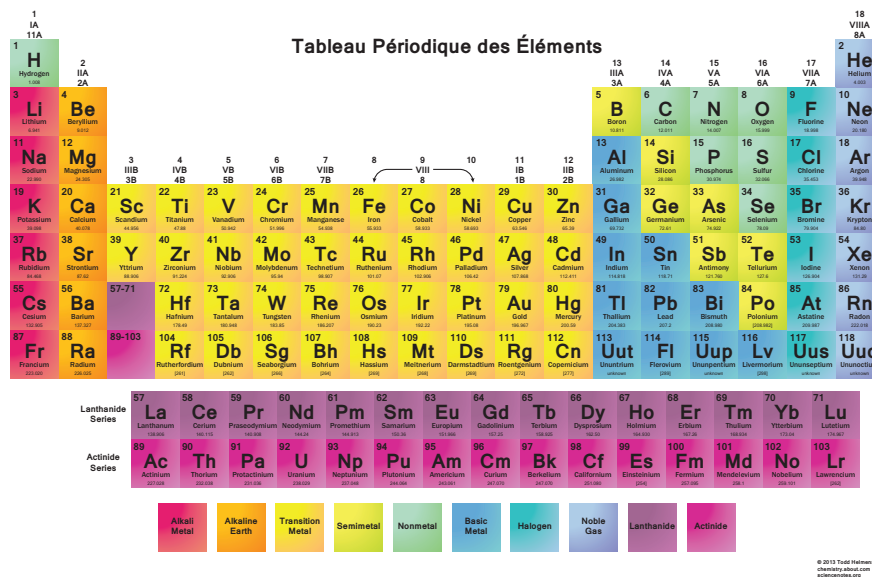


FIGURE I.20 – Tableau Périodique des éléments

cristallines similaires. La structure cristalline de *Si* et *Ge* est la même que celle du **Diamant** et de l'**Étain- α** (également appelé étain "étain-gris Sn- α "). Dans cette structure, chaque atome est entouré par quatre atomes voisins, formant un tétraèdre. Ces semi-conducteurs à liaisons tétraédriques constituent le pilier de l'industrie électronique et de la technologie moderne. Certains éléments des groupes *V* et *VI* du tableau périodique (Figure. I.20), tels que le **Phosphore** (*P*), le **Soufre** (*S*), le **Sélénium** (*Se*) et le **Tellure** (*Te*), sont également des semi-conducteurs. Les atomes de ces cristaux peuvent avoir 3 proches voisins (*P*), 2 voisins (*S*, *Se*, *Te*) ou 4 voisins. En conséquence, ces éléments peuvent exister dans plusieurs structures cristallines différentes et ils sont également de bons formateurs de verre. Par exemple, *Se* a été trouvé avec des structures cristallines monocliniques et trigonales ou sous forme de verres (qui peut également être considéré comme un polymère) [123].

Les composés binaires

Les composés formés à partir d'éléments des groupes *III* et *V* du tableau périodique (tels que *GaAs*) ont des propriétés très similaires à leurs homologues du groupe *IV*. En passant des éléments du groupe *IV* aux composés *III-V*, la liaison devient partiellement ionique en raison du transfert de la charge électronique des atomes du groupe *III* vers les atomes du groupe *V*. L'ionicité provoque des changements significatifs dans les propriétés des semi-conducteurs. Il augmente l'interaction coulombienne entre les ions ainsi que l'énergie de gap fondamental dans la structure de bande électronique. L'ionicité devient encore plus grande et plus importante dans les composés *II-VI* tels que le *ZnS*. En conséquence, la plupart des semi-conducteurs

composés $II - VI$ ont des bandes interdites supérieures à 1 eV. Les exceptions sont les composés contenant l'élément **Mercure** (Hg) lourd. Le **Tellure de Mercure** ($HgTe$) est en fait un semi-conducteur à intervalle zéro (ou un semi-métal). Alors que les semi-conducteurs $II - VI$ à large gap ont des potentiels pour des applications dans les écrans et les lasers, les semi-conducteurs $II - VI$ à petits gaps sont des matériaux importants pour la fabrication de détecteurs infrarouges. Les composés $I - VII$ (par exemple, $CuCl$) ont tendance à avoir des bandes interdites encore plus grandes (> 3 eV) en raison de leur ionicité plus élevée. Beaucoup d'entre eux sont considérés comme des isolants plutôt que des semi-conducteurs. De plus, l'augmentation de l'énergie cohésive du cristal due à l'interaction coulombienne entre les ions favorise la structure Rock-Salt contenant des atomes coordonnés avec six voisins plutôt que des liaisons tétraédriques. Les composés binaires formés à partir d'éléments des groupes IV et VI , tels que le **Sulfure de Plomb** (PbS), le ($PbTe$) et le **Sulfure d'Étain** (SnS), sont également des semi-conducteurs. La grande ionicité de ces composés favorise également les ions coordonnés à six voisins. Ils sont similaires aux **Chalcogènes de Mercure** en ce qui concerne les petites bandes interdites malgré leur grande ionicité. Ces semi-conducteurs $IV - VI$ à petite bande interdite sont également importants en tant que détecteurs infrarouges. Le GaN , un composé $III - V$ à large bande interdite, et les cristaux mixtes $Ga_{1-x}In_xN$ sont utilisés pour les diodes électroluminescentes et les lasers bleus [123, 124].

Les oxydes

Bien que la plupart des oxydes soient de bons isolants, certains, tels que CuO et Cu_2O , sont des semi-conducteurs bien connus. L'**Oxyde Cuivreux** (Cu_2O) se présente sous forme de minéral (**Cuprite**), il s'agit d'un semi-conducteur classique dont les propriétés ont été largement étudiées. En général, les semi-conducteurs oxydes ne sont pas bien compris en ce qui concerne leurs processus de synthèse, de sorte qu'ils ont un potentiel limité pour les applications à l'heure actuelle. Une exception est l'**Oxyde de Zinc** (ZnO) composé $II - VI$, qui a trouvé une application comme transducteur et comme ingrédient de bandes adhésives et de pansements collants. Cependant, cette situation a changé avec la découverte de la supraconductivité dans de nombreux oxydes de cuivre, dans lesquelles lorsque suffisamment de porteurs sont présents, le semi-conducteur se transforme en un métal supraconducteur [123].

Les semi-conducteurs en couches

Les composés semi-conducteurs tels que l'**Iodure de Plomb** (PbI_2), le **Disulfure de Molybdène** (MoS_2) et le **Sélénure de Gallium** ($GaSe$) sont caractérisés par leurs structures cristallines en couches. La liaison à l'intérieur des couches est typiquement covalente et beaucoup plus forte que les forces de van der Waals entre les couches. Ces semi-conducteurs en couches ont été intéressants car le comportement des électrons dans les couches est quasi bidimensionnel.

En outre, l'interaction entre les couches peut être modifiée en incorporant des atomes étrangers entre les couches dans un processus connu sous le nom d'**intercalation** [123].

Semi-conducteurs organiques

De nombreux composés organiques tels que le **Polyacétylène** $[(CH_2)_n]$ et le **Polydiacétylène** sont des semi-conducteurs. Bien que les semi-conducteurs organiques ne soient pas encore utilisés dans aucun appareil électronique, ils sont très prometteurs pour les applications futures. L'avantage des semi-conducteurs organiques par rapport aux semi-conducteurs inorganiques est qu'ils peuvent être facilement adaptés aux applications. Par exemple, les composés contenant des liaisons conjuguées telles que $-C = C - C =$ peuvent avoir des applications importantes en optoélectronique. Les bandes interdites de ces composés peuvent être modifiées plus facilement que celles des semi-conducteurs inorganiques pour s'adapter à l'application en modifiant leurs formules chimiques. Récemment, de nouvelles formes de carbone, telles que le C_{60} (**Fullerène**), se sont révélées être des semi-conducteurs. Une forme de carbone consiste en des feuilles de graphite enroulées dans un tube de quelques nanomètres de diamètre appelé **nanotubes** [125, 126]. Ces nanotubes de carbone et leur "cousin", les nanotubes BN , sont très prometteurs en tant qu'éléments de circuits électroniques à l'échelle nanométrique. Ils peuvent être des métaux ou des semi-conducteurs selon leur **pitch** [123].

Autres semi-conducteurs divers

Il existe de nombreux semi-conducteurs qui n'entrent pas dans les catégories ci-dessus. Par exemple, $SbSI$ est un semi-conducteur qui présente de la ferroélectricité à basse température. Les composés de formule générale $I - III - VI_2$ et $II - IV - V_2$ (tels que $AgGaS_2$, intéressant pour ses propriétés optiques non linéaires, $CuInSe_2$, utile pour les cellules solaires, et $ZnSiP_2$) cristallisent dans la structure chalcopyrite. La liaison de ces composés est également tétraédrique et ils peuvent être considérés comme des analogues des semi-conducteurs des groupes $III - V$ et $II - VI$ à structure zinc-blende. Les composés formés à partir des éléments des groupes V et VI avec des formules telles que As_2Se_3 sont des semi-conducteurs à l'état cristallin et vitreux. Beaucoup de ces semi-conducteurs ont des propriétés intéressantes mais ils n'ont pas encore reçu beaucoup d'attention en raison de leurs applications limitées. Leur existence montre que le domaine de la physique des semi-conducteurs a encore beaucoup de place pour la croissance et l'expansion [123].

4.4 Semi-conducteurs intrinsèques

Comme nous avons déjà annoncé auparavant, un semi-conducteur est un solide pour lequel le potentiel chimique μ à température nulle est placé à une énergie où la densité d'états est

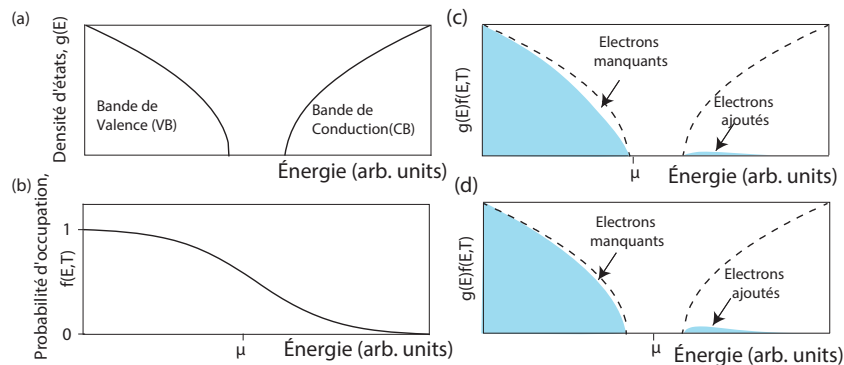


FIGURE I.21 – Neutralité de charge et position du potentiel chimique dans un semi-conducteur intrinsèque. (a) Densité schématique des états pour un semi-conducteur. (b) Distribution de Fermi-Dirac à température finie. (c) Densité d'états occupés (zone bleu) pour le potentiel chimique juste au-dessus du maximum de la bande de valence. (d) Densité d'états occupés pour le potentiel chimique proche du milieu de gap. Notez que la température en (b-d) est beaucoup plus élevée que la température ambiante pour rendre visible la présence de porteurs excités. [121]

nulle. En d'autres termes, il y a une certaine bande d'énergie qui est complètement remplie, et la bande suivante à énergie plus élevée est complètement vide. Cette situation est schématisée sur la Figure.I.21(a). La bande occupée la plus élevée et la bande inoccupée la plus basse sont appelées respectivement **bande de valence** (BV) et **bande de conduction** (BC). À température finie, les électrons doivent être distribués selon la distribution de Fermi-Dirac représentée sur la Figure. I.21(b). Cela conduit à certains électrons dans la BV et à des électrons supplémentaires dans la BC. Afin de calculer les concentrations d'électrons résultants, nous devons connaître la position du potentiel chimique [121].

Nous pouvons trouver cela en considérant l'argument de la neutralité de charge : les électrons excités dans la BC doivent clairement provenir de la BV, et il faut donc avoir autant d'électrons supplémentaires dans la BC que d'électrons manquants dans la BV. Cette exigence détermine la position du potentiel chimique. Pour voir cela, supposons que le potentiel chimique soit juste au-dessus du **maximum de la bande de valence** (MBV). Il en résulterait une densité d'états occupés comme le montre la Figure.I.21(c). De nombreux états seraient vidés dans la BV, mais seuls quelques états seraient peuplés dans la BC. En d'autres termes, le nombre total d'électrons aurait diminué et le solide serait chargé positivement, violant la conservation de la charge. Un argument équivalent peut être avancé pour un potentiel chimique juste en dessous du **minimum de bande de conduction** (MBC), ce qui conduirait à un solide chargé négativement. Par conséquent, nous voyons que le potentiel chimique doit se situer près du milieu de l'écart entre le MBV et le MBC (Figure.I.21(d)). À une température finie, cela conduit à un nombre égal d'électrons manquants dans la BV et d'électrons excités dans la BC [121].

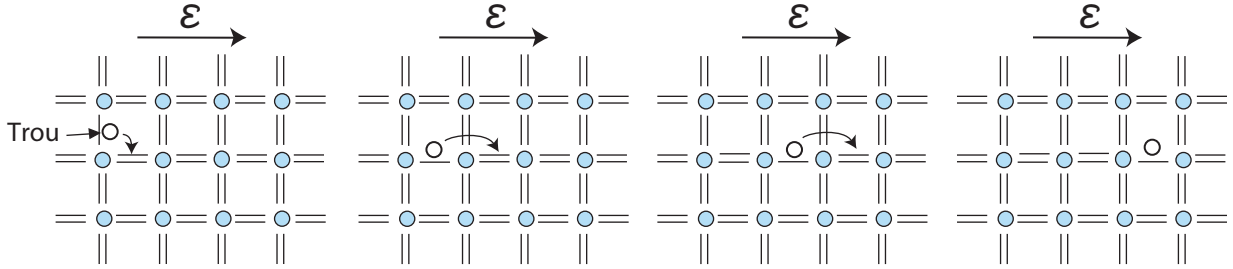


FIGURE I.22 – Transport de charge dans un champ électrique pour un BV partiellement rempli. Le processus peut être interprété comme un mouvement d’électrons dans la direction opposée au champ ou comme un mouvement d’un trou dans la direction du champ.

À température finie, les électrons excités dans la BC provoquent le remplissage partiel de cette bande. Par conséquent, nous pouvons appliquer le même concept pour le transport électronique que nous avons utilisé pour les métaux. La BV est également partiellement remplie à température finie et contribue à la conductivité via les électrons restants. Il existe une autre possibilité de visualiser la conduction par la BV, qui est illustrée sur la Figure. I.22. Le semi-conducteur est schématiquement représenté comme des atomes avec 4 électrons de valence liés ensemble. Chaque liaison représente un électron dans la BV. À température finie, certains électrons du BV manquent et ils sont représentés par une liaison manquante et un cercle. Lorsqu’un champ électrique est appliqué, les électrons peuvent utiliser ces états manquants pour se rendre au potentiel positif comme indiqué sur la Figure. I.22. Mais il existe une autre façon plus simple de voir cela. Au lieu de considérer le mouvement compliqué des électrons, on peut décrire la conduction en termes d’électron manquant en mouvement ou soi-disant **trou** [121].

Le courant à travers un semi-conducteur peut être transporté à la fois par des électrons et des trous et ceux-ci sont souvent décrits ensemble en tant que **porteurs** (de charge). Afin de comprendre la conductivité d’un semi-conducteur, on s’intéresse donc à la densité de ces porteurs. Il est simple d’écrire une expression de la densité électronique n dans la BC. Il correspond à l’intégrale de la densité d’états occupée [121] :

$$n = \frac{1}{V} \int_{E_C}^{\infty} g_c(E) f(E, T) dE, \quad (\text{I.19})$$

où $g_c(E)$ est la densité d’états dans la BC, $f(E, T)$ et la fonction de Fermi-Dirac et E_C est l’énergie du MBC. La densité d’électrons ou de trous p manquants dans la BV peut être calculée par une formule analogue [121] :

$$p = \frac{1}{V} \int_{-\infty}^{E_v} g_v(E) [1 - f(E, T)] dE, \quad (\text{I.20})$$

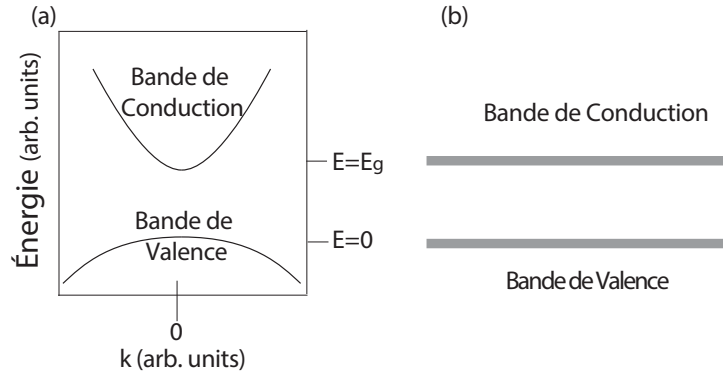


FIGURE I.23 – (a) Illustration de la bande de valence et de la bande de conduction au voisinage du gap. Les bandes sont décrites comme des paraboles avec des courbures différentes (masses effectives). (b) Image encore plus simple dans laquelle les bandes de valence et de conduction sont représentées par des niveaux d'énergie uniques [121].

avec E_V étant l'énergie du MBV. Pour un calcul pratique, nous devons considérer quelques approximations. La première concerne la densité des états $g_c(E)$ et $g_v(E)$. Celles-ci sont dérivées de la structure de bande du semi-conducteur et peuvent donc être assez compliquées (voir Figure. I.24). Cependant, nous avons remarqué que le potentiel chimique est à peu près au milieu du gap. Puisque la distribution de Fermi-Dirac tombe à zéro très rapidement loin du potentiel chimique, la plupart des électrons occupés se trouvent très près du MBC et la plupart des trous très proches du MBV. Si nous inspectons la dispersion de bande à proximité de ces points, elle est presque parabolique (voir Figure. I.24). Il est donc judicieux de simplifier la structure de bande pertinente d'un semi-conducteur comme sur la Figure. I.23(a). La BC et la BV sont représentées par des paraboles. Ce ne sont pas nécessairement des électrons libres comme dans l'Équation. I.9. Cependant, ils peuvent être décrits en utilisant le concept de masse effective

$$m^* = \left(\frac{d^2 E(k)}{dk^2} \right)^{-1}. \quad (\text{I.21})$$

Comme la dérivée seconde est liée à la courbure de la bande d'énergie $E(k)$. La masse effective est essentiellement la courbure inverse d'une bande, de sorte qu'une bande parabolique a la même masse effective partout, et il présente la masse que les particules semblent avoir lorsqu'elles répondent aux forces, ou lorsqu'elles interagissent avec d'autres particules identiques. Par conséquent, seules les deux masses effectives sont nécessaires pour décrire la partie pertinente de la structure de bande et la densité des états. De plus, il est courant de définir la MBV comme une énergie nulle de sorte que nous ayons $E_v = 0$ et $E_c = E_g$ avec E_g étant la taille de gap. La situation de la Figure. I.23 ressemble beaucoup à la dispersion du *GaAs* de la Figure.

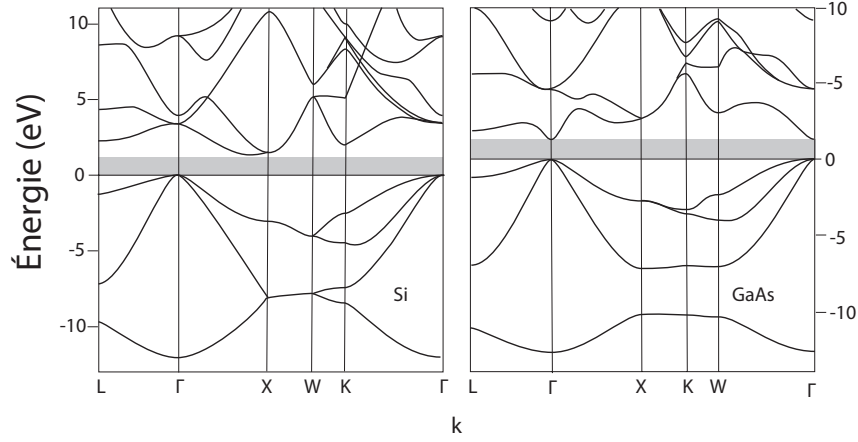


FIGURE I.24 – Bandes d'énergie électronique pour *Si* et *GaAs*. Les bandes en dessous de la zone grise sont complètement remplies et les bandes au-dessus de la zone grise sont complètement vides à température nulle. La zone grise représente une bande interdite absolue dans la structure électronique. [121]

I.24, mais elle est quelque peu différente de la dispersion du *Si*. Dans *GaAs*, la MBV et la MBC se trouvent à Γ , c'est-à-dire à $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$, et la gap est appelée une **bande interdite directe**. Dans *Si*, seul le MBV se trouve en Γ (le MBC est quelque part entre Γ et X) et l'écart est appelé une **bande interdite indirecte**. Mais si l'on ne s'intéresse qu'aux densités de porteurs, la position en \mathbf{k} n'est pas importante, seule l'énergie l'est. L'image montrée dans la Figure. I.23 fonctionnera donc pour les deux types de bande interdite. La Figure. I.23(a) peut également nous donner une dérivation plus mathématique du concept de trous dans la BV. La BC est presque vide à part quelques électrons proches de son minimum. Lorsqu'un champ électrique \mathcal{E} est appliqué, Les électrons proches du MBC sont accélérés dans ce champ électrique externe selon [121] :

$$a = (-e) \mathcal{E} / m_e^*. \quad (\text{I.22})$$

Puisque m_e^* est positif, il s'agit du mouvement "normal" des électrons dans un champ électrique. Dans la BV, la situation est assez différente. La bande est presque remplie, à part quelques électrons manquants autour du MBV. Les électrons sont également accélérés selon [121] :

$$a = (-e) \mathcal{E} / m_h^*, \quad (\text{I.23})$$

mais maintenant la masse effective est négative de sorte que l'on peut écrire [121] :

$$a = (-e) \mathcal{E} / (-|m_h^*|). \quad (\text{I.24})$$

Mais c'est la même chose que [121] :

$$a = (e) \mathcal{E} / (|m_h^*|), \quad (\text{I.25})$$

et on peut donc l'interpréter comme le mouvement des trous, c'est-à-dire des porteurs positifs de masse effective positive. Dans ce qui suit, nous supposons que m_h^* est positif, et nous considérons des trous plutôt que des électrons comme porteurs dans le BV.

La dispersion du BC peut maintenant s'écrire [121] :

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*}. \quad (\text{I.26})$$

La densité d'états dans le modèle d'électrons libres est donnée par (I.16), et par conséquent, la densité d'états dans la BC est [121] :

$$g_c(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_g)^{1/2}. \quad (\text{I.27})$$

Pour la BV, nous obtenons des expressions analogues [121] :

$$E = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad (\text{I.28})$$

avec m_h^* la masse effective (positive) des trous est [121] :

$$g_v(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_h^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (-E)^{1/2}. \quad (\text{I.29})$$

La densité d'états entre la BV et la BC est bien entendu nulle. Maintenant, nous pouvons écrire formellement la densité électronique (I.19) et la densité des trous (I.20), mais malheureusement, les intégrales ne peuvent pas être résolues analytiquement.

Il est donc utile d'introduire une seconde simplification. Si le potentiel chimique μ est proche du milieu de gap, la taille du gap est d'au moins quelques centaines de meV et si on s'intéresse aux propriétés du matériau autour de la température ambiante, alors $(E - \mu) \gg k_B T$ pour toutes les énergies E dans la BC. On peut donc approcher la distribution de Fermi - Dirac dans la BC comme [121] :

$$f(E, T) = \frac{1}{e^{\frac{(E-\mu)}{k_B T}} + 1} \approx e^{-\frac{(E-\mu)}{k_B T}}. \quad (\text{I.30})$$

Chapitre I. Phénomène de spintronique

Pour les trous dans la BV, on peut faire un argument équivalent et obtenir [121] :

$$1 - f(E, T) = 1 - \frac{1}{e^{\frac{(E-\mu)}{k_B T}} + 1} \approx e^{\frac{(E-\mu)}{k_B T}}. \quad (\text{I.31})$$

Fondamentalement, ces approximations signifient que nous avons remplacé la distribution de Fermi - Dirac par une distribution de Boltzmann.

Maintenant, les intégrales de la densité d'électrons et de trous peuvent être résolues. Pour l'Équation. I.19) nous obtenons [121] :

$$\begin{aligned} n &= \frac{1}{V} \int_{E_g}^{\infty} \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_g)^{1/2} e^{-\frac{(E-\mu)}{k_B T}} dE, \\ &= \frac{(2m_e^*)^{3/2}}{2\pi^2} e^{-\frac{\mu}{k_B T}} \int_{E_g}^{\infty} (E - E_g)^{1/2} e^{-\frac{E-E_g}{k_B T}} dE. \end{aligned} \quad (\text{I.32})$$

La substitution $X_g = \frac{(E-E_g)}{k_B T}$ donne [121] :

$$n = \frac{(2m_e^*)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} (k_B T)^{3/2} e^{-\frac{(E_g-\mu)}{k_B T}} \int_{E_g}^{\infty} X_g^{1/2} e^{-X_g} dX_g. \quad (\text{I.33})$$

La dernière intégrale peut être évaluée pour donner $\frac{\sqrt{\pi}}{2}$ de sorte que le résultat final est [121] :

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{m_e^* k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{(E_g-\mu)}{k_B T}} = N_{\text{eff}}^C e^{-\frac{(E_g-\mu)}{k_B T}}, \quad (\text{I.34})$$

où N_{eff}^C peut être considéré comme un nombre effectif d'états par volume pour la BC. Le même calcul pour la densité des trous donne [121] :

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{m_h^* k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{\mu}{k_B T}} = N_{\text{eff}}^V e^{-\frac{\mu}{k_B T}}. \quad (\text{I.35})$$

Les Équations (I.34) et (I.35) ont une interprétation très intrigante et simple. Formellement, elles ressemblent à des distributions de Boltzmann pour deux niveaux d'énergie à $E_g - \mu$ et μ . Dans cette interprétation, tout problème lié au caractère de bande semble être perdu (il est toujours caché dans les masses effectives), et il suffit de penser au BV et au BC comme deux niveaux d'énergie discrets (voir Figure. I.23b). Notons que ce n'est pas tout à fait correct : la distribution n'est pas purement du type Boltzmann car les nombres effectifs d'états $N_{\text{eff}}^{C/V}$ sont des fonctions de la température elle-même. Cependant, comme leur dépendance à la tempéra-

ture est faible par rapport au terme exponentiel, elle peut souvent être négligée [121].

Une relation utile est obtenue en multipliant (I.34) par (I.35). On a [121] :

$$np = 4 \left(\frac{k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^3 (m_e^* m_h^*)^{3/2} e^{-\frac{E_g}{k_B T}}, \quad (\text{I.36})$$

ce qui signifie que le produit des concentrations d'électrons et de trous est constant à toute température donnée, indépendamment de la position du potentiel chimique. Cette Équation est souvent appelée **loi de l'action de masse** et particulièrement utile lors du traitement de semi-conducteurs dopés.

À partir de là, nous pouvons enfin calculer la concentration de porteurs pour un semi-conducteur intrinsèque à une température donnée. Évidemment, la densité électronique intrinsèque n_i doit être égale à la densité intrinsèque de trous p_i et à partir de l'Équation. I.36 on obtient [121] :

$$n_i = p_i = \sqrt{np} = 2 \left(\frac{k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (m_e^* m_h^*)^{3/4} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}}. \quad (\text{I.37})$$

En utilisant à nouveau (I.34) et (I.35), ainsi que la condition de neutralité de charge $n = p$, nous obtenons une expression de la position du potentiel chimique [121] :

$$\mu = \frac{E_g}{2} + \frac{3}{4} k_B T \ln \left(\frac{m_h^*}{m_e^*} \right). \quad (\text{I.38})$$

Pour une température nulle, le potentiel chimique se situe en effet au milieu du gap, comme dans notre image simple initiale. Même à température finie, il reste au milieu du gap, tant que les masses effectives des trous et des électrons sont égales. Cependant, dans le cas de masses effectives différentes, il existe une correction en fonction de la température. Si par exemple, les trous sont plus lourds que les électrons, c'est-à-dire que la courbure BV est faible et que la courbure BC est élevée, beaucoup plus de trous que d'électrons seraient générés à température élevée pour $\mu = E_g/2$. Pour éviter cela, le potentiel chimique doit augmenter et dérivera de façon linéaire vers la bande correspondante à mesure que la température augmente.

4.5 Dopage des semi-conducteurs

Les concentrations des porteurs dans la plupart des semi-conducteurs intrinsèques sont trop faibles pour donner une conductivité appréciable à température ambiante. La situation peut être modifiée en ajoutant une très petite quantité d'impuretés électriquement actives, avec un processus appelé **dopage**. La conductivité d'un semi-conducteur peut donc être considérable-

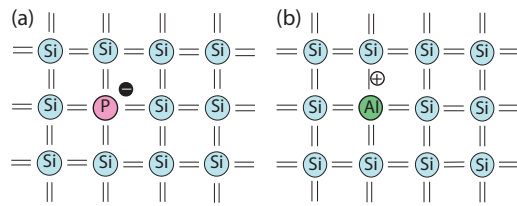


FIGURE I.25 – Atomes dopants non ionisés dans un réseau de *Si* : (a) donneur (b) accepteur [121].

ment augmentée en le dopant avec des éléments appartenant à un autre groupe du tableau périodique. Les atomes dopants modifient la conductivité en (donnant) des électrons à la BC ou en (acceptant) des électrons de la BV, c'est-à-dire en générant des trous. Ils sont donc appelés respectivement **donneurs** et **accepteurs** [121].

Dans un semi-conducteur intrinsèque $n = p = n_i$, l'Équation I.37 devient triviale. Mais lorsque des impuretés sont ajoutées à un semi-conducteur, pour augmenter la concentration de porteurs, l'Équation I.37 limite l'augmentation aux électrons ou aux trous. Les deux ne peuvent pas être augmentés simultanément. Si n augmente, alors p diminue et vice-versa. Ainsi, le dopage peut augmenter sélectivement la concentration d'électrons ou de trous. Il est évident qu'une très petite concentration de tels atomes d'impureté modifie le support densité drastiquement. Prenons le cas de *Si*. Il y a environ 5×10^{28} atomes de *Si* par mètre cube, mais à température ambiante, la concentration intrinsèque de porteurs n'est que de $1.5 \times 10^{16} m^{-3}$, ce qui signifie qu'une concentration de dopant supérieure à $1.5 \times 10^{16} m^{-3}$ serait suffisante pour créer plus de porteurs que ceux présents dans le cas intrinsèque, au moins si chaque atome de dopant donne naissance à un électron libre ou à un trou. Ainsi, un dopant dans 10^{12} atomes de silicium suffirait à modifier significativement la concentration des porteurs [121].

4.5.1 Dopage de type n

Considérons une image bidimensionnelle de *Si*, comme le montre la Figure. I.25 qui a 4 électrons dans le niveau externe. Les orbitaux s et p s'hybrident pour former 4 orbitales sp^3 . Une petite quantité d'impureté pentavalente, comme *P*, *As* ou *Sb*, est ajoutée au *Si*.

La quantité d'impureté ajoutée est faible de sorte que la structure cristalline de *Si* n'est pas perturbée et que l'impureté se comporte comme des atomes individuels et ne forme pas des "clusters". Ces impuretés peuvent se substituer à un atome *Si* dans le réseau, comme le montre la Figure. I.25(a). Ces atomes ont une configuration de valence s^2p^3 , mais seuls quatre de ces cinq électrons sont nécessaires pour former les orbitales hybrides sp^3 et ils sont impliqués dans la liaison avec l'atome *Si*. Il y a un électron supplémentaire dans l'atome dopant, et si une énergie suffisante est fournie, il peut être délocalisé et rendu disponible pour la conduction. Pour calculer l'énergie nécessaire pour délocaliser l'électron supplémentaire du dopant, un calcul simple peut

être effectué en modélisant le système en utilisant un atome de type H à un électron. L'énergie de liaison d'un électron dans l'atome H est donnée par [121, 127] :

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0 h^2} = -13.6 \text{ eV.} \quad (\text{I.39})$$

où m_e est la masse de l'électron et ϵ_0 est la permittivité de l'espace libre. Cette Équation peut être modifiée pour calculer l'énergie de liaison de l'électron supplémentaire de l'atome dopant situé dans la matrice Si . Cela peut être fait en utilisant la masse effective d'électrons, m_e^* , et la permittivité relative ($\epsilon_0 \epsilon_r$) de Si .

L'Équation I.39 devient alors :

$$E_n^{\text{dop}} = E_n \frac{m_e^*}{m_e} \frac{1}{\epsilon_r^2} \quad (\text{I.40})$$

E_n^{dop} représente l'énergie nécessaire pour délocaliser l'électron supplémentaire du dopant et le rendre disponible pour la BC. Par exemple pour As , la valeur calculée de 0.032 eV ou 32 meV qui est comparable à l'énergie thermique ($k_B T$) à température ambiante, qui est de 25 meV. Ainsi, lorsque As est ajoutée à Si , il y a un électron en excès dans la bande de conduction pour chaque atome As . Ces électrons sont disponibles pour la conduction et sont responsables de la forte augmentation de la conductivité par dopage. Le même argument est valable pour les autres impuretés pentavalentes. Les énergies d'ionisation de ces éléments sont également faibles, P (45 meV) et Sb (39 meV), et comparables à la valeur de As . Ces impuretés pentavalentes ont un électron supplémentaire à "donner" au cristal de Si . Ces impuretés sont appelées **donneurs**. Puisque l'électron supplémentaire est délocalisé à température ambiante et est présent dans la bande de conduction, les niveaux d'énergie du donneur sont situés à proximité de la bande de conduction. Ceci est illustré schématiquement sur la Figure. I.26a.

Les impuretés sont localisées dans le réseau Si , ils sont donc représentés comme des niveaux atomiques individuels dans la bande interdite. La distance entre le niveau donneur (E_d) et le MBC (E_c) est l'énergie d'ionisation donneuse, donnée par l'Équation I.40. Cette valeur est de l'ordre de quelques dizaines de meV, ce qui est beaucoup plus petit que la bande interdite de Si (1.10 eV). Si N_d est la concentration des atomes donneurs dans le réseau, il y a N_d électrons supplémentaires qui sont disponibles pour la conduction. Avec [127] :

$$N_d = N_{\text{eff}}^C e^{-\frac{(E_g - E_F)}{k_B T}} \quad (\text{I.41})$$

à température ambiante, ces électrons sont situés dans la bande de conduction de sorte que la concentration d'électrons est donnée par $n = N_d$, lorsque ($N_d \gg n_i$). La concentration des

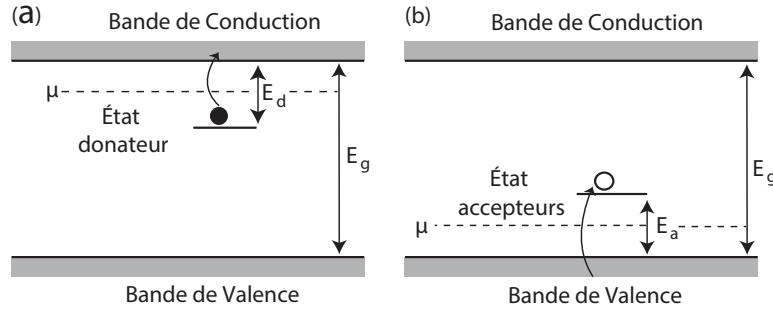


FIGURE I.26 – Niveaux d'énergie pour les atomes dopants. (a) L'état fondamental du donneur est placé juste en dessous du minimum de bande de conduction. L'ionisation d'un atome donneur correspond au transfert de l'électron supplémentaire dans la bande de conduction. (b) Le niveau accepteur est placé juste au-dessus le maximum de la bande de valence. L'ionisation d'un atome accepteur correspond à l'acceptation (à la prise) d'un électron de la bande de valence et ainsi à la génération d'un trou mobile [121].

trous est donnée par l'Équation I.37 :

$$p = \frac{n_i}{N_d} \ll N_d. \quad (\text{I.42})$$

Par conséquent, la conductivité de l'échantillon de *Si* dopé de type **n** est donnée par

$$\sigma = ne\mu_e + pe\mu_e \approx N_d e\mu_e. \quad (\text{I.43})$$

avec μ_e est la mobilité de l'électron. La taille de "l'atome" donneur non ionisé est également affectée par l'interaction réduite due à la polarisation des atomes de *Si*. Nous pouvons estimer cela en considérant le rayon de Bohr, qui est donné par l'Équation I.1. En appliquant les mêmes substitutions que pour le calcul de l'énergie, on trouve :

$$a = \frac{4\pi\epsilon_r\hbar^2}{m_e^*e^2} = a_0 \frac{\epsilon_r}{m_e^*/m_e} \quad (\text{I.44})$$

le rayon augmente d'un facteur 30 environ par rapport au rayon de Bohr habituel de l'hydrogène.

4.5.2 Dopage de type **p**

Des considérations similaires s'appliquent au dopage **p** avec des atomes accepteurs trivalents tels que *B*, *Al*, *Ga* ou *In*. La concentration des atomes trivalents est faible de sorte que le réseau *Si* n'est pas modifié par des atomes *B* individuels qui se substituent aux atomes *Si* dans le réseau. Ceci est illustré schématiquement sur la Figure. I.25(b). Puisqu'un atome trivalent n'a que 3 électrons, il peut former 3 liaisons avec 3 atomes de *Si*. Mais un électron supplémentaire de la bande de valence de *Si* peut être excité au niveau d'énergie de l'impureté pour se lier au quatrième atome de *Si*. Cela laisse un trou dans la bande de valence, qui est disponible pour

la conduction. L'énergie d'ionisation de l'électron au niveau de l'impureté peut être calculée de manière similaire à celle des impuretés de type n seulement que nous avons maintenant un trou chargé positivement qui est lié à un ion chargé négativement. L'énergie d'ionisation pour diverses impuretés trivalentes comme B (45 meV), Al (57 meV) et Ga (72 meV) est de l'ordre de l'énergie d'excitation thermique. Ainsi, les électrons de la bande de valence peuvent être facilement excités au niveau d'énergie du dopant. Il y a un trou dans la bande de valence pour chaque atome dopé dans le réseau. Puisque l'atome trivalent accepte les électrons du Si, ceux-ci sont appelés **accepteurs**. Comme les atomes accepteurs acceptent les électrons de la bande de valence, leurs niveaux d'énergie sont situés près de la bande de valence. Ceci est illustré sur la Figure. I.26(b). La distance entre le niveau accepteur (E_a , localisée) et la MBV (E_v) est l'énergie d'ionisation. Si N_a est la concentration des accepteurs à température ambiante, la concentration des trous est donnée par $p = N_a$, quand ($N_a \gg n_i$). La concentration d'électrons est donnée par l'Équation I.37 [127] :

$$n = \frac{n_i}{N_a} \ll N_a. \quad (\text{I.45})$$

Avec :

$$N_a = N_{\text{eff}}^V e^{-\frac{E_F}{k_B T}}. \quad (\text{I.46})$$

La conductivité de l'échantillon du Si dopé de type p est donnée par :

$$\sigma = ne\mu_h + pe\mu_h \approx N_a e\mu_h. \quad (\text{I.47})$$

avec μ_h est la mobilité du trou.

Dans le cas d'une conductivité mixte, lorsque le semi-conducteur est dopé avec des impuretés à la fois donneurs et accepteurs(**codopage**), l'Équation d'équilibre de charge sera la suivante [128] :

$$n - p = N_D - N_A. \quad (\text{I.48})$$

En tenant compte du fait que les concentrations de porteurs obéissent à la loi d'action des masses $np = n_i^2$, on obtient deux Équations quadratiques pour n et p avec des solutions [128] :

$$\begin{aligned} n &= \frac{N_D - N_A}{2} + \sqrt{\left(\frac{N_D - N_A}{2}\right)^2 + n_i^2} \\ p &= \frac{N_A - N_D}{2} + \sqrt{\left(\frac{N_A - N_D}{2}\right)^2 + n_i^2}. \end{aligned} \quad (\text{I.49})$$

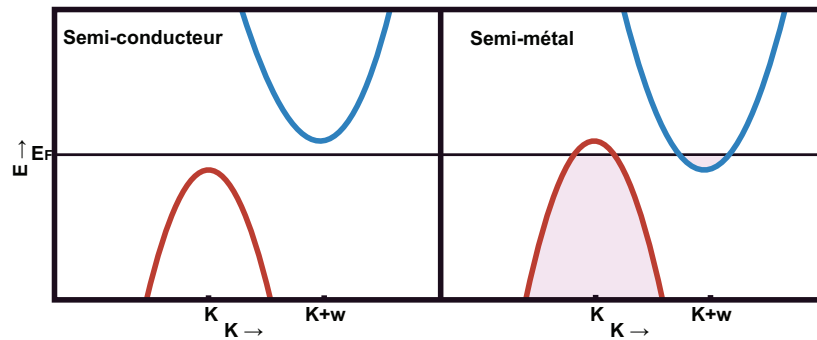


FIGURE I.27 – Illustration d'une structure de bande d'un semi-métal

4.6 Semi-métaux

À côté des matériaux conducteurs, isolants et semi-conducteurs, on pourrait trouver un 4ème type de matériaux appelés **semi-métaux**. Un semi-métal est un métal dont les valeurs d'énergie se chevauchent légèrement entre le MBV et les MBC [129]. Cependant, le MBC est typiquement situé dans une partie différente de l'espace des moment (à un k -vecteur différent) que la MBV. On pourrait dire qu'un semi-métal est un semi-conducteur avec une **bande interdite indirecte négative**. Schématiquement, la Figure. I.27 montre. Contrairement à un métal ordinaire, les semi-métaux ont des porteurs de charges des deux types (trous et électrons), généralement avec un plus petit nombre qu'un métal réel. Ainsi, les électrons qui auraient rempli la bande de valence s'il n'y avait pas de chevauchement des énergies, débordent sur la bande de conduction. Il en résulte un nombre égal d'électrons dans la bande de conduction et de trous dans la bande de valence. Pour les métaux normaux, le nombre d'électrons de conduction par unité de volume est supérieur à 10^{22} cm^{-3} tandis que pour les semi-métaux, il est compris entre 10^{20} et 10^{17} cm^{-3} . Ces valeurs conduisent à des conductivités électroniques de 10^5 à $10^6 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ pour les métaux normaux et $\approx 10^4 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ pour les semi-métaux (Comparé à 10^{-4} et $10^{-1} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ pour *Si* et *Ge* intrinsèques à température ambiante). Cependant, pour les métaux normaux et les semi-métaux, la conductivité augmente à mesure que la température est abaissée (tandis que dans les semi-conducteurs, la conductivité diminue lorsque la température est abaissée) [129].

Les éléments du groupe V, l'**Arsenic** (As), l'**Antimoine** (Sb) et le **Bismuth** (Bi) sont les exemples classiques de semi-métaux. Ils ont cinq électrons de valence par atome, par exemple, *As* a ($[Ar] 3d^{10}4s^24p^3$), donc s'il y avait un atome par maille primitive, le matériau serait un métal. Cependant, il y a deux atomes ou dix électrons de valence par maille primitive. Avec ces dix électrons de valence, le cristal pourrait être un isolant mais il y a un petit chevauchement des valeurs d'énergie entre les cinquièmes et sixièmes bandes, résultant en un comportement semi-métallique [129]. Outre de faibles concentrations de porteurs, ces semi-métaux ont de pe-

tites masses effectives, des susceptibilités diamagnétiques élevées, et des constantes diélectriques élevées [129].

Les semi-métaux, comme les semi-conducteurs, peuvent être dopés avec des impuretés appropriées pour faire varier le nombre d'électrons et de trous. Les propriétés électroniques de ces matériaux sont également très sensibles à la pression. Ceci est dû au fait que la pression modifie les distances inter-nucléaires, ce qui modifie sensiblement la quantité de chevauchement des bandes. Cela peut entraîner des changements importants des concentrations de porteurs.

Le graphite est un autre semi-métal bien connu [129] avec une densité de porteurs d'électrons (trous) de $\approx 3 \times 10^{18}/\text{cm}^3$. Où, sa structure est un ensemble de couches de carbone liés de manière covalente dans un arrangement hexagonal. La liaison des atomes entre les plans est très faible. Entre les plans, la distance $C - C$ est environ 2.4 fois plus grande que celle des plans (ce qui permet à un plan de "glisser" facilement par rapport à ses voisins, en tenant compte des propriétés lubrifiantes du graphite). Il y a quatre atomes C par maille élémentaire primitive, donc le cristal pourrait être un isolant, mais c'est un semi-métal.

Si un semi-conducteur est très fortement dopé avec des donneurs de sorte que l'énergie de Fermi soit dans la bande de conduction à toutes les températures, alors il se comporte comme un semi-métal. (Ou il pourrait être dopé avec des accepteurs et l'énergie de Fermi serait dans la bande de valence.) Cependant, dans ce cas, le nombre d'électrons n'est pas égal au nombre de trous. Pour cette raison, ce type de matériau est parfois appelé semi-métal extrinsèque; alors ceux décrits précédemment, tels que As , Sb , Bi et graphite, sont appelés semi-métaux intrinsèques [129].

Chapitre II

Magnétisme et matériaux magnétiques

Le magnétisme est au centre de l'histoire de la recherche scientifique. Ses thématiques ont été constamment renouvelées, notamment avec l'émergence de la spintronique. Nous nous intéressons dans cette partie en particulier au comportement magnétique des solides. Nous pouvons diviser cela en deux catégories.

Nous allons d'abord discuter la réaction des solides à un champ magnétique externe. Pour la plupart des matériaux, il ne se passe pas grand-chose : les effets magnétiques sont faibles et peuvent être largement compris par les propriétés des atomes constituant le solide.

Nous inspectons ensuite le cas le plus intéressant d'un ordre magnétique spontané en absence d'un champ magnétique appliqué. C'est évidemment un véritable effet du solide qui ne peut pas être dérivé des propriétés atomiques. Il s'avère qu'il est assez difficile de décrire l'ordre magnétique par un modèle simple.

Il est souvent approprié d'envisager un ordre magnétique entre uniquement les moments magnétiques des spins des électrons. On pourrait alors choisir un modèle basé sur des spins locaux avec une certaine interaction entre eux ou un modèle avec des électrons complètement délocalisés, mais avec la possibilité qu'une seule direction de spins (aimantation) dominante. Le problème est qu'une description précise se situe quelque part entre ces extrêmes [121]. Une autre difficulté est que ce n'est plus une bonne approximation de considérer un électron dans le potentiel moyen de tous les autres électrons : lors de la description de l'interaction entre spins, les électrons au voisinage immédiat d'un électron donné sont plus importants que ceux qui sont plus loin, et cela ne peut pas être capturé par un potentiel moyen. Nous décrivons de toute façon les interactions magnétiques à l'aide d'une interaction moyenne entre électrons, et nous

pourrons au moins rendre compte du phénomène de base d'ordre.

1 Description macroscopique

Avant de commencer à explorer les propriétés magnétiques des solides, il est très utile de passer en revue les bases de la magnétostatique. En général, nous supposons que la loi de Gauss pour la magnétostatique :

$$\oint \mathbf{B} \, d\mathbf{a} = 0, \quad \text{div} \mathbf{B} = 0 \quad (\text{II.1})$$

est obéi, où les sources de l'induction magnétique \mathbf{B} sont des dipôles magnétiques dans le vide, cette induction magnétique est liée à un champ magnétique \mathbf{H} par :

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} \quad (\text{II.2})$$

avec la perméabilité au vide μ_0 ($\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ VsA}^{-1}\text{m}^{-1} = 4\pi \times 10^{-7} \text{ T}^2\text{m}^3\text{J}^{-1}$), et l'unité SI de \mathbf{B} est le Tesla = $\text{Kgs}^{-2}\text{A}^{-1}$.

Pour un matériau, nous avons :

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) = \mathbf{B}_0 + \mu_0 \mathbf{M} \quad (\text{II.3})$$

où \mathbf{M} est l'aimantation macroscopique du solide et \mathbf{B}_0 est le **champ externe** décrit dans l'équation II.2. L'aimantation \mathbf{M} peut être considérée comme le nombre N de moments magnétiques dipolaires $\boldsymbol{\mu}$ par volume V :

$$\mathbf{M} = \boldsymbol{\mu} \frac{N}{V} \quad (\text{II.4})$$

avec l'unité de \mathbf{M} est $\text{JT}^{-1}\text{m}^{-3}$. Dans de nombreux cas, il existe une relation linéaire entre les champs externes et l'aimantation :

$$\mu_0 \mathbf{M} = \chi_m \mathbf{B}_0, \quad (\text{II.5})$$

χ_m est appelée la susceptibilité magnétique.¹

Si cette susceptibilité est négative, le solide est appelé **diamagnétique**, par contre si elle est positive, le solide est appelé **paramagnétique**. Parfois, au lieu d'utiliser la susceptibilité,

1. Dans notre cas χ_m est sans dimension. Dans la littérature, d'autres unités pour χ_m peuvent être trouvées, ça dépend de la définition de M qui peut être une aimantation par unité de volume, unité de masse ou par mole de substance.

Chapitre II. Magnétisme et matériaux magnétiques

on peut décrire les propriétés magnétiques des matériaux par la **perméabilité relative** $\mu = 1 + \chi_m$. On doit noter que la relation linéaire II.2 ne tient pas toujours. Dans certains cas, une description non linéaire doit être utilisée dépendant du matériau à étudier [121].

Comme pour un dipôle électrique dans un champ électrique, l'énergie potentielle \mathcal{U} d'un dipôle magnétique $\boldsymbol{\mu}$ dans un champ \mathbf{B}_0 est égale à :

$$\mathcal{U} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0. \quad (\text{II.6})$$

On pourrait donc penser que l'énergie d'un objet macroscopique de volume V et d'aimantation \mathbf{M} est simplement :

$$\mathcal{U} = -V \mathbf{M} \cdot \mathbf{B}_0. \quad (\text{II.7})$$

Ceci est également correct, mais seulement si \mathbf{M} ne dépend pas du champ. Si c'est le cas, on doit alors tenir compte du fait que le changement d'énergie pour une petite augmentation du champ $d\mathbf{B}_0$ dépend de l'aimantation déjà induite, ce qui donne un changement d'énergie de :

$$d\mathcal{U} = -V \mathbf{M} \cdot d\mathbf{B}_0. \quad (\text{II.8})$$

Lorsque le champ passe de zéro à \mathbf{B}_0 , on obtient ainsi une énergie de :

$$\mathcal{U} = -V \int_0^{B_0} M \cdot dB'_0 = -V \int_0^{B_0} \frac{\chi_m}{\mu_0} B'_0 \cdot dB'_0 = -V \frac{\chi_m}{2\mu_0} B_0^2 \quad (\text{II.9})$$

le caractère vectoriel de \mathbf{M} et \mathbf{B}_0 est ignoré puisque l'aimantation et le champ sont soit parallèles, soit antiparallèles.

Pour un solide paramagnétique, \mathcal{U} est donc négatif, correspondant à une décroissance d'énergie dans les champs non nuls. Les solides paramagnétiques subissent donc une force dans les endroits où les champs magnétiques sont élevés, c'est-à-dire qu'ils sont attirés par l'un ou l'autre des pôles d'un aimant permanent. Pour les solides diamagnétiques, le contraire est vrai, ils sont expulsés des régions des champs magnétiques élevés. Il est tentant d'expliquer ces phénomènes magnétiques dans une image classique simple. Dans le cas du diamagnétisme, une telle explication vient directement de la loi de Lenz [130] : "Un champ magnétique externe croissant est ressenti par tous les électrons des atomes constituant le solide, ce qui conduit à l'induction de courants microscopiques. Le moment magnétique résultant de ces courants s'oppose au champ extérieur et on observe donc un comportement diamagnétique."

Le diamagnétisme est donc toujours présente, alors que le paramagnétisme ne peut être observé que lorsque les atomes du solide présentent déjà un moment magnétique net, sans

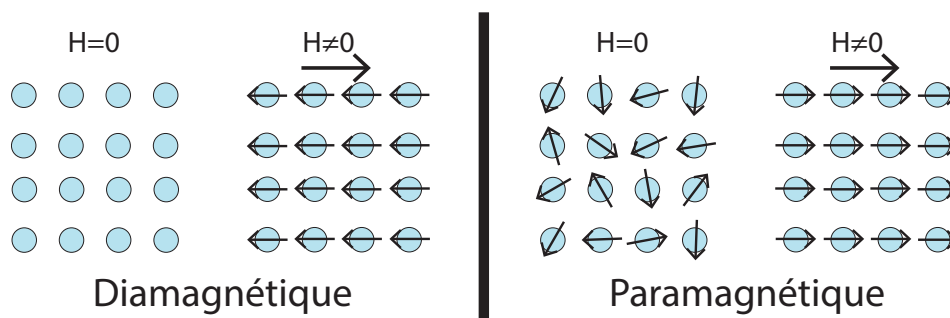


FIGURE II.1 – Représentation schématique de structures microscopiques de matériaux diamagnétiques et paramagnétiques au repos et en présence d'un champ magnétique H .

champ extérieur [121]. De tels moments magnétiques peuvent s'aligner avec le champ externe, conduisant à un gain d'énergie. Les atomes n'ont pas nécessairement de moment magnétique net car toutes les orbitales des électrons et les moments magnétiques de spin peuvent s'annuler, mais lorsqu'un tel moment est présent, il domine généralement la diamagnétisme [121]. Bien que cette image soit intuitive, elle est également trompeuse. Il s'avère qu'un traitement classique ne donne lieu à aucun magnétisme, même si certaines propriétés magnétiques du solide sont correctement prédites par des arguments classiques. L'échec de la physique classique à rendre compte du magnétisme est connu sous le nom du théorème de Bohr-van Leeuwen [131, 132].

2 Description quantique du magnétisme

Face à l'échec de la physique classique d'expliquer le magnétisme, un traitement de mécanique quantique s'impose, en demandant comment l'énergie d'un électron change lorsqu'un champ magnétique faible est inclus comme une petite perturbation dans l'équation de Schrödinger [121].

Avant de pouvoir utiliser la théorie des perturbations pour voir comment un champ magnétique change l'énergie d'un électron, nous devons discuter la façon dont l'équation de Schrödinger change en présence d'un champ électromagnétique. Pour décrire cela de manière pratique, nous avons besoin du concept de ce qu'on appelle le potentiel vectoriel. L'idée clé est la suivante : en électrostatique, le champ électrique $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ peut être généré au moyen d'un potentiel $\phi(\mathbf{r})$ tel que :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\text{grad } \phi(\mathbf{r}). \quad (\text{II.10})$$

L'introduction de ce potentiel simplifie considérablement de nombreux calculs car il suffit de trouver le potentiel (scalaire) au lieu du champ (vectoriel). En raison de l'inexistence de mo-

Chapitre II. Magnétisme et matériaux magnétiques

pour les pôles magnétiques, il est impossible de définir un potentiel scalaire similaire pour le champ magnétique, mais on peut définir un potentiel dit vectoriel tel que :

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}). \quad (\text{II.11})$$

L'utilisation de \mathbf{A} simplifie la notation dans de nombreuses situations, par exemple l'obtention de l'équation d'onde du champ électromagnétique à partir des équations de Maxwell.

Ayant le potentiel vectoriel $\mathbf{A}(\mathbf{r})$, et le potentiel scalaire $\phi(\mathbf{r})$, les règles de couplage d'un champ électromagnétique externe à l'équation de Schrödinger sont assez simples : le potentiel scalaire n'agit que comme un ajout au potentiel déjà présent, nous devons donc le multiplier par la charge q de la particule décrite par l'équation de Schrödinger et l'ajouter à l'hamiltonien. Le champ magnétique est inclus en remplaçant l'opérateur de quantité de mouvement $\mathbf{p} = -i\nabla$ par :

$$\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - q\mathbf{A}. \quad (\text{II.12})$$

Nous revenons maintenant au problème d'origine pour découvrir comment un faible champ magnétique externe modifie l'énergie d'un électron dans un atome. Disons que nous avons un champ magnétique d'intensité \mathbf{B}_0 uniquement dans la direction z , c'est-à-dire $\mathbf{B}_0 = (0, 0, B_0)$. Un potentiel vectoriel générant ce champ est :

$$\mathbf{A} = -\frac{1}{2}\mathbf{r} \times \mathbf{B}_0 \quad (\text{II.13})$$

ce qui est facilement vérifié par un calcul explicite en utilisant l'équation II.11. Nous savons que le potentiel vectoriel n'affecte que le terme d'énergie cinétique de l'électron, nous n'avons donc pas à nous soucier de l'énergie potentielle ici. La partie d'énergie cinétique originale de l'hamiltonien est maintenant modifiée de telle sorte que :

$$\begin{aligned} \hat{T} &\rightarrow \hat{T}' \\ \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} &\rightarrow \frac{1}{2m_e} (\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2 = \frac{1}{2m_e} \left(\mathbf{p} - e\frac{\mathbf{r} \times \mathbf{B}_0}{2} \right)^2. \end{aligned} \quad (\text{II.14})$$

L'évaluation de cette expression donne :

$$\hat{T}' = \frac{1}{2m_e} \left(p^2 + e\mathbf{B}_0(\mathbf{r} \times \mathbf{p}) + \frac{e^2}{4}(\mathbf{r} \times \mathbf{B}_0)^2 \right). \quad (\text{II.15})$$

II.3 Paramagnétisme et diamagnétisme dans les atomes

Nous exploitons maintenant que \mathbf{B}_0 n'a qu'une composante dans la direction z , c'est-à-dire $\mathbf{B}_0 = (0, 0, B_0)$, alors :

$$\hat{T}' = \hat{T} + \hat{T}'_{\text{pert}} = \frac{1}{2m_e} p^2 + \frac{e}{2m_e} B_0 (\mathbf{r} \times \mathbf{p})_z + \frac{e^2}{8m_e} B_0^2 (x^2 + y^2). \quad (\text{II.16})$$

Le premier terme de cette expression est l'énergie cinétique originale. Alors que les deuxième et troisième termes représentent la perturbation causée par le champ magnétique.

Le changement d'énergie dû à la perturbation est :

$$E' = \frac{e}{2m_e} B_0 \langle \Psi | (\mathbf{r} \times \mathbf{p})_z | \Psi \rangle + \frac{e^2}{8m_e} B_0^2 \langle \Psi | (x^2 + y^2) | \Psi \rangle. \quad (\text{II.17})$$

Le deuxième terme de cette expression représente le diamagnétisme. Nous pouvons le voir car le terme est toujours positif et par conséquent, un champ magnétique plus élevé s'accompagne toujours d'une augmentation d'énergie. L'opérateur $x^2 + y^2$ détermine la valeur moyenne de la distance au carré de l'électron par rapport à l'origine dans le plan perpendiculaire au champ. Dans le cas d'un atome, cette origine serait le noyau [121].

Le premier terme de II.17 contient le moment cinétique de l'électron projeté sur la direction du champ (z). C'est le terme paramagnétique qui donne un abaissement d'énergie lorsque le moment magnétique de l'électron s'aligne avec le champ. Cela se produit lorsque le composant z du moment angulaire $(\mathbf{r} \times \mathbf{p})_z$ est négative, c'est-à-dire lorsque la projection du moment angulaire pointe dans la direction opposée au champ [121].

Enfin, l'électron possède également un spin et un moment magnétique associé. Il s'agit d'un effet relativiste et donc absent de l'équation de Schrödinger non relativiste. Nous pourrions l'ajouter à II.11 comme une perturbation supplémentaire de l'énergie. Il est donné par :

$$g_e m_s \frac{e\hbar}{2m_e} B_0 = g_e m_s \mu_B B_0, \quad (\text{II.18})$$

où μ_B est le magnéton de Bohr avec une valeur de $9.274 \cdot 10^{-24} \text{JT}^{-1} = 5.788 \cdot 10^{-5} \text{eVT}^{-1}$, m_s est le nombre quantique magnétique de spin qui peut prendre les valeurs $-\frac{1}{2}$ et $\frac{1}{2}$, enfin $g_e \simeq 2$ est le rapport gyromagnétique de l'électron.

3 Paramagnétisme et diamagnétisme dans les atomes

Le paramagnétisme dans les atomes est un peu plus compliqué que celui-ci décrit précédemment car les spins et les moments orbitaux magnétiques interagissent les uns avec les autres

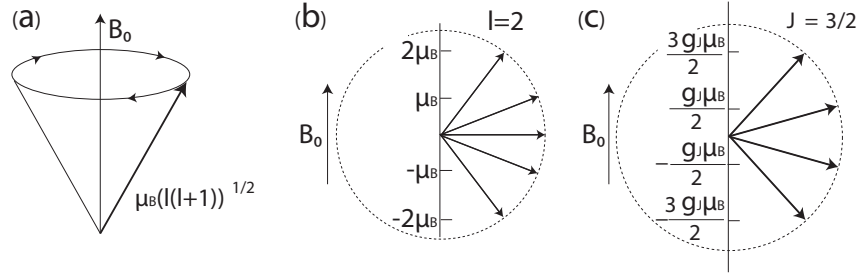


FIGURE II.2 – (a) Précession d'un moment magnétique atomique dans un champ externe. (b) Orientations possibles pour le moment magnétique dans la direction du champ pour l'hydrogène avec $l = 2$. (c) Orientations possibles pour le moment magnétique dans la direction du champ pour $J = 3/2$ [121].

interactions spins-orbites et les contributions d'électrons différents peuvent s'annuler. Le diamagnétisme dans les atomes, par contre, peut être traité en additionnant les contributions de tous les électrons. Et comme c'est déjà dit, tous les matériaux présentent un certain degré de diamagnétisme, avec une faible susceptibilité magnétique négative.

Le moment magnétique d'un atome est causé par le moment angulaire orbital et de spin. Dans un atome d'hydrogène, le **moment cinétique orbital** L de l'électron unique est accompagné d'un moment magnétique μ avec :

$$\mu = -\mu_B L. \quad (\text{II.19})$$

Ce moment magnétique précède autour de la direction d'un champ appliqué comme le montre la Figure. II.2a. La composante du moment magnétique μ_l dans la direction du champ est quantifiée et donnée par le nombre quantique magnétique m_l :

$$\mu_l = -m_l \mu_B \quad m_l = -l, \dots, 0, \dots, l. \quad (\text{II.20})$$

La situation pour le spin S est très similaire. Cela conduit également à un moment magnétique :

$$\mu = -g_e \mu_B S, \quad (\text{II.21})$$

et les moments magnétiques possibles dans la direction du champ sont :

$$\mu_s = -g_e m_s \mu_B \quad (\text{II.22})$$

Puisque $g_e \simeq 2$, cela signifie que $\mu_s = \pm \mu_B$. L'atome d'hydrogène à l'état fondamental a $n = 1$ et $l = 0$ et, par conséquent, seul le moment magnétique de spin compte.

Pour des atomes plus complexes avec de nombreux électrons et des interactions entre les

II.3 Paramagnétisme et diamagnétisme dans les atomes

moments magnétiques de spin et orbitaux, ce problème est grandement simplifié par l'observation que pour un niveau atomique rempli, c'est-à-dire pour un ensemble de n, l , qui est complètement occupé, le moment orbital magnétique total est nul car les composantes dans la direction du champ et opposées à la direction du champ ont la même intensité. Il en va de même pour le moment magnétique de spin total car il y a également beaucoup d'électrons de spin $\frac{1}{2}$ et de spin $-\frac{1}{2}$. Donc, nous n'avons qu'à nous soucier des niveaux atomiques non remplis.

Pour ceux-ci, nous procédons en deux étapes. Tout d'abord, nous devons trouver le **moment cinétique total** qui est décrit par le nombre quantique J . Ensuite, nous devons calculer le moment magnétique associé à J . Semblable au cas du moment magnétique orbital, il y a $2J + 1$ possibilités pour l'orientation du moment cinétique par rapport à un champ magnétique avec des moments magnétiques dans la direction du champ de :

$$\mu_J = -g m_J \mu_B, \quad (\text{II.23})$$

où g est le soi-disant facteur de **division de Landé** et m_J est le nombre quantique magnétique appartenant à J . Le moment cinétique total des électrons peut-être calculé à partir d'une somme vectorielle du spin et des moments orbitaux. Avec cela, on obtient les nombres quantiques pour les moments orbitaux et spinoriels totaux par :

$$L = \sum m_l, \quad S = \sum m_s. \quad (\text{II.24})$$

Encore une fois, nous pouvons voir que L et S sont nuls pour les niveaux remplis car tous les moments angulaires se compensent. Pour les niveaux non remplis, la procédure de calcul de L et S est donnée par les règles de Hund [121] :

1. Les spins des électrons sont arrangés de telle sorte que la valeur maximale de S compatible avec le principe de Pauli soit atteinte.
2. Avec le S donné, les nombres quantiques m_l sont choisis de telle sorte que la valeur maximale de L soit atteinte.
3. J dans l'état fondamental est maintenant calculé comme $J = L - S$ quand la couche est à moins de la moitié pleine, égale à $J = L + S$ si elle est remplie à plus de la moitié, et enfin comme $L = 0, J = S$ si le niveau atomique est à moitié rempli.

à titre d'exemple, considérons l'ion Cr^{3+} qui a la configuration électronique $[Ar] 3d^3$. La première des règles de Hund exige $S = \frac{3}{2}$. Les valeurs m_l possibles pour le niveau $3d$ sont -2, -1, 0, 1, 2. La deuxième règle de Hund nécessite la plus grande valeur possible de L , c'est-à-dire que nous devons choisir $m_l = 0, 1, 2$ et donc $L = 3$. Enfin, la troisième règle de Hund stipule que

quand le remplissage du niveau atomique est inférieur de la moitié, $J = L - S = 3 - \frac{3}{2} = \frac{3}{2}$. Le nombre quantique magnétique m_J prend donc les valeurs $-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$. Pour le calcul des moments magnétiques possibles, il ne nous manque que le facteur de Landé donné par :

$$g = \frac{3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (\text{II.25})$$

Les orientations possibles résultantes du moment magnétique pour Cr^{3+} sont illustrées à la Figure. II.2c.

On voit ainsi que les atomes ou les ions ne présentent un comportement paramagnétique que lorsqu'ils ont des niveaux atomiques ouverts. Ceci est différent pour le diamagnétisme, qui se retrouve dans tous les matériaux ; cependant, parce qu'il est si faible, il ne peut être observé que dans des matériaux qui ne présentent pas d'autres formes de magnétisme.

Nous avons déjà calculé la correction d'énergie due au diamagnétisme dans l'Équation. II.17. Nous pouvons maintenant utiliser cette expression pour estimer la taille du moment magnétique correspondant dans un atome. Comme dans la dérivation de II.17, nous devons tenir compte du fait que le moment magnétique microscopique est induit par le champ et est donc dépendant du champ. On obtient ainsi :

$$\mu = -\frac{\partial E'}{B_0} = -\frac{e^2}{4m_e} B_0 \langle \Psi | (x^2 + y^2) | \Psi \rangle. \quad (\text{II.26})$$

Cela peut être calculé si les fonctions d'onde atomique sont connues. Afin d'estimer simplement la magnitude du moment magnétique, nous introduisons quelques approximations : pour une distribution électronique sphérique symétrique, la distance quadratique moyenne d'un électron au noyau est $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$, d'où $x^2 + y^2 = (\frac{2}{3})r^2$, et nous prenons r pour le rayon atomique r_a . En plus de cela, un atome contient non seulement un électron mais Z électrons que nous considérons tous comme ayant une probabilité de distributions avec un maximum sur le rayon r_a . Avec cela, nous arrivons à une expression du moment diamagnétique d'un atome, qui est :

$$\mu = -\frac{Z}{6} \frac{e^2}{m_e} r_a^2 B_0. \quad (\text{II.27})$$

4 Magnétisme dans les solides

Dans cette partie, nous discutons les sources des effets magnétiques dans les solides et nous inspectons leurs relations avec les résultats pour les atomes de la section précédente.

Le diamagnétisme discuté avant provient de tous les électrons de l'atome, des électrons de valence et des électrons de cœur. Par conséquent, cela ne changera pas beaucoup lorsque nous formons le solide. En fait, nous pouvons voir le solide simplement comme un nuage dense d'atomes et calculer la susceptibilité diamagnétique pour ce nuage. La seule correction à cette image est le diamagnétisme des électrons itinérants dans les métaux que nous prendrons en compte séparément.

La situation devient plus difficile dans le cas du paramagnétisme. Même si de nombreux atomes avec des niveaux extérieurs ouverts devraient avoir un J non nul et donc un moment magnétique permanent, peu de solides présentent ce comportement. Il semble que le moment magnétique disparaisse lors de la formation du solide. La raison est particulièrement facile à comprendre pour les solides ioniques. Même si les atomes contributeurs ont généralement un moment magnétique atomique en raison de leurs niveaux atomiques ouverts, le solide ionique n'en a pas, car il est essentiellement composé uniquement d'ions avec des niveaux fermés. Une situation similaire se retrouve pour les liaisons covalentes. Prenons par exemple la molécule H_2 . Même si les électrons dans les atomes d'hydrogène individuels ont un spin net de $\frac{1}{2}$, l'état fondamental moléculaire a un spin nul et il n'a pas non plus de moment magnétique.

Pour avoir un "bon" solide paramagnétique, il faut des atomes à niveaux atomiques ouverts, qui ne participent pas à la liaison et donc ne changent pas beaucoup leurs propriétés lors de la formation d'un solide. Les candidats possibles pourraient être les états d relativement localisés dans les métaux de transition $3d$ et $4d$, mais dans ces derniers, les électrons d participent encore dans une large mesure à la liaison. Les meilleurs exemples pour la paramagnétisme quasi-atomique dans les solides se retrouvent donc dans les composés des éléments des terres rares $4f$ car les électrons des couches $4f$ sont en effet très localisés [121].

4.1 Contributions diamagnétiques

Contribution des atomes

La contribution atomique à la susceptibilité diamagnétique d'un solide peut être estimée directement à partir des Équations. II.4, II.5 et II.27 avec :

$$\chi_M = \mu_0 \frac{M}{B_0} = -\mu_0 \frac{N Z}{V} \frac{e^2}{6 m_e} r_a^2 \quad (\text{II.28})$$

et celle-ci est toujours très petite, environ 10^{-5} , et bien inférieure à 1, c'est-à-dire que l'aimantation dans l'échantillon est beaucoup plus faible que le champ magnétique externe. Puisqu'il s'agit d'un effet purement atomique, il est également indépendant de la température.

Contribution des électrons libres

Les électrons libres dans les métaux montrent également une contribution diamagnétique à la susceptibilité dans une image de la mécanique quantique. Cette contribution est :

$$\chi_M = -\frac{1}{3V}\mu_B^2\mu_0g(E_F)\left(\frac{m_e}{m^*}\right)^2. \quad (\text{II.29})$$

Les principaux ingrédients de cette contribution sont assez intuitifs. Tout d'abord, il y a la densité d'états omniprésente à l'énergie de Fermi, qui provient du fait que seuls les électrons proches de l'énergie de Fermi peuvent répondre à un champ magnétique (ou effectuer toute autre excitation de faible énergie pour le matériau). De plus, la susceptibilité dépend du rapport de la masse électronique m_e et de la masse effective m^* . Plus la masse effective est petite, plus la contribution diamagnétique est forte. Au total, la contribution diamagnétique des électrons libres est très faible, de même ordre que la contribution des atomes.

4.2 Contributions paramagnétiques

Quant au diamagnétisme, nous considérons deux types de contributions au paramagnétisme. L'un est l'alignement des moments magnétiques atomiques existants et l'autre provient des électrons libres dans les métaux. Nous verrons que la première lorsqu'elle est présente, est généralement beaucoup plus forte que la seconde et que la réponse diamagnétique, elle est donc la contribution dominante aux propriétés magnétiques. La seconde est du même ordre que la contribution diamagnétique des électrons libres, mais elle est plus facile à comprendre.

Paramagnétisme de Curie

Considérons un solide avec une maille unitaire qui contient un atome avec un moment magnétique localisé. Un tel moment pourrait provenir d'un ion avec un niveau $4f$ partiellement rempli par exemple. On sait que les niveaux d'énergie possibles du moment magnétique dans un champ extérieur sont donnés par $g\mu_B m_J B_0$. Le niveau d'énergie le plus bas est $-g\mu_B J B_0$ et il est atteint pour la situation où le composant z du moment magnétique $g\mu_B J$ est alignée parallèlement au champ B_0 . On peut ainsi calculer le moment moyen dans la direction du champ externe en pondérant tous les moments possibles par un facteur de Boltzmann pour leurs probabilités individuelles :

$$\bar{\mu} = \frac{1}{Z} \sum_{m_J=-J}^J g\mu_B m_J e^{\frac{g\mu_B m_J B_0}{k_B T}}, \quad (\text{II.30})$$

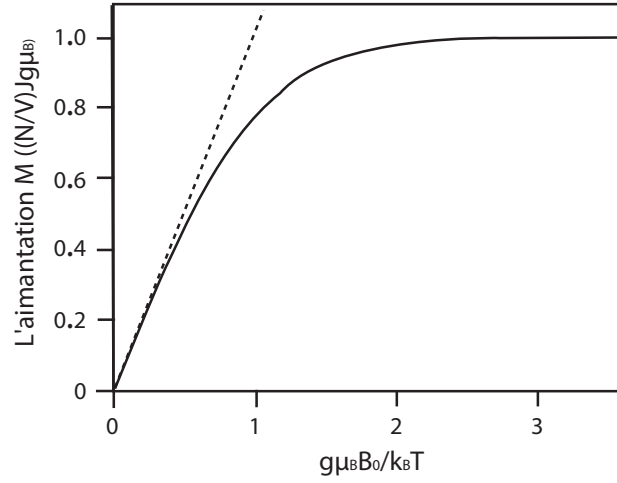


FIGURE II.3 – Susceptibilité paramagnétique d'un solide avec des moments magnétiques localisés. La limite de la loi de Curie est indiquée par une ligne pointillée [121].

en normalisant la somme avec la somme totale des probabilités, la fonction dite de **partition** :

$$Z = \sum_{m_J=-J}^J e^{-\frac{g\mu_B m_J B_0}{k_B T}}. \quad (\text{II.31})$$

Une fois $\bar{\mu}$ déterminée, on peut calculer l'aimantation totale de l'échantillon selon l'Équation. II.4. Les résultats sont présentés sur la Figure. II.3 en fonction de $\frac{g\mu_B B_0}{k_B T}$.

On peut distinguer deux cas limites. Pour $g\mu_B B_0 \gg k_B T$, le champ magnétique est suffisamment fort et la température suffisamment basse pour obtenir l'alignement le plus élevé possible des moments magnétiques dans la direction du champ. Cela correspond à une aimantation forte et saturée de l'échantillon, mais c'est difficile à réaliser expérimentalement, même pour des champs magnétiques puissants et les températures les plus basses atteignables.

Le cas limite le plus important est celui de $g\mu_B B_0 \ll k_B T$. On constate alors que l'aimantation est proportionnelle au champ magnétique de sorte qu'on puisse définir une susceptibilité χ_M selon l'Équation. II.5. χ_M est inversement proportionnelle à la température, ce résultat est connu sous le nom de **loi de Curie** :

$$\chi_M = \frac{C}{T}, \quad (\text{II.32})$$

avec la **constante de Curie** C est donnée par :

$$C = \frac{\mu_0 N g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3V k_B}. \quad (\text{II.33})$$

La limite de la loi de Curie est indiquée par la ligne en pointillés sur la Figure. II.3. La constante de Curie peut être calculée lorsque J , g_J et la densité des atomes magnétiques sont connus. Les valeurs calculées se comparent très bien aux données expérimentales pour les solides contenant des ions de terres rares, comme prévu [121]. Mais pour les composés de métaux de transition $3d$ la comparaison est moins favorable car les électrons $3d$ participent à la liaison et les états ont un caractère différent des orbitales atomiques supposées dans la dérivation de la loi de Curie [121].

Généralement, le paramagnétisme de Curie est beaucoup plus fort que le diamagnétisme discuté précédemment, mais il est encore faible. Les valeurs typiques de χ_M à température ambiante sont de l'ordre de $10^{-3} - 10^{-2}$. On doit aussi, noter que χ_M dépend également de la température, contrairement à la susceptibilité diamagnétique discutée avant.

Paramagnétisme de Pauli

Les électrons libres présentent également un comportement paramagnétique. Si chaque électron libre a un spin de $\frac{1}{2}$ et un moment magnétique de μ_B , on pourrait attendre qu'ils contribuent à l'aimantation de saturation du solide avec μ_B fois la densité des électrons. Cette saturation est obtenue lorsque tous les moments magnétiques s'alignent d'une manière parallèle ou antiparallèle au champ. Mais ce n'est pas du tout le cas et la susceptibilité paramagnétique des électrons libres est en fait très faible [121].

La susceptibilité paramagnétique des électrons libres peut être comprise et même calculée en utilisant l'image donnée à la Figure. II.4. Sur la Figure. II.4(a), la densité des états occupés pour les électrons libres :

$$g(E) = \frac{dN}{dE} \quad (\text{II.34})$$

est divisée en deux parties : l'une avec l'orientation des moments magnétiques antiparallèles à un champ externe B_0 et l'autre avec l'orientation parallèle à B_0 . Ce champ externe est supposé être presque nul. La Figure. II.4(b) montre ce qui se passe lorsque B_0 est augmenté à une valeur finie. Les électrons élèvent ou abaissent leur énergie de $\mu_B B_0$, en fonction de l'orientation de leurs moments magnétiques par rapport au champ. Puisque μ_B est si petit, ce changement d'énergie est minimal pour tout champ réalisable quand la distance entre le bas de la bande et l'énergie de Fermi est environs 10^{-5} eV. Une fois que ce décalage se produit, les électrons qui se sont déplacés au-dessus de l'énergie de Fermi peuvent réduire leur énergie en inversant leur spin et en devenant des électrons avec un moment magnétique parallèle au champ, comme le montre la Figure. II.4(c). Cela donne lieu à plus d'électrons avec un moment magnétique parallèle qu'antiparallèle au champ, c'est-à-dire à une réponse paramagnétique.

Afin de calculer χ_M , nous devons déterminer combien d'électrons inversent leur spin afin d'avoir

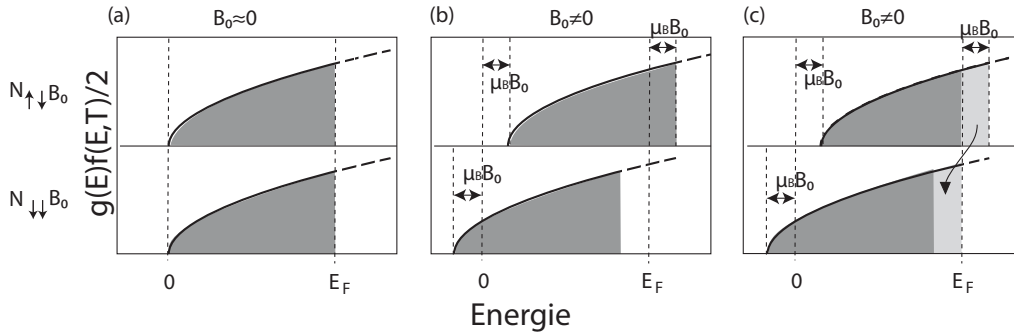


FIGURE II.4 – (a) Densité des états occupés pour les électrons libres à $T = 0\text{ K}$, divisés en électrons ayant leur moment magnétique antiparallèle ($N_{\uparrow\downarrow B_0}$) ou parallèle ($N_{\downarrow\downarrow B_0}$) à un champ externe, mais le champ est presque nul. (b) Lorsque B_0 n'est plus petit, l'énergie des électrons est augmentée ou réduite de $\mu_B B_0$, selon l'orientation de leur moments magnétiques. (c) Les électrons avec un moment magnétique antiparallèle au champ peuvent atteindre un état d'énergie plus faible en renversant leurs spins. De cette manière, une situation stable avec une énergie de Fermi constante est atteinte. [121]

un moment magnétique parallèle au champ. Ces électrons sont représentés par la zone gris clair sur la Figure. II.4(c). Par conséquent, nous avons une différence entre les électrons avec leur moment magnétique parallèle et antiparallèle au champ, qui s'écrit comme :

$$N_{\downarrow\downarrow B_0} - N_{\uparrow\downarrow B_0} = g(E_F) \mu_B B_0, \quad (\text{II.35})$$

où les flèches indiquent si les moments et le champ sont parallèles ou antiparallèles. Par conséquent, l'aimantation nette est :

$$M = \frac{1}{V} (N_{\downarrow\downarrow B_0} - N_{\uparrow\downarrow B_0}) \mu_B = \frac{1}{V} g(E_F) \mu_B^2 B_0, \quad (\text{II.36})$$

et la susceptibilité devient :

$$\chi_M = \frac{1}{V} \mu_0 \mu_B^2 g(E_F) \quad (\text{II.37})$$

qui est petit, dans le même ordre que les susceptibilités diamagnétiques.

Les ordres de grandeur de susceptibilité inférieurs dans le cas du paramagnétisme de Pauli par rapport au paramagnétisme de Curie peuvent être expliqués comme suit : contrairement au paramagnétisme de Curie, ici les électrons sont délocalisés, c'est-à-dire que tous les électrons appartiennent au solide entier. Une valeur particulière de vecteur d'onde k correspond à un état spécifique de l'orbital de l'électron et pour chaque état d'orbital, il peut y avoir deux états de spin possibles de l'électron : spin up (\uparrow) et spin down (\downarrow), et un seul électron doit se présenter dans chaque état suivant le principe d'exclusion de Pauli. En raison de la présence du champ magnétique, disons dans la direction down, l'énergie des états de spin down est inférieure

aux états de spin up. Donc tout d'abord les k -états correspondant aux états de spin down se remplissent et ensuite les mêmes k -états correspondant aux spins up se remplissent après. En conséquence, une fois que les électrons ont rempli tous les états disponibles jusqu'à l'énergie de Fermi, il y a un déséquilibre dû à certains k -états supérieurs, remplis uniquement par des électrons de spin down. Maintenant, si un champ magnétique est appliqué dans n'importe quelle direction, seul le spin des électrons avec une énergie proche de l'énergie de Fermi (valeurs de k élevées) peut renverser leurs spins car pour les états à faible énergie où k est inférieur, il y a déjà 2 électrons l'un avec spin up et l'autre avec spin down, et aucun électron supplémentaire ne peut être autorisé car cela violera le principe d'exclusion de Pauli. En conséquence, la valeur calculée de la susceptibilité de Pauli est d'un ordre de grandeur inférieure à celle de la susceptibilité de Curie.

Une autre chose à noter est que contrairement à la susceptibilité de Curie, la susceptibilité de Pauli ne dépend pas de la température. Cela se produit car comme expliqué précédemment, seuls les électrons proches au niveau de Fermi en renversent leurs spins participent dans le paramagnétisme de Pauli contrairement au paramagnétisme de Curie [121].

5 Interactions champ cristallin

Les propriétés magnétiques de nombreux cristaux contenant des terres rares peuvent être déduits en considérant que les ions de terres rares se comportent comme des ions complètement libres sans interagir les uns avec les autres ou avec leurs environnements. Cependant, quand les ions magnétiques et les métaux de transition sont introduits dans certains cristaux, on ne peut généralement pas ignorer leurs interactions avec leurs environnements, ceci est le cas pour de nombreux matériaux, où ces interactions sont grandes et significatives. Dans cette partie, nous examinerons les interactions entre un atome et son environnement immédiat. Alors que dans la partie suivante, nous examinerons les interactions directes entre un atome magnétique dans un cristal et ses atomes magnétiques voisins.

5.1 Orbitales atomiques

Pour comprendre l'effet de l'environnement local dû au cristal sur les niveaux d'énergie d'un atome, il est d'abord nécessaire de revoir les formes des orbitales atomiques. Les dépendances angulaires des orbitales s , p , d et f sont illustrées à la Figure. II.5. Cette figure ne montre que la partie angulaire des fonctions d'onde pour chaque orbitale; il y a aussi une partie radiale. Seules les orbitales s ont une symétrie sphérique, les autres ont une dépendance angulaire. Ceci

II.5 Interactions champ cristallin

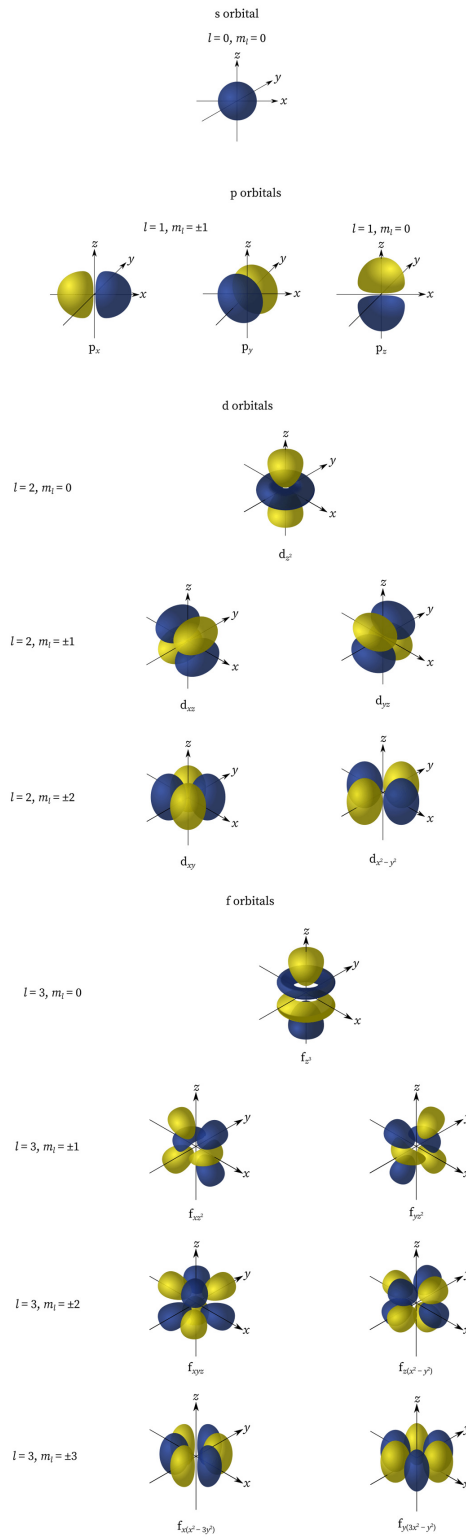


FIGURE II.5 – La distribution angulaire des orbitales s , p , d et f .

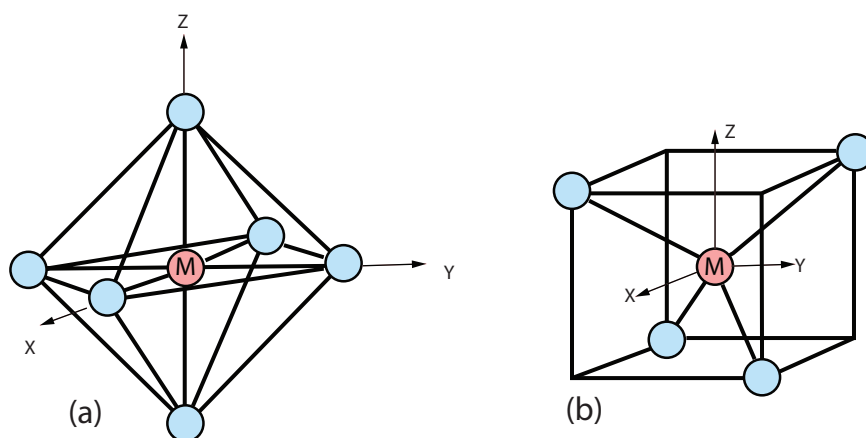


FIGURE II.6 – Un atome de métal M dans un environnement (a) octaédrique et (b) tétraédrique. L’environnement octaédrique se trouve dans de nombreux oxydes de métaux de transition où les anions d’oxygène se trouvent aux coins d’un octaèdre avec l’atome de métal au centre. L’environnement tétraédrique peut être décrit de manière pratique en considérant les coins alternés d’un cube comme illustré [133].

est crucial car les environnements locaux n’ont pas souvent de symétries sphériques de sorte que différentes orbitales se comportent de différentes manières.

5.2 Origine des champs cristallins

Le champ cristallin est un champ électrique dérivé d’atomes voisins dans le cristal. Dans la **théorie du champ cristallin**, les orbitales voisines sont modélisées comme des charges ponctuelles négatives ; une amélioration de cette approximation est la théorie des champs de ligands qui est essentiellement une extension de la théorie des orbitales moléculaires qui se concentre sur le rôle des orbitales d sur l’ion central et leur chevauchement avec les orbitales sur les ions environnants (ligands). La taille et la nature des effets du champ cristallin dépendent essentiellement de la symétrie de l’environnement local. Un cas courant à considérer est l’environnement octaédrique. En effet, dans de nombreux composés de métaux de transition, un ion de métal de transition se trouve au centre d’un octaèdre avec un ion tel que l’oxygène à chaque coin. Le champ cristallin dans ce cas provient principalement de la répulsion électrostatique des électrons chargés négativement dans les orbitaux d’oxygènes. Les diagrammes d’un environnement octaédrique et tétraédrique sont présentés sur la Figure. II.6

Les orbitales d se répartissent en deux classes, les orbitaux t_{2g} qui pointent entre les axes x , y et z (ce sont les orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}) et les orbitales qui pointent le long de ces axes (l’orbitale d_z^2 , qui a des lobes qui pointent le long de l’axe z et de l’orbitale $d_{x^2-y^2}$, qui a des lobes qui pointent le long des axes x et y). Supposons qu’un cation contenant dix d électrons soit placé au centre d’une sphère de rayon r qui est uniformément chargée négativement. Les

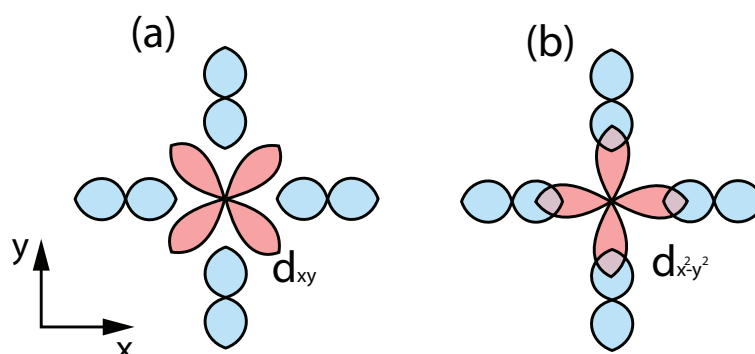


FIGURE II.7 – Le champ cristallin provient d’une interaction électrostatique. (a) L’orbitale d_{xy} est inférieure en énergie par rapport à (b) l’orbitale $d_{x^2-y^2}$ dans un environnement octaédrique [133].

orbitales d seront toutes dégénérées dans cet environnement à symétrie sphérique, bien que la présence de la charge augmente l’énergie de tout le système. Imaginons maintenant que les charges sur la sphère se rassemblent en six charges ponctuelles discrètes, chacune se trouvant au sommet d’un octaèdre, mais toujours à la surface de la sphère. L’énergie électronique totale de toutes les orbitales d ne changera pas, mais les orbitaux d ne seront plus dégénérés. Ce qui a maintenant été créé est un environnement octaédrique [133].

Pour démontrer que l’environnement affecte les orbitales de différentes manières, considérons la Figure. II.7 qui montre, en vue de dessus, deux orbitaux d différentes dans un environnement octaédrique (c’est la projection de la Figure. II.6(a) sur le plan xy). Le champ cristallin est en grande partie produit par les orbitaux p sur les atomes voisins. Il est clair que l’orbitale d_{xy} (Figure. II.7(a)) a un chevauchement inférieur avec ces orbitaux p voisins que l’orbitale $d_{x^2-y^2}$ (Figure. II.7(b)) et aura donc une énergie électrostatique inférieure [133].

Dans un environnement octaédrique, les charges positives voisines se rassemblent aux points $(\pm r, 0, 0)$, $(0, \pm r, 0)$ et $(0, 0, \pm r)$ les trois orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} , qui pointe entre les x , y et z les axes seront abaissés en énergie, mais les d_z^2 et $d_{x^2-y^2}$ qui pointent le long des axes x , y et z seront élevés en énergie. Les cinq niveaux se divisent donc comme le montre la Figure. II.8(a), avec les niveaux triples t_{2g} abaissés en énergie et les niveaux doublets e_g augmentés en énergie.

Si l’environnement local est autre qu’une symétrie octaédrique, le champ cristallin peut même fonctionner dans le sens opposé. Par exemple, dans un environnement tétraédrique, les orbitales qui pointent le long des axes évitent maintenant au maximum la densité de charge associée aux atomes situés sur quatre des coins du cube qui décrivent un tétraèdre (voir Figure. II.6(b)). Ainsi, dans ce cas tétraédrique, les niveaux doublets e sont inférieurs en énergie (voir Figure. II.8(b)).

S’il s’agit d’un ion de métal de transition dans lequel les électrons $3d$ ne sont pas tous

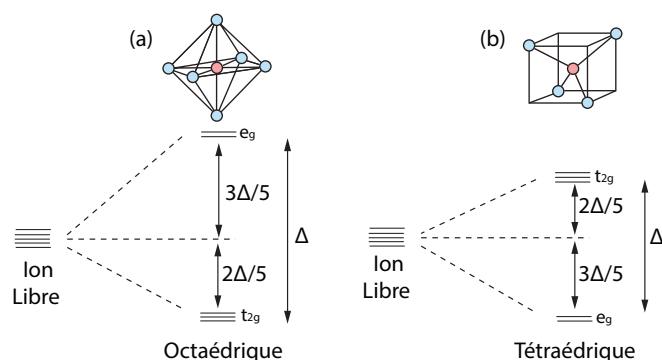


FIGURE II.8 – Le champ cristallin dans un environnement (a) octaédrique et (b) tétraédrique [133].

présents, ceux qui sont présents rempliront les niveaux les plus bas (dans ce cas les t_2) avant de remplir les niveaux e . Cependant, l'ordre précis dans lequel les orbitales se remplissent dépend de la compétition entre l'énergie du champ cristallin et le coût en énergie coulombienne de la mise de deux électrons dans la même orbitale, qui est connue sous le nom **d'énergie d'appariement (pairing energy)** et qui est positive en général. Si d'autre part l'énergie du champ cristallin est plus grande que l'énergie d'appariement (le cas du **champ fort**), les électrons occuperont doublement les orbitales d'énergie inférieure avant d'envisager d'escalader vers des orbitales d'énergies supérieures. Ces cas sont illustrés à la Figure. II.9.

S'il s'agit d'environnements octaédriques, il n'y a jamais de doute sur la façon d'ajouter les électrons si on s'occupe d'ajouter 1, 2, 3, 8, 9 ou 10 électrons. Les cas intéressants se produisent avec 4, 5, 6 ou 7. Ceci sera maintenant illustré pour le cas de l'ajout de six électrons, comme cela serait approprié pour un ion Fe^{2+} (voir aussi Figure. II.9) [133].

L'ion Fe^{2+} a un niveau $3d^6$. L'énergie d'appariement est positive. Dans le cas du **champ faible**, on remplirait chaque orbitale une fois, ce qui laisserait un électron en réserve, ce dernier pourrait alors être couplé à contrecœur avec l'un des électrons t_{2g} . Cela laisserait quatre électrons non appariés avec un état $S = 2$ (voir Figure. II.9(a)). Ceci est connu comme une **configuration à spin élevé (high-spin configuration)**. Dans le cas du champ fort, les six électrons sont "coincés" dans les trois orbitales t_{2g} , laissant les orbitales e_g non remplies. Puisqu'il n'y a pas d'électrons appariés, le système a $S = 0$ (voir Figure. II.9 (b)). Ceci est connu comme une **configuration à faible spin (low-spin configuration)**.

Dans certains matériaux avec Fe^{2+} , il est possible d'initier une transition de spin entre les configurations à faible spin et à haut spin en utilisant la température ou la pression ou même l'irradiation lumineuse.

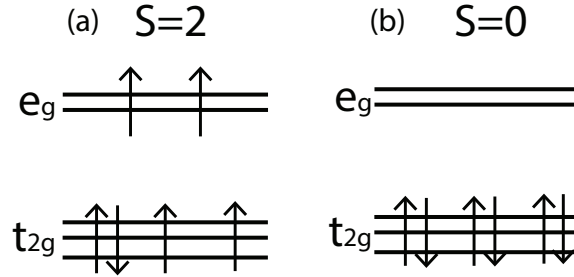


FIGURE II.9 – Configurations électroniques pour les cas (a) de champ faible et (b) de champ fort pour un ion $3d^6$, par ex. Fe^{2+} [133].

5.3 Extinction d'orbitale

Les états magnétiques fondamentaux attendus pour les ions $3d$ sont indiqués dans le tableau II.1. Il est simple de calculer les valeurs de S , L et J en suivant les règles de Hund comme indiqué précédemment cependant comme on remarque, les valeurs du moment prédits données par $g[J(J+1)]^{1/2}$ ne semblent pas toujours en accord avec l'expérience. L'exception à cela est le cas de $3d^5$ et $3d^{10}$ pour lesquels il existe une couche d'électrons à moitié ou complètement pleine de sorte que $L = 0$.

La raison de cet écart est que pour les ions $3d$, l'interaction du champ cristallin est beaucoup plus forte que l'interaction spin-orbite. Par conséquent, la troisième règle de Hund énoncée précédemment, qui est basée sur le fait que l'interaction spin-orbite est le terme d'énergie le plus significatif après les effets coulombiens, est en fait "fausse". Les données semblent suggérer que ces systèmes choisissent plutôt un état fondamental de sorte que $L = 0$ (de sorte que $J = S$, $g = 2$) et donc ;

$$\mu_{\text{eff}} = 2\mu_B [S(S+1)]^{1/2}. \quad (\text{II.38})$$

Comme le montre le tableau II.1, cela produit un bien meilleur degré d'accord avec l'expérience. Ceci est expliqué par le fait que pour qu'un électron contribue au moment orbital, l'orbitale dans laquelle il réside doit pouvoir se transformer en une orbitale exactement identique et dégénérée par une simple rotation (c'est la rotation des électrons qui induit la contribution orbitale). Par exemple, dans un complexe octaédrique, l'ensemble t_{2g} dégénéré des orbitales (d_{xz} , d_{yx} , d_{yz}) peut être inter-converties par une rotation de 90° . Cependant, les orbitales du sous-ensemble e_g (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) ne peuvent pas être inter-converties par rotation autour de n'importe quel axe car les formes orbitales sont différentes; par conséquent, un électron de l'ensemble e_g ne contribue pas au moment orbital et est dit **éteint (quenched)**. Cet effet est connu sous le nom **d'extinction d'orbitale (orbital quenching)**. Pour les ions $4f$, les orbitaux sont beaucoup moins éloignés du noyau et se trouvent sous les niveaux $5s$ et $5p$ de

Chapitre II. Magnétisme et matériaux magnétiques

Ion	Niveau	S	L	J	Terme spectroscopique	g	$\mu_{\text{eff}} = g[J(J+1)]^{1/2}$	$\mu_{\text{eff}}^{\text{exp}}$	$\mu_{\text{eff}} = g[S(S+1)]^{1/2}$
Ti^{3+}, V^{4+}	$3d^1$	$\frac{1}{2}$	2	$\frac{3}{2}$	${}^2D_{3/2}$	$\frac{4}{5}$	1.55	1.70	1.73
V^{3+}	$3d^2$	1	3	2	3F_2	$\frac{2}{3}$	1.63	2.61	2.83
Cr^{3+}, V^{2+}	$3d^3$	$\frac{3}{2}$	3	$\frac{3}{2}$	${}^4F_{3/2}$	$\frac{2}{5}$	0.77	3.85	3.87
Mn^{3+}, Cr^{2+}	$3d^4$	2	2	0	5D_0		0	4.82	4.90
Fe^{3+}, Mn^{2+}	$3d^5$	$\frac{5}{2}$	0	$\frac{5}{2}$	${}^6S_{5/2}$	2	5.92	5.82	5.92
Fe^{2+}	$3d^6$	2	2	4	5D_4	$\frac{3}{2}$	6.70	5.36	4.90
Co^{2+}	$3d^7$	$\frac{3}{2}$	3	$\frac{9}{2}$	${}^4F_{9/2}$	$\frac{4}{3}$	6.63	4.90	3.87
Ni^{2+}	$3d^8$	1	3	4	3F_4	$\frac{5}{4}$	5.59	3.12	2.83
Cu^{2+}	$3d^9$	$\frac{1}{2}$	2	$\frac{5}{2}$	${}^2D_{5/2}$	$\frac{6}{5}$	3.55	1.83	1.73
Zn^{2+}	$3d^{10}$	0	0	0	1S_0		0	0	0

TABLEAU II.1 – États fondamentaux magnétiques pour les ions $3d$ en utilisant les règles de Hund. Pour chaque ion, la configuration électronique et les valeurs prédites de S , L , J le Terme spectroscopique et g pour l'état fondamental sont énumérés. La valeur calculée de μ_{eff} est en unités de μ_B pour chaque ion est également affichée. À l'aide des prévisions des règles de Hund, la colonne suivante répertorie les valeurs expérimentales qui sont dérivées des mesures sur les sels paramagnétiques contenant les ions pertinents. Cela s'accorde beaucoup mieux avec $g[S(S+1)]^{1/2}$, qui suppose une extinction d'orbitale, de sorte que $L = 0$, $J = S$ et $g = 2$ [133].

sorte que les champs cristallins sont beaucoup moins importants, la troisième règle de Hund est donc respectée. La situation dans les ions de métaux de transition supérieurs (les séries $4d$ et $5d$) est moins claire car les ions plus lourds ont un effet spin-orbite plus important ce qui mène au fait que les effets du champ cristallin et de l'interaction spin-orbite peuvent être comparables.

5.4 L'effet Jahn-Teller

Nous avons supposé jusqu'à présent que tout ce que nous devons faire est de déterminer le type de symétrie de l'environnement local, puis de déduire la structure électronique et donc de déterminer les propriétés magnétiques en fonction du nombre d'électrons dont on dispose pour remplir les niveaux d'énergie. Parfois, cependant, les propriétés magnétiques elles-mêmes peuvent influencer la symétrie de l'environnement local. Cela se produit parce qu'il peut parfois être énergétiquement favorable pour, qu'un octaèdre par exemple se déforme spontanément parce que le coût énergétique d'une augmentation de l'énergie élastique est équilibré par une économie d'énergie électronique résultante due à la distorsion comme le montre la Figure. II.10. Ce phénomène est connu sous le nom d'effet **Jahn-Teller**. Par exemple, les ions Mn^{3+} (qui ont une configuration $3d^4$) dans un environnement octaédrique présentent ce type de comportement (voir Figure. II.10) [133]. Pour décrire l'effet, au niveau phénoménologique, nous supposons que la distorsion du système peut être quantifiée par un paramètre Q , qui désigne la distance

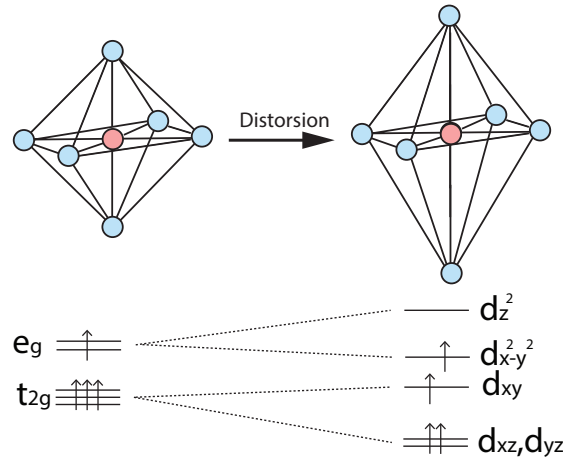


FIGURE II.10 – L’effet Jahn-Teller pour Mn^{3+} ($3d^4$). Un complexe octaédrique (à gauche) peut se déformer (à droite), divisant ainsi les niveaux t_{2g} et e_g . La distorsion abaisse l’énergie parce que le niveau par exemple occupé individuellement est abaissé en énergie. L’économie d’énergie grâce à l’abaissement du d_{xz} et du d_{yz} niveaux est exactement équilibré par l’augmentation du niveau d_{xy} . [133]

de distorsion le long d’une coordonnée de mode normal appropriée, ce qui donne lieu à un coût énergétique quadratique en Q et peut-être écrit comme :

$$E(Q) = \frac{1}{2}M\omega^2Q^2, \quad (\text{II.39})$$

où M et ω sont respectivement la masse de l’anion et la fréquence angulaire correspondant au mode normal particulier. Cette relation est représentée sur la Figure. II.11(a). Il est clair que l’énergie de distorsion minimale est nulle et elle est obtenue lorsque $Q = 0$ (pas de distorsion). La distorsion augmente également l’énergie de certaines orbitales tout en diminuant l’énergie d’autres. Si toutes les orbitales sont soit complètement pleines, soit complètement vides, cela n’a pas d’importance puisque l’énergie globale est simplement donnée par l’équation. II.39. Cependant, dans le cas d’orbitales partiellement remplies, cet effet peut être très important car le système peut avoir une nette réduction de l’énergie totale. La dépendance énergétique électronique à Q pourrait être assez compliquée, mais on peut l’écrire comme une série de Taylor dans Q mais à condition que la distorsion soit faible il est légitime de ne garder que le terme linéaire dans Q . Supposons donc que l’énergie d’une orbitale donnée ait un terme qui s’écrit soit comme AQ soit comme $-AQ$ correspondant à une augmentation ou une diminution de l’énergie électronique, où A est une constante appropriée, supposée positive. Alors l’énergie

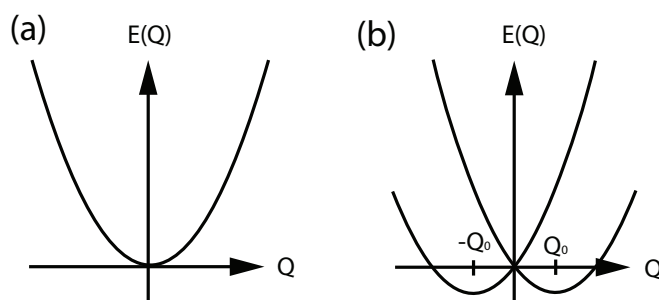


FIGURE II.11 – (a) L'énergie d'un complexe octaédrique en fonction de la distorsion Q selon l'éq II.39. (b) L'énergie du complexe octaédrique en fonction de la distorsion Q selon l'équation II.40.. [133]

totale $E(Q)$ est donnée par la somme de l'énergie électronique et de l'énergie élastique :

$$E(Q) = \pm AQ + \frac{1}{2}M\omega^2Q^2, \quad (\text{II.40})$$

où les deux choix possibles du signe du terme AQ donnent lieu à deux courbes séparées qui sont tracées sur la Figure. II.11(b). Si nous ne considérons qu'un seul d'entre eux, nous pouvons trouver l'énergie minimale pour cette orbitale en utilisant $\frac{\partial E}{\partial Q} = 0$, ce qui donne une valeur de Q donnée par :

$$Q_0 = \frac{A}{M\omega^2} \quad (\text{II.41})$$

et une énergie minimale qui est donnée par $E_{\min} = -A^2/2M\omega^2$ qui est inférieure à zéro. Si seulement cette orbitale est occupée, alors le système peut économiser l'énergie nette en se déformant spontanément. Ce que nous avons considéré jusqu'à présent est essentiellement un effet Jahn-Teller statique car la distorsion qui peut se produire spontanément est fixée sur l'axe particulier d'un octaèdre. Cependant, la distorsion peut passer d'un axe à un autre à des températures plus élevées, donnant lieu à un effet Jahn-Teller dynamique. Un autre type d'effet dynamique implique un saut rapide de la distorsion d'un site à l'autre. Ceci est important, par exemple, dans les matériaux qui contiennent un mélange d'ions de Mn^{3+} et Mn^{4+} . De tels phénomènes peuvent être détectés par leurs effets sur les données de la résonance magnétique [133].

6 Ordres magnétiques

Jusqu'à présent, nous avons étudié le comportement diamagnétique et paramagnétique des solides. Ni l'un ni l'autre ne conduit à des effets magnétiques appréciables.

Dans cette partie, nous examinons des phénomènes beaucoup plus remarquables : des ordres

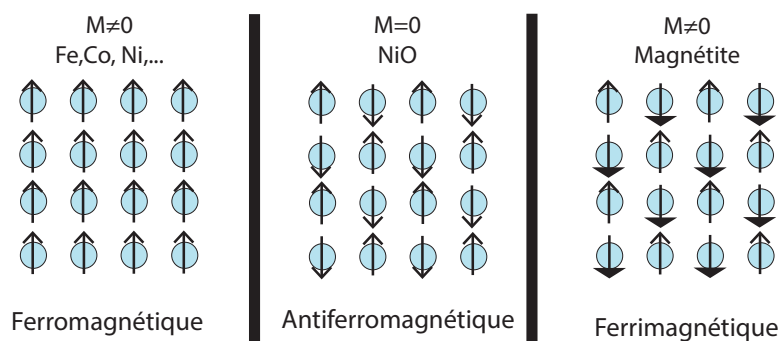


FIGURE II.12 – Types des ordres magnétiques. Les flèches indiquent la direction et la taille des moments magnétiques localisés.

magnétiques à longue portée sans aucun champ appliqué. Différents types d'ordres magnétiques sont illustrés à la Figure II.12.

La ferromagnétisme observé pour le groupe des fer (*Fe*, *Co*, *Ni*). On le trouve également pour les éléments de terres rares comme le Gadolinium *Gd* et Dysprosium *Dy* et pour plusieurs alliages. L'ordre ferromagnétique provient de l'alignement parallèle des moments magnétiques dans le cristal. Il donne lieu à une aimantation macroscopiquement observable.

Un cas assez différent est l'ordre antiferromagnétique, qui implique également un ordre à longue portée des moments magnétiques, mais l'orientation des moments sur des sites voisins est opposée, de sorte qu'aucune aimantation nette n'est observée. De nombreux oxydes de métaux de transition isolants présentent un ordre antiferromagnétique. L'observation directe de l'antiferromagnétisme est difficile car il ne produit pas de champ macroscopique observable et elle nécessite généralement des installations à grande échelle avec des techniques sensibles aux éléments tels que la **spectroscopie d'absorption des rayons X** [134] ou des techniques spécifiques avec des sondes locales comme le **spin-polarized scanning tunneling microscope** [135] ainsi que la **détection quantique avec spins uniques (quantum sensing with single spins)** [136].

Un mélange entre les deux cas est un ordre ferrimagnétique où on trouve un ordre antiferromagnétique entre des moments de différentes tailles dans une maille élémentaire, mais un ordre ferromagnétique entre les cellules unitaires, de sorte qu'une aimantation nette reste. Un exemple de matériau présentant un ordre ferrimagnétique est la magnétite (Fe_3O_4).

6.1 Ferromagnétisme

Les propriétés caractéristiques d'une substance ferromagnétique sont :

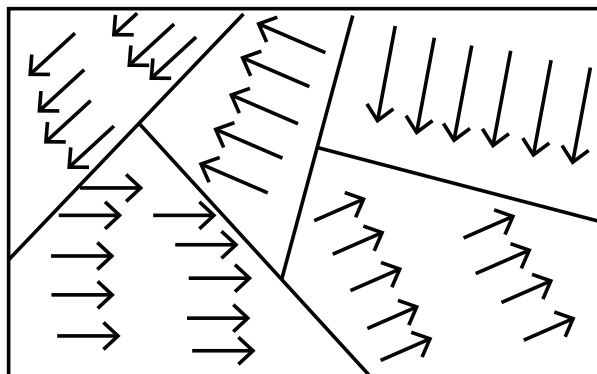


FIGURE II.13 – Domaines dans un cristal ferromagnétique. Chaque domaine a une aimantation mais l'aimantation nette de l'échantillon est nulle [138].

1. Une susceptibilité χ_M positive.
2. Une aimantation spontanée.
3. L'existence d'une température critique T_C à laquelle l'aimantation spontanée s'évanouit.
4. Une loi de Curie modifiée pour la susceptibilité au-dessus du seuil de T_C .
5. L'existence de domaines ferromagnétiques.

La théorie de Weiss du ferromagnétisme

La première théorie du ferromagnétisme a été proposée par Weiss [137]. Weiss a posé l'hypothèse qu'une substance ferromagnétique a une aimantation spontanée, c'est-à-dire une aimantation qui existe même dans l'absence d'un champ magnétique externe. Mais il existe des spécimens qui n'ont aucune aimantation. Weiss a réconcilié cette contradiction en introduisant le concept de **domaines**. Les domaines sont de petites régions (Figure. II.13). Chaque région a une aimantation spontanée dans une certaine direction. La direction de la magnétisation diffère d'un domaine à l'autre de sorte que la magnétisation nette de l'échantillon est nulle [138].

La présence d'une aimantation spontanée signifie que même en absence de champ externe, les aimants atomiques sont alignés dans une direction. Il doit y avoir quelque chose qui régit les aimants atomiques. Pour cela, Weiss a introduit le concept de champ interne **le champ moléculaire**. Weiss a supposé que le champ moléculaire \mathbf{H}_m est proportionnel à l'aimantation \mathbf{M} . Ainsi :

$$\mathbf{H}_m = N_W \mathbf{M}. \quad (\text{II.42})$$

Suite à Morrish [139], nous désignerons la constante de proportionnalité par N_W . On l'appelle la **constante de champ moléculaire** ou la **constante de Weiss**.

L'aimantation M est donnée par [138] :

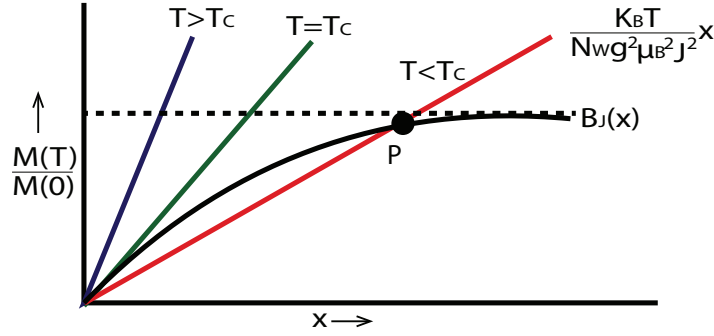


FIGURE II.14 – Méthode graphique pour déterminer l'aimantation spontanée à différentes températures. [138]

$$M = Ng\mu_B J B_J(x) \quad (\text{II.43})$$

où N est le nombre d'atomes en volume unitaire, g le facteur de division de Lande, μ_B le magnéton de Bohr, J le nombre quantique des moments angulaire totales. $B_J(x)$ est la fonction de Brillouin définie par [138] :

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth \frac{2J+1}{2J} x - \frac{1}{2J} \coth \frac{x}{2J} \quad (\text{II.44})$$

avec

$$x = \frac{g\mu_B J H}{k_B T} \quad (\text{II.45})$$

Dans l'Équation II.45 H est le champ magnétique et T la température. Pour une substance ferromagnétique, H doit être remplacé par $(H + N_W M)$. Ainsi l'Équation II.45 devient :

$$x = \frac{g\mu_B J}{k_B T} (H + N_W M) \quad (\text{II.46})$$

à $T \rightarrow 0$, $x \rightarrow \infty$ et $B_J(x) \rightarrow 1$. Donc l'Équation II.43 se réduit à :

$$M(0) = Ng\mu_B J \quad (\text{II.47})$$

où $M(0)$ est la magnétisation à $T = 0$; on peut noter que c'est aussi l'aimantation maximale possible. À partir de l'Équation II.43, nous obtenons :

$$\frac{M(T)}{M(0)} = B_J(x). \quad (\text{II.48})$$

Pour une aimantation spontanée $H = 0$. En substituant dans l'Équation II.46 et en combinant

avec l'Équation II.47, on obtient :

$$\frac{M(T)}{M(0)} = \left(\frac{k_B T}{N N_W g^2 \mu_B^2 J^2} \right) x. \quad (\text{II.49})$$

Dans II.48 et II.49, nous avons remplacé M par $M(T)$ pour ramener la dépendance à la température de l'aimantation spontanée.

À une température donnée, l'aimantation spontanée doit satisfaire les Équations II.48 et II.49. Pour obtenir l'aimantation, une procédure graphique est adoptée sur la Figure. II.14. Tout d'abord, pour une valeur choisie de J , une courbe est dessinée pour l'Équation II.48 c'est-à-dire pour $B_J(x)$ en fonction de x . Ensuite, un ensemble de lignes droites est tracé pour représenter l'Équation II.49. Pour une valeur choisie de T , on cherche le point d'intersection de la droite correspondante avec la courbe de $B_J(x)$. Ce point d'intersection (par exemple, le point P) sur la courbe représente la valeur de $\frac{M(T)}{M(0)}$ pour la valeur choisie de T . Si nous considérons les droites avec une pente plus petite (ligne rouge), nous obtiendrons $\frac{M(T)}{M(0)}$ pour un x supérieur, c'est-à-dire un T inférieure. En revanche, si l'on considère des droites avec une pente plus grande (ligne bleu) c'est-à-dire pour T plus élevée, on atteint une température (T_C) pour laquelle la droite est tangentielle à la courbe $B_J(x)$ à l'origine. Il s'agit de la température la plus élevée pour laquelle $\frac{M(T)}{M(0)}$ a une valeur réelle. Pour une pente plus grande (ligne Bleu) , c'est-à-dire à $T > T_C$, la droite ne coupe pas la courbe et $\frac{M(T)}{M(0)}$ n'a aucune valeur. Cette température critique à laquelle s'annule l'aimantation spontanée, et donc le ferromagnétisme, est notée T_C . C'est ce qu'on appelle la **température de Curie ferromagnétique**.

Par suite nous allons maintenant établir une connexion entre la température critique T_C et la constante de Weiss N_W . Pour $x \ll 1$, c'est-à-dire proche de l'origine des Figures. II.14 et II.15 on se rapproche de :

$$B_J(x) \simeq \frac{J+1}{3J} x. \quad (\text{II.50})$$

à l'origine ($x = 0$), la tangente à la courbe et la droite pour $T = T_C$ coïncident. Donc :

$$\text{Pente de la tangente à } (x = 0) = \frac{J+1}{3J}. \quad (\text{II.51})$$

et :

$$\text{Pente de la droite pour } (T = T_C) = \frac{k_B T_C}{N N_W g^2 \mu_B^2 J^2}. \quad (\text{II.52})$$

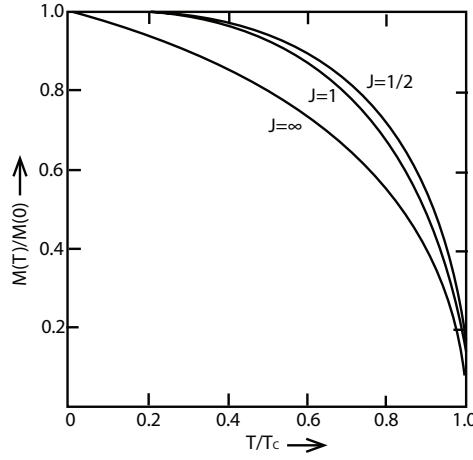


FIGURE II.15 – Graphique théorique de l'aimantation spontanée $\frac{M(T)}{M(0)}$ en fonction de $\frac{T}{T_C}$ pour différentes valeurs supposées de J . [138]

On met sur un pied d'égalité les deux équations, nous obtenons :

$$T_C = \left[\frac{J(J+1)Ng^2\mu_B^2}{3k_B} \right] N_W. \quad (\text{II.53})$$

Ainsi la température critique T_C est proportionnelle à la constante de Weiss N_W .

Revenons à la variation de $\frac{M(T)}{M(0)}$ avec la température. En combinant II.49 et II.52, on obtient :

$$\frac{M(T)}{M(0)} = \left(\frac{J+1}{3J} \right) \left(\frac{T}{T_C} \right) x. \quad (\text{II.54})$$

Pour une valeur choisie de J , une courbe de $\frac{M(T)}{M(0)}$ en fonction de $\left(\frac{T}{T_C} \right)$ est donnée. Ces courbes pour différentes valeurs de J sont illustrées à la Figure. II.15. À partir de ces courbes, on peut lire la valeur de $\frac{M(T)}{M(0)}$ à différentes températures.

Nous allons maintenant considérer la variation de la susceptibilité χ_M en fonction de la température. Comme l'aimantation spontanée cesse à $T = T_C$, l'aimantation n'est possible à $T > T_C$ que si un champ externe est appliqué. Si le champ appliqué est faible, il peut produire une magnétisation qui est bien inférieure à la magnétisation de saturation. On peut alors utiliser la forme approchée de $B_J(x)$ qui conduit à :

$$M = \frac{Ng\mu_B(J+1)}{3} x \quad (\text{II.55})$$

où x est donnée par :

$$x = \frac{Jg\mu_B}{k_B T} (h + N_W M). \quad (\text{II.56})$$

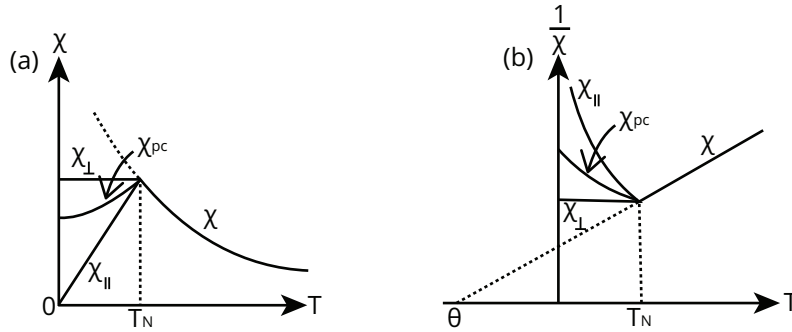


FIGURE II.16 – Variation typique de la susceptibilité par rapport à la de température substance anti-ferromagnétique : (a) susceptibilité, (b) susceptibilité réciproque. [138]

En combinant II.53 et II.54, nous pouvons exprimer M en termes de H . Alors la susceptibilité χ_M est :

$$\chi_M = \frac{M}{H} = \frac{C}{T - \theta} \quad (\text{II.57})$$

où :

$$C = \frac{Ng^2\mu_B^2 J(J+1)}{3k_B} \quad (\text{II.58})$$

et :

$$\theta = \frac{Ng^2\mu_B^2 J(J+1)}{3k_B} N_W = CN_W. \quad (\text{II.59})$$

L'équation II.57 ressemble à la loi de Curie en paramagnétisme (Équation. II.32) avec la différence que T est remplacé par la température réduite $(T - \theta)$ qui s'appelle la **loi de Curie-Weiss**. θ s'appelle la température de Curie paramagnétique. À partir de la définition de T_C (Équation. II.53) et θ (Équation. II.59), on voit que $\theta = T_C$. Alors que C s'appelle la **constante de Curie** [138].

6.2 Antiferromagnétisme

L'oxyde de manganèse (MnO) est un cristal cubique à structure $NaCl$. Sa susceptibilité a été mesurée par Bizette et al. [140]. Ils ont observé que MnO a une variation de température unique très différente des matériaux paramagnétiques et ferromagnétiques. Comme le montre la Figure. II.16(a), la susceptibilité moyenne χ_{pc} (mesurée sur un échantillon polycristallin) augmente initialement avec l'augmentation de la température jusqu'à une certaine température T_N qui s'appelle **Température de Neel**. À T_N , la tendance change brusquement et la susceptibilité χ moyenne commence à diminuer avec l'augmentation de la température.

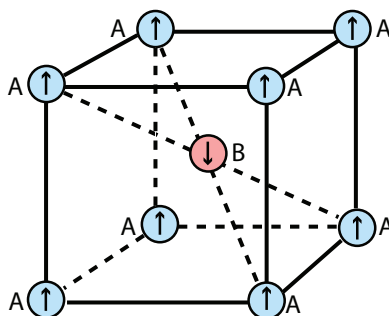


FIGURE II.17 – Alignement de spin antiparallèle dans les réseaux A et B d'un cristal (CC) antiferromagnétique

Les susceptibilités monocristallines χ_{\parallel} et χ_{\perp} sont également représentées. Celles-ci sont les susceptibilités parallèles ou perpendiculaires à ce que l'on appelle la direction de magnétisation "optimale" ou "préférée". La variation de température de χ_{\parallel} est qualitativement similaire à celle du χ_{pc} polycristallin. En revanche, χ_{\perp} reste presque indépendante de la température jusqu'à T_N . Par la suite, il varie comme la χ_{pc} moyenne. Les susceptibilités réciproques sont indiquées sur la Figure. II.16(b). Ce type de variation de susceptibilité par rapport au température est maintenant considéré comme une caractéristique d'une nouvelle propriété magnétique appelée **antiferromagnétisme** [138].

La théorie de l'antiferromagnétisme est basée sur l'hypothèse que les spins ont une disposition antiparallèle (Figure.II.12). Un ensemble de spins peut avoir tous les spins vers le haut et l'autre ensemble peut avoir des spins égaux à ceux de la première série, mais tous vers le bas. Une variété d'arrangements de spin est possible comme triangulaire, spirale et inclinée. Puisque les spins dans des directions opposées sont égaux en magnitude, il s'en résulte alors une absence d'aimantation spontanée de structures de domaines magnétiques [138].

Théorie des champs moléculaires de l'antiferromagnétisme

La théorie moléculaire de l'antiferromagnétisme a été développée par Neel [141], Bitter [142] et Van Vleck [143]. Comme exemple, nous considérerons le réseau cubique centré (CC) avec des atomes à chaque coin et au centre du réseau (Figure. II.17). Les spins des atomes au coin sont antiparallèles à ceux des atomes au centre du corps. Bien que ces atomes soient les mêmes, nous désignerons les atomes de coin comme des atomes A et ceux au centre du corps comme des atomes B pour différencier leurs alignements de spin. En fait, les deux ensembles d'atomes constituent des sous-réseaux A et B et ce traitement est appelé le modèle à deux sous-réseaux.

Chapitre II. Magnétisme et matériaux magnétiques

Les champs moléculaires aux sous-réseaux A et B sont :

$$\begin{aligned}\mathbf{H}_{mA} &= -N_{AA}\mathbf{M}_A - N_{AB}\mathbf{M}_B, \\ \mathbf{H}_{mB} &= -N_{AB}\mathbf{M}_A - N_{BB}\mathbf{M}_B.\end{aligned}\quad (\text{II.60})$$

Ici M_A et M_B sont les aimantations des deux réseaux et les N sont différents coefficients de Weiss. On peut voir que :

$$N_{AA} = N_{BB} = N_{ii} \quad \text{et} \quad N_{BA} = N_{AB}. \quad (\text{II.61})$$

N_{ii} et N_{AB} sont positifs. S'il y a un champ externe \mathbf{H} agissant sur le système, le champ total agissant sur chaque sous-système est :

$$\begin{aligned}\mathbf{H}_A &= \mathbf{H} - N_{ii}\mathbf{M}_A - N_{AB}\mathbf{M}_B, \\ \mathbf{H}_B &= \mathbf{H} - N_{AB}\mathbf{M}_A - N_{ii}\mathbf{M}_B.\end{aligned}\quad (\text{II.62})$$

Lorsque le système est en équilibre, l'aimantation du sous-réseau A est donnée par :

$$M_A = \frac{1}{2}Ng\mu_B S B_S(x_A). \quad (\text{II.63})$$

avec :

$$x_A = \frac{Sg\mu_B}{k_B T} H_A. \quad (\text{II.64})$$

$B_S(x_A)$ est la fonction de Brillouin défini comme :

$$B_S(x_A) = \frac{2S+1}{2S} \coth \frac{2S+1}{2S} x_A - \frac{1}{2S} \coth \frac{x_A}{2S}. \quad (\text{II.65})$$

De même, la magnétisation du réseau B est donnée par :

$$M_B = \frac{1}{2}Ng\mu_B S B_S(x_B) \quad (\text{II.66})$$

avec :

$$x_B = \frac{Sg\mu_B}{k_B T} H_B. \quad (\text{II.67})$$

$B_S(x_B)$ est la fonction de Brillouin défini comme

$$B_S(x_B) = \frac{2S+1}{2S} \coth \frac{2S+1}{2S} x_B - \frac{1}{2S} \coth \frac{x_B}{2S}. \quad (\text{II.68})$$

Dans l'Équation II.63 et II.66, N est le nombre d'atomes/volume unitaire ayant un moment dipolaire permanent dû au spin S . On peut noter que les Équations II.63 et II.66 sont les mêmes que l'Équation II.43 avec J remplacé par S .

Nous allons maintenant discuter comment la théorie conduit à une expression de l'aimantation et de la susceptibilité en fonction de la température. Pour plus de commodité, nous considérerons trois régions de température différentes : $T > T_N$, $T = T_N$ et $T < T_N$.

$T > T_N$

Pour des températures élevées, c'est-à-dire pour de petites valeurs de x_A et x_B , II.63 et II.66 peuvent être approximés comme :

$$M_A = \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)}{6k_B T} H_A \quad (\text{II.69})$$

et :

$$M_B = \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)}{6k_B T} H_B. \quad (\text{II.70})$$

À $T > T_N$, le système est dans la région paramagnétique. Les vecteurs \mathbf{H} , \mathbf{M}_A et \mathbf{M}_B sont parallèles et on peut écrire :

$$H_A = H - N_{ii}M_A - N_{AB}M_B, \quad (\text{II.71})$$

et :

$$H_B = H - N_{AB}M_A - N_{ii}M_B. \quad (\text{II.72})$$

En remplaçant II.71, II.72 dans II.69 et II.70, on obtient :

$$M_A = \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)}{6k_B T} (H - N_{ii}M_A - N_{AB}M_B) \quad (\text{II.73})$$

et :

$$M_B = \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)}{6k_B T} (H - N_{AB}M_A - N_{ii}M_B). \quad (\text{II.74})$$

En additionnant II.73 et II.74 et en réorganisant, nous obtenons la magnétisation totale :

$$\begin{aligned} M &= M_A + M_B \\ &= \frac{2 \left\{ \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)}{6k_B T} \right\} H}{\left[1 + \left\{ \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)}{6k_B T} \right\} (N_{ii} + N_{AB}) \right]}. \end{aligned} \quad (\text{II.75})$$

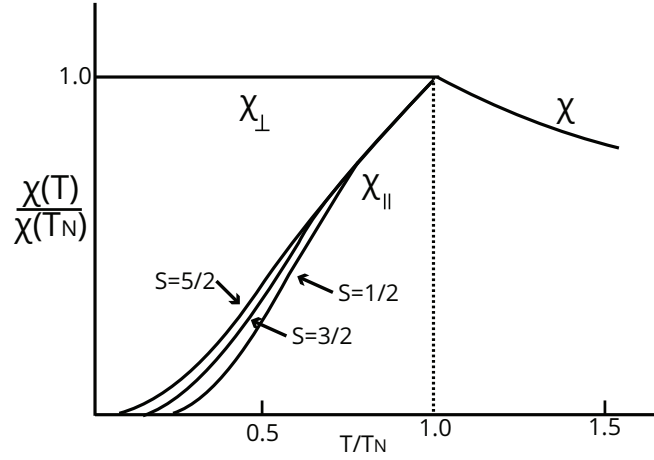


FIGURE II.18 – Variation de température de la susceptibilité d’une substance antiferromagnétique prévue par la théorie. [138]

Enfin, à partir de II.75, nous obtenons la susceptibilité χ comme :

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T + \theta} \quad (\text{II.76})$$

avec :

$$C = \left\{ \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)}{3k_B} \right\} \quad \text{et} \quad \theta = \frac{1}{2}C(N_{ii} + N_{AB}) \quad (\text{II.77})$$

Puisque N_{ii} et N_{AB} sont positifs, θ est positif. L’équation II.76 est une loi de Curie-Weiss modifiée pour les antiferroaimants. La variation de la susceptibilité avec la température pour la région $T > T_N$ est représentée sur la Figure. II.18.

$T = T_N$

Dans le voisinage de T_N , les Équations II.73 et II.74 sont valables. Avec $H = 0$, ces équations deviennent :

$$M_A = \frac{C}{2T} (-N_{ii}M_A - N_{AB}M_B) \quad (\text{II.78})$$

et :

$$M_B = \frac{C}{2T} (-N_{AB}M_A - N_{ii}M_B). \quad (\text{II.79})$$

Les solutions pour M_A et M_B ne sont possibles que si le déterminant des coefficients de M_A et M_B est nul. Ceci nous conduira à :

$$T_N = \frac{C}{2T} (N_{AB} - N_{ii}). \quad (\text{II.80})$$

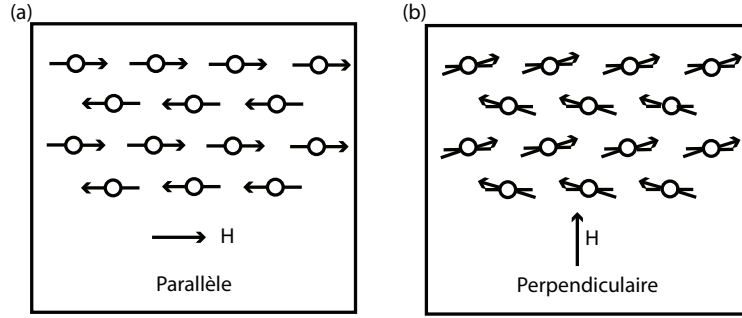


FIGURE II.19 – Effet du champ appliqué sur les spins : (a) H parallèle au spin, (b) H perpendiculaire au spin

En remplaçant C par ça forme explicite de l'Équation II.77, nous obtenons :

$$\frac{\theta}{T_N} = \frac{N_{AB} + N_{ii}}{N_{AB} - N_{ii}}. \quad (\text{II.81})$$

L'équation II.81 est une relation entre θ et T_N en termes de coefficients d'interaction. Si $N_{ii} = 0$, $\left(\frac{\theta}{T_N}\right) = 1$. Par contre, si $N_{ii} \neq 0$, mais inférieur à N_{AB} on trouve $\theta > T_N$. Dans le cas où $N_{ii} \rightarrow N_{AB}$, il peut apparaître que $\left(\frac{\theta}{T_N}\right)$ prendra une très grande valeur. Mais ce n'est pas le cas. Par contre si $\left(\frac{\theta}{T_N}\right)$ augmente au-delà d'une certaine valeur, la structure du sous-réseau se déstabilise et la structure magnétique elle-même va se changer. Une analyse plus détaillée montre que $\frac{\theta}{T_N}$ a des valeurs comprises entre 1 et 3 pour les réseaux (CC) et rutile et entre 1 et 5 pour le réseau (CFC) [138].

$T < T_N$

En prévision, nous supposons que l'aimantation dans un cristal est optimale (préférée et facile) dans une certaine direction. Par conséquent, la magnétisation dans une direction (disons la direction optimale) sera différente lorsqu'un champ externe est appliqué parallèlement ou perpendiculairement à cette direction.

Nous allons d'abord considérer le cas où le champ H est appliqué parallèlement à la direction optimale (Figure. II.19(a)). Alors H est parallèle à l'aimantation du sous-réseau A et antiparallèle à l'aimantation du sous-réseau B. Puis les Équations II.64 et II.62 nous donnent :

$$x_A = \frac{Sg\mu_B}{k_B T} (H - N_{ii}M_A - N_{AB}M_B) \quad (\text{II.82})$$

De même, à partir de (II.67) et (II.62), on obtient :

$$x_B = \frac{Sg\mu_B}{k_B T} (-H + N_{AB}M_A - N_{ii}M_B) \quad (\text{II.83})$$

Chapitre II. Magnétisme et matériaux magnétiques

Mais quand $H = 0$, $M_A = -M_B = M_0$ et $x_A = x_B = x_0$ avec :

$$x_0 = \frac{Sg\mu_B}{k_B T} [(N_{AB} - N_{ii}) M_0]. \quad (\text{II.84})$$

On peut développer une fonction de Brillouin dans une série de Taylor en H et pour approximation on ne retient que le premier terme. Ensuite :

$$B_S(x_A) = B_S(x_0) + \frac{Sg\mu_B}{k_B T} [H + N_{ii}(M_0 - M_A) + N_{AB}(M_B - M_0)] B'_S(x_0) \quad (\text{II.85})$$

et :

$$B_S(x_B) = B_S(x_0) - \frac{Sg\mu_B}{k_B T} [H + N_{AB}(M_0 - M_A) + N_{ii}(M_B - M_0)] B'_S(x_0). \quad (\text{II.86})$$

Dans les Équations II.85 et II.86, $B'_S(x_0)$ est la dérivée de $B_S(x_0)$ par rapport à l'argument. En résolvant (II.85) et (II.86) pour M_A et M_B , nous obtenons l'aimantation du système induit par le champ comme $(M_A - M_B)$ à partir de laquelle nous pouvons obtenir la susceptibilité χ_{\parallel} dans la direction optimale comme :

$$\chi_{\parallel} = \frac{M_A - M_B}{H} = \frac{Ng^2\mu_B^2 S B'_S(x_0)}{\left[k_B T + \frac{1}{2} (N_{ii} + N_{AB}) Ng^2\mu_B^2 S^2 B'_S(x_0) \right]}. \quad (\text{II.87})$$

Selon l'Équation. II.87, χ_{\parallel} est une fonction de S , T et $B'_S(x_0)$. On voit que $\chi_{\parallel} \rightarrow 0$ lorsque $T \rightarrow 0$ et à $T = T_N$, χ_{\parallel} égale la valeur donnée par la loi de Curie-Weiss modifiée (Équation. II.76). Les courbes pour χ_{\parallel} calculées à partir de (II.87) pour différentes valeurs supposées de S sont illustrées sur la Figure. II.18. Considérons maintenant le cas où le champ externe H est perpendiculaire à l'axe optimal (Figure. II.19(b)). Le champ exerce maintenant un couple de torsion magnétique (torque) sur le dipôle tendant à le faire tourner de sorte qu'il s'aligne le long du champ. Cette tendance est opposée par le champ moléculaire. En conséquence, le dipôle prend une position intermédiaire faisant l'angle ϕ avec la direction optimale. À l'équilibre, le couple de torsion magnétique totale sur chaque dipôle sera nul. Donc :

$$|\mathbf{M}_A \times (\mathbf{H} + \mathbf{H}_{mA})| = 0 \quad (\text{II.88})$$

En utilisant l'Équation. II.60, nous avons :

$$|(\mathbf{M}_A \times \mathbf{H}) - (N_{AB} \mathbf{M}_A \times \mathbf{M}_B)| = 0. \quad (\text{II.89})$$

Ce qui donne :

$$M_A H \cos(\phi) - N_{AB} M_A M_B \sin(2\phi) = 0. \quad (\text{II.90})$$

On peut simplifier l'Équation. II.90 comme :

$$2M_B \sin(\phi) = \frac{H}{N_{AB}}. \quad (\text{II.91})$$

En se souvenant que $M_A = M_B$, la magnétisation totale le long de la direction du champ est :

$$M = (M_A + M_B) \sin(\phi) = 2M_B \sin(\phi) = \frac{H}{N_{AB}}. \quad (\text{II.92})$$

Par conséquent, la susceptibilité normale à la direction facile χ_{\perp} est :

$$\chi_{\perp} = \frac{M}{H} = \frac{1}{N_{AB}}. \quad (\text{II.93})$$

Le point à noter est que χ_{\perp} est indépendant de T et de N_{ii} . On trouve par conséquent que la susceptibilité $\chi = \frac{1}{N_{AB}}$ à $T = T_N$. Enfin, la susceptibilité isotrope χ_{pc} pour un échantillon polycristallin est donnée par :

$$\chi_{pc} = \frac{\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp}}{\chi} \quad (\text{II.94})$$

La variation de température de χ_{\parallel} , χ_{\perp} et χ_{pc} avant $T = T_N$ et de χ à $T > T_N$ est représentée sur la Figure. II.18.

6.3 Ferrimagnétisme

On voit que dans le ferromagnétisme, les spins sont tous égaux et parallèles même dans un champ magnétique extérieur nul ainsi que l'existence d'une aimantation spontanée. En antiferromagnétisme, les spins sont égaux mais antiparallèles de sorte qu'il n'y a pas d'aimantation spontanée. La troisième possibilité est que les spins peuvent être antiparallèles mais inégaux. Certains de ces arrangements possibles de spins sont illustrés à la Figure. II.20. Sur la Figure. II.20(a), il y a un spin pointé vers le bas dans le sous-réseau A et deux spins qui pointent vers le haut dans le sous-réseau B ; il y a donc une aimantation spontanée. Sur la Figure. II.20(b), il y a un spin vers le bas dans A et un spin vers le haut dans B, mais les deux spins sont inégaux résultants en une aimantation spontanée. D'autres arrangements de spin menant à un champ non nul sont illustrés sur les Figures. II.20(c)-(g).

Le comportement magnétique d'un tel système a été théoriquement analysé par Neel [144] en se basant essentiellement sur l'hypothèse d'un champ du type Weiss. L'aimantation sponta-

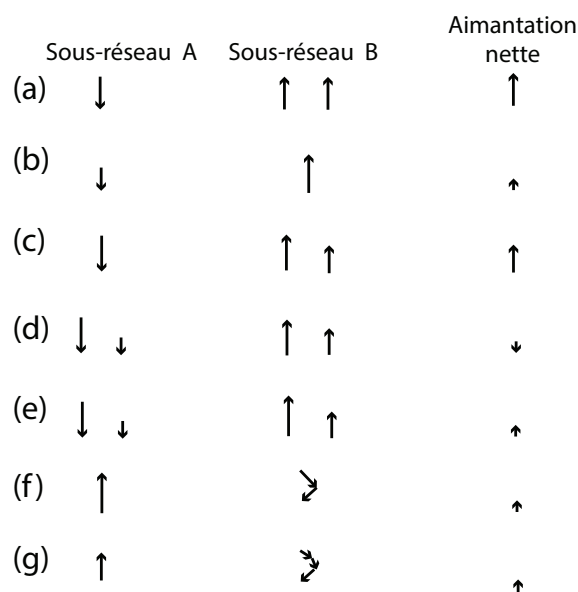


FIGURE II.20 – Exemples d'arrangements de spin ferrimagnétiques possibles

née d'un tel système commence par une valeur élevée à des températures très basses mais se réduit à zéro à une température critique appelée T_{FN} . Par contre, la susceptibilité réciproque commence par une valeur élevée à $T > T_{FN}$, il diminue avec la température décroissante de manière linéaire mais prend une chute brutale vers zéro à $T \approx T_{FN}$. Ce comportement est appelé **ferrimagnétisme**. Le ferrimagnétisme a été observé pour la première fois dans des matériaux appelés ferrites qui ont une structure spinelle.

Considérons les ferrites. Un membre typique de cette famille est la magnétite de formule Fe_3O_4 ($FeO \cdot Fe_2O_3$). En remplaçant l'ion Fe divalent dans FeO par d'autres ions divalents (comme Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ou Cd^{2+}), nous obtenons les différents membres de la famille des ferrites. Les ferrites ont la structure spinelle illustrée à la Figure. II.21. Ici, les cercles bleus désignent l'oxygène. Les cercles marrons et violets représentent les ions métalliques. Les ions oxygènes avec leur grand rayon (1,82 Å) forment un réseau (CFC). Dans ce réseau (CFC), les ions métalliques occupent deux types de sites interstitiels. Les huit cercles marrons occupent les sites tétraédriques (appelés sites "A"). Les seize cercles violets occupent les sites octaédriques (appelés sites "B").

La disposition antiparallèle des spins est celle illustrée à la Figure. II.22. On voit que l'aimantation nette en champ nul est due à l'aimantation des ions M^{2+} sur les sites B.

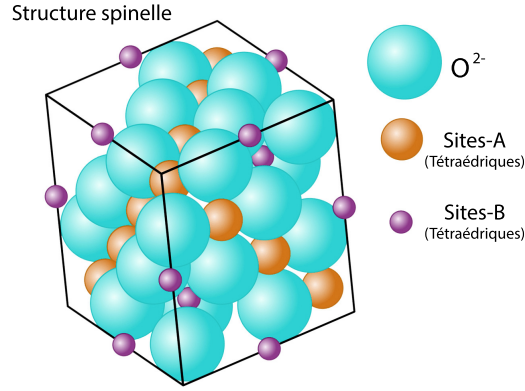


FIGURE II.21 – Structure spinelle

Théorie du ferrimagnétisme de Neel

Considérons deux sous-réseaux antiparallèles A et B avec des spins inégaux. Les expressions des champs internes \mathbf{H}_{mA} et \mathbf{H}_{mB} sont les mêmes que dans l'antiferromagnétisme. Ainsi, nous avons :

$$\begin{aligned}\mathbf{H}_{mA} &= -N_{AA}\mathbf{M}_A - N_{AB}\mathbf{M}_B, \\ \mathbf{H}_{mB} &= -N_{AB}\mathbf{M}_A - N_{BB}\mathbf{M}_B.\end{aligned}\quad (\text{II.95})$$

Les coefficients de champ $N_{AB} = N_{BA}$. Cette fois-ci les deux sous-réseaux ne sont pas cristallographiquement équivalents ; donc $N_{AA} \neq N_{BB}$. Aussi $M_A \neq M_B$. Si un champ externe \mathbf{H} est appliqué, les champs nets \mathbf{H}_A et \mathbf{H}_B aux deux sous-réseaux sont :

$$\begin{aligned}\mathbf{H}_A &= \mathbf{H} - N_{AA}\mathbf{M}_A - N_{AB}\mathbf{M}_B, \\ \mathbf{H}_B &= \mathbf{H} - N_{AB}\mathbf{M}_A - N_{BB}\mathbf{M}_B.\end{aligned}\quad (\text{II.96})$$

N_{AA} , N_{BB} et N_{AB} sont positifs. Il est pratique d'exprimer N_{AA} et N_{BB} en termes de N_{AB} comme :

$$\begin{aligned}N_{AA} &= \alpha N_{AB} \\ N_{BB} &= \beta N_{AB}\end{aligned}\quad (\text{II.97})$$

où α et β sont des constantes. Nous écrivons maintenant les aimantations des deux sous-réseaux comme :

$$M_A = \sum_i N_i g \mu_B S_i B_{S_i}(x_A) \quad (\text{II.98})$$

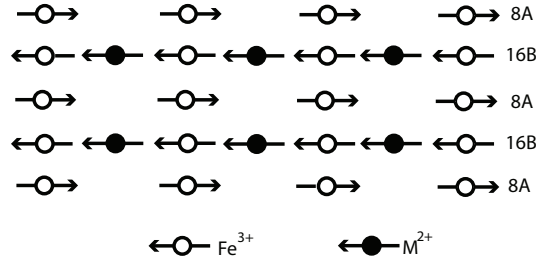


FIGURE II.22 – Disposition des spins des ions Fe^{3+} et des ions M^{2+} dans la structure spinelle

où :

$$x_A = \frac{S_i g \mu_B}{k_B T} H_A. \quad (\text{II.99})$$

La fonction de Brillouin est :

$$B_{S_i}(x_A) = \frac{2S_i + 1}{2S_i} \coth \frac{2S_i + 1}{2S_i} x_A - \frac{1}{2S_i} \coth \frac{x_A}{2S_i} \quad (\text{II.100})$$

De même nous avons :

$$M_B = \sum_j N_j g \mu_B S_j B_{S_j}(x_B) \quad (\text{II.101})$$

où :

$$x_B = \frac{S_j g \mu_B}{k_B T} H_B. \quad (\text{II.102})$$

La fonction de Brillouin est :

$$B_{S_j}(x_B) = \frac{2S_j + 1}{2S_j} \coth \frac{2S_j + 1}{2S_j} x_B - \frac{1}{2S_j} \coth \frac{x_B}{2S_j}. \quad (\text{II.103})$$

Ici N_i et N_j sont les nombres d'atomes par unité de volume avec des nombres quantiques de spin S_i et S_j respectivement. Nous discuterons des implications des équations ci-dessus dans différentes régions de température à savoir, $T > T_{FN}$, $T = T_{FN}$ et $T < T_{FN}$.

$T > T_{FN}$

À la température critique, l'aimantation spontanée s'annule et le paramagnétisme s'installe. On appellera cette température T_{FN} (pour la distinguer de la température de Neel antiferromagnétique T_N). Au T_{FN} et au-dessus, le matériau devient paramagnétique et nous pouvons écrire l'aimantation sous la forme de Curie comme :

$$\begin{aligned} M_A &= \frac{C_A}{T} H_A \\ M_B &= \frac{C_B}{T} H_B \end{aligned} \quad (\text{II.104})$$

avec :

$$\begin{aligned} C_A &= \sum_i \frac{N_i g^2 \mu_B^2 S_i (S_i + 1)}{3k_B} \\ C_B &= \sum_j \frac{N_j g^2 \mu_B^2 S_j (S_j + 1)}{3k_B} \end{aligned} \quad (\text{II.105})$$

Les champs magnétiques II.96 peuvent être écrits sous la forme scalaire comme :

$$\begin{aligned} H_A &= H - N_{AA}M_A - N_{AB}M_B, \\ H_B &= H - N_{AB}M_A - N_{BB}M_B. \end{aligned} \quad (\text{II.106})$$

En combinant (II.104) et (II.106), on obtient :

$$\begin{aligned} (T + C_A N_{AA}) M_A + C_A N_{AB} M_B &= C_A H \\ C_B N_{AB} M_A + (T + C_B N_{BB}) M_B &= C_B H \end{aligned} \quad (\text{II.107})$$

La résolution de cette équation donne :

$$\begin{aligned} M_A &= \left[\frac{C_A (T + C_B N_{BB}) - C_A C_B N_{AB}}{(T + C_A N_{AA})(T + C_B N_{BB}) - C_A C_B N_{AB}^2} \right] H \\ M_B &= \left[\frac{C_B (T + C_A N_{AA}) - C_A C_B N_{AB}}{(T + C_A N_{AA})(T + C_B N_{BB}) - C_A C_B N_{AB}^2} \right] H. \end{aligned} \quad (\text{II.108})$$

L'addition et la recombinaison de ces deux équations peuvent mener à [138] :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{H}{M_A + M_B} = \frac{T}{C} - \frac{1}{\chi_0} - \frac{\sigma}{T - \theta'}, \quad (\text{II.109})$$

où :

$$\left\{ \begin{aligned} C &= C_A + C_B, \\ \frac{1}{\chi_0} &= -\frac{1}{C^2} (C_A^2 N_{AA} + C_B^2 N_{BB} + 2C_A C_B N_{AB}), \\ \sigma &= \frac{C_A C_B}{C^3} \left\{ C_A^2 (N_{AA} - N_{AB})^2 + C_B (N_{BB} - N_{AB})^2 - 2C_A C_B [N_{AB}^2 - (N_{AA} + N_{BB}) N_{AB} + N_{AA} N_{BB}] \right\} \\ \theta' &= -\frac{C_A C_B}{C} (N_{AA} + N_{BB} - 2N_{AB}) \end{aligned} \right. \quad (\text{II.110})$$

Un graphe schématique de $\frac{1}{\chi}$ en fonction de T dessiné selon (II.109) est illustré à la Figure II.23. C'est une hyperbole avec $\left(\frac{1}{\chi}\right) \rightarrow 0$ quand $T \rightarrow T_{FN}$. À des températures très élevées, le

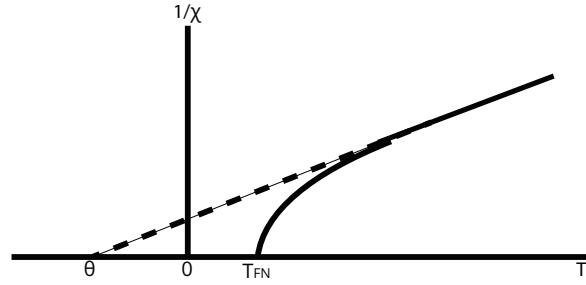


FIGURE II.23 – Susceptibilité réciproque d'un ferrimagnet au-dessus de T_{FN} [138].

troisième terme de (II.109) peut être négligé. Puis l'Équation. II.109 se simplifie en :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} - \frac{1}{\chi_0}. \quad (\text{II.111})$$

Ainsi, la partie à haute température de la Figure. II.23 est linéaire qui quand extrapolée à $\frac{1}{\chi} = 0$, donne une intersection $(-\frac{C}{\chi_0})$ sur l'axe T ; nous pouvons l'appeler θ . L'équation (II.111) peut maintenant être exprimée par :

$$\chi = \frac{C}{T + \theta}. \quad (\text{II.112})$$

Le paramètre θ est appelé température de Curie paramagnétique. On peut remarquer une similitude entre les Équations II.112 et II.76 pour un système antiferromagnétique. Cependant, la courbe de la Figure. II.23 diffère de celles des systèmes ferromagnétiques et antiferromagnétiques par une courbure sévère proche de $T = T_{FN}$ vers $(\frac{1}{\chi} = 0)$.

$T = T_{FN}$

Dans (II.107), nous mettrons $H = 0$ et $T = T_{FN}$. Ensuite, nous obtenons :

$$\begin{aligned} (T_{FN} + C_A N_{AA}) M_A + C_A N_{AB} M_B &= 0 \\ C_B N_{AB} M_A + (T_{FN} + C_B N_{BB}) M_B &= 0 \end{aligned} \quad (\text{II.113})$$

L'équation (II.113) ne peut être résolues que si le déterminant des coefficients de M_A et M_B est égale a 0. Dans ce cas, nous obtenons :

$$T_{FN} = -\frac{1}{2} (C_A N_{AA} + C_B N_{BB}) + \frac{1}{2} \left[(C_A N_{AA} - C_B N_{BB})^2 + 4 C_A C_B N_{AB}^2 \right]^{1/2} \quad (\text{II.114})$$

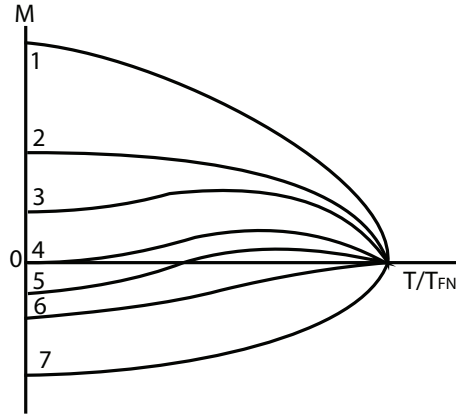


FIGURE II.24 – Variation de de l'aimantation nette M par rapport au température pour différentes valeurs de $\frac{M_A(0)}{M_B(0)}$; courbes 1, 2, 3 avec $\frac{M_A(0)}{M_B(0)} > 1$, courbe 4 avec $\frac{M_A(0)}{M_B(0)} = 1$, courbes 5, 6, 7 avec $\frac{M_A(0)}{M_B(0)} < 1$. [138]

$T < T_{FN}$

Dans cette région, il y a un ordre ferrimagnétique. Les sous-réseaux sont antiparallèles. Nous remplacerons S_i par S_A et S_j par S_B . De plus, nous supposons que $N_{AB} > N_{AA}, N_{BB}$. Ensuite, l'aimantation des sous-réseaux (II.98) et (II.101) se réduisent à :

$$\begin{aligned} M_A(T) &= M_A(0) B_{SA}(x_A) \\ M_B(T) &= M_B(0) B_{SB}(x_B) \end{aligned} \quad (\text{II.115})$$

avec :

$$\begin{aligned} x_A &= \frac{S_A g \mu_B}{k_B T} (-N_{AA} M_A + N_{AB} M_B) \\ x_B &= \frac{S_B g \mu_B}{k_B T} (N_{AB} M_A - N_{BB} M_B). \end{aligned} \quad (\text{II.116})$$

Les signes dans l'Équation. II.116 sont en accord avec l'orientation des spins antiparallèles dans les deux sous-réseaux.

L'évaluation de l'aimantation nette $M(T) = [M_A(T) - M_B(T)]$ à partir de l'Équation. II.115 n'est pas simple. Dans son article original, Neel [144] a décrit une procédure graphique. De nos jours, il peut être obtenu directement à l'aide d'un ordinateur. Les graphes de $M(T)$ en fonction de $\left(\frac{T}{T_{FN}}\right)$ pour différentes valeurs supposées de $\frac{M_A(0)}{M_B(0)}$ sont illustrés à la Figure. II.24. Tous les graphiques convergent vers $M(T) = 0$ à $T = T_{FN}$.

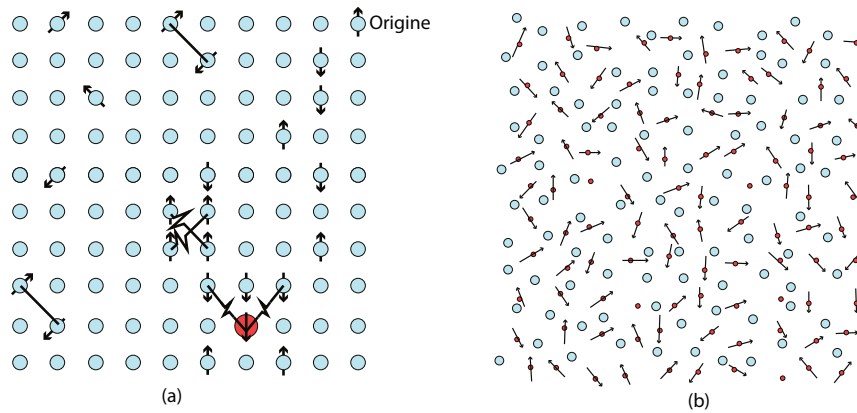


FIGURE II.25 – Configuration d'un verre de spin. (a) Verre de spin congelé avec, $J_1 > 0$ (ferromagnétique) et $J_2 < 0$ (antiferromagnétique). Les liens en zig-zag indiquent une liaison brisée; le spin dans le grand cercle est frustré. (b) Verre de spin amorphe pour lequel les sites désordonnés du réseau sont occupés par des moments magnétiques. [150]

6.4 Verre de spin

Si nous refroidissons un liquide assez rapidement, il peut arriver que le manque soudain de vibration thermique arrête sa dynamique avant qu'il ne puisse se terminer dans les configurations à plus faible entropie et se cristallise. Une fois que cela se produit, un verre est formé et le matériau se comporte comme un solide même si apparemment aucune symétrie n'a été brisée et aucune transition de phase n'a eu lieu. Simplement, la viscosité et les temps de relaxation croissent si vite dans une plage de températures très courte, que le liquide cesse de couler et semble solide [145].

Les verres de spin **Spin Glass (SG)** sont un exemple de la phases vitreux, caractérisée par un état magnétique amorphe à basse température. En bref, ce sont des systèmes magnétiques désordonnés avec une température de congélation T_c bien définie de telle sorte que pour $T < T_c$, les moments magnétiques sont gelés **quenched** dans des orientations aléatoires sans ordre à longue portée [146]. (Figure.II.25). Au début de la seconde moitié du 20ème siècle, une grande attention a été consacrée à l'étude d'une certaine fraction x des solutions magnétiques de (Mn) dans le cuivre (Cu) non magnétique, qui présentaient des propriétés particulières qui ont intrigué la communauté de la matière condensée [147–149]. Une **cusp** de la susceptibilité a été observée à une température T_c à peu près proportionnelle à la concentration de Mn (avec une concentration de 0.1 à 10% T_c comprise entre 1 K et 100 K (Figure.II.26)), séparant la phase paramagnétique d'une phase "particulière" dans laquelle aucun ordre n'a été identifié [145], bien que plusieurs caractéristiques le distinguent d'une phase paramagnétique. Il manquait de magnétisation spontanée, mais après avoir appliqué des champs raisonnablement grands, on

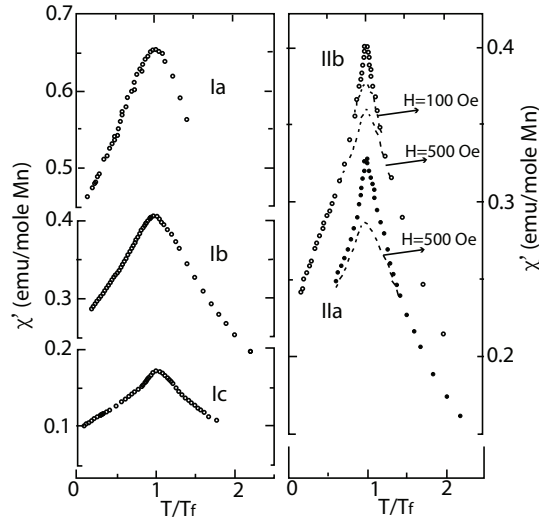


FIGURE II.26 – Au-dessous de T_c , les différentes courbes de susceptibilité χ semblaient converger vers une seule valeur de χ non nulle comme $T \rightarrow 0$ K. au-dessus de T_C et en dessous d'environ 50 K, la susceptibilité obéit à une simple loi de Curie, tandis que dans la région de température plus élevée de 100 à 150 K, un comportement de type Curie-Weiss a été observé avec une petite température de Curie-Weiss paramagnétique positive. [153]

pouvait observer une magnétisation résiduelle. De plus, la susceptibilité χ était pratiquement constante au lieu d'être inversement proportionnelle à la température T , $\chi \propto \frac{1}{T}$ comme le suggère la loi de Curie pour un élément paramagnétique (Équation. II.32), et la chaleur spécifique à basse température était linéaire en T au lieu d'être proportionnel à $\frac{1}{T^2}$.

Ce comportement surprenant à basse température a été attribué aux interactions $s-d$ où aux interactions RKKY [151] (que nous verrons plus loin dans cette thèse), qui couplent des électrons de couches internes non remplies et des électrons de conduction. Selon le métal impliqué, cette interaction peut conduire à la fois au ferromagnétisme et à l'antiferromagnétisme (L'algorithme de couplage est ferromagnétique entre les plus proches voisins et antiferromagnétique entre les seconds proches voisins). Afin d'expliquer la phase atypique, l'interaction RKKY était censée être la dominante.

Les interactions du substrat Cu ont été supposées négligeables pour l'étude des propriétés magnétiques des alliages $CuMn$ examinés, et la cusp de la susceptibilité a été entièrement attribuée à l'interaction RKKY entre les ions Mn [151]. Étant donné que les positions dans l'alliage de ces ions sont aléatoires, le module et le signe des couplages ont dû être traités comme une variable aléatoire [152].

Le terme "spin glass" est utilisé pour la première fois dans un article d'Anderson en 1970, par analogie avec les verres ordinaires, pour souligner la présence d'une phase à basse température avec un ordre non identifié. Il définit un modèle formellement simple où l'hamiltonien a une

dépendance explicite du désordre [154]. Il suppose que le rôle dominant n'est pas assumé par les électrons, qui ont un rôle unique représenté dans la transmission de l'interaction, mais par les ions Mn et leurs interactions d'échange. Comme c'est déjà mentionné, l'interaction entre les spins Mn est donnée par l'interaction RKKY (Équation. II.140), dont le signe dépend de la distance \mathbf{r}_{ij} entre deux spins \mathbf{S}_i et \mathbf{S}_j , et dont la magnitude diminue à mesure que \mathbf{r}_{ij} augmente. Puisque \mathbf{r}_{ij} est aléatoire et dépend de la réalisation unique de l'alliage et de son désordre, que nous appellerons échantillon, le couplage \mathcal{J}_{ij} est également une variable aléatoire.

Ainsi, d'un point de vue théorique, Anderson a proposé le premier hamiltonien SG comme modèle Heisenberg [155] :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \mathcal{J}_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (\text{II.117})$$

c'est un ensemble de moments magnétiques interagissant de manière aléatoire sur un réseau. L'énergie totale est simplement la somme sur les voisins en interaction (S_i, S_j). Ce système se compose de N spins d'Ising $\{S_i\}$ ($i = 1, 2, \dots, N$), prenant des valeurs ± 1 qui sont placées au sommet de certain réseau, numéroté par l'index i . Les interactions spin-spin \mathcal{J}_{ij} sont des constantes aléatoires distribuées via une distribution inconnue qui devrait reproduire à peu près l'interaction RKKY. La nouveauté essentielle est donc que les couplages "expérimentaux" $\mathcal{J}_{ij}^{(\text{RKKY})}$ sont remplacés par les variables aléatoires \mathcal{J}_{ij} . Nous appelons désordre gelé le caractère aléatoire des \mathcal{J}_{ij} , qui apparaît directement dans l'hamiltonien. Notons que les couplages \mathcal{J}_{ij} étant aléatoirement négatifs et positifs, il est impossible de satisfaire simultanément l'énergie le long de toutes les liaisons. Cette fonctionnalité est appelée **frustration**. L'hamiltonien II.117 possède à la fois un désordre gelé **quinched disorder** c'est-à-dire que pour tout échantillon concrète, ils sont fixés dans des directions aléatoires sans fortes fluctuations thermiques et avec une aimantation globale nulle, et une frustration, qui deviennent les traits distinctifs d'un modèle SG [156, 157].

Pour comprendre la problématique principale dans ce genre de phénomènes, considérons trois spins interactifs arbitraires (Figure. II.27), et supposons, pour simplifier, que toutes les interactions sont égales en valeurs et différentes seulement en signes. Maintenant, si les trois interactions \mathcal{J}_{12} , \mathcal{J}_{23} et \mathcal{J}_{13} sont avérées toutes positives, ou si deux d'entre elles se sont avérées négatives tandis que la troisième est positive (ce sont les cas où le produit des interactions le long du triangle est positif), alors que l'état fondamental d'un tel système à trois spins sera unique (Figure. II.27(a)).

Cependant, si le produit des interactions le long du triangle s'est révélé être négatif (l'une des interactions est négative, ou les trois interactions sont négatives), alors l'état fondamental d'un tel système sera dégénéré. On peut fixer, par exemple, le premier spin comme étant "up", alors

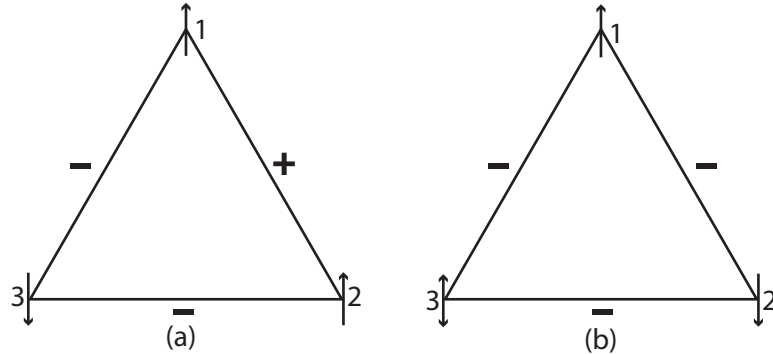


FIGURE II.27 – Les frustrations dans un système à trois spins, (a) Le produit des interactions le long du triangle est positives. Dans ce cas, il n’y a pas de frustration dans le système, et l’état fondamental n’est pas dégénéré, (b) Le triangle frustré : le produit des interactions le long du triangle est négatif et l’état fondamental du système est dégénéré.

si l’on va le long du triangle dans le sens des aiguilles d’une montre (dans le cas où les trois interactions sont négatives, Figure. II.27(b)) le second spin doit être orienté "vers le bas", tandis que l’orientation du troisième spin ne sera pas définie : Car selon $\mathcal{J}_{23} < 0$ et il doit être orienté "vers le haut", tandis que selon $\mathcal{J}_{13} < 0$, il doit être orienté "vers le bas". Ce spin ne saura pas dans quelle direction pointer. Ainsi, il est "frustré" et communiquera son "mécontentement" aux deux spins voisins.

On peut facilement vérifier qu’un phénomène similaire se produit dans toute chaîne de spin fermée, constituée d’un nombre arbitraire de spins, dans laquelle le produit des interactions le long de la chaîne est négatif. C’est la frustration [155].

Dans certains cas, il peut aussi arriver que le désordre soit simplement "fictif", et il peut être éliminé par une redéfinition correcte des variables du système. Un exemple trivial est "l’aimant de Mattis", qui est également décrit par l’hamiltonien II.117, où les désordres spin-spin sont définis comme suit : $\mathcal{J}_{ij} = \xi_i \xi_j$, et les ξ_i gelées (quinched) prennent des valeurs ± 1 avec une probabilité égale. Dans un tel système les interactions \mathcal{J}_{ij} sont aussi aléatoires en signes, mais après une simple redéfinition des variables de spin $\mathbf{S}_i \rightarrow \mathbf{S}_i \xi_i$, un modèle ferromagnétique ordinaire sera récupéré. Ainsi, ce type de désordre (on l’appelle le désordre de Mattis) est en fait fictif pour les propriétés thermodynamiques du système. On peut facilement vérifier qu’avec une telle définition des interactions aléatoires, il n’y a pas de frustrations dans le système, les frustrations sont cette partie du désordre, qui ne peut être éliminée par aucune transformation des variables [155].

Maintenant, dans un système de multispins, on peut dessiner un grand nombre de toutes les chaînes de spin fermées possibles. En général, si les interactions spin-spin sont de signe aléatoire, on peut s’attendre à ce qu’il puisse exister beaucoup de frustrations dans le système. Ceci, à

son tour, entraînerait une énorme dégénérescence de l'état fondamental, cela produirait un grand nombre d'états avec des énergies très proches de l'état fondamental. Dans le verre de spin décrit par l'hamiltonien II.122 avec des interactions à longue portée, le nombre total de ces états semble être de l'ordre de $\exp(\lambda N)$, où λ est un nombre inférieur à $\log 2$, tandis que le nombre total des états du système est égal à [155] :

$$2^N = \exp \left[\frac{(\log 2)}{N} \right]. \quad (\text{II.118})$$

Anderson a essayé une approche de champ moyen sans prendre le désordre en moyen. Il a également supposé les interactions pour seulement les plus proches voisins sur un réseau régulier, et a traité le système comme un ensemble d'amas "clusters" indépendantes chacune avec sa température critique. Cette interprétation basée sur les amas a été bien accueillie par la communauté scientifique. Des observations expérimentales de la cusp de susceptibilité ont également été effectuées dans d'autres types d'alliages tels que *AuFe*, avec des résultats similaires. L'interprétation dominante était une apparition d'amas ferromagnétiques et antiferromagnétiques avec un ordre à courte portée qui, à mesure que la température est abaissée, interagissent à long terme [158–160], ou en considérant le SG comme une sorte d'un matériau antiferromagnétique macroscopique [161].

Modèle Edwards-Anderson.

La base de la théorie SG a été donnée dans les références [162, 163] par Edwards et Anderson à travers un modèle très simple qui a pu décrire qualitativement les observations expérimentales. Leur idée de départ est que dans la phase de verre de spins à basse température, il doit y avoir un certain ordre local des spins le long d'une direction préférée aléatoire. Même si cette direction est inconnue, on peut voir si un alignement a lieu en examinant si après un temps t les spins simples $\mathbf{S}_i(t)$ ont tendance à pointer dans la même direction. En termes quantitatifs, ils définissent le **chevauchement** comme :

$$q = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_i^N \langle \mathbf{S}_i(0) \cdot \mathbf{S}_i(t) \rangle^2 \quad (\text{II.119})$$

où $\langle \mathcal{O}(t) \rangle$ est la moyenne temporelle d'une observable générique $\mathcal{O}(t)$, $\langle \mathcal{O}(t) \rangle_t = \frac{1}{t} \int_0^t dt' \mathcal{O}(t')$. L'équation II.119 est l'une des nombreuses façons de définir le paramètre d'ordre d'un SG. En supposant que la phase d'équilibre est **ergodique**, on peut réécrire l'équation II.119 en remplaçant la moyenne temporelle $\langle \dots \rangle_t$ avec une moyenne général $\langle \dots \rangle$ pour donner une

autre expression au chevauchement :

$$q = \frac{1}{N} \sum_i^N \langle S_i \rangle^2. \quad (\text{II.120})$$

Dans la phase paramagnétique il n'y a pas de direction privilégiée, donc $q = 0$. De l'autre côté, dans la phase SG, chaque spin s'alignera selon une direction privilégiée et $q \neq 0$. Dans la référence [162] l'hamiltonien II.117 est pris en compte et il est montré avec une approche de champ moyen qu'une transition de phase se produit avec q comme paramètre d'ordre, accompagnée d'une cusp dans la susceptibilité. L'hamiltonien II.117, avec les interactions du plus proche voisin sur un réseau régulier, prend le nom de modèle EA. En supposant une distance unitaire entre les plus proches voisins, l'hamiltonien EA est :

$$H = \frac{1}{2} \sum_{|i-j|=1} \mathcal{J}_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (\text{II.121})$$

où, pour des raisons de simplicité, les \mathcal{J}_{ij} ont été supposés par Edwards et Anderson comme provenant d'une distribution gaussienne $P(\mathcal{J}_{ij})$ qui s'écrit comme :

$$P(\mathcal{J}_{ij}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\mathbf{J}^2}} \exp\left(-\frac{\mathcal{J}_{ij}^2}{2\mathbf{J}^2}\right) \quad (\text{II.122})$$

Le paramètre \mathbf{J} est la valeur caractéristique moyenne des interactions spin-spin. Différents échantillons d'un verre de spin EA auront une réalisation différente du couplage, mais en moyenne, ils doivent avoir le même comportement, et plus le réseau est grand, plus le comportement sera similaire.

7 Interactions d'échange

Les interactions d'échange sont au cœur du phénomène d'ordre magnétique à longue portée. Pour les matériaux en général, l'origine du champ effectif \mathbf{H} vient de l'interaction d'échange, qui reflète la répulsion coulombienne de deux électrons proches, généralement sur des atomes voisins, agissant en conjonction avec le principe de Pauli, qui interdit aux deux électrons d'entrer dans le même état quantique. Les électrons ne peuvent pas être au même endroit s'ils ont le même spin. Il existe une différence d'énergie entre les configurations $\uparrow_i \uparrow_j$ et $\uparrow_i \downarrow_j$ des spins des atomes voisins i, j . L'échange inter-atomique dans les isolants est généralement un ou deux ordres de grandeur plus faible que l'échange intra-atomique ferromagnétique entre électrons sur

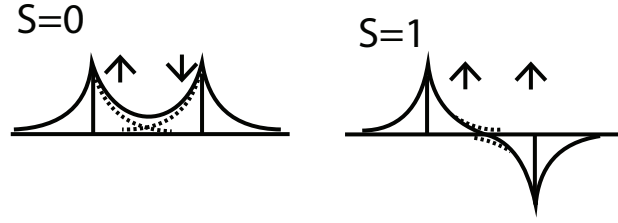


FIGURE II.28 – Les fonctions d’onde spatialement symétrique et antisymétrique pour la molécule H_2 [167].

le même atome, ce qui conduit à la première règle de Hund.

Comme indiqué précédemment, le principe de Pauli interdit à plus d’un électron d’entrer dans un état quantique, désigné par un ensemble particulier de nombres quantiques. Les électrons sont indiscernables, donc l’échange de deux électrons doit donner la même densité électronique $|\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_n)|^2 = |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_n)|^2$. Puisque les électrons sont des fermions, la seule solution est que la fonction d’onde totale des deux électrons soit antisymétrique.

Considérons un simple cas de la molécule d’hydrogène H_2 à deux atomes ayant chacun un électron dans une orbitale 1s hydrogénée $\psi_i(\mathbf{r}_i)$ donne une idée de la physique de l’échange. La fonction d’onde totale est le produit des fonctions de l’espace et des coordonnées de spin $\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ et $\chi(s_1, s_2)$. L’équation de Schrödinger est $H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \epsilon\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ où, négligeant les interactions entre les électrons :

$$\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\hbar^2 \nabla_1^2}{m_e} + \frac{\hbar^2 \nabla_2^2}{m_e} \right) - \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \right] \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \epsilon \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (\text{II.123})$$

On trouve donc deux orbitaux moléculaires, un orbital liant spatialement symétrique ϕ_s (Figure. II.28(a)), avec une charge électronique empilée entre les atomes, et un orbital moléculaire antiliant et spatialement antisymétrique ϕ_a (Figure. II.28(b)) ayant un plan nodal sans charge au milieu des deux atomes. Les liaisons chimiques impliquent des fonctions d’onde hybrides sont généralement classées de cette manière :

$$\begin{aligned} \phi_s &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 + \psi_2) \\ \phi_a &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 - \psi_2). \end{aligned} \quad (\text{II.124})$$

ψ_1 et ψ_2 sont les composantes spatiales des fonctions d’onde individuelles des électrons 1 et 2 respectivement. Les fonctions d’onde $\psi_1(\mathbf{r}_1)$ et $\psi_2(\mathbf{r}_2)$ sont les solutions de l’équation de Schrödinger pour chaque atome individuel.

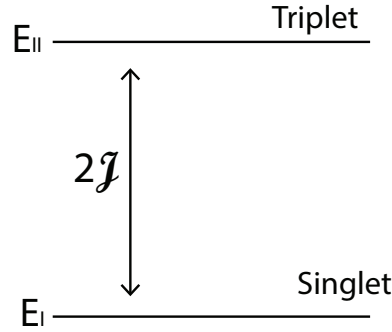


FIGURE II.29 – Fractionnement des états singlet de spin et triplet de spin pour la molécule H_2 . L'intégrale d'échange \mathcal{J} est négative, donc le singlet est inférieur [167].

Les fonctions de spin symétrique et antisymétrique sont les états triplet et singlet de spins :

$$\begin{aligned}
 S = 1; \quad M_S = -1, 0, 1 \rightarrow \chi_s &= \begin{cases} |\uparrow_1, \uparrow_2\rangle \\ \frac{1}{2} [|\uparrow_1, \downarrow_2\rangle + |\downarrow_1, \uparrow_2\rangle] \\ |\downarrow_1, \downarrow_2\rangle \end{cases} & \text{(II.125)} \\
 S = 0; \quad M_S = 0 \rightarrow \chi_a &= \frac{1}{2} [|\uparrow_1, \downarrow_2\rangle - |\downarrow_1, \uparrow_2\rangle]
 \end{aligned}$$

La fonction d'onde totale des deux électrons doit être antisymétrique alors, la fonction d'espace symétrique doit multiplier la fonction de spin antisymétrique, et vice-versa. Par conséquent, les fonctions d'onde antisymétriques totales sont :

$$\begin{aligned}
 \psi_I &= \phi_s(1, 2) \chi_a(1, 2), & \text{(II.126)} \\
 \psi_{II} &= \phi_a(1, 2) \chi_s(1, 2).
 \end{aligned}$$

Lorsque les deux électrons sont dans un état de triplet, il ne peut y avoir aucune chance de les trouver au même point de l'espace. Les électrons avec des spins parallèles s'évitent. Mais si les électrons sont à l'état singulet de spin, avec des spins antiparallèles, il y a une certaine probabilité de les trouver au même endroit, car la partie spatiale de la fonction d'onde est symétrique sous échange des électrons.

Les énergies des deux états peuvent être évaluées à partir de l'hamiltonien $\hat{H}_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ dans l'Équation. II.123 :

$$\epsilon_{I,II} = \int \phi_{s,a}^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \hat{H}_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \phi_{s,a}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1^3 d\mathbf{r}_2^3. \quad \text{(II.127)}$$

Chapitre II. Magnétisme et matériaux magnétiques

Pour la molécule d'hydrogène, ϵ_I est inférieur à ϵ_{II} . En d'autres termes, l'état d'orbital liant/spin singlet se situe en dessous de l'état d'orbital antiliant/spin triplet en raison de la contrainte spatiale sur le triplet. En fixant l'intégrale d'échange $\mathcal{J} = \frac{(\epsilon_I - \epsilon_{II})}{2}$, on peut écrire l'énergie sous la forme :

$$\epsilon = -2\mathcal{J}\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2, \quad (\text{II.128})$$

où le produit $\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2$ est $\frac{1}{2} [(\mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2)^2 - \mathbf{s}_1^2 - \mathbf{s}_2^2]$. En fonction du fait que le nombre quantique de spin $S = s_1 + s_2$ est 0 ou 1, les valeurs propres sont $-\frac{3}{4}$ ou $+\frac{1}{4}$.

La différence d'énergie entre l'état singlet ψ_I et l'état triplet ψ_{II} est de $2\mathcal{J}$ (Figure. II.28). Où \mathcal{J} est l'intégrale d'échange :

$$\mathcal{J} = \int \psi_1^*(\mathbf{r}') \psi_2^*(\mathbf{r}) \hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi_1(\mathbf{r}) \psi_2(\mathbf{r}') d\mathbf{r}^3 d^3r'. \quad (\text{II.129})$$

Heisenberg a généralisé l'Équation. II.128 aux spins atomiques à plusieurs électrons \mathbf{S}_1 et \mathbf{S}_2 , écrivant son hamiltonien comme :

$$\mathcal{H} = -2\mathcal{J}\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2, \quad (\text{II.130})$$

où $\hat{\mathbf{S}}_1$ et $\hat{\mathbf{S}}_2$ sont des opérateurs de spin sans dimension. Nous ignorons le chapeau sur les opérateurs de spin $\hat{\mathbf{S}}_i$. L'intégrale d'échange \mathcal{J} a alors des dimensions d'énergie, et il est souvent exprimé en Kelvin en la divisant par la constante de Boltzmann k_B .

$\mathcal{J} > 0$ indique une interaction **ferromagnétique**, qui tend à aligner les deux spins parallèlement ; $\mathcal{J} < 0$ indique une interaction **antiferromagnétique**, qui tend à aligner les deux spins antiparallèles.

Lorsqu'il y a un réseau, l'hamiltonien est généralisé à une somme sur toutes les paires d'atomes (i, j) sur les sites du réseau :

$$\mathcal{H} = -2 \sum_{i>j} \mathcal{J}_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j. \quad (\text{II.131})$$

Ceci est simplifié en une somme avec une seule constante d'échange \mathcal{J} si seules les interactions voisines les plus proches comptent. Contrairement au cas de verre de spins, le couplage d'échange inter-atomique décrit par l'hamiltonien de Heisenberg ne peut être que **ferromagnétique** ou **antiferromagnétique**.

La constante d'échange de Heisenberg \mathcal{J} peut être liée à la constante de Weiss N_W de la théorie des champs moléculaires. Supposons qu'un moment $g\mu_B S_i$ interagit avec un champ $H = N_W M = N_W N g \mu_B S$, et que dans le modèle de Heisenberg seuls les voisins les plus

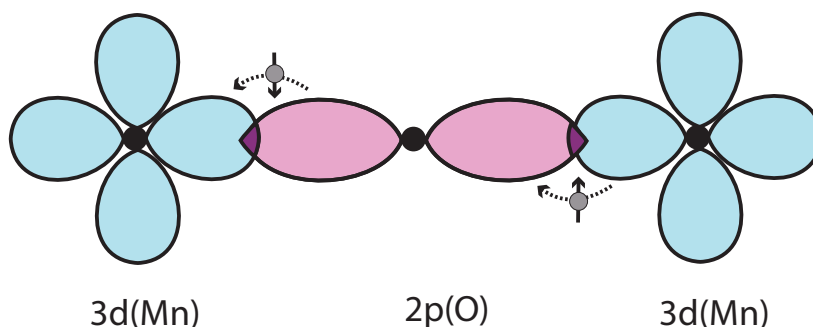


FIGURE II.30 – Liaison de superéchange typique [167]

proches de S_i interagissent considérablement avec lui. Alors l'hamiltonien est :

$$\mathcal{H} = -2 \left[\sum_j \mathcal{J} \mathbf{S}_j \right] \cdot \mathbf{S}_i \simeq -\mu_0 H g \mu_B S_i \quad (\text{II.132})$$

L'approximation du champ moléculaire revient à faire la moyenne des corrélations locales entre \mathbf{S}_i et \mathbf{S}_j . Si Z est le nombre des plus proches voisins dans la somme, alors $\mathcal{J} = \frac{\mu_0 N_W N g^2 \mu_B^2}{2Z}$. D'où, à partir de l'Équation. II.128 :

$$\theta = T_C = \frac{2Z\mathcal{J}S(S+1)}{3k_B}. \quad (\text{II.133})$$

7.1 Échange dans les isolants

Superéchange

Un certain nombre de solides ioniques, y compris certains oxydes et fluorures, ont des états fondamentaux magnétiques. Par exemple [133], MnO et MnF_2 sont tous les deux des matériaux antiferromagnétiques. Bien que cette observation semble à première vue assez surprenante car il n'y a pas de chevauchement direct entre les électrons sur les ions Mn^{2+} dans chaque système. L'interaction d'échange est normalement à très courte portée de sorte que l'interaction à plus longue portée qui fonctionne dans ce cas doit être dans un certain sens "super". Pour les MnO par exemple, leur séparation est 4.43 Å. Lors de cette séparation, l'interaction d'échange de Heisenberg ferromagnétique est faible, et l'origine de l'antiferromagnétisme ne peut donc pas être l'échange direct de Heisenberg qui s'en résulte du chevauchement des ions Mn^{2+} (Figure. II.30).

Un mécanisme différent a été introduit par Kramers [164] et affiné plus tard par Anderson

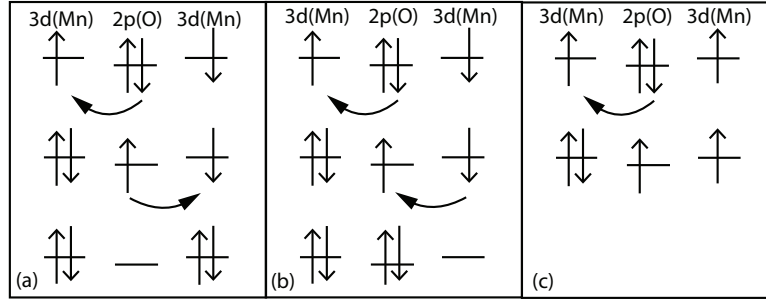


FIGURE II.31 – Image simple du superéchange. Pour les spins antiparallèles (Les moments des métaux sont couplés antiferromagnétiquement) sur les orbitales d, deux processus de sauts consécutifs sont possibles de deux manières. Pour les spins parallèles (Les moments des métaux sont couplés ferromagnétiquement), le principe de Pauli supprime le deuxième processus de saut.

[165] et Van Vleck [166]. Cela s'appelle le **Superexchange**. Il s'agit d'un échange indirect entre des ions magnétiques comme Mn par leur chevauchement avec un ion non magnétique commun comme l'oxygène. Nous allons maintenant élaborer le concept de superéchange.

Considérons deux ions Mn^{2+} et un seul ion O^{2-} disposés sur la même ligne. Les orbitales 3d de Mn^{2+} sont donc hybridées avec les orbitales 2p d'Oxygène :

$$\phi_{3d} = \alpha\psi_{3d} + \beta\psi_{3d} \quad (\text{II.134})$$

avec $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$.

Les ponts d'oxygène transmettent une interaction "superéchange", qui peut être décrite par l'hamiltonien de Heisenberg. La Figure. (II.30) montre un superéchange typique. L'état fondamental du système est constitué d'un électron sur chaque ion Mn^{2+} dans les niveaux d et de deux électrons sur l' O^{2-} dans le niveau p . L'axe des p -orbitales qui forment un haltère coïncide avec la ligne joignant les deux ions Mn^{2+} .

Pour cette raison, il y a une probabilité finie que l'un des électrons d'oxygène soit transféré à un ion Mn (Figure.II.31(a)). Il s'agit d'un état excité dans lequel il y aura un couplage entre les électrons dans les états d du 1^{er} ion Mn et entre l'électron restant de l'ion oxygène et un électron sur l'autre ion Mn . On peut noter que ce couplage est dû au spin de l'ion Mn . Un autre transfert d'électrons possibles et illustrés sur la Figure. II.31(b). Cette image explique l'interaction entre deux ions Mn voisins grâce à la participation des ions d'oxygène. La configuration (II.31(a)) est plus faible en énergie que les configurations (II.31(b) et (c)) car les deux électrons d'un orbital d'oxygène 2p peuvent se propager dans les orbitales 3d inoccupées.

L'interaction de superéchange \mathcal{J} implique le transfert virtuel simultané de deux électrons avec la formation instantanée d'un état excité $3d^{n+1}2p^5$. L'intégrale d'échange se compose de deux par-

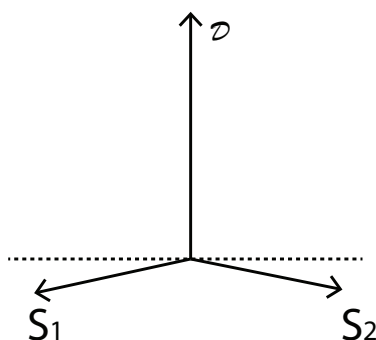


FIGURE II.32 – Antiferromagnétisme incliné dû à l'interaction Dzyaloshinski-Moriya [167].

ties. Le premier est un terme de potentiel d'échange U qui représente la répulsion des électrons et favorise les états fondamentaux ferromagnétiques, mais il est petit lorsque les ions sont bien séparés. Le second est un terme d'échange cinétique t qui domine ici, l'interaction est d'ordre $\frac{-2t^2}{U}$.

De ce fait, l'intégrale de transfert est de l'ordre de 0.1 eV alors que l'interaction de Coulomb sur site est comprise entre 3 et 5 eV. Cela dépend du degré de chevauchement des orbitales et donc le superéchange dépend fortement de l'angle de la liaison $M - O - M$ [167].

Dans certaines circonstances, le superéchange peut en fait être ferromagnétique [167]. Par exemple, imaginons une situation dans laquelle il y a un couplage, via un ion d'oxygène, entre un orbital e_g occupé sur un ion magnétique et un orbital e_g inoccupé sur un autre ion magnétique. Il y a un avantage énergétique à l'électron de l'orbital e_g occupé de sauter sur l'orbitale inoccupée, si quand il arrive, son spin est aligné avec le spin des électrons t_{2g} suivant la règle de Hund. Ainsi, le superéchange pourrait être ferromagnétique dans ce cas, mais il s'agit d'une interaction plus faible et moins courante que le superéchange antiferromagnétique habituel.

Échange Antisymétrique

Quelques matériaux à faible symétrie présentent un faible couplage antisymétrique nommé l'interaction **Dzyaloshinski-Moriya** [168, 169]. Ceci est représenté par l'hamiltonien

$$\mathcal{H} = -\mathcal{D}(\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) \quad (\text{II.135})$$

où \mathcal{D} est un vecteur qui se trouve le long d'un axe de symétrie élevée, la tendance est donc de coupler les deux spins perpendiculairement (Figure. II.32). Il s'agit d'un effet d'ordre supérieur, qui se produise entre des ions déjà couplés par le superéchange ; $\left|\frac{\mathcal{D}}{J}\right| \simeq 10^{-2}$. Dans un matériau antiferromagnétique, les spins peuvent être éloignés de l'axe d'environ 1\AA . L'échange

antisymétrique est la raison pour laquelle les matériaux antiferromagnétiques avec une structure cristalline uni-axiale telle que MnF_2 , $MnCO_3$ et αFe_2O_3 peuvent présenter un moment ferromagnétique faible.

Un moment n'apparaît que lorsque l'axe antiferromagnétique est perpendiculaire à l'axe de symétrie cristallographique, le long duquel \mathcal{D} se trouve. Il disparaît lorsque les axes sont parallèles.

Échange Biquadratique

L'interaction d'échange bilinéaire de Heisenberg n'est pas suffisante pour expliquer efficacement les propriétés magnétiques de nombreux composés. Par conséquent, il est nécessaire d'inclure des interactions d'échange d'ordre supérieur en plus des interactions d'échange bilinéaires. Il a été souligné par plusieurs auteurs que les interactions d'échange d'ordre supérieur sont plus petites que les interactions bilinéaires dans le cas du groupe d'ions $3d$ [170–172], et comparables aux interactions bilinéaires dans les composés de terres rares [173, 174]. L'interaction biquadratique est la forme la plus importante d'interaction d'échange spin-spin d'ordre supérieur qui joue un rôle très important dans des matériaux comme les $MnAs$, $DySb$, $TbSb$, les terres rares et les phosphates [175]. Anderson [176, 177] a été le premier à souligner la possibilité d'une interaction de superéchange et a estimé son amplitude. Une interaction biquadratique peut survenir en raison d'un équilibre entre les forces élastiques et d'échange [178]. Ensuite, Allan et Betts [179] ont signalé d'autres origines possibles de l'interaction biquadratique. L'hamiltonien de Heisenberg pour l'interaction d'échange biquadratique est [180–182] :

$$\mathcal{H} = -\mathcal{B} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)^2. \quad (\text{II.136})$$

où \mathcal{B} est le paramètre d'échange biquadratique.

7.2 Échange dans les métaux

Le mécanisme d'échange principal dans les métaux ferromagnétiques et antiferromagnétiques implique le chevauchement des orbitales atomiques partiellement localisées d'atomes adjacents. D'autres mécanismes d'échange impliquent l'interaction d'électrons purement délocalisés ou d'électrons localisés et délocalisés dans le métal.

Échange Directe

L'échange direct opère entre les moments, qui sont suffisamment proches pour avoir un chevauchement suffisant de leurs fonctions d'onde. Il donne un couplage fort mais à courte portée qui diminue rapidement à mesure que les ions sont séparés. L'interaction d'échange direct se déroule directement sans avoir besoin d'un intermédiaire. Bien que cela semble la voie la plus évidente pour l'interaction d'échange, la réalité dans les situations physiques est rarement aussi simple.

Très souvent, l'échange direct ne peut pas être un mécanisme important de contrôle des propriétés magnétiques car le chevauchement direct est insuffisant entre les orbitales magnétiques voisines. Par exemple, dans les terres rares, les électrons $4f$ sont fortement localisés et se trouvent très près du noyau, avec une faible densité de probabilité. Cela signifie que l'interaction d'échange direct est peu susceptible d'être très efficace dans les terres rares. Même dans les métaux de transition, tels que Fe , Co et Ni , où les orbitales $3d$ s'étendent plus loin du noyau, il est extrêmement difficile de justifier pourquoi l'échange direct devrait conduire aux propriétés magnétiques observées. Ces matériaux sont des métaux, ce qui signifie que le rôle des électrons de conduction ne doit pas être négligé et qu'une description correcte doit tenir compte à la fois du caractère localisé et de la bande des électrons.

Ainsi, dans de nombreux matériaux magnétiques, il est nécessaire d'envisager une sorte d'interaction d'échange indirect [133].

L'hamiltonien du modèle est :

$$\mathcal{H} = \sum_{ij} t_{ij} c_i^\dagger c_j, \quad (\text{II.137})$$

où la somme représente la bande de conduction en termes d'opérateurs de création et d'annihilation d'électrons c^\dagger et c . Seules les interactions des plus proche voisin sont importantes et l'intégrale de transfert inter-atomique $t_{ij} = t$. La bande passante est $W = 2Zt$, où Z est le nombre de plus proches voisins. Dans les métaux $3d$ $t \approx 0,1$ eV et $Z = 8 - 12$, donc les bandes d ont une largeur de quelques eV.

L'échange dans une bande à moitié remplie est antiferromagnétique, car le gain d'énergie associé au fait de laisser les fonctions d'onde s'étendre sur des sites voisins n'est atteint que lorsque les voisins sont antiparallèles, laissant des orbitales \uparrow vides sur les sites voisins vers lesquels effectuer le transfert. Les bandes presque remplies ou presque vides ont tendance à être ferromagnétiques (Figure. II.33) car les électrons peuvent alors sauter dans des états vides avec le même spin. Cela aide à expliquer pourquoi le chrome et le manganèse sont antiferromagnétiques, mais le fer, le cobalt et le nickel sont ferromagnétiques. La bande passante est l'ennemi

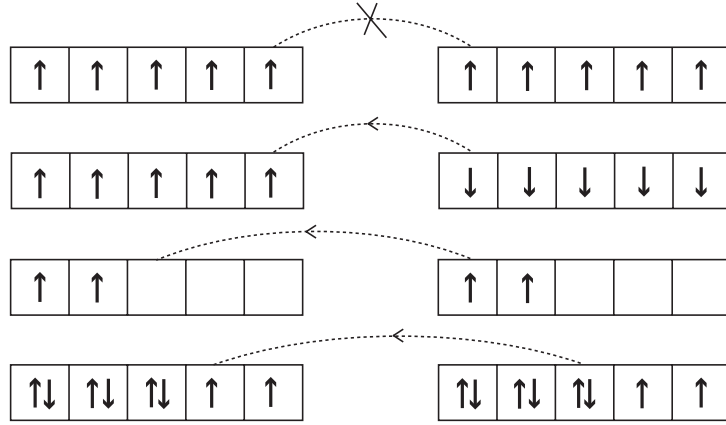


FIGURE II.33 – Délocalisation d’électrons en bandes d moitié remplies, presque vides ou presque pleines [167].

de l’échange. Lorsque t devient grand, les électrons sont délocalisés quel que soit leur spin. Certains métaux $3d$ comme le scandium, le titane et le vanadium ne sont pas ferromagnétiques car t est trop grand. Pour le scandium, s’il était possible de dilater le réseau pour réduire un peu t , par conséquent il peut devenir ferromagnétique [167].

Le signe de l’échange direct dépend principalement de l’occupation de la bande, puis de l’espace inter-atomique, l’échange ferromagnétique étant favorisé à plus grandes distances. Ceci est expliqué par le fait que, lorsque les atomes sont très proches les électrons doivent alors être au même endroit dans l’espace en même temps, le principe d’exclusion de Pauli exige qu’ils possèdent des spins opposés. Selon Bethe et Slater [183–185], les électrons passent la plupart de leur temps entre des atomes voisins lorsque la distance inter-atomique est petite. Cela donne lieu à un alignement antiparallèle et donc à un échange négatif. Ensuite, la magnitude de l’échange est grand au-delà de la condition critique d’apparition du magnétisme, $\frac{U}{W} > \left(\frac{U}{W}\right)_{\text{crit}}$, où U est l’interaction de Coulomb, et W est la largeur de la bande.

Modèle d’échange $s - d$

Vonsovskiy a introduit le modèle $s - d$ en 1946 [186]. Il a été utilisé pour expliquer de nombreux effets dans différents systèmes magnétiques au fil des années. Entre autres, les spins glass discutés précédemment. L’hamiltonien $s - d$ est généralement représenté par un hamiltonien [187].

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} - \mathcal{J}_{sd} \sum_{i,\sigma} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{s}_i. \quad (\text{II.138})$$

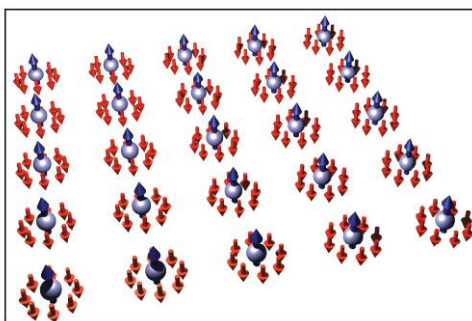


FIGURE II.34 – Une représentation graphique du modèle $s-d$. Les électrons localisés (bleus) sont situés sur les sites du réseau. Les électrons de conduction (rouges) sont situés autour d'eux [188].

Le premier terme représente les électrons de conduction (électrons d dans le modèle d'origine) sautant d'un site i au site j . Le deuxième terme contient les opérateurs de spin localisés S_i (correspondant aux électrons s dans le modèle d'origine) et les opérateurs de spin s_i d'un électron de conduction qui interagit avec l'électron localisé au site i . La constante de couplage \mathcal{J}_{sd} peut-être à la fois positive (interaction antiferromagnétique) et négative (interaction ferromagnétique). Le couplage $s-d$ est une interaction sur site, donc la constante de couplage est grande, $\mathcal{J}_{sd} \approx 1 \text{ eV}$. Cette interaction peut conduire à un couplage ferromagnétique à longue portée entre les spins du noyau, que \mathcal{J}_{sd} soit positif ou négatif. Alors que, la bande de conduction hôte est censée être uniformément polarisée en spin parallèle ou antiparallèle aux spins du noyau (Figure. II.34).

Interaction RKKY

L'échange indirect couple des moments sur des distances relativement importantes. C'est l'interaction d'échange dominant dans les métaux où il y a peu ou pas de chevauchement direct entre les électrons magnétiques voisins. Cette interaction est médiée donc par un intermédiaire qui dans les métaux sont les électrons de conduction (électrons itinérants). Ce type d'échange a été proposé pour la première fois par **R**uderman et **K**ittel [189], puis étendu par **K**asuya et **Y**osida [190, 191] pour donner la théorie maintenant généralement connue sous le nom d'interaction **RKKY**.

Le modèle $s-d$ s'applique également aux terres rares, où les spins de noyau ne sont pas des $3d$, mais des $4f$. Les moments localisés dans les niveaux $4f$ interagissent via des électrons $5d/6s$ dans la bande de conduction. L'interaction sur site entre un spin de coeur S et un spin d'électron de conduction s est $-\mathcal{J}_{sf} \mathbf{S} \cdot \mathbf{s}$, où $\mathcal{J}_{sf} \approx 0.2 \text{ eV}$. Ruderman, Kittel, Kasuya et Yosida, ont montré qu'un moment magnétique localisé polarise en fait le spin des électrons oscillants dans

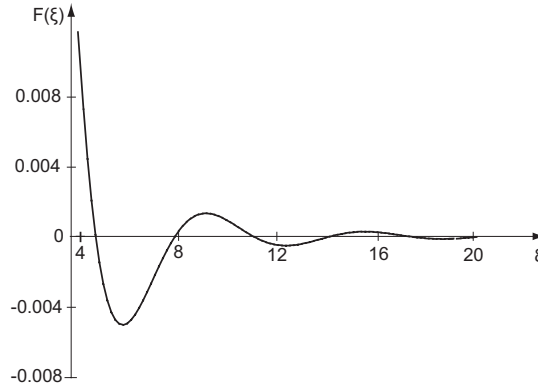


FIGURE II.35 – Variation de la fonction RKKY, d'un gaz d'électrons libres au voisinage d'un moment magnétique ponctuel à l'origine $r = 0$ [192].

la bande de conduction d'une manière non uniforme cette polarisation se couple à son tour à un moment magnétique localisé voisin à une distance r . L'interaction d'échange est donc indirecte car elle n'implique pas de couplage direct entre moments magnétiques. Cette polarisation de spin est liée aux oscillations de Friedel de densité de charge autour des moments magnétiques qui ont une longueur d'onde $\frac{\pi}{k_F}$.

Cela conduit à un couplage oscillatoire à longue portée entre les spins du noyau. Pour les électrons libres, la polarisation est proportionnelle à la fonction RKKY [192]

$$F(\xi) = \frac{(\sin(\xi) - \xi \cos(\xi))}{\xi^4}, \quad (\text{II.139})$$

où $\xi = 2k_F r$, k_F étant le vecteur d'onde de Fermi (Figure. II.35). Le premier zéro de $F(\xi)$ est à $\xi = 4.5$. Le couplage effectif entre deux spins localisés est

$$\mathcal{J}_{\text{eff}} \approx \frac{9\pi \mathcal{J}_{sf}^2 \nu^2 F(\xi)}{64\epsilon_F}, \quad (\text{II.140})$$

où ν est le nombre d'électrons de conduction par atome et ϵ_F est l'énergie de Fermi. À une distance r large, l'interaction est à longue portée et a une dépendance oscillatoire de la distance entre les moments magnétiques. Par conséquent, selon la séparation, il peut être ferromagnétique ou antiferromagnétique. Lorsque seul le couplage ferromagnétique du plus proche voisin est important, la température de Curie peut être déduite de l'Équation. II.133. L'interaction RKKY dans la limite de faible densité électronique est équivalente au modèle $s - d$ avec couplage ferromagnétique.

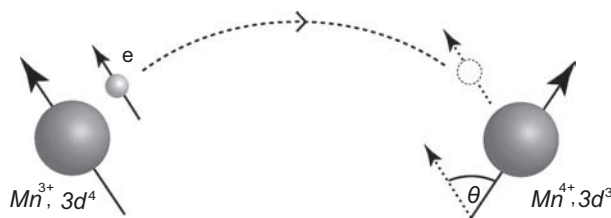


FIGURE II.36 – L'interaction double échange. L'électron saute en mémorisant son état de spin d'un noyau ionique localisé à l'autre. [192]

Double échange

Cette interaction se produit entre des ions $3d$ qui ont à la fois des électrons d localisés et délocalisés. Dans certains oxydes, il est possible d'avoir une interaction d'échange ferromagnétique qui se produit parce que l'ion magnétique présente une valence mixte, c'est-à-dire qu'il peut exister dans plus d'un état d'oxydation. Des exemples de ceux-ci comprennent des composés contenant l'ion Mn qui peuvent exister à l'état d'oxydation 3 ou 4, c'est-à-dire sous forme de Mn^{3+} ou Mn^{4+} . Par conséquent, contrairement au superéchange ferromagnétique, des configurations de valence mixte sont nécessaires pour que le double échange se produise.

Par exemple dans le matériau $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) qui adopte une structure de Pérovskite. Sr est divalent (il existe comme Sr^{2+}) et La est trivalent (il existe comme La^{3+}). Cela implique qu'une fraction x des ions Mn est Mn^{4+} (d^3) et $1 - x$ sont Mn^{3+} (d^4) présents sur les sites octaédriques. Les extrémités de la série, avec $x = 0$ et $x = 1$, sont tous les deux des isolants antiferromagnétiques, comme on pourrait s'y attendre pour un matériau oxyde dans lequel le magnétisme est médié par un superéchange à travers l'oxygène. Les électrons de d^3 pour les deux ions à coordination octaédrique sont localisés dans une bande t_{2g}^{\uparrow} étroite, mais le quatrième électron d se localise sur une bande e_g^{\uparrow} plus large, hybridée avec l'oxygène, où il peut sauter d'un d^3 à un autre, Figure. II.36. Les configurations $d_i^3d_j^4$ et $d_i^4d_j^3$ sur des sites i et j adjacents sont pratiquement dégénérées. Sur chaque site, il existe un fort couplage $\mathcal{J}_H \simeq 2$ eV entre les électrons t_{2g} et e_g .

Les électrons e_{2g} sur un ion Mn^{3+} peuvent sauter librement vers le site voisin si les spins du sont parallèles (le saut se déroule sans flippage de spin de l'électron sautillant), et s'il y a un site vacant là-bas. Si le voisin est un Mn^{4+} qui n'a pas d'électrons dans le niveau e_g , cela ne devrait pas poser de problèmes. La forte interaction d'échange entre l'électron e_g et les trois électrons du niveau t_{2g} veut les maintenir tous alignés. Ainsi, il n'est pas énergétiquement favorable pour un électron e_g de sauter vers un ion voisin dans lequel les spins t_{2g} sera antiparallèle à l'électron e_g (Figure.II.37(b)). Quand ils sont antiparallèles, il y a une grande barrière d'énergie due à

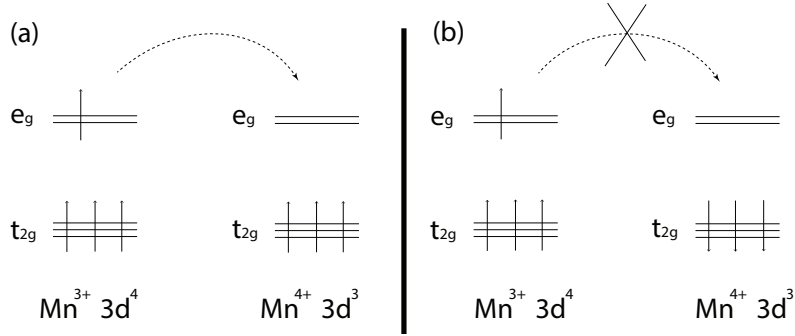


FIGURE II.37 – Le mécanisme de double d'échange donne un couplage ferromagnétique entre les ions Mn^{3+} et Mn^{4+} participant au transfert d'électrons. L'interaction d'échange favorise le saut si (a) les ions voisins sont alignés ferromagnétiquement et non si (b) les ions voisins sont alignés antiferromagnétiquement.

la règle de Hund. Si les axes de quantification des sites adjacents sont désalignés d'un angle θ , le vecteur propre d'un électron \uparrow dans le référentiel en rotation est $\begin{vmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \\ \sin \frac{\theta}{2} \end{vmatrix}$. L'intégrale de transfert t varie donc comme $\cos\left(\frac{\theta}{2}\right)$. Le double échange est ferromagnétique car le transfert est nul lorsque les ions sur les sites adjacents sont antiparallèles, $\theta = \pi$. De plus, l'alignement ferromagnétique permet alors aux électrons e_g de sauter à travers le cristal et le matériau devient métallique. On peut dire que double échange est essentiellement un superéchange ferromagnétique dans un système étendu.

8 Semi-conducteurs magnétiques dilués

Les **semi-conducteurs magnétiques dilués** (DMS), alternativement les **oxydes magnétiques dilués** (DMO) si le semi-conducteur est un oxyde, sont des semi-conducteurs dopés avec des métaux de transition. Ces DMS forment une classe de matériaux magnétiques qui remplissent "la gap" entre les matériaux ferromagnétiques et les semi-conducteurs [193, 194] on donnant aux ces dernier en plus de leurs propriétés électroniques et optiques distinguées, des propriétés magnétiques. Dans les premiers littérature publiés, ces DMS étaient souvent appelés **semi-conducteurs semi-magnétiques**, car ils sont à mi-chemin entre les matériaux non magnétiques et magnétiques. Les DMS sont des composés semi-conducteurs ($A_{1-x}M_xB$) dans lesquels une fraction x des cations est remplacée par des impuretés magnétiques (Figure. II.38), rendant ainsi le semi-conducteur hôte (AB) magnétique [195].

Un DMS devrait conserver la plupart de ses propriétés semi-conductrices classiques et offrir l'opportunité d'une intégration complète dans des hétérostructures, y compris des hétérostruc-

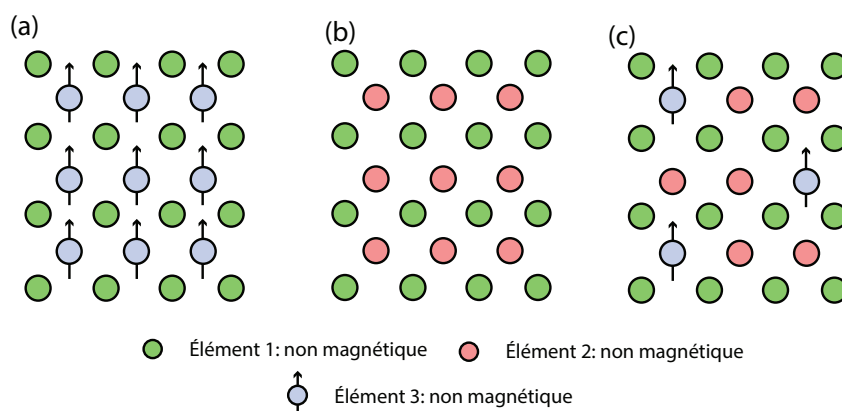


FIGURE II.38 – (a) Un ferroaimant magnétique qui contient des ions magnétiques (b) un semi-conducteur non magnétique qui ne contient pas d’ions magnétiques, et (c) un oxyde magnétique dilué où seule une petite fraction des sites semi-conducteurs hôtes est remplacée par des dopants de métal de transition. Adapté de la référence [194].

tures avec le matériau hôte. Le grand défi et le but ultime est de fabriquer un DMS ferromagnétique à température ambiante, qui peut être intégré dans des hétérostructures semi-conductrices pour des applications électroniques ou optoélectroniques. C’est un problème clé pour l’avènement des appareils spintroniques [195].

Les structures de bande des DMS sont assez similaires à celles de leurs composés hôte. Ils présentent la structure de bande des semi-conducteurs zinc-blende ou wurtzite. Mais en plus, les états d des atomes magnétiques de caractère plus ou moins localisé, contribuent à la densité totale d’états, et ils sont responsables des propriétés magnétiques.

On prenant l’exemple des semi-conducteurs $III - V$ dopés par Mn , les atomes de Mn introduisent des niveaux d’énergie dans la gap du semi-conducteur. Mn se comporte comme un accepteur où il garde sa configuration d^5 et il est entouré par un trou ayant une énergie de liaison faible [196]. Par conséquent, à des concentrations de Mn relativement faibles, les DMS $III - V$ subissent une transition d’un isolant vers un métal. Par conséquent, lorsqu’un champ magnétique est appliqué ou qu’une magnétisation spontanée apparaît, les propriétés magnétiques entrent en jeu.

L’hybridation $p - d$ est essentielle pour comprendre les propriétés magnétiques et magnéto-optiques du DMS. Comme nous l’avons déjà vu précédemment, cela conduit à une forte interaction d’échange entre les trous de la (BV) et les atomes de Mn . Par conséquent, les propriétés magnétiques du DMS dépendent d’une manière critique de l’hybridation $p - d$ et des positions des niveaux d dans la structure de la bande hôte (Figure. II.39).

Ces positions déterminent l’énergie nécessaire pour remonter un électron du niveau d occupé vers la (MBV) (niveau du donneur d^5/d^4), ou pour remonter un électron du (MBV) au niveau

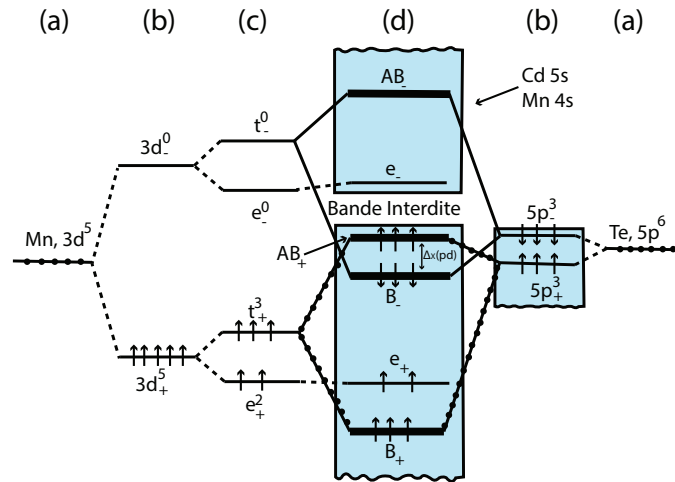


FIGURE II.39 – Schéma du principe de l'hybridation $p-d$ dans $CdMnTe$ d'après Wei et Zunger [201]. (a) niveaux atomiques non polarisés, (b) niveaux atomiques fractionnés par échange, (c) niveaux fractionnés de champ cristallin, (d) états d'interaction finaux. La répulsion de niveau avec des états d spin-up occupés et spin-down inoccupés détermine le signe de l'interaction d'échange $p-d$ [195]

d inoccupé (niveau accepteur d^5/d^6). Dans ce dernier cas, il y a un "surcoût" énergétique dû à l'énergie "intra-coulombienne" entre les niveaux d (l'énergie à payer pour ajouter un électron sur les orbitales d de Mn) : cette énergie est particulièrement importante dans le cas où la configuration des orbitales d est stable d^5 . Dans la représentation à un électron, la Figure. II.39, montre les énergies et les symétries du système, c'est-à-dire les états qui contribuent aux magnétisme et spectres de photoémission. L'effet combiné du principe d'exclusion de Pauli et de l'interaction électron-électron, conduit à une différence d'énergie pour les électrons avec des orientations de spin opposées, par suite les orbitales d sont divisées par le champ cristallin tétraédrique en états doublement dégénérés, qui ne s'hybrident pas avec les orbitales p des anions en raison de la symétrie, et en états t_{2g} triplement qui s'hybrident aux orbitales p voisins. [195].

Lorsque les niveaux d se situent dans la bande de valence, comme c'est le cas dans le DMS basé $II-VI$, l'hybridation $p-d$ conduit à un mécanisme supplémentaire d'interaction d'échange appelé **échange cinétique** $\Delta_X(pd)$, de signe "antiferromagnétique" [197]. L'échange cinétique domine l'échange direct habituel et l'intégrale d'échange \mathcal{J} résultant est négatif. Le mécanisme d'échange cinétique peut être compris plus simplement en regardant la position des niveaux d'énergie des états hybrides de Mn et de bande de valence, en supposant que les spins Mn (up) sont entièrement polarisés. La Figure. II.39 montre que près de la bande de valence, les états antiliants de spin-up sont déplacés vers une énergie élevée, tandis que les états liants des

II.8 Semi-conducteurs magnétiques dilués

spins down sont déplacés vers une énergie faible. Ces déplacements sont exprimés par [195] :

$$\begin{aligned}\delta E_{\uparrow} &\simeq \frac{(V_{pd})^2}{E_v - E_d} \\ \delta E_{\downarrow} &\simeq -\frac{(V_{pd})^2}{E_d + U_{\text{eff}} - E_v}\end{aligned}\tag{II.141}$$

où V_{pd} est le paramètre d'hybridation $p - d$ ce paramètre diminue fortement avec la longueur de la liaison d $V_{pd} \simeq d^{-7/2}$ [198], E_v et E_d sont les positions du (MBV) et des niveaux t_{2g} de Mn respectivement, U_{eff} est l'énergie "intra-coulombienne" entre les niveaux d (l'énergie à payer pour ajouter un sixième électron sur les orbitales d de Mn). La différence d'énergie entre les états de spin-up et spin-down est liée à l'intégrale d'échange $p - d$ comme :

$$\delta E_{\uparrow} - \delta E_{\downarrow} = -\mathcal{J}S.\tag{II.142}$$

où S est un facteur numérique, l'expression de \mathcal{J} est dérivée de la transformation de **Schrieffer-Wolff** [199] :

$$\mathcal{J} \simeq -\frac{(4V_{pd})^2}{S} \left[\frac{1}{E_v - E_d} + \frac{1}{E_d + U_{\text{eff}} - E_v} \right].\tag{II.143}$$

Expérimentalement, les excitations due au flippage de spin dans la couche d de Mn sont observées (par exemple, à 2.2 eV et plus dans $CdMnTe$). L'état fondamental de Mn dans la configuration d^5 a un spin total $S = 5/2$, suivant la règle de Hund, et un moment cinétique orbital nul. Le **spin-flip** d'un électron d donne des états excités de la couche d avec un spin total $S = 3/2$ et un moment angulaire total non nul.

En plus, les interactions d'échange dominantes dans le DMS et discutées précédemment sont assez bien établies. Les interactions d'échange $sp - d$ entre les bandes et les orbitales d localisées de Mn et les interaction $d - d$ entre les orbitales d , sont principalement responsables des propriétés magnéto-optiques améliorées des DMS.

Les interactions d'échange direct entre les atomes de Mn sont négligeables dans les DMS car les d-orbitales ne se chevauchent pas. Par conséquent, les interactions d'échange $d - d$ les plus importantes sont médiées par les états de bande de valence ou de bande de conduction. Parce que la densité des porteurs peut être facilement contrôlée dans les semi-conducteurs, les DMS présentent différentes interactions d'échange typiques des isolants (superéchange, ...) ou des métaux (RKKY, double échange ...).

Les propriétés magnétiques des DMS sont régies par les interactions d'échange entre les moments locaux introduits par les atomes magnétiques. Ces interactions peuvent être fortement

modifiées par la présence de porteurs libres, qui induisent un couplage ferromagnétique entre les moments locaux, d'où les propriétés magnétiques des DMS [195].

Les mesures de susceptibilité magnétique statique à faible champ indiquent que le DMS existe dans différentes phases magnétiques, en fonction de la concentration d'atomes magnétiques x et de la température T [200].

8.1 Phase paramagnétique

Malgré les mesures de magnétisation extensives sur les DMS, la formulation analytique de ce problème est encore limitée aux cas particuliers de faible concentration d'atomes magnétiques ou de températures élevées. Nous discuterons des différentes expressions analytiques et empiriques qui décrivent la susceptibilité en termes quantitatifs dans diverses limites [195, 200]

8.1.1 La limite de dilution (The dilute limit)

Lorsque la concentration de l'élément est faible ($x < 0.01$), les spins magnétiques peuvent être considérés comme indépendants. L'aimantation M et par analogie à l'équation II.44 est décrite alors par la fonction de Brillouin comme :

$$M = xN_0g\mu_B SB_J(x), \quad (\text{II.144})$$

Dans la limite de champ bas ou de haute température [c'est-à-dire $x \ll 1$], M est linéaire dans H ($M = \chi H$), et la susceptibilité magnétique statique χ est de forme Curie (Équation. II.32)

$$\chi = x \frac{C}{T}. \quad (\text{II.145})$$

8.1.2 Expansion à haute température de χ pour x arbitraire

Pour un DMS de concentration x arbitraire, l'aimantation M ne peut pas être exprimée par la fonction de Brillouin standard à cause des interactions entre les atomes magnétiques. Aux champs faibles, cependant, M se révèle linéaire dans H , comme dans le cas dilué, ce qui nous permet de définir la susceptibilité statique χ comme précédemment. Comme le montre la Figure. II.40, les mesures expérimentales de χ indiquent qu'à des températures élevées, χ affiche un

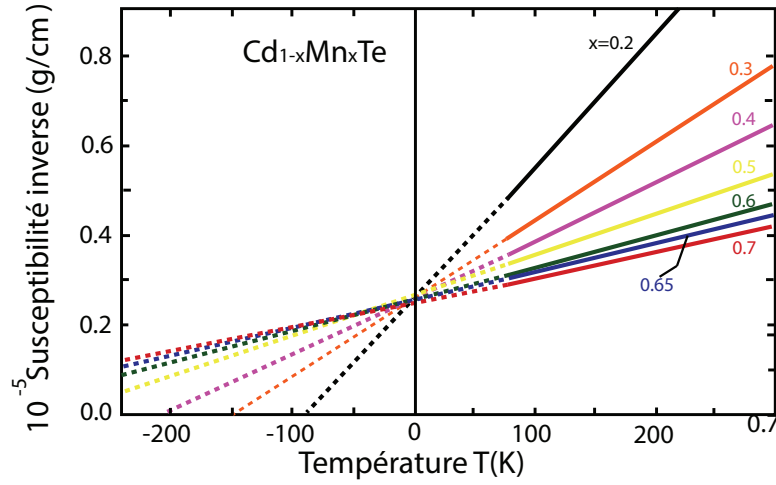


FIGURE II.40 – Comportement de Curie-Weiss de la susceptibilité à bas champ et haute température de $Cd_{1-x}Mn_xTe$ pour $x > 0.2$. Les points solides sont expérimentaux. Les lignes pointillées sont des extrapolations du comportement à haute température pour déterminer la température de Curie-Weiss (à partir de la référence [202]).

comportement de Curie-Weiss (Équation. II.57) [200, 202] :

$$\chi = \frac{xC}{T + \theta x} \quad (\text{II.146})$$

Le paramètre θ peut être calculé, avec le résultat :

$$\theta = -\frac{2S(S+1)ZJ}{3k_B}, \quad (\text{II.147})$$

où Z est le nombre de plus proches voisins ($Z = 12$ pour les DMS zinc-blende et la wurtzite), et J est l'intégrale d'échange du plus proche voisin. Notons donc que J peut être estimé à partir des mesures expérimentales de θ , inversement la température élevée χ peut être calculée analytiquement pour tout x si J est connu pour l'alliage.

Pour des valeurs élevées de x à basse température, les résultats expérimentaux montrent un écart par rapport à la loi de Curie-Weiss marqué par un "déclin" (observé dans tous les DMS) dans le graphe χ^{-1} vs T . Il n'y a pas eu d'explication analytique quantitative de ce comportement. Cependant, il peut être compris qualitativement en incluant des termes d'expansion d'ordre supérieur dans le calcul de χ^{-1} [200].

8.1.3 Magnétisation à champ élevé

À des champs très élevés ($H > 100$ kOe), les descriptions analytiques de la magnétisation des

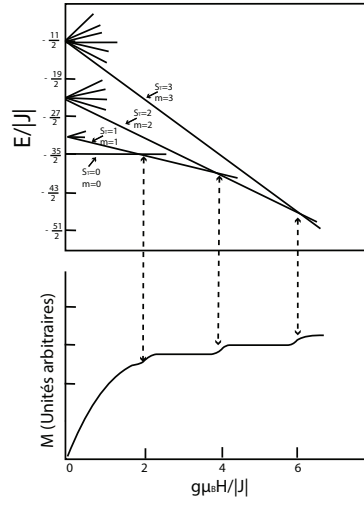


FIGURE II.41 – Schéma de niveau d'énergie pour une paire d'ions Mn^{2+} , montrant comment les étapes se produisent dans la magnétisation à des champs élevés. La taille relative des pas en M est exagérée pour plus de clarté [200].

DMS échouent, et l'aimantation montre un comportement semblable à un pas en fonction du champ [198, 203, 204]. Ceci est une conséquence directe de l'existence de 2 proches voisins couplés d'une manière antiferromagnétique, ce qui s'explique facilement comme suit.

Le schéma de niveau d'énergie pour une paire d'ions Mn^{2+} [200] est :

$$E = -J \left(S_T (S_T + 1) - \frac{35}{2} \right) - g\mu_B m H \quad (\text{II.148})$$

où J est l'intégrale d'échange de $Mn^{2+} - Mn^{2+}$ voisins, le paramètre S_T est le spin total pour un paire, qui peut prendre des valeurs entières de 0 à 5, pour chaque valeur de S_T , m prend les valeurs $-S_T, -S_T + 1, \dots, S_T$.

Pour $J < 0$, l'état fondamental est non magnétique à champ nul, avec $S_T = 0$, et il à reste l'état fondamental tant que $\frac{g\mu_B H}{|J|} < 2$. Tant que cette condition est vraie, les paires $Mn^{2+} - Mn^{2+}$ ne contribuent pas à l'aimantation totale. Cependant, une fois que la valeur de $\frac{g\mu_B H}{|J|}$ dépasse 2, l'énergie pour $S_T = m = 1$ devient l'état fondamental, comme indiqué dans la partie supérieure de la Figure. II.41. Soudain, il y a une contribution à l'aimantation par toutes les paires $Mn^{2+} - Mn^{2+}$, et cela se traduit par un pas dans l'aimantation (partie inférieure de la Figure. II.41). D'autres étapes de ce type sont prévues de la même manière pour les champs plus élevés, comme le montre également la Figure. II.41, les champs magnétiques auxquels ces étapes se produisent fournissent donc une mesure directe de J .

8.2 Phase de verre de spins

La susceptibilité magnétique à faible champ d'un DMS $A_{1-x}^{II}Mn_xB^{VI}$ montre une cusp bien définie à une température critique T_g , signalant une transition de phase éventuelle. La phase à basse température est désordonnée et présente de nombreuses caractéristiques d'un état de verre de spins [200].

Le comportement du verre de spin est attribué à la frustration des interactions antiferromagnétiques résultant de la topologie du réseau, c'est-à-dire due à une interaction entre le caractère aléatoire des ions magnétiques qui occupent les sites au hasard et la géométrie du réseau FCC [205].

L'existence de tout ordre magnétique, tel que celui qui se produit dans les verres à spin, nécessite que les interactions d'échange couvrent le système de manière **percolante**. Sinon, le système serait constitué d'amas magnétiques isolés et donc paramagnétiques. Un seuil de percolation p_c est défini comme la valeur la plus basse de x de telle sorte qu'on observe un amas qui couvre un système infini. La valeur effective de x dépend de la portée d'interactions dans le système. Les arguments théoriques montrent que, pour un réseau FCC magnétique dilué avec seules les interactions des plus proches voisins sont présents, l'état de verre de spin devient possible lorsque la concentration d'ions dépasse un seuil de percolation de $x \simeq 0.19$ [206] qui est en accord avec les résultats expérimentaux du DMS pour des températures supérieures à 4.2 K. Ainsi, on pourrait s'attendre à ce que pour x inférieur à cette valeur, aucune phase de verre de spins ne soit autorisée. Si les interactions avec d'autres voisins sont également prises en compte, le seuil de percolation peut être inférieur à $x = 0.19$, permettant ainsi une phase de verre de spin pour x arbitrairement petit à des températures suffisamment basses, comme cela a été observé pour $Cd_{1-x}Mn_xSe$ [207], $Zn_{1-x}Mn_xTe$ [208], et $Zn_{1-x}Mn_xSe$ [208].

Chapitre III

Calcul de structure électronique : Cadre théorique

La compréhension de la structure électronique de la matière, est basée sur des méthodes théoriques de la mécanique quantique et de la physique statistique qui sont parmi les piliers de la physique moderne. La mécanique quantique décrit le comportement des structures microscopiques de la matière qui ne sont pas discernables au niveau macroscopique, où on s'appuie sur certains postulats et formulations mathématiques. D'autre part la mécanique statistique évalue les propriétés macroscopiques de la matière en combinant les principes et les procédures de la statistique aux lois de la mécanique classique et quantique. Cette dernière vise à prédire et à expliquer les propriétés mesurables des systèmes macroscopiques en se basant sur les propriétés et le comportement des constituants microscopiques de ces systèmes. L'essor atteint aux 20^{ème} siècles dus à la compréhension des propriétés des matériaux et leur usage industriel a joué un grand rôle dans le développement de l'humanité.

1 Équation de Schrödinger à plusieurs corps

Au début du XX^e siècle, des preuves expérimentales suggéraient que les particules atomiques étaient également de nature ondulatoire. Par exemple, les électrons nous donnent des diagrammes de diffraction lorsqu'ils traversent une double fente d'une manière similaire aux ondes lumineuses. Par conséquent, il était raisonnable de supposer qu'une équation d'onde pouvait expliquer le comportement des particules atomiques.

III.1 Équation de Schrödinger à plusieurs corps

Schrödinger (1925) [209] a été le premier qui a formulé une telle équation d'onde. Une grande discussion a ensuite porté sur la signification de cette dernière. Les valeurs propres (solutions) de l'équation d'onde se sont avérées égales aux niveaux d'énergie du système quantique, alors le meilleur test de l'équation de Schrödinger est lorsqu'elle a été utilisée pour résoudre les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène qui sont conformes à la loi de Rydberg. Au départ, la fonction d'onde de l'équation était beaucoup moins évidente. Mais après de nombreuses discussions, la fonction d'onde est acceptée comme une distribution de probabilité. L'équation de Schrödinger est utilisée pour trouver les niveaux d'énergie autorisés des systèmes de mécanique quantique où la fonction d'onde associée donne la probabilité de trouver la particule à une certaine position. Ou en d'autres termes, l'équation de Schrödinger décrit l'évolution dans le temps d'une particule massive non relativiste, et joue le même rôle que la relation fondamentale de la dynamique en mécanique classique. Elle est utilisée en physique et dans la majeure partie de la chimie pour résoudre les problèmes liés à la structure atomique de la matière. C'est un outil mathématique extrêmement puissant et la base de la mécanique ondulatoire. Cependant en mécanique quantique afin de comprendre les propriétés des atomes, des molécules et des solides la tâche principale est de résoudre l'équation de Schrödinger en déterminant les fonctions propres de l'hamiltonien,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (\text{III.1})$$

Ψ indique la fonction d'onde, tandis que E représente l'énergie totale du système et \hat{H} l'opérateur hamiltonien.

Ainsi, notre point de départ est l'hamiltonien à plusieurs corps constitué des électrons et des noyaux,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (\text{III.2})$$

avec

$$\begin{aligned} \hat{T} &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \\ \hat{V} &= \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \end{aligned} \quad (\text{III.3})$$

dans ces équations, les électrons sont désignés par les indices en minuscule et les noyaux de charges Z_I et de masses M_I , désignés par les indices en majuscule. Trois types d'interaction entre ces composantes contribuent donc au terme du potentiel \hat{V} :

- Interaction noyau-noyau : Les noyaux sont considérés comme des particules classiques qui interagissent via la force de Coulomb. Cette contribution est assez difficile à calculer pour un solide, mais il existe un moyen pratique de traiter cette somme, appelée la **somme d'Ewald** [210].
- Interaction électron-noyau : Il s'agit d'une interaction coulombienne impliquant un électron à la fois. Les électrons sont considérés comme des particules quantiques, cette interaction se comporte donc comme un potentiel monocorps externe agissant sur les électrons restants.
- Interaction électron-électron : Il s'agit d'une interaction coulombienne impliquant des paires d'électrons. C'est cette partie de l'hamiltonien qui rend le problème des systèmes à plusieurs corps si difficile, ou impossible à résoudre dans certains cas. Presque toutes les méthodes de calcul de structure électronique ont recours à des approximations qui simplifient l'interaction électron-électron. La qualité du calcul utilisé pour un système dépend de la façon dont cette approximation est choisie.

En théorie, le terme d'énergie cinétique \hat{T} est la somme des énergies cinétiques d'électrons et des noyaux. Cependant, comme les ions sont plusieurs dizaines de milliers de fois plus lourds que les électrons, leur contribution à l'énergie cinétique est généralement négligée. C'est l'approximation de Born-Oppenheimer [211]. Une autre façon d'énoncer cette approximation est que l'échelle de temps du mouvement des électrons est beaucoup plus grande que celui des noyaux, par conséquent, le temps de réponse des électrons à toute modification de la position des noyaux est considéré comme immédiat, ainsi pour les électrons les noyaux sont presque immobiles, alors que dans la situation inverse les électrons sont totalement délocalisés pour les noyaux, ainsi le mouvement électronique est découplé du mouvement nucléaire. Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, seuls les électrons ont une "identité quantique" dans le problème à résoudre.

En ignorant l'énergie cinétique nucléaire, on peut écrire l'hamiltonien fondamental de la théorie de la structure électronique comme :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{int} + E_{II}. \quad (\text{III.4})$$

Remarque : Les effets magnétiques peuvent être ajoutées à l'hamiltonien en modifiant la partie cinétique comme mentionnée dans l'Équation II.14.

Si nous adoptons les unités atomiques de Hartree $\hbar = m_e = e = 4\pi/\epsilon_0 = 1$, alors les termes peuvent être écrits sous une forme plus simple.

III.1 Équation de Schrödinger à plusieurs corps

L'opérateur d'énergie cinétique pour les électrons \hat{T} devient

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2, \quad (\text{III.5})$$

\hat{V}_{ext} est le potentiel agissant sur les électrons dus aux noyaux,

$$\hat{V}_{ext} = - \sum_{i,I} V_I (|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|), \quad (\text{III.6})$$

alors que \hat{V}_{int} représente l'interaction électron-électron,

$$\hat{V}_{int} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (\text{III.7})$$

et le terme final E_{II} est l'interaction classique des noyaux les uns avec les autres et de tout autres termes qui contribuent à l'énergie totale du système mais ne sont pas liés aux problèmes de la description des électrons.

L'énergie totale est la valeur moyenne de l'hamiltonien III.4, s'écrit comme :

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \equiv \langle \hat{H} \rangle = \langle \hat{T} \rangle + \langle \hat{V}_{int} \rangle + \langle \hat{V}_{ext} \rangle + E_{II}. \quad (\text{III.8})$$

Subséquentement, la fonction d'onde qui s'exprime en fonction des positions électronique et nucléaire, s'écrit donc comme le produit directe de deux fonctions d'ondes :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N) = \Psi(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}) = \Psi_e(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}) \cdot \Psi_N(\mathbf{R}). \quad (\text{III.9})$$

Par cette séparation, on s'en sort donc avec deux équations de Schrödinger :

$$\begin{aligned} \hat{H}_N(\mathbf{R}) \Psi_N(\mathbf{R}) &= E_{II} \Psi_N(\mathbf{R}) = E_N(\mathbf{R}) \Psi_N(\mathbf{R}) \\ \hat{H}_e(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}) \Psi_e(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}) &= (\hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{int}) \Psi_e(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}) = E_e(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}) \Psi_e(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}) \end{aligned}, \quad (\text{III.10})$$

Dans l'équation III.10, la première ligne est l'équation de Schrödinger nucléaire qui décrit les translations, rotations et vibrations du cristal, alors que, la deuxième ligne est l'équation de Schrödinger qui décrit le mouvement électronique, à l'intérieur du cristal ou du molécule, par la résolution de cette équation on peut trouver les états fondamentaux et excités du système ainsi que leurs énergies et nombreuses informations utiles sur les propriétés moléculaires telles que les moments dipolaires, la polarisation ..., dans ces équations la position nucléaire \mathbf{R} est

un paramètre fixe.

Bien que l'hamiltonien à plusieurs corps dans l'équation III.4 semble très simple, sa solution exacte est une tâche impossible pour les systèmes ayant plus que quelques électrons. Plusieurs méthodes ont été conçues pour trouver des approximations précises. Il existe deux grandes classes de méthodes basées sur la fonction d'onde et sur la densité, chacune de ces classes étant subdivisée en différentes approches.

1. Méthodes basées sur la fonction d'onde : une forme explicite pour la fonction d'onde est écrite et les observables sont calculées en utilisant cette fonction d'onde.
 - (a) Perturbatives : Moller-Plesset [212], méthodes schématiques [213]...
 - (b) Variational : Hartree-Fock [214] ...
2. Méthodes basées sur la densité : la focalisation est déplacée de la fonction d'onde vers la densité électronique. La fonction d'onde ne s'écrit pas explicitement.
 - (a) Approximation de Thomas-Fermi [215, 216].
 - (b) La théorie de la densité fonctionnelle (DFT) [217].

2 Méthode de Hartree-Fock

Bien que les méthodes basées sur la fonction d'onde ne soient pas l'objectif principal de cette thèse, mais néanmoins, nous prendrons un bref aperçu sur la méthode d'Hartree-Fock, afin de comprendre comment cette dernière fonctionne, et comparez-la avec la DFT.

Pour le moment, nous ne considérons que l'hamiltonien électronique de l'équation III.4, qui est juste

$$\hat{H}_e = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{int} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|)} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (\text{III.11})$$

La théorie d'Hartree-Fock (1928) [214], a été développée pour résoudre l'équation de Schrödinger électronique III.10 qui résulte de l'approximation de Born-Oppenheimer et corrigé les difficultés proviennent de cette dernière.

L'idée de base de la théorie d'Hartree-Fock est la suivante. En invoquant que les électrons n'interagissent pas entre eux (c'est-à-dire que $\hat{V}_{int} = 0$), l'hamiltonien serait donc séparable, et la fonction d'onde électronique totale $\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ décrivant les mouvements des électrons serait simplement le produit directe des fonctions d'onde du cristal (orbitales), connu comme le **produit**

d'Hartree.

$$\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \phi_1^\sigma(\mathbf{r}_1) \phi_2^\sigma(\mathbf{r}_2) \cdots \phi_n^\sigma(\mathbf{r}_n) = \prod_i \phi_i^\sigma(\mathbf{r}_i) \quad (\text{III.12})$$

où σ représente le spin de l'électron. Comme c'est déjà mentionné, la méthode d'Hartree-Fock est une approche variationnelle basée sur la fonction d'onde. Bien qu'elle s'agit d'une technique à plusieurs corps, l'approche suivie est celle d'une "image" à une seule particule, c'est-à-dire que les électrons sont considérés comme occupants des orbitales à une seule particule qui constitue la fonction d'onde. De toute évidence, prétendre que les électrons s'ignorent et n'interagissent pas entre eux est une approximation assez défailante. C'est pourquoi on suppose que chaque électron sent la présence des autres électrons indirectement à travers un potentiel effectif, et que les électrons n'interagissent que via ce potentiel. Ainsi, chaque orbitale est affectée par la présence d'électrons dans les autres orbitales. Avec cette définition, tous les calculs électroniques sans interaction impliquent la résolution d'une équation de type Schrödinger

$$\hat{H}_{eff} \phi_i^\sigma(\mathbf{r}_i) = \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}^\sigma(\mathbf{r}) \right] \phi_i^\sigma(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i^\sigma \phi_i^\sigma(\mathbf{r}_i), \quad (\text{III.13})$$

avec $V_{eff}^\sigma(\mathbf{r})$ est un potentiel effectif qui agit sur chaque électron de spin σ au point \mathbf{r} , et ε_i^σ c'est l'énergie du niveau électronique $\phi_i^\sigma(\mathbf{r}_i)$, l'énergie électronique totale s'écrit donc comme la somme de ces énergies des niveaux atomiques :

$$E_e = \sum_i \varepsilon_i^\sigma. \quad (\text{III.14})$$

Bien que ces équations d'Hartree soient numériquement résolubles, cette approximation ne parvienne pas à saisir un élément essentiel de la physique qui est le **principe d'exclusion de Pauli** et ne prend pas en considération le fait que l'électron soit un fermion, ce qui exige que la fonction d'onde à plusieurs corps doive être antisymétrique en ce qui concerne l'échange des coordonnées des électrons,

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_i, \cdots, \mathbf{r}_j, \cdots, \mathbf{r}_n; \mathbf{R}) = -\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_j, \cdots, \mathbf{r}_i, \cdots, \mathbf{r}_n; \mathbf{R}) \quad (\text{III.15})$$

En (1930) Fock [218] a établi une rectification complémentaire afin de contourner ce problème. Dans cette approche, on écrit la fonction d'onde comme un déterminant totalement antisymétrique pour un nombre fixe d'électrons et on trouve le seul déterminant qui minimise l'énergie totale pour l'hamiltonien III.4, la fonction d'onde déterminante peut être écrite comme un

déterminant de Slater

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \phi_1(\mathbf{r}_2, \sigma_2) & \cdots & \phi_1(\mathbf{r}_n, \sigma_n) \\ \phi_2(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \phi_2(\mathbf{r}_2, \sigma_2) & \cdots & \phi_2(\mathbf{r}_n, \sigma_n) \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \phi_n(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \vdots & \cdots & \phi_n(\mathbf{r}_n, \sigma_n) \end{vmatrix} \quad (\text{III.16})$$

où les $\phi_i(\mathbf{r}_i, \sigma_j)$ sont des **Spin-orbites** à une seule particule, chacune étant un produit de la fonction de la position $\phi_i^\sigma(\mathbf{r}_j)$ et une fonction de la variable de spin $\alpha_i(\sigma_j)$. Pour un nombre arbitraire d'électrons, la fonctionnelle des fonctions d'onde III.16 peut être montrée pour satisfaire la condition d'antisymétrie désirée. Le déterminant de Slater peut alors être écrit comme

$$\Psi = \sum_{i=1}^{n!} (-1)^{P(i_1, i_2, \dots, i_n)} \phi_{i_1}(\mathbf{r}_1, \sigma_1) \phi_{i_2}(\mathbf{r}_2, \sigma_2) \cdots \phi_{i_n}(\mathbf{r}_n, \sigma_n), \quad (\text{III.17})$$

où les indices i_1, i_2, \dots, i_n prennent des valeurs comprises entre 1 et n et le terme -1 se rapporte à l'ordre d'apparition des indices d'orbitaux dans le terme. Le terme prend un -1 si la permutation est impaire et $+1$ si elle est paire. la forme des orbitaux $\phi_i(\mathbf{r}_i, \sigma_j)$ est trouvée à la suite de la procédure de minimisation associée au principe variationnel. Afin de réaliser cela, la valeur moyenne de l'hamiltonien III.11 pour cette fonctionnelle doit être calculée avec : $E_H = \langle \Psi | \hat{H}_e | \Psi \rangle$.

3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Comme nous avons vu dans la section 1, résoudre l'équation de Schrödinger à plusieurs particules pour la fonction d'onde à l'état fondamental et pour l'énergie deviennent une tâche complexe, même pour les plus petits systèmes, or la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ contient $3N$ degrés de liberté, en général. Une voie alternative à la solution directe de l'équation de Schrödinger est de mettre l'accent sur une observable fondamentale de la fonction d'onde, qui est la densité d'état des particules $n(\mathbf{r})$. Par conséquent, on peut avoir un formalisme différent de celui de Schrödinger, où la connaissance complète de Ψ peut être omise, ce qui conduira à un calcul pratique des propriétés des matériaux.

3.1 Définition de densité

Pour un système à plusieurs particules, la densité d'état $n(\mathbf{r})$ est obtenue en calculant la valeur moyenne de l'opérateur de densité d'une seule particule $\hat{n}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1 \dots N} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ pour

III.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

la fonction d'onde à plusieurs corps. On constate que la fonction d'onde Ψ est normalisée, $n(\mathbf{r})$, s'écrit alors comme :

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) &= \langle \Psi | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle = \sum_{i=1 \dots N} \int \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \\ &= \int |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N + \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N + \dots \quad (\text{III.18}) \\ &= N \int |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N, \end{aligned}$$

où l'intégration de la densité électronique sur tout l'espace donne le nombre d'électrons

$$\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) = N. \quad (\text{III.19})$$

De même on peut définir une densité $n^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ de deuxième ordre, qui est la probabilité de trouver un électron à la position \mathbf{r} , étant donné qu'un deuxième électron existe au point \mathbf{r}' ,

$$\begin{aligned} n^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \sum_{i \neq j} \int \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \\ &= \int |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N + \int |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}', \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_4 \dots d\mathbf{r}_N + \dots \quad (\text{III.20}) \\ &= N(N-1) \int |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N. \end{aligned}$$

3.2 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Le principe fondamental de la (DFT) est que toutes les propriétés d'un système composé de nombreuses particules en interaction peut être considérée comme une fonctionnelle de la **densité d'état fondamental** $n_0(\mathbf{r})$, c'est cette fonction scalaire qui détermine en principe toutes les informations des fonctions d'onde à plusieurs corps pour l'état fondamental et tous les états excités. Les preuves d'existence de tels fonctionnels sont données dans les travaux originaux d'Hohenberg et Kohn [219] et de Mermin [220]. Cependant, ils ne fournissent aucune indication quant à la construction des fonctionnelles, et aucune fonction exacte n'est connue pour un système de plus d'un électron. La (DFT) resterait une curiosité mineure aujourd'hui si Kohn et Sham [219] n'avaient pas développé leur approche qui a permis de créer des fonctionnelles utiles et approximatives à l'état fondamental des systèmes réels.

La (DFT) est basée sur deux théorèmes prouvés Hohenberg et Kohn [219].

1. **Théorème I** : Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ (équation III.6), la densité est déterminée de manière unique, c'est-à-dire $V_{ext}(\mathbf{r})$ est une fonctionnelle unique de la densité, et il est déterminé uniquement par la densité des particules dans l'état fondamental $n_0(\mathbf{r})$.

Supposons qu'il existe deux potentiels externes différents, $V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})$ et $V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r})$, dont la

différence n'est pas une constante et qui conduisent à la même densité d'état fondamental $n_0(\mathbf{r})$. Les deux potentiels externes appartiennent à deux hamiltoniens différents, $\hat{H}^{(1)}$ et $\hat{H}^{(2)}$, qui donnent des fonctions d'onde d'état fondamental différentes, $\Psi^{(1)}$ et $\Psi^{(2)}$, qui sont supposées avoir la même densité d'état fondamental $n_0(\mathbf{r})$.

En raison du principe variationnel [221], aucune fonction d'onde ne peut donner une énergie inférieure à l'énergie de $\Psi^{(1)}$ pour $\hat{H}^{(1)}$. C'est-à-dire

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle. \quad (\text{III.21})$$

En supposant que l'état fondamental ne dégénère pas, l'inégalité est strictement valable. Comme nous avons des densités d'état fondamental identiques pour les deux hamiltoniens, nous pouvons réécrire la valeur moyenne dans III.21 comme

$$\langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + \int d\mathbf{r} [V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) - V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r})] n_0(\mathbf{r}), \quad (\text{III.22})$$

de sorte que

$$E^{(1)} < E^{(2)} + \int d\mathbf{r} [V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) - V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r})] n_0(\mathbf{r}), \quad (\text{III.23})$$

Par contre, si nous considérons $E^{(2)}$ exactement de la même manière, nous retrouvons la même équation avec les indices (1) et (2) interchangeés,

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \int d\mathbf{r} [V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r}) - V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})] n_0(\mathbf{r}), \quad (\text{III.24})$$

l'addition des équations III.23 et III.24 donne,

$$E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(2)} + E^{(1)}, \quad (\text{III.25})$$

ce qui est clairement une contradiction. Ceci établit le résultat souhaité : on ne peut pas avoir deux potentiels externes différents, donnent lieu à la même densité d'état fondamental non dégénérée. Par conséquent, la densité détermine uniquement le potentiel externe.

2. **Théorème II** : La fonctionnelle de l'énergie universelle $E[n(\mathbf{r})]$ peut être définie en termes de densité, et la densité $n(\mathbf{r})$ qui minimise cette fonctionnelle est la densité de l'état fondamental $n_0(\mathbf{r})$.

Étant donné que le potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ est uniquement déterminé par la densité $n(\mathbf{r})$ et qu'à son tour, le potentiel détermine la fonction d'onde de l'état fondamental

III.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

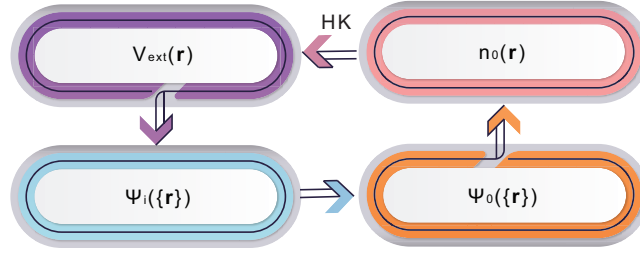


FIGURE III.1 – Les flèches indiquent la solution ordinaire de l'équation de Schrödinger où le potentiel $V_{ext}(\mathbf{r})$ détermine tous les états du système $\Psi_i(\{\mathbf{r}\})$, y compris l'état fondamental $\Psi_0(\{\mathbf{r}\})$ et la densité d'état fondamental $n_0(\mathbf{r})$. La flèche *HK* est l'approche d'Hohenberg et Kohn, où, la densité détermine uniquement le potentiel externe, et l'énergie totale du système est minimisée, par rapport à la fonction de densité $n(\mathbf{r})$ [222].

uniquement, tous les autres éléments observables du système, tels que l'énergie cinétique, sont déterminés de manière unique. On peut écrire alors l'énergie comme fonctionnelle de la densité. La fonctionnelle de l'énergie totale s'écrit alors :

$$\begin{aligned} E_{HK}[n] &= T[n] + E_{int}[n] + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + E_{II} \\ &\equiv F_{HK}[n] + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + E_{II} \end{aligned} \quad (\text{III.26})$$

$$F_{HK}[n] = T[n] + E_{int}[n], \quad (\text{III.27})$$

où $F_{HK}[n]$ est une fonctionnelle universelle avec laquelle on traite l'énergie cinétique et potentielle pour tous les systèmes de la même manière.

Considérons maintenant un système avec la densité d'état fondamental $n^{(1)}(\mathbf{r})$ correspondant au potentiel externe $V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})$. Dans l'état fondamental, l'énergie est définie par la densité $n^{(1)}(\mathbf{r})$ de l'état fondamental,

$$E^{(1)} = E_{HK}[n^{(1)}] = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle. \quad (\text{III.28})$$

Considérons maintenant une densité différente, disons $n^{(2)}(\mathbf{r})$, qui correspond à une fonction d'onde différente $\Psi^{(2)}$. Selon le principe variationnel, la densité différente, $n^{(2)}(\mathbf{r})$ donnera une énergie plus élevée

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = E^{(2)}. \quad (\text{III.29})$$

Il en résulte que si la fonctionnelle $F_{HK}[n]$ est connue, alors en minimisant l'énergie totale du système III.26, par rapport à la fonction de densité $n(\mathbf{r})$, on trouverait la densité et l'énergie de l'état fondamental.

Le schéma III.1 représente et résume l'approche d'Hohenberg et Kohn.

3.3 Énergie totale en termes de densité et système auxiliaire de Kohn-Sham

Comme c'est déjà mentionné, notre objectif en théorie de la densité fonctionnelle est d'éliminer la fonction d'onde en écrivant tous les éléments constituant l'énergie totale de l'état fondamental du système électronique en termes de densité, pour qu'on puisse minimiser l'énergie électronique par rapport à cette dernière et pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité électronique correspondante. La valeur moyenne de l'opérateur de l'interaction noyau-électron \hat{V}_{ext} dans l'équation III.11, est donc :

$$\begin{aligned}
 E_{ext} &= \langle \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) | \hat{V}_{ext} | \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \rangle \\
 &= - \sum_{i,I} \int \frac{Z_I}{(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|)} |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \\
 &= - \sum_I \left[\int \frac{Z_I}{(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_I|)} |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \right. \\
 &\quad \left. + \int \frac{Z_I}{(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_I|)} |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N + \dots \right], \tag{III.30} \\
 &= - \sum_I \left[\int \frac{Z_I}{(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_I|)} d\mathbf{r}_1 \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \right. \\
 &\quad \left. + \int \frac{Z_I}{(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_I|)} d\mathbf{r}_2 \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N + \dots \right] \\
 &= - \frac{1}{N} \sum_I \left[\int \frac{Z_I}{(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_I|)} n(\mathbf{r}_1) + \int \frac{Z_I}{(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_I|)} n(\mathbf{r}_2) + \dots \right] \\
 &= - \sum_I \int n(\mathbf{r}) \frac{Z_I}{(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|)} d\mathbf{r} = \int n(\mathbf{r}) V_{ext} d\mathbf{r}
 \end{aligned}$$

On arrive donc à une forme fonctionnelle linéaire simple $E_{ext}[n(\mathbf{r})]$. De même l'énergie de l'opérateur interaction électron-électron \hat{V}_{int} dans l'équation III.11, s'écrit :

$$E_{int} = \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \tag{III.31}$$

C'est ce terme qui rend le problème de plusieurs particules très difficile à résoudre. Si nous connaissons la probabilité $n^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, nous serons alors en mesure de résoudre le problème avec

III.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

précision. Avec cette situation qu'on a, nous sommes obligés de faire une approximation. Cependant, si les deux électrons étaient complètement non corrélés, alors la densité $n^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ dans l'équation III.31 serait juste le produit de densités d'une seule particule,

$$n^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') + \Delta n^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad (\text{III.32})$$

où $\Delta n^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ est la mesure de corrélation, l'équation III.31 devient alors,

$$E_{int} = \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \Delta E_{int}, \quad (\text{III.33})$$

le second terme vient évidemment de la correction dans l'équation III.32.

L'énergie cinétique pose un problème encore plus important. Puisque l'opérateur d'énergie cinétique contient un opérateur de dérivation, il n'est pas possible donc de l'écrire en termes de densité.

$$T = -\frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (\text{III.34})$$

Pour contourner ce problème d'énergie cinétique, nous posons l'une des hypothèses clés de la DFT. Nous supposons que la densité peut être écrite comme la somme des carrés de la norme d'une collection d'orbitales à une seule particule,

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}) &= \sum_n c_n \phi_n(\mathbf{r}) \\ n(\mathbf{r}) &= \sum_n |\phi_n(\mathbf{r})|^2. \end{aligned} \quad (\text{III.35})$$

Ces orbitales s'appellent les orbitales de **Kohn-Sham** [223] et ils sont initialement complètement spécifiés de la même manière que dans les orbitales dans le déterminant de Slater III.16 dans le formalisme d'Hartree-Fock. Avec cette approche, on a donc au lieu d'un système à plusieurs particules en interactions, un système auxiliaire d'orbitales à une seule particule avec la même densité d'état fondamental $n_0(\mathbf{r})$ que le système réel. L'approche de Kohn-Sham implique alors des particules indépendantes, mais une densité en interaction.

Écrivons donc la densité comme dans l'équation III.35, l'énergie cinétique s'écrit donc comme la somme des énergies cinétiques des orbitales de Kohn-Sham. Cependant, cela ne va évidemment pas être égal à l'énergie cinétique du système réel. Nous exprimons alors l'énergie cinétique en tant que somme des énergies cinétiques des particules libres plus une correction ΔT

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_n \int d\mathbf{r} \phi_n^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_n(\mathbf{r}) + \Delta T. \quad (\text{III.36})$$

Enfin, en mettons tous les termes ensemble, l'énergie totale de l'état fondamental peut être écrite comme

$$E = -\frac{1}{2} \sum_n \int d\mathbf{r} \phi_n^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_n(\mathbf{r}) + \int n(\mathbf{r}) V_{ext} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \Delta T + \Delta E_{int}. \quad (\text{III.37})$$

L'énergie cinétique telle qu'elle est écrite ne peut pas être différenciée directement par rapport à $n(\mathbf{r})$ mais elle peut être minimisée par rapport aux orbitales de Kohn-Sham, ce qui est équivalent à minimiser par rapport à $n(\mathbf{r})$.

Maintenant, la seule chose qui reste à faire est d'écrire les deux derniers termes (corrections), en termes de densité. En DFT, ces termes supplémentaires, ΔE_{int} et ΔT jouent un rôle crucial. La somme de ces deux termes appelée énergie d'échange-corrélation.

$$E_{XC} = \Delta E_{int} + \Delta T. \quad (\text{III.38})$$

L'origine de ce terme est la différence entre un système de N particules en **interaction** et **libre**. Plus précisément, l'origine de l'énergie d'échange est la répulsion (principe d'exclusion) de Pauli, c'est à dire l'énergie libérée lorsque deux ou plusieurs électrons ayant le même spin échangent leurs positions dans les orbitales dégénérées. Alors que l'origine de l'énergie de corrélation est la répulsion entre électrons. Tous les termes difficiles dans les systèmes à plusieurs corps sont incorporés donc dans la fonctionnelle d'échange-corrélation. Pour trouver ce terme, nous nous en remettons à certaines approximations. Par voie de conséquence la qualité d'un calcul DFT est déterminée par quel point le terme approximatif d'échange-corrélation se rapproche de la valeur exacte. Ainsi, par cette approximation, l'énergie totale peut être écrite comme.

$$\begin{aligned} E_{KS} &= -\frac{1}{2} \sum_n \int d\mathbf{r} \phi_n^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int n(\mathbf{r}) V_{ext} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{XC}. \\ &= T_s[n] + \int n(\mathbf{r}) V_{ext} d\mathbf{r} + E_{Hartree}[n] + E_{XC}. \end{aligned} \quad (\text{III.39})$$

En résolvant cette équation, on trouve la densité d'état fondamentale et l'énergie du système original avec une précision limitée aux approximations du fonctionnel d'échange-corrélation.

3.4 Équations variationnelles de Kohn-Sham

La solution du système auxiliaire de Kohn-Sham pour l'état fondamental peut être considérée comme le problème de la minimisation par rapport à la densité $n(\mathbf{r})$. Puisque l'énergie T_s (Équation. III.36) est explicitement exprimée comme une fonctionnelle des orbitales alors que tous les autres termes sont considérés comme fonctionnels de la densité $n(\mathbf{r})$, nous pouvons

III.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

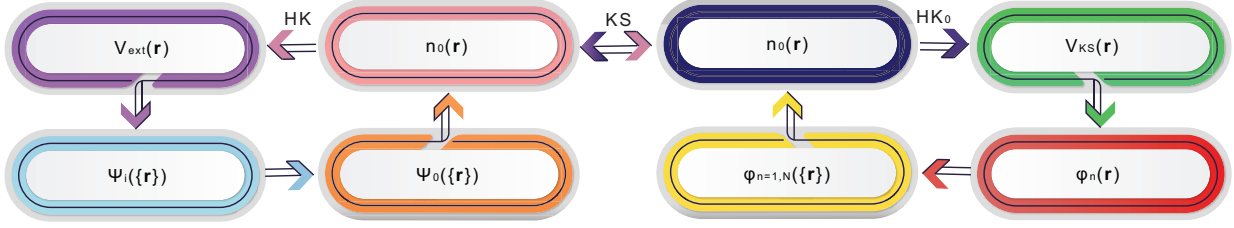


FIGURE III.2 – HK_0 désigne le théorème de Hohenberg-Kohn appliqué au un système sans interaction. La flèche KS est la connexion dans les deux sens entre les systèmes en interaction et les systèmes à particules indépendantes [222].

utiliser la règle de dérivation en chaîne pour les dérivées fonctionnelles.

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_{KS}}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})} &= \frac{\delta T_s}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})} + \left[\frac{\delta E_{ext}}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta n(\mathbf{r})} \right] \frac{\delta n(\mathbf{r})}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})} = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \\ -\frac{1}{2} \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) + \left[V_{ext}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + V_{XC}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) &= \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (III.40)$$

avec

$$V_H(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (III.41)$$

L'équation III.40 est en fait un système d'équations qui, une fois résolues, représentent le système à plusieurs particules en termes d'orbitales à une seule particule. Chacune de ces équations ressemble à une équation de Schrödinger,

$$\left[\hat{T} + V_{KS}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = H_{KS} \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (III.42)$$

L'équation III.42 est connue sous le nom de Kohn-Sham, où $V_{KS}(\mathbf{r})$, est défini comme étant la somme des termes $V_{ext}(\mathbf{r})$, $V_H(\mathbf{r})$ et $V_{XC}(\mathbf{r})$, dépend de la densité et indirectement des orbitales. En conséquence, nous avons une situation inhabituelle selon laquelle toute modification des orbitales affecte également le potentiel dont elles dépendent. Cette contradiction est résolue en résolvant le système d'équations de Kohn-Sham de manière **auto-cohérente** (**self-consistently**). On peut résumer tout cette approche par le schéma III.2.

3.5 Fonctionnelles d'échange-corrélation

Dans le passage précédent, les fondements de la méthode Kohn-Sham et de la DFT ont été expliqués sans se référer aux formes spécifiques de fonctionnelles d'échange-corrélation utilisées. La fonctionnelle d'échange-corrélation est la seule partie approximée dans l'équation de Kohn-Sham, cette fonctionnelle est donc la quantité cruciale dans cette dernière approche et dans l'énergie d'échange-corrélation E_{XC} , cependant il est difficile d'évaluer la fiabilité de la méthode

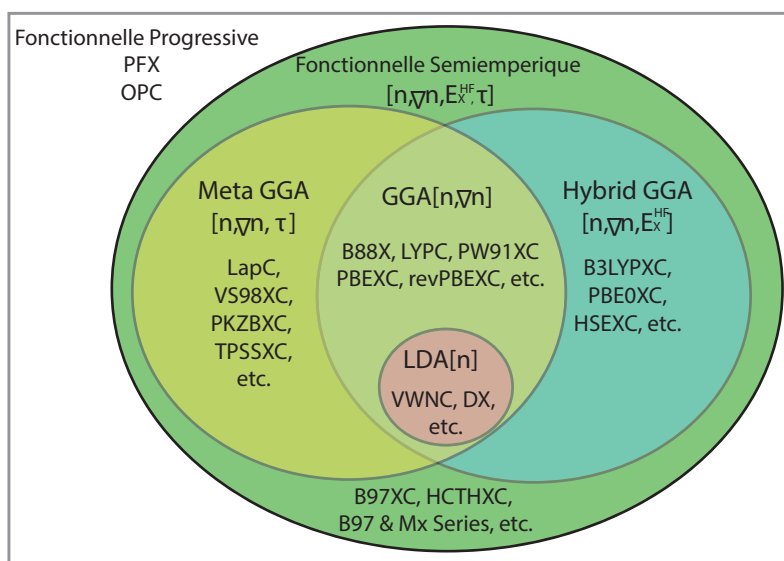


FIGURE III.3 – Classification des principales fonctionnelles d’échange-corrélation. Les suffixes X et C indiquent respectivement les fonctions d’échange et de corrélation [226].

de Kohn-Sham sans considérer spécifiquement la fonctionnelle d’échange-corrélation utilisée. Au cours de ces 50 dernières années, des centaines de formes différentes sont apparues [224, 225] et sont généralement organisées en familles comme on le voit sur la Figure. III.3, il en résulte que les fonctionnelles d’échange-corrélation sont classées en fonction de leurs caractéristiques. Sur cette Figure, on voit que les (LDA) dépendent seulement de leur densité électronique, alors que les (GGA) corrigent les fonctionnelles (LDA) avec le gradient de densité ∇n , à leur tour les méta-GGA, corrigent les (GGA) en ajoutant encore la densité d’énergie cinétique τ et ainsi de suite.

Dans les développements passés des fonctionnelles d’échange-corrélation, les deux critères suivants ont été soulignés [226] :

- *Ils doivent satisfaire les conditions physiques fondamentales.* Les fonctionnelles ont été physiquement évalués sur la mesure dans laquelle ils satisfont aux conditions physiques fondamentales pour chaque composante énergétique.
- *Reproduire avec précision diverses réactions et propriétés pour une large gamme de molécules et de matériaux.* Les fonctionnelles ont été évaluées numériquement sur la reproductibilité des diagrammes de réaction et des constantes spectroscopiques des molécules.

Ces deux critères clairs ont contribué au développement actif des fonctionnelles. Cependant, comme compromis provoqué par une sur-accentuation de ces critères pendant de nombreuses années, nous trouvons un nombre énorme de fonctionnelles qui tentent d’améliorer la validité physique avec des termes supplémentaires artificiels ou d’améliorer les précisions numériques

III.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

avec de nombreux paramètres semi-empiriques. Pour résoudre ce problème, nous avons besoin de nouveaux critères pour développer nos fonctionnelles [226] :

- *Simplicité, avec un nombre minimum de paramètres.* Cela clarifie la signification physique des fonctionnels et simplifie l'explication des résultats calculés.
- *Ne contenant aucun terme artificiel ajouté uniquement pour satisfaire des conditions fondamentales ou des propriétés physiques spécifiques.* Les améliorations par des opérations superficielles réduisent la polyvalence et l'applicabilité des fonctionnels en revanche.
- *Prise en compte des corrections physiques sans opération supplémentaire.* Car, si les fonctionnels manquent de polyvalence pour prendre en compte toutes les corrections physiques, sans modifier les paramètres, ils disparaîtraient en peu de temps.

Par la suite, les parties à venir sont consacrés en particulier aux approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation à gradient généralisé (GGA).

3.5.1 Approximation de densité locale (LDA)

La plus ancienne et la plus populaire des fonctionnelles d'échange-corrélation qui a été proposée la première fois par Kohn et Sham dans le même article où ils décrivaient leurs approches [227], où ils ont souligné que les solides peuvent souvent être considérés comme proches à la limite d'un gaz d'électrons homogènes, par ailleurs ils ont proposé que la fonctionnelle (LDA) assume une forme simple qui est une fonctionnelle linéaire de la densité. Dans cette limite, les effets de l'échange et de la corrélation ont un caractère local. Mathématiquement, ceci est écrit comme [227] :

$$\begin{aligned} E_{XC}^{LDA}[n] &= \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}^{hom}(n(\mathbf{r})) \\ &= \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \left[\epsilon_X^{hom}(n(\mathbf{r})) + \epsilon_C^{hom}(n(\mathbf{r})) \right], \end{aligned} \quad (\text{III.43})$$

où $\epsilon_{XC}^{hom}(n(\mathbf{r}))$ est l'énergie d'échange-corrélation par chaque électron du gaz d'électrons homogènes en interaction à un point \mathbf{r} (la densité d'énergie d'échange-corrélation en chaque point supposé être la même), cette quantité est une fonction qui ne dépend que de la densité $n(\mathbf{r})$ dans un voisinage du point \mathbf{r} dont la contribution d'échange dans $\epsilon_X^{hom}(n(\mathbf{r}))$ est une fonctionnelle de densité qui peut-être calculée analytiquement,

$$\epsilon_X^{hom}(n(\mathbf{r})) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int n(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r} \quad (\text{III.44})$$

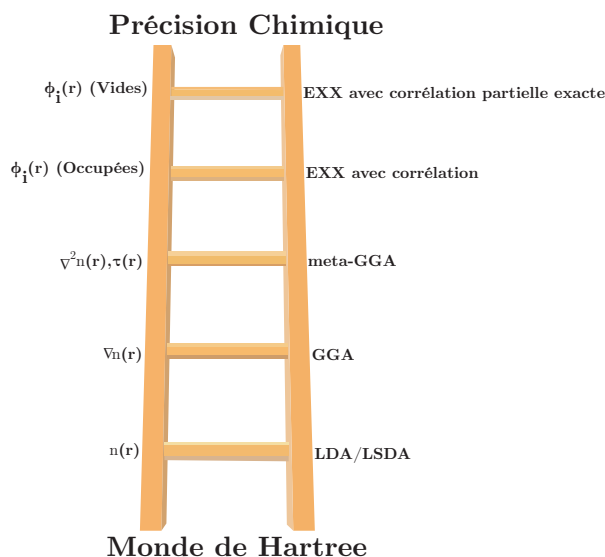


FIGURE III.4 – échelle de Jacob des fonctionnelles d’échange-corrélation [233].

alors que la partie de corrélation est généralement tirée des simulations de Monte-Carlo quantiques [228, 229], en général la forme paramétrique de corrélation est donnée par :

$$\epsilon_C^{hom}(n(\mathbf{r})) = \begin{cases} 0.311 \ln(r_s) - 0.048 + r_s(0.0020 \ln(r_s) - 0.0116) & \text{Dans les systemes à densités élevée} \\ \frac{1}{2} \left(\frac{g_0}{r_s} + \frac{g_1}{r_s^{3/2}} + \frac{g_2}{r_s^2} \dots \right) & \text{Dans les systemes à densités faible} \end{cases} \quad (\text{III.45})$$

où, r_s est le rayon de Wigner-Seitz lié à la densité $\frac{4}{3}\pi r_s^3 = \frac{1}{n}$, et g_0, g_1, g_2 sont des paramètres. Actuellement il existe plein d’autres paramétrisations, numériques ou/et analytiques pour ce terme de corrélation comme celle de Hedin et Lundqvist [230] ou Perdew et al [231].

Pour les systèmes polarisés, on parle de la (LSDA : the local spin density approximation) l’approximation de la densité de spin locale ou l’énergie d’échange-corrélation dépend des densités des spins up et down séparément $E_{XC}^{LSDA}[n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})]$.

3.5.2 Approximation à gradient généralisé (GGA)

En 2001, John Perdew a proposé une belle idée sur la façon d’illustrer les familles des fonctionnelles et leurs relations [232]. Il a ordonné ces familles comme des échelons dans une échelle nommée l’**échelle de Jacob** des approximations d’échange-corrélation" cette échelle est soulevée jusqu’à ce qu’il arrive au "**précision chimique**" (Figure. III.4). Chaque échelon incorpore les éléments de conception des échelons inférieurs, et plus encore. Lorsque nous montons à un échelon supérieur, nous ne rejetons pas les échelons inférieurs, qui conservent leurs valeurs et

III.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

leurs importances. Par contre, la précision et la sophistication des échelons supérieurs sont complétées par la simplicité et la transparence des échelons inférieurs. Chaque échelon, ajoute donc une dépendance à une autre quantité, augmentant ainsi la précision de la fonctionnelle mais aussi la complexité numérique et le temps de calcul. Nous sommes libres de choisir les échelons appropriés à notre exigence de précision et nos ressources.

Au bas de l'échelle, nous trouvons la (LDA), qui dépend uniquement de la densité locale et considère tous les systèmes comme homogènes. Cependant, les systèmes réels sont clairement inhomogènes avec des champs électriques variant dans l'espace dû aux noyaux et aux effets d'écran. Afin d'en tenir compte, une étape peut être prise au-delà de la (LDA) en incluant les dérivées de la densité dans les fonctionnelles d'échange-corrélation, donc on passe au deuxième échelon qui est occupé par la (GGA), où on ajoute maintenant les gradients de la densité qui est une quantité semi-locale qui dépend d'une région infinitésimale autour de \mathbf{r} . Une telle "Approximation d'expansion par gradient" a été suggérée dans l'article original de Kohn et Sham [223], et par Herman et al. [233], en plus de plusieurs autres travaux.

Mathématiquement, ceci est écrit tel que [226] :

$$\begin{aligned} E_{XC}^{GGA}[n] &= \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}), \dots) \\ &= \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_X^{hom}(n(\mathbf{r})) F_{XC}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}), \dots) \end{aligned} \quad (\text{III.46})$$

où F_{XC} est un terme sans dimension qui peut s'écrire comme $F_{XC} = F_X + F_C$ et $\epsilon_X^{hom}(n(\mathbf{r}))$ est l'énergie d'échange d'un gaz non-polarisé donnée comme,

$$\epsilon_X^{hom} = -\frac{3}{4\pi} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} / r_s = -\frac{0.45816529}{r_s}, \quad (\text{III.47})$$

si on considère maintenant des gradients de densité réduits sans dimension de l'ordre m

$$\begin{aligned} s_m &= \frac{|\nabla^m n|}{(2k_F)^m n} = \frac{|\nabla^m n|}{2^m (3\pi^2)^{m/3} (n)^{(1+m/3)}}, \\ \text{avec } k_F &= 3(2\pi/3)^{1/3} r_s^{-1} \quad \text{et} \quad \frac{4}{3}\pi r_s^3 = \frac{1}{n} \end{aligned} \quad (\text{III.48})$$

s_m est proportionnel alors à la variation du $m^{\text{ème}}$ ordre de la densité.

Pedrew et Burke ont posé une forme analytique des termes d'ordre les plus bas dans l'expansion de F_X [234] :

$$F_X = 1 + \frac{10}{81} s_1^2 + \frac{146}{2025} s_2^2 + \dots \quad (\text{III.49})$$

De même, nombreuses formes pour $F_X(n, s)$, ont été proposées ; où les trois formes largement utilisées sont celles de Becke (B88) [235], Perdew et Wang (PW91) [236], et Perdew, Burke et

Enzerhof (PBE) [237]. La corrélation est plus difficile à définir en termes de fonctionnelle, mais sa contribution à l'énergie totale est généralement beaucoup moins importante que l'échange [222]. L'approximation d'expansion par gradient de plus bas ordre pour un système à densités élevées a été déterminée par Ma et Brueckner [238] comme suit :

$$F_C = \frac{\epsilon_C^{LDA}(n)}{\epsilon_X^{LDA}(n)} \left(1 - 0.21951s_1^2 + \dots\right). \quad (\text{III.50})$$

Il y a beaucoup d'autres intuitions physique/chimique pour la création de la fonction ϵ_{XC} , ce qui mène à différentes "saveurs" de (GGA). Les (GGA) largement utilisés peuvent désormais fournir la précision requise pour que la (DFT) soit largement adoptée par la communauté scientifique.

3.5.3 Corrections des fonctionnels : (DFT + U) et (SIC)

En utilisant des solutions DFT exactes, le but est toujours d'atteindre, au plus près, la description exacte de l'énergie totale du système. Malheureusement, atteindre cette description d'énergie exacte est impossible et d'autres approximations doivent être employées. Il est généralement difficile de modéliser la dépendance de la fonctionnelle XC vis-à-vis de la densité de charge électronique car le problème le plus persistant de l'approche de Kohn-Sham est qu'aucune approche systématique¹ n'a été mise au point pour améliorer les fonctionnelles d'échange et de corrélation, par conséquent cette approche peut ne pas représenter correctement les caractéristiques à plusieurs corps de l'état fondamental à N électrons. Le problème est plus sévère dans les matériaux dans lesquels les électrons ont tendance à être localisés et à interagir fortement, tels que les oxydes de métaux de transition et les terres rares. Ces systèmes présentent des phénomènes associés à la corrélation tels que la transitions métal-isolant, le comportement des fermions lourds et supraconductivité à haute température. Pour ces systèmes, une description incorrecte de la structure électronique induit le soi-disant "problème de bande interdite", qui à son tour, impose des difficultés à utiliser la DFT pour prédire avec précision les interactions intermoléculaires, les énergies de formation et les états de transition [240, 241].

Par exemple, dans le cas des **isolants de Motte**, dont ces types de matériaux sont censés d'être conducteurs, alors qu'ils présentent un comportement isolant lorsqu'ils sont mesurés expéri-

1. Dans une approche systématique on considère des systèmes complexes en prenant en compte plusieurs occurrences d'instabilités, fluctuations, chaos, désordres, imprécision, contradictions, ambiguïtés, paradoxes. [239]

III.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

mentalement². Les fonctionnelles d'échange-corrélation les plus couramment utilisées, (LDA, GGA ...) échouent de façon spectaculaire dans la prédiction du caractère isolant de ce type de matériaux, et fournissent également une représentation assez médiocre des autres propriétés physiques, y compris leurs structures cristalline d'équilibre, leurs moments magnétiques, leurs spectres vibratoire... [243, 244]

En général, ces problèmes peuvent être attribués à la tendance de la plupart des fonctionnelles d'échange-corrélation à "sur-délocaliser" les électrons de valence et à "sur-stabiliser" les électrons de coeur [243, 244]. D'autres inexactitudes des fonctionnelles d'échange-corrélation se présentent, là où on mentionne l'estimation imprécise des interactions d'échange, et l'annulation incomplète des autos-interactions électroniques contenue dans les interactions coulombiennes classiques **terme Hartree** qui stipule qu'un "fragment" restant du même électron est toujours là et peut induire une auto-interaction supplémentaire, induisant par conséquent une délocalisation des fonctions d'onde [243, 244]. Pour cette raison, les fonctionnelles hybrides ont été formulées pour inclure une combinaison linéaire d'un certain nombre de fonctions d'échange exactes de densité XC et HF (Figure. III.3), c'est-à-dire sans auto-interaction, en éliminant l'auto-interaction supplémentaire des électrons grâce à l'introduction explicite d'un terme d'échange de Fock. Cependant, cette méthode est coûteuse en calcul et n'est généralement pas pratique lorsque des systèmes plus grands et plus complexes sont étudiés.

Des efforts de recherche cohérentes ont été déployés afin de formuler des fonctionnelles plus précises, en utilisant des approches correctives où des alternatives aux fonctionnelles XC afin d'incorporer les effets complexes qui devraient être importants pour les critères physiques. L'applicabilité de ces alternatives et corrections dépend fortement du type de système étudié, de sa taille et de sa complexité, et du coût de calcul requis. En plus, ces corrections ont des significations physiques claires en commun les unes avec les autres, elles sont distinctement différentes des termes empiriques qui sont ajoutés simplement pour améliorer la capacité à reproduire une propriété physique particulière. Il est donc possible de déterminer si l'effet physique correspondant est préalablement inclus dans une fonctionnelle d'échange-corrélation et d'effectuer une correction pour la fonctionnelle si elle n'a pas déjà été incluse. Les deux approches correctives les plus utilisées pour corriger ces problèmes sont les approches SIC et DFT+U.

2. Pour les isolants de Motte, le caractère isolant de l'état fondamental provient de la forte répulsion coulombienne entre les électrons qui, prévalant sur leur énergie cinétique et les oblige à se localiser sur des orbitales de type atomique (**localisation de Mott**) [242]

A. DFT+U

L'idée sur laquelle repose la **DFT+U** est assez simple. Elle consiste à décrire les états électroniques "fortement corrélés" d'un système (typiquement, les orbitales d ou f localisées) en utilisant le modèle d'Hubbard, alors que le reste des électrons de valence sont traités au niveau des fonctionnelles de DFT standard. La correction DFT+U s'est avérée aussi fiable que d'autres méthodes. En corrigeant avec succès la structure électronique du système étudié à l'aide de la correction U, d'autres prédictions précises des interactions intermoléculaires et des énergies de formation peuvent être atteintes [243, 244]. De plus, la correction U peut encore améliorer la description des propriétés physiques, autres que la structure électronique, y compris les propriétés magnétiques et structurelles des systèmes corrélés, l'énergétique du transfert d'électrons et les réactions chimiques.

Le succès relatif de la méthode DFT+U est lié à son approche directe pour rendre compte des interactions électroniques sous-estimées en ajoutant simplement un paramètre numérique réglé semi-empiriquement " U " [243, 244]. Ce paramètre d'interaction peut être facilement contrôlé, faisant de la méthode DFT+U un outil pour donner une évaluation qualitative de l'influence des corrélations électroniques sur les propriétés physiques d'un système. La DFT+U est implémentée sur les codes de DFT existants (LDA,GGA,...), ce qui le rend légèrement plus lourd en calcul que les calculs DFT standard [243, 244]. Le paramètre de correction U est implémenté de façon, qu'il peut-être soit formulé à partir des premiers principes, où réalisé de manière empirique en ajustant la valeur U , tout en recherchant un accord avec les résultats expérimentaux des propriétés physiques du système.

Dans les systèmes fortement corrélés, le potentiel coulombien responsable de la localisation est décrit par le terme d'Hubbard " U ", ainsi lorsque les électrons sont fortement localisés, ils ne peuvent pas se déplacer librement entre les atomes et plutôt sauter d'un atome à un autre par un mécanisme de "saut" entre les atomes voisins, avec une amplitude " t " proportionnelle à la dispersion des états électroniques de valence (Figure. III.5). L'un des modèles les plus simples qui ont été formulés pour décrire les systèmes corrélés est le **modèle d'Hubbard** [245]. Le modèle Hubbard peut inclure la soi-disant **répulsion sur site (on-site repulsion)**, qui découle de la répulsion coulombienne entre électrons aux mêmes orbitales atomiques, et peut donc expliquer la transition entre le comportement conducteur et isolant des systèmes complexes. Sur la base de ce modèle, le nouveau hamiltonien peut être formulé avec un terme d'Hubbard additif qui décrit explicitement les interactions électroniques. L'hamiltonien d'Hubbard additif

III.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

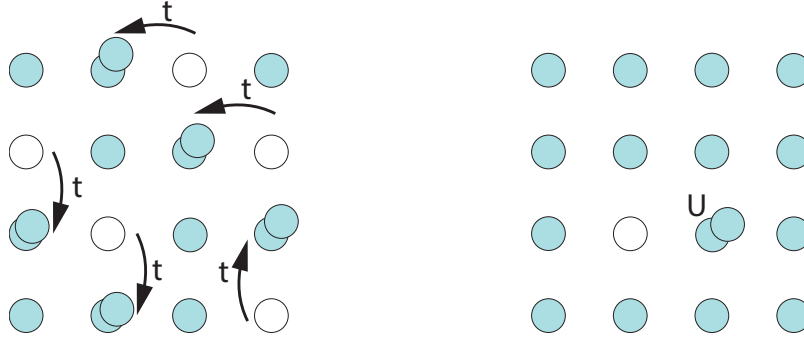


FIGURE III.5 – Représentation des termes dans le hamiltonien de Hubbard. À gauche : le paramètre de "saut" t . Droite : La répulsion sur site \mathcal{U} .

peut être écrit sous sa forme la plus simple comme suit [243, 244] :

$$H_{Hub} = t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + h.c.) + \mathcal{U} \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} \quad (\text{III.51})$$

Cet hamiltonien dépend des deux termes t et \mathcal{U} , avec $\langle i, j \rangle$ désignant les sites atomiques du plus proche voisin, σ c'est le spin à chaque site et $c_{i,\sigma}^\dagger$, c_j et n_i sont des opérateurs électroniques de création, d'annihilation et d'opérateur nombre pour les électrons de spin up/down sur le site i , respectivement. En vertu de la forte localisation, la répulsion coulombienne n'est prise en compte qu'entre les électrons sur le même atome par le terme \mathcal{U} proportionnel au produit des nombres d'occupations des états atomiques sur le même site. Le caractère isolant de ces système se développe lorsque les électrons n'ont pas suffisamment d'énergie pour vaincre le potentiel de répulsion des autres électrons sur les sites voisins, c'est-à-dire lorsque $t \ll \mathcal{U}$. La capacité de la DFT à prédire les propriétés électroniques est assez précise lorsque $t \gg \mathcal{U}$, tandis que pour les valeurs \mathcal{U} élevées, la DFT échoue de manière significative.

La DFT+U qui indique une correction "+ U" appliquée à une fonctionnelle DFT standard, où l'idée sur laquelle elle se repose est assez simple et consiste à utiliser l'hamiltonien d'Hubbard pour décrire des états électroniques fortement corrélés, tandis que le reste des électrons de valence sont traités au niveau "standard" de l'approximation DFT. Dans LDA+U, l'énergie totale d'un système peut s'écrire comme suit :

$$E_{DFT+U}[n(\mathbf{r})] = E_{DFT}[n(\mathbf{r})] + E_{Hub}[\{n_{mm'}^{I\sigma}\}] - E_{dc}[\{n^{I\sigma}\}] \quad (\text{III.52})$$

Par conséquent, l'énergie totale du système (E_{DFT+U}) est typiquement la somme de la fonctionnelle d'énergie DFT standard et E_{Hub} pour tous les états et l'énergie de la fonctionnelle de Hubbard qui décrit les états corrélés. En raison du terme d'Hubbard additif, il y aura une erreur

de **double comptage** pour les états corrélés ; par conséquent, un terme de "double comptage" (E_{dc}) doit être déduit de l'énergie totale de DFT qui décrit les interactions électroniques dans une sorte de champ moyen [243, 244]. Néanmoins, le terme E_{dc} n'est pas défini d'une façon unique et diverses formulations peuvent être appliquées à différents systèmes. La plus dominante de ces formulations est la formulation **FLL** [226, 246, 247], qui est basé sur la mise en œuvre de la **limite entièrement localisée (Fully Localized Limit)** dans laquelle chaque orbitale localisée (par exemple atomique) est pleine ou complètement vide. Sur la base de cette formulation, la DFT + U peut s'écrire :

$$E_{DFT+U}[n(\mathbf{r})] = E_{DFT}[n(\mathbf{r})] + \sum_I \left[\frac{U^I}{2} \sum_{m\sigma \neq m'\sigma'} n_m^{I\sigma} n_{m'}^{I\sigma'} - \frac{U^I}{2} n^I (n^I - 1) \right]. \quad (\text{III.53})$$

Dans cette équation $n_m^{I\sigma} = n_{mm'}^{I\sigma}$, et $n^I = \sum_{m,\sigma} n_m^{I\sigma}$ sont les nombres d'occupation des orbitales localisées identifiés par l'indice de site atomique I , l'indice d'état m et le spin σ . Les deuxième et troisième termes de la partie droite de cette équation représentent, respectivement, les termes d'Hubbard et de double comptage de l'équation. III.52. Le nombre d'occupation est calculé comme des projections des orbitales Kohn-Sham occupées ($\phi_{k\nu}^\sigma$) sur les états d'un ensemble de bases localisés (χ_m^I) [243, 244] :

$$n_{mm'}^{I\sigma} = \sum_{k,\nu} f_{k\nu}^\sigma \langle \phi_{k\nu}^\sigma | \chi_{m'}^I \rangle \langle \chi_m^I | \phi_{k\nu}^\sigma \rangle \quad (\text{III.54})$$

où $f_{k\nu}^\sigma$ sont les fonctions de Fermi-Dirac (Figure. I.21(b)) des états de Kohn-Sham (KS) (k , ν et σ sont, respectivement, les indices de k-points de bande et de spin). En utilisant cette définition des occupations d'orbitales atomique, on peut définir l'action du potentiel correctif d'Hubbard sur les fonctions d'onde de Kohn-Sham nécessaires au processus de minimisation [243, 244] :

$$V_{DFT+U} |\phi_{k\nu}^\sigma\rangle = V_{DFT} |\phi_{k\nu}^\sigma\rangle + \sum_{I,m} U^I \left(\frac{1}{2} - n_m^{I\sigma} \right) |\chi_{m'}^I\rangle \langle \chi_m^I | \phi_{k\nu}^\sigma \rangle. \quad (\text{III.55})$$

Bien que l'approche ci-dessus décrite dans l'équation. III.53 soit capable de capturer les effets des fortes corrélations, elle n'est pas invariante sous la rotation de l'ensemble de la base d'orbitale atomique utilisé pour définir le nombre d'occupation de n dans l'équation. III.54. Cette variation rend les calculs effectués défavorablement dépendants de la transformation unitaire de l'ensemble des bases choisies. Par conséquent, une "formulation invariante par rotation" est introduite, qui est invariante par transformation unitaire de la DFT + U [226]. Dans cette

formulation, les interactions électroniques sont entièrement dépendantes de l'orbital, et donc considérées comme la formulation la plus complète de la DFT + U. Cependant, une formulation plus simple qui préserve l'invariance de rotation, et qui est théoriquement basée sur la formulation invariante par rotation complète, s'est avérée aussi efficace. Sur la base de la forme simplifiée de la DFT + U, il était habituel d'utiliser, au lieu du paramètre d'interaction \mathcal{U} , un paramètre \mathcal{U} effectif : $\mathcal{U}_{\text{eff}} = \mathcal{U} - \mathcal{J}$, où le paramètre " \mathcal{J} " est connu comme le terme d'interaction d'échange qui tient compte du couplage des règles de Hund. L' \mathcal{U}_{eff} est généralement préféré car le paramètre \mathcal{J} s'avère crucial pour décrire la structure électronique de certaines classes de matériaux, typiquement ceux soumis à un fort couplage [226].

B. Correction d'auto-interaction (SIC)

Les **corrections d'auto-interaction (self-interaction corrections (SIC))** est l'une des corrections les plus fréquemment utilisées dans la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Comme nous l'avons mentionné précédemment, l'un des principaux problèmes de la DFT est la sous-estimation des bandes interdites des semi-conducteurs. Ce problème de sous-estimation a été attribué à l'erreur d'auto-interaction (SIE) des fonctionnelles d'échange pures. Basé sur le principe d'exclusion de Pauli, la SIE se réfère aux interactions des électrons avec eux-mêmes qui ne devraient pas essentiellement exister, cette erreur vient du fait que les autos-interactions dans la partie de Coulomb et ceux dans la partie d'échange ne peuvent pas s'annuler exactement dans l'équation de Kohn-Sham. Plus précisément, la SIE indique la somme des autos-interactions de Coulomb et d'échange, qui reste due à l'utilisation de la fonctionnelle d'échange comme substitut de l'intégrale d'échange d'Hartree-Fock dans la partie d'échange de l'équation de Kohn-Sham (Équation III.39) [248],

$$\Delta E^{SIE} = \sum_i^N (J_{ii} + E_{XC}[n_i(\mathbf{r})]) \quad (\text{III.56})$$

avec J_{ii} est l'auto-interaction de Coulomb de l'électron à l' $i^{\text{ème}}$ orbital, E_{XC} est la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation, $n_i(r)$ est la densité électronique de l' $i^{\text{ème}}$ orbital et N est le nombre d'électrons. Le rapport de la SIE dans les fonctionnelles d'échange est si grand qu'on a attribué à cela la cause de la sous-estimation des bandes interdites [248].

Les corrections d'auto-interaction (SIC) ont été développées pour les atomes par Hartree aux débuts de la mécanique quantique. En 1926, Hartree a suggéré une méthode pour calculer les systèmes à plusieurs électrons (**méthode d'Hartree**), dans laquelle seules les interactions électron-électron sont Coulombiennes. Dans la méthode de ce dernier les autos-interactions de Coulomb, J_{ii} dans l'Équation. III.56 sont excluent implicitement des calculs. Ce SIC est ensuite incorporé en annulant les interactions de Coulomb et l'échange d'auto-interactions dans

Chapitre III. Calcul de structure électronique : Cadre théorique

la méthode d'Hartree-Fock, développée en 1930 [249]. Ensuite, Fermi et Amaldi ont développé une correction (SIC) pour la **méthode de Thomas-Fermi**, [250, 251] qui est considérée comme la première DFT qui corrige les interactions de Coulomb. La forme bien connue de cette correction est celle du potentiel de Coulomb [248] :

$$V_J^{FA} = 2 \left(1 - \frac{1}{n} \right) \sum_j^N \hat{J}_j [n] \quad (\text{III.57})$$

où \hat{J}_j est l'opérateur de Coulomb de l'interaction avec l'électron du $j^{\text{ième}}$ orbital. Dans cette correction on assume des électrons répartis de manière homogène comme ceux d'un gaz d'électrons uniformes et on se débarrasse donc du SIE en éliminant le potentiel de Coulomb d'un électron. Étant une SIC dans les débuts de la DFT, les corrections basées sur ce concept ont été appliquées à la méthode de Thomas-Fermi [252], au potentiel d'échange de l'approximation (LDA) [253] et à la méthode de Kohn-Sham [254].

De nombreux efforts sont consacrés à résoudre le problème des SIE [255–261]. Toutefois, cette erreur ne peut pas être complètement éliminée, mais elle peut être réduite en grande partie au moyen de certaines procédures de (SIC). Jusqu'à présent, la correction la plus fréquemment utilisée est la correction de Perdew-Zunger [255], qui supprime simplement les erreurs d'auto-interaction des énergies électroniques totales,

$$E = E^{KS} - \sum_i^N (J_{ii} + E_{XC} [n_i]). \quad (\text{III.58})$$

On soustrait l'erreur qui serait faite par les fonctionnelles d'Hartree et d'échange corrélation dans le cas d'un seul électron. Cette correction peut en principe s'appliquer à n'importe quelle fonctionnelle d'échange-corrélation, mais on doit garder à l'esprit que pour les systèmes à plusieurs électrons, il ne s'agit que d'une approximation. Des études sur les SIC ont montré que l'exactitude de la correction dépend du type de la fonctionnelle auquel elle est appliquée [248], du fait qu'il peut améliorer les estimations DFT de l'énergie totale des atomes d'une façon significative. Les erreurs d'auto-interaction sont également éliminées du potentiel d'échange :

$$V_X(r) = \frac{\delta E_X}{\delta n} - \sum_i^N \left(J_{ii} + \frac{\delta E_X}{\delta n} [n_i(\mathbf{r})] \right). \quad (\text{III.59})$$

La SIC a principalement été appliquée aux calculs de la physique de l'état solide. En particulier, les calculs des bandes ont utilisé la SIC pour améliorer les écarts entre les bandes interdites dans les Équations de Kohn-Sham en utilisant des fonctionnelles pures. Cela est dû au fait

que la correction de l'auto-interaction tend à augmenter les énergies d'échange des orbitales occupées. Cette correction est simple et ne nécessite pas de nombreux calculs, et il a été utilisé dans plusieurs calculs, y compris les calculs de bande de solides. Des SIC similaires ont été suggérés pour les fonctionnelles d'échange de LDA [262–265].

3.6 Résolution des Équations de Kohn-Sham

Les Équations de Kohn-Sham III.42 qui fournissent le cadre pour trouver la densité et l'énergie exactes de l'état fondamental d'un système d'électrons à plusieurs corps à l'aide d'une méthode à particules indépendantes, sont résumés dans l'organigramme de la Figure. III.6. Ce sont des Équations de Schrödinger de particules indépendantes qui doivent être résolues, à condition que, le potentiel effectif $V_{KS}[n(\mathbf{r})]$ qui donne les orbitales qui déterminent la densité, dépend de la densité elle-même. $V_{KS}[n(\mathbf{r})]$ et la densité $n(\mathbf{r})$ doivent être donc cohérentes. Le formalisme d'utiliser la densité comme une quantité centrale facilite considérablement la tâche, car il donne un avantage par rapport à d'autres méthodes basées sur la fonction d'onde, qui demandent des quantités plus "lourdes". Le calcul donc se base sur une procédure numérique qui modifie successivement $V_{KS}[n(\mathbf{r})]$ et $n(\mathbf{r})$ pour se rapprocher de la solution auto-cohérente où en prenant comme entrée une densité initiale, qui génère une nouvelle densité, cette nouvelle densité est ensuite introduite dans le système d'Équations, ce qui donne une densité de sortie, etc. Si la densité d'entrée et de sortie sont identiques, on dit que l'auto-cohérence est atteinte. Les étapes de calcul cruciales dans cette procédure sont "résoudre l'Équation de Kohn-Sham" pour un potentiel donné $V_{KS}[n(\mathbf{r})]$, donc pour une forme donnée de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Toute densité $n(\mathbf{r})$ détermine un potentiel $V_{KS}[n(\mathbf{r})]$ comme indiqué dans la deuxième case de la Figure. III.6. Le calcul peut s'effectuer selon les étapes suivantes [266] :

1. Les positions nucléaires sont considérées.
2. Une estimation initiale appropriée pour les potentiels de départ V_H et V_{XC} est choisie.
3. En utilisant le potentiel de départ et les fonctions de base $\phi_i(\mathbf{r})$, les éléments de matrices de chevauchement et l'Hamiltonien sont calculés :

$$\begin{aligned} S_{jk} &= \langle \phi_j(\mathbf{r}) | \phi_k(\mathbf{r}) \rangle \\ H_{jk} &= \left\langle \phi_j(\mathbf{r}) \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_H + V_{XC} \right| \phi_k(\mathbf{r}) \right\rangle \end{aligned} \quad (\text{III.60})$$

4. L'Équation séculaire :

$$H \cdot c_i = \epsilon_i \cdot S \cdot c_i \quad (\text{III.61})$$

Equations de Kohn-Sham auto-cohérentes

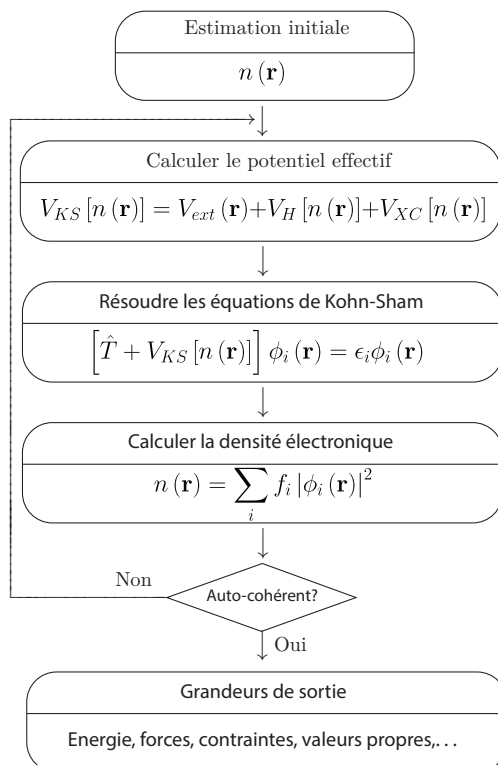


FIGURE III.6 – Représentation schématique de la boucle auto-cohérente (self-consistent) pour la solution des Équations de Kohn-Sham [222].

est diagonalisée ce qui donne les énergies de Kohn-Sham ϵ_i et les orbitales ϕ_i données dans l'Équation III.35 avec c_i sont les facteurs d'expansion de ces orbitales dans les fonctions de base ϕ_i .

5. La nouvelle densité est calculée en utilisant l'Équation III.35 à partir duquel les nouveaux potentiels V_H et V_{XC} sont calculés et la nouvelle itération à partir de l'étape 3 est lancée.
6. Une fois la convergence atteinte, diverses quantités physiques, telles que l'énergie totale, les forces, la densité de charge, etc., sont calculées à l'aide des valeurs et fonctions propres de Kohn-Sham.

La principale différence entre les différentes implémentations de la DFT réside dans le choix de l'ensemble des fonctions de base ϕ_i , et la fonctionnelles d'échange-corrélation.

Le problème est que les potentiels et les densités d'entrée et de sortie ne s'accordent pas dès le début. Pour arriver à la solution on définit opérationnellement un nouveau potentiel $n^{out} \rightarrow V^{new}$, qui peut alors commencer un nouveau cycle avec V^{new} comme nouveau potentiel

III.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

d'entrée. La procédure illustrée dans la Figure. III.6 peut être effectuée d'une façon itérative :

$$V_i \rightarrow n_i \rightarrow V_{i+1} \rightarrow n_{i+1} \rightarrow \dots \quad (\text{III.62})$$

où i marque l' $i^{\text{ème}}$ étape dans l'itération. La progression converge avec un choix judicieux du nouveau potentiel en terme du potentiel ou de densité retrouvée à l'étape précédente (ou aux étapes précédentes).

Un problème majeur est le choix de la procédure de la mise à jour du potentiel V ou de la densité n dans chaque itération de la boucle des Équations de Kohn-Sham illustrées à la Figure. III.6. On peut faire varier V ou n , mais il est plus simple de décrire le système en termes de n , qui est unique, puisque V peut être décalé par une constante.

À la $N^{\text{ième}}$ étape des itérations auto-cohérentes, la densité de sortie (la $N + 1^{\text{ième}}$ étape) peut être exprimée en tant que fonctionnelle de la densité d'entrée, c'est-à-dire :

$$n_{N+1} = F[n_N]. \quad (\text{III.63})$$

Supposons maintenant que nous sommes proches du minimum. Cette hypothèse est nécessaire pour la suite du traitement puisque nous allons supposer une réponse linéaire [267–269]. Pour un ordre linéaire, la différence $\delta n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) - n_0(\mathbf{r})$ entre la densité courante et celle de l'état fondamental densité (celle que nous essayons d'atteindre peut être écrit en termes de la différence dans le potentiel :

$$\delta n(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta V(\mathbf{r}') \quad (\text{III.64})$$

$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ est une fonction de réponse lié au tenseur diélectrique du système [267]. En raison de la nature auto-cohérente du système, le potentiel peut tout aussi bien être considéré comme une variable indépendante et la différence de potentiel $\delta V(\mathbf{r})$ peut être exprimée comme une différence dans la densité :

$$\delta V(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' U(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta n(\mathbf{r}') \quad (\text{III.65})$$

avec $U(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ est la dérivée fonctionnelle du potentiel $V(\mathbf{r})$, ou bien la dérivée fonctionnelle seconde de l'énergie totale :

$$U(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \left. \frac{d\epsilon_{XC}}{dn} \right|_{n=n_0} \quad (\text{III.66})$$

En substituant l'Équation III.66 dans l'Équation III.65, on obtient :

$$\begin{aligned} \delta n(\mathbf{r}) &= \int d\mathbf{r}'' \underbrace{\int d\mathbf{r}' \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') U(\mathbf{r}', \mathbf{r}'')}_{f(\mathbf{r}, \mathbf{r}'')} \delta n(\mathbf{r}'') \\ &= \int d\mathbf{r}' \underline{f}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta n(\mathbf{r}'). \end{aligned} \quad (\text{III.67})$$

Cette Équation montre clairement le caractère auto-cohérent de la densité. Où, la version itérative de l'Équation III.67 est :

$$\delta n_{N+1} = \underline{f} \delta n_N \quad (\text{III.68})$$

où \underline{f} est l'opérateur intégral dans l'Équation III.67. Par application récursive de l'Équation III.68, on arrive à :

$$\delta n_{N+1} = \underline{f} \delta n_N = \underline{f}^N \delta n_1, \quad (\text{III.69})$$

\underline{f} peut être écrit dans la représentation spectrale avec des valeurs propres $\{\lambda_i\}$ et des vecteurs propre $\{|i\rangle\}$. L'Équation III.69 devient alors :

$$\delta n_{N+1} = \sum_i \lambda_i^N |i\rangle \langle i| \delta n_1 \quad (\text{III.70})$$

Comme il ressort de la forme dans l'Équation III.70, la convergence n'est obtenue dans cette approche simple que si toutes les valeurs propres de l'opérateur \underline{f} sont comprises entre -1 et 1 car le meilleur choix pour la nouvelle densité est celui qui ferait une erreur nulle c'est-à-dire $n_{N+1} = n_1$. Comme cela ne peut pas être garanti en général, et cette approximation ne parvient pas à converger d'une manière exacte dans la plupart des cas et des algorithmes plus sophistiqués sont nécessaires [267–269]. L'approche la plus simple est **l'approche de mixing (mixing schemes)**. Ces algorithmes recommandent des moyens de mettre à jour la densité en mélangeant de la meilleure façon possible les anciennes et les nouvelles densités.

3.7 Algorithmes de mixing

3.7.1 Mixing simple

L'algorithme le plus simple utilisé pour le mixing est l'ajout d'une certaine fraction de la densité de l'étape précédente à celle de l'étape en cours, c'est-à-dire :

$$n_{N+1}(\mathbf{r}) = \alpha F[n_N] + (1 - \alpha) n_N \quad (\text{III.71})$$

où $F[n_N]$ est défini dans l'Équation III.63 est la fonctionnelle qui donne la densité de sortie étant donné une densité d'entrée et α est une constante déterminée au début du calcul [267–269]. En termes de différences linéaires, l'Équation III.71 peut être écrit comme :

$$\begin{aligned} \delta n_{N+1} &= \alpha \underline{f} \delta n_N + (1 - \alpha) \delta n_N = \left[1 - \alpha (1 - \underline{f}) \right] \delta n_N \\ &= \sum_i (1 - \alpha (1 - \lambda_i))^N |i\rangle \langle i| \delta n_1 \equiv \sum_i (1 - \alpha \mu_i)^N |i\rangle \langle i| \delta n_1 \end{aligned} \quad (\text{III.72})$$

où on utilise la représentation spectrale de l'opérateur \underline{f} , et on définit $(1 - \lambda_i) = \mu_i$, si nous parvenons à choisir α dans la région :

$$0 < \alpha < 2/\mu_{max} \quad (\text{III.73})$$

la convergence est alors atteinte dans les itérations auto-cohérentes. La valeur α doit être choisie différemment pour différents systèmes. Certains systèmes nécessitent très petit α (ce qui signifie une lente convergence), autres systèmes sont plus stables et convergents plus rapidement avec des valeurs plus grandes de α [267–269].

3.7.2 Mixing d'Anderson

Le mixing d'Anderson [270] est un algorithme de mélange accéléré dans lequel les densités d'entrée et de sortie sont mélangées avec des paramètres de mélange α :

$$\begin{aligned} \tilde{n}_N &= \alpha_N n_N + (1 - \alpha_N) n_{N-1} \\ \tilde{F}_N &= \alpha_N F[n_N] + (1 - \alpha_N) F[n_{N-1}] \end{aligned} \quad (\text{III.74})$$

Contrairement au mixing simple illustré dans l'Équation III.72, α n'est pas considéré comme une constante pour toute la durée du calcul, mais actualisé à chaque étape d'itération de telle

sorte que :

$$\int d\mathbf{r} \left[\tilde{F}_N(\mathbf{r}) - \tilde{n}_N(\mathbf{r}) \right]^2 \quad (\text{III.75})$$

est minimisé. Définissant :

$$r_n \equiv F_N - f_N \quad \text{et} \quad \int f(\mathbf{r}) g(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \equiv (f, g) \quad (\text{III.76})$$

nous développons les termes dans l'Équation III.75 en utilisant l'Équation III.74 pour obtenir :

$$\int d\mathbf{r} \left[\tilde{F}_N(\mathbf{r}) - \tilde{n}_N(\mathbf{r}) \right]^2 = \int d\mathbf{r} \left[\begin{array}{c} \alpha_N^2 (F_N - n_N)^2 + (1 - \alpha_N)^2 (F_{N-1} - n_{N-1})^2 \\ + \\ 2\alpha_N (1 - \alpha_N) (F_N - n_N) (F_{N-1} - n_{N-1}) \end{array} \right]. \quad (\text{III.77})$$

$$= \alpha_N^2 (r_N, r_N) + (1 - \alpha_N)^2 (r_{N-1}, r_{N-1}) + 2\alpha_N (1 - \alpha_N) (r_N, r_{N-1})$$

La différenciation de l'Équation III.77 et la résolution de l'Équation résultante pour α_N donne le paramètre de mélange optimal pour chaque itération :

$$\alpha_N = -\frac{(r_{N-1}, r_N - r_{N-1})}{(r_N - r_{N-1}, r_N - r_{N-1})}. \quad (\text{III.78})$$

3.7.3 Mixing de Broyden

Nous considérons le problème de la résolution de l'Équation :

$$\mathbf{F}(\mathbf{x}) = \mathbf{x} \quad (\text{III.79})$$

où \mathbf{x} désigne un vecteur à plusieurs dimensions. Dans notre cas ce problème est lié à trouver la solution des Équations de Kohn-Sham où la densité de sortie $n_{N+1} = F[n_N]$ est égale à la densité d'entrée n_N . Ce problème a exactement la forme de l'Équation III.79 si la densité est développée dans un ensemble de M fonctions $n(\mathbf{r}) = \sum_k^M x^k h^k(\mathbf{r})$, avec $\mathbf{x} = \{x^k\}$. Cela devient un problème de minimisation pour la norme du résidu $|R[n]|$, où :

$$\mathbf{R}[n] = \mathbf{F}[n] - n. \quad (\text{III.80})$$

La minimisation exacte n'est pas possible. Cependant, une solution alternative et approximative peut être conçue si nous sommes suffisamment proches de la vraie solution. Afin de faciliter

III.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

cela, nous utilisons le Jacobien défini comme :

$$\mathbf{J} \equiv \frac{\delta \mathbf{R}[n]}{\delta n}. \quad (\text{III.81})$$

On peut donc suivre l'approche de Quasi-Newton-Raphson [271] pour minimiser le résidu. En termes de n_N à l'étape N , la valeur du jacobien qui donnerait un résidu nul à la $N + 1^{\text{ieme}}$ étape est :

$$n_{N+1} = n_N - \mathbf{J}^{-1} \mathbf{R}_N \quad (\text{III.82})$$

que nous pouvons voir en écrivant l'Équation III.81 comme :

$$\delta n_N = J_N^{-1} R_N \quad (\text{III.83})$$

où $\delta n_N = n_N - n_0$ mesure la différence entre la densité à l'étape actuelle et la densité réelle de l'état fondamental. En substituant l'Équation III.83 dans l'Équation III.82, nous avons :

$$n_{N+1} = n_N - \delta n_N = n_N - (n_N - n_0) = n_0 \quad (\text{III.84})$$

ce qui signifie que la convergence a été atteinte. Le problème est qu'en général, le Jacobien n'est pas connu et il ne peut ni être extrait correctement exactement ni inversé facilement. Il est donc nécessaire de recourir à d'autres méthodes qui itèrent vers la solution dans un espace de fonctions.

La méthode de Broyden [272] est une manière de générer le Jacobien inverse successivement au cours d'un processus itératif. Cette méthode est largement utilisée dans ce qui concerne la résolution des Équations de Kohn-Sham d'une façon auto-cohérente.

La méthode commence par une estimation initiale J_0^{-1} qui est facilement diagonalisable que celle d'origine (par exemple, pour le mixing simple $J_0^{-1} = \alpha \mathbb{I}$ [273]). Ce Jacobien s'améliore de façon itérative au cours de la progression de l'itération. Pour être plus précis, nous n'inversons pas réellement le jacobien à aucun moment du processus, mais plutôt nous améliorons progressivement le jacobien inverse. Puisque le jacobien n'est pas exact à aucune étape, l'Équation III.82 et le calcul actuel à l'étape N fournit deux quantités, la prédiction de III.82 pour l'étape N :

$$\delta n_N = n_N - n_{N-1} = -\mathbf{J}_{N-1}^{-1} R_{N-1} \quad (\text{III.85})$$

et le résultat réel de l'étape N (le changement du résidu) :

$$\delta \mathbf{R}_N = \mathbf{R}_N - \mathbf{R}_{N-1} \quad (\text{III.86})$$

la nouvelle version améliorée de \mathbf{J}_N^{-1} est choisie en exigeant que :

- à chaque étape N , \mathbf{J}_N^{-1} puisse reproduire le résultat de l'itération qui vient d'être complétée, c'est-à-dire :

$$0 = \delta n_N - \mathbf{J}_N^{-1} \delta \mathbf{R}_N \quad (\text{III.87})$$

- La deuxième condition est que la norme du changement dans la matrice jacobienne :

$$Q = \left\| \mathbf{J}_N^{-1} - \mathbf{J}_{N-1}^{-1} \right\| \quad (\text{III.88})$$

est minimisé. Cette étape peut être accomplie par la méthode des multiplicateurs de Lagrange, on trouve finalement le résultat [273, 274] :

$$\mathbf{J}_N^{-1} = \mathbf{J}_{N-1}^{-1} \frac{(\delta n_N - \mathbf{J}_N^{-1} \delta \mathbf{R}_N) \delta \mathbf{R}_N}{\langle \delta \mathbf{R}_N | \delta \mathbf{R}_N \rangle}. \quad (\text{III.89})$$

Tel qu'il est, l'Équation III.89 peut être utilisée pour des petits systèmes, où la matrice jacobienne est de petites dimensions, mais pas aux grands systèmes où le Jacobien de l'étape précédente doit être stocké entièrement.

Srivastava [273] a introduit un moyen d'éviter le stockage complet des matrices en utilisant l'Équation III.89 pour écrire le changement prédit δn_{N+1} en termes de somme sur toutes les étapes précédentes n'impliquant que le \mathbf{J}_0^{-1} initial [275]. Une méthode de Broyden modifiée a été proposée par Vanderbilt et Louie [276] et adaptée par Johnson [277] pour inclure les avantages de la méthode de Srivastava [273] qui nécessite moins de stockage. L'idée est que l'exigence que l'étape immédiate soit reproduite exactement est trop restrictive, alors un algorithme amélioré peut prendre en compte les informations des itérations précédentes. Puis on trouve \mathbf{J}_N^{-1} en minimisant une norme pondérée :

$$Q^{modifié} = \sum_{M=1}^N w_M \left| \delta n_M - \mathbf{J}_N^{-1} \delta \mathbf{R}_M \right|^2 + w_0 \left\| \mathbf{J}_N^{-1} - \mathbf{J}_0^{-1} \right\|. \quad (\text{III.90})$$

Vanderbilt et Louie [276] ont montré un exemple simple dans lequel la méthode modifiée approchait rapidement le Jacobien exact, comparé à l'approche originale de Broyden qui est plus lente.

4 Méthodes de base pour déterminé la structure électronique

Pour résoudre l'Équation de Kohn-Sham III.42 d'une façon auto-cohérente et aborder les solutions de cette Équation, diverses applications de la DFT sont implémentés. Ces applications diffèrent dans la façon dont on traite les bases (orbitales) de la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r})$ III.35, ou bien on choisit les potentiels inclus dans notre Équation.

Ce qui veut dire, qu'on peut soit prendre en considération soit ignorer les effets relativistes pour évaluer les électrons indépendants dans le terme d'énergie cinétique. La périodicité ou la non-périodicité du système peut également être perçue. Le choix des potentiels d'échange-corrélation discuté dans 3.4 est indispensable.

La précision du modèle et de la forme du potentiel effectif ou plusieurs choix peuvent être mis en œuvre, y compris par exemple le **all-electron-full-potential** où par **all-electron** on signifie que tous les électrons du solide sont pris en compte dans le calcul de la densité électronique et de l'énergie totale contrairement à une méthode **pseudo-potentielle**, dans laquelle seuls les électrons de valence sont considérés. Le terme **full-potential** implique qu'aucune approximation n'est effectuée à la forme de la densité électronique ou du potentiel électronique (contrairement à l'approximation de la sphère atomique **atomic sphere approximation (ASA)** [278], où le cristal est considéré comme composé de sphères atomiques remplissant l'espace, avec un potentiel sphérique symétrique à l'intérieur de chaque sphère).

Enfin, la manière utilisée pour traiter les orbitales de Kohn-Sham est également primordiale. L'approche des ondes planes **Plane Waves** est l'une de ces approches qui implique l'utilisation d'un ensemble de base d'ondes planes. Alternativement, on peut aussi utiliser des orbitales localisées autour d'atomes individuels **LCAO** [279, 280]. Une autre méthode est la méthode de **KKR-Green** basée sur l'approche de diffusion multiple qui est présentée dans la section 5.

Essentiellement, on doit noter qu'il n'existe pas de désaccord fondamental entre les différentes méthodes quand elles sont utilisées attentivement et adoptées pour converger. A vrai dire, chacune des approches conduit à des attitudes édifiant et complémentaires qui nous offrent une compréhension exhaustive de la structure électronique et chacun peut être implémenté dans un cadre général pour des calculs précis. Chacune de ces méthodes a ses avantages, vu que chaque méthode convient le mieux à une gamme de problèmes et peut fournir des informations particulièrement utiles dans son domaine d'application. Mais d'un autre côté on doit se méfier, car il est trop facile de commettre des erreurs indéniables ou de surinterpréter les résultats si on ne comprend pas les bases de ces méthodes [222].

4.1 Équation de Schrödinger radiale

Les études de l'atome servent à la construction des pseudo-potentiels ab-initio et des fonctions augmentées (augmented waves) qui sont le cœur de la méthode d'onde plane augmentée (APW), et de KKR. Vu que notre grand issu c'est résoudre l'Équation de Kohn-Sham III.42 auto-cohérente, cette démarche doit être effectuée dans une géométrie simple. À ce propos, les calculs des atomes sur une géométrie radiale sont extrêmement utiles pour la compréhension qualitative de nombreux aspects des matières condensées.

Revenons à l'Équation de Schrödinger indépendante du temps III.1, dans le cas non relativiste, où la fonction d'onde peut être découpée en un produit d'espace et de spin. Le potentiel agissant sur les électrons à une symétrie sphérique $\hat{V}_{ext}(r) \propto -\frac{Z}{r}$, en conséquence la partie spatiale de l'orbitale peut être classifiée par le moment cinétique ($L = \{l, m_l\}$) :

$$\begin{aligned} \phi_{lm}(\mathbf{r}) &= \phi_l(r) Y_{lm}(\theta, \phi) = r^{-1} \psi_l(r) Y_{lm}(\theta, \phi) = P_l(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \\ Y_{lm}(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m[\cos(\theta)] e^{im\phi} \end{aligned} \quad (III.91)$$

$Y_{lm}(\theta, \phi)$ sont les harmoniques sphériques normalisées et $P_l^m(x)$ dénotent les polynômes de Legendre associés. Les notations traditionnelles des moments cinétiques sont $s, p, d, f \dots$ pour $l = 0, 1, 2, 3 \dots$.

En utilisant la forme du laplacien en coordonnées sphériques :

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right] + \frac{1}{r^2 \sin^2(\theta)} \left(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \quad (III.92)$$

l'Équation d'onde peut être réduite à l'Équation radiale pour le nombre quantique principal n :

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{d}{dr} \phi_{n,l}(r) \right] + \left[\frac{l(l+1)}{2r^2} + \hat{V}_{KS}(r) - \epsilon_{n,l} \right] \phi_{n,l}(r) &= 0 \\ \left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + \hat{V}_{int} + \hat{V}_{KS}(r) - \epsilon_{n,l} \right] \psi_l(r) &= 0 \\ \left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{2r^2} + \hat{V}_{int} + \hat{V}_{KS}(r) - \epsilon_{n,l} \right] P_l(r) &= 0 \end{aligned} \quad (III.93)$$

Le premier terme entre parenthèses ressemble maintenant à l'opérateur familier d'énergie cinétique unidimensionnelle. Le second terme, pour toute valeur l fixée, est une fonction connue de r , que nous pouvons regrouper avec le potentiel restant pour former un potentiel effectif. Par conséquent, les Équations peuvent être résolues pour les états liés avec les conditions aux bords :

$$\begin{aligned} r \rightarrow \infty &\Rightarrow \phi_{n,l}(r) \text{ et } \psi_{n,l}(r) \rightarrow 0 \\ r \rightarrow 0 &\Rightarrow \phi_{n,l}(r) \propto r^l \text{ et } \psi_{n,l}(r) \propto r^{l+1} \end{aligned} \quad (III.94)$$

4.2 Méthodes d'ondes planes

Le but de cette partie est d'avoir une courte idée concise sur les méthodes d'onde planes, afin de comprendre comment ces dernières sont utilisées, et les comparez à la méthode KKR. Cette dernière est l'une des principales méthodes que nous avons utilisées pour étudier les propriétés des matières condensées dans cette thèse.

4.2.1 Base des ondes planes

Les ondes planes sont particulièrement appropriées pour les cristaux périodiques avec des conditions aux bords où elles fournissent une compréhension intuitive ainsi que des algorithmes simples pour des calculs pratiques [222]. Cela implique comme condition nécessaire pour traiter les solides cristallins, que le potentiel externe, et la densité de l'état fondamental, sont périodiques dans l'espace, c'est-à-dire :

$$\begin{aligned}\hat{V}_{eff}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) &= \hat{V}_{eff}(\mathbf{r}) \\ n(\mathbf{r} + \mathbf{R}) &= n(\mathbf{r})\end{aligned}\tag{III.95}$$

où \mathbf{R} est un vecteur arbitraire dans le réseau cristallin, défini par :

$$\mathbf{R} = l \mathbf{a} + m \mathbf{b} + n \mathbf{c},\tag{III.96}$$

où l , m et n peuvent chacun prendre une valeur entière, et \mathbf{a} , \mathbf{b} et \mathbf{c} sont des vecteurs définissant la maille unitaire, et le volume de la maille Ω , donné par :

$$\Omega = |\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})|.\tag{III.97}$$

Afin de produire une densité périodique, $|\Psi(\mathbf{r})|$ doit être périodique également. De plus, afin de satisfaire les Équations de Kohn-Sham pour un potentiel périodique, nous devons avoir :

$$\phi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \phi(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}}\tag{III.98}$$

où \mathbf{q} est un vecteur d'espace réciproque. Ceci conduit à la condition satisfaisant les orbitales Kohn-Sham :

$$\phi(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}\tag{III.99}$$

Chapitre III. Calcul de structure électronique : Cadre théorique

avec $u(\mathbf{r})$ est une fonction périodique qui satisfait la condition :

$$u(\mathbf{R} + \mathbf{r}) = u(\mathbf{r}). \quad (\text{III.100})$$

Puisque \mathbf{q} n'est pas défini de manière unique, nous le limitons de situer dans la première zone de Brillouin. La condition de normalisation pour l'orbite Kohn-Sham est donnée comme suit :

$$\int \phi^*(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1. \quad (\text{III.101})$$

La densité est maintenant donnée par :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} \sum_i \phi_{i\mathbf{q}}^*(\mathbf{r}) \phi_{i\mathbf{q}}(\mathbf{r}). \quad (\text{III.102})$$

Dans un solide donc, les états propres doivent être normalisés et obéir aux conditions aux bords périodiques dans un grand volume Ω qui est autorisé d'aller jusqu'à l'infini. En utilisant le fait que toute fonction périodique peut être étendue dans un espace complet de Fourier, une fonction propre peut être écrite alors comme :

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} \times \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \equiv \sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} \times |\mathbf{q}\rangle \quad (\text{III.103})$$

où $c_{i,\mathbf{q}}$ sont les coefficients d'expansion de la fonction d'onde dans la base des ondes planes orthonormées $|\mathbf{q}\rangle$ qui satisfait la condition :

$$\langle \mathbf{q}' | \mathbf{q} \rangle \equiv \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}'\mathbf{r}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} = \delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'}. \quad (\text{III.104})$$

Insérons l'Équation III.103 dans l'Équation de Kohn-Sham III.42, et en multipliant le côté gauche par $\langle \mathbf{q}' |$ et l'intégrons-nous comme dans III.104, ces étapes conduisent à l'Équation de Schrödinger dans l'espace de Fourier :

$$\sum_{\mathbf{q}} \langle \mathbf{q}' | \hat{H}_{eff} | \mathbf{q} \rangle c_{i,\mathbf{q}} = \epsilon_i \sum_{\mathbf{q}} \langle \mathbf{q}' | \mathbf{q} \rangle c_{i,\mathbf{q}} = \epsilon_i c_{i,\mathbf{q}'}. \quad (\text{III.105})$$

Avec l'élément matriciel de l'opérateur d'énergie cinétique est :

$$\langle \mathbf{q}' | -\frac{\nabla^2}{2} | \mathbf{q} \rangle = \frac{1}{2} |\mathbf{q}|^2 \delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'}, \quad (\text{III.106})$$

III.4 Méthodes de base pour déterminé la structure électronique

puisque le potentiel du cristal est périodique de même, il peut être exprimé comme une somme de composants de Fourier :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = \sum_m V_{eff}(\mathbf{G}_m) e^{i\mathbf{G}_m \mathbf{r}}, \quad (\text{III.107})$$

où \mathbf{G}_m sont des vecteurs dans le réseau réciproque, et :

$$V_{eff}(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega_{cell}} \int_{\Omega_{cell}} V_{eff}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad (\text{III.108})$$

avec Ω_{cell} le volume de la maille primitive. Ainsi, les éléments matriciels du potentiel s'écrivent comme :

$$\langle \mathbf{q}' | V_{eff} | \mathbf{q} \rangle = \sum_m V_{eff}(\mathbf{G}_m) \delta_{\mathbf{q}-\mathbf{q}', \mathbf{G}_m}, \quad (\text{III.109})$$

ces éléments sont non nuls seulement si la différence entre \mathbf{q} et \mathbf{q}' est un certain vecteur \mathbf{G}_m dans le réseau réciproque.

Enfin, si nous définissons $\mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{G}_m$ et $\mathbf{q}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}$ (la différence entre \mathbf{G}_m et $\mathbf{G}_{m'}$ est un autre vecteur $\mathbf{G}_{m''}$ dans le réseau réciproque), alors l'Équation de Schrödinger pour tout \mathbf{k} donné peut être écrite sous la forme de l'Équation matricielle :

$$\sum_{m'} H_{m,m'}(\mathbf{k}) c_{i,m'}(\mathbf{k}) = \epsilon_i(\mathbf{k}) c_{i,m}(\mathbf{k}), \quad (\text{III.110})$$

où :

$$H_{m,m'}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{q}} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_m | \hat{H}_{eff} | \mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'} \rangle = \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}_m|^2 \delta_{m,m'} + V_{eff}(\mathbf{G}_m - \mathbf{G}_{m'}). \quad (\text{III.111})$$

Les Équations III.110 et III.111 sont les Équations de base de Schrödinger dans un cristal périodique, conduisant aux propriétés suivantes :

A. Théorème de Bloch

Chaque fonction propre de l'Équation de Schrödinger, III.110, pour un \mathbf{k} est donné par III.103, avec la somme sur \mathbf{q} restreint à $\mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{G}_m$, peut être écrite comme :

$$\phi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_m c_{i,m}(\mathbf{k}) \times \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_m)\mathbf{r}} = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{1}{\sqrt{N_{cell}}} u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (\text{III.112})$$

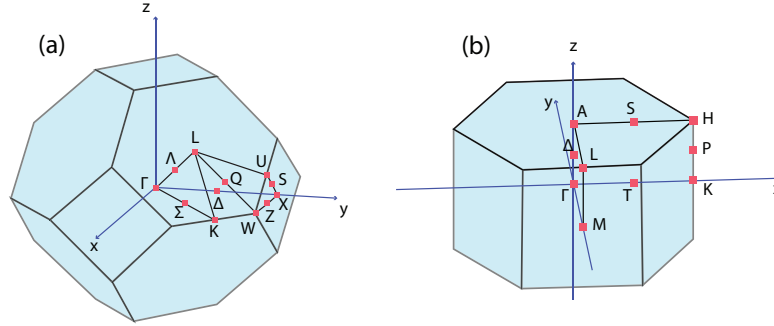


FIGURE III.7 – (a) La première zone de Brillouin d'un réseau cubique à faces centrées, avec \mathbf{k} -points de symétrie élevée marqués. (b) La première zone Brillouin d'un réseau hexagonal, avec des \mathbf{k} -points de symétrie élevée marqués.

avec :

$$\Omega = N_{cell}\Omega_{cell} , \tag{III.113}$$

et :

$$u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_{cell}}} \sum_m c_{i,m}(\mathbf{k}) e^{(i\mathbf{G}_m\mathbf{r})} , \tag{III.114}$$

qui a la périodicité du cristal, comme indiqué dans les Équations III.99 et III.100. C'est le théorème de Bloch qui stipule que tout vecteur propre soumis à un potentiel périodique s'écrit comme un produit de $e^{(i\mathbf{k}\mathbf{r})}$ et une fonction périodique.

Puisque nous exigeons que $\phi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ doivent être orthonormées (Équation. III.101) sur le volume Ω , alors $u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ à leurs tours doivent être orthonormés dans la maille primitive,

$$\frac{1}{\Omega_{cell}} \int_{\Omega_{cell}} d\mathbf{r} u_{i,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) u_{i',\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_m c_{i,m}^*(\mathbf{k}) c_{i',m}(\mathbf{k}) = \delta_{i,i'} , \tag{III.115}$$

où l'Équation finale signifie que $c_{i,m}(\mathbf{k})$ sont des vecteurs orthonormés avec l'indice discret m des vecteurs du réseau réciproque.

B. Bandes d'énergie et valeurs propres d'énergie

Dans l'espace réciproque, l'Équation de Schrödinger III.110, est définie pour chaque \mathbf{k} séparément : chaque état (orbital) peut être marqué par le vecteur d'onde \mathbf{k} , les valeurs propres et les vecteurs propres pour chaque \mathbf{k} sont donc indépendants.

En pratique, nous traitons un ensemble fini de \mathbf{k} -points (Figure. III.7), généralement répartis de manière égale dans la zone de Brillouin, comme indiqué par la technique de Monkhorst-Pack

[281]. Dans la limite d'un grand volume Ω , les \mathbf{k} -points deviennent un continuum dense et les valeurs propres $\epsilon_i(\mathbf{k})$ deviennent des *bandes* continues (Figure. I.24).

À chaque \mathbf{k} , il existe un ensemble discret d'états propres noté par $i = 1, 2, \dots$, qu'on peut trouver en diagonalisant l'hamiltonien, III.111, sur la base des composantes discrètes de Fourier $\mathbf{k} + \mathbf{G}_m, m = 1, 2, \dots$.

C. Conservation du Quasi-moment \mathbf{k} , et zone de Brillouin

Certains processus microscopiques peuvent se produire dans le cristal (par exemple des collisions entre électrons), ces processus peuvent modifier les fonctions d'onde III.112, et donc le quasi-moment \mathbf{k} des sous-systèmes. Supposons que, à la suite d'une telle collision interne, l'état initial $\phi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ du système passe à l'état final $\phi_{i,\mathbf{k}'}(\mathbf{r})$. Si le système n'est soumis à aucune perturbation externe, \mathbf{k} se conserve dans le temps, c'est-à-dire $\mathbf{k} \equiv \mathbf{k}'$, l'équivalence (\equiv) des vecteurs d'onde initiales et finales est garantie par une symétrie discrète en translation, c'est-à-dire que les deux se diffèrent par le vecteur du réseau réciproque \mathbf{G} , tel que $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$.

En fait, il s'ensuit de l'examen de l'Équation de Schrödinger III.110, avec l'hamiltonien III.112, que les solutions sont périodiques en \mathbf{k} , de sorte que toutes les solutions uniques sont données par \mathbf{k} dans une maille primitive du réseau réciproque. Il s'est avéré que le "meilleur" choix pour cette maille primitive est la "première zone de Brillouin", définie par la zone entourée par les plans qui sont des bissectrices perpendiculaires à des vecteurs \mathbf{G} qui vont de l'origine jusqu'au aux certains points du réseau réciproques.

Les réseaux cubiques centrés et cubiques à faces centrés sont représentés, respectivement sur la Figure. III.8. Elle est définie de manière unique de sorte qu'il garde le taux de compacité le plus élevé possible, et représenter les excitations. En plus la zone de Brillouin est une région d'énergie autorisée d'électrons dans l'espace réciproque (des moments). Dans cette région de l'espace, les électrons de Bloch auront des solutions analogues à des ondes progressives, les bandes doivent être continues et analytiques à l'intérieur de la zone. Aux limites de cette zone (plans bissecteurs des vecteurs \mathbf{G}), les ondes électroniques subiront une diffraction de Bragg et il n'existera donc aucune solution analogue à une onde progressive aux limites des zones de Brillouin.

Une dernière chose à mentionner, c'est que pour nombreuses propriétés telles que le calcul du nombre d'électrons dans les bandes, les énergies totales, etc. Il est essentiel d'intégrer \mathbf{k} dans toute la zone de Brillouin. Du fait que les propriété intrinsèques d'un cristal exprimée par une somme sur la fonction évaluée au point \mathbf{k} divisée par le nombre de valeurs N_k , dans la limite cette expression est une intégrale. Pour une fonction $\bar{f}_i(\mathbf{k})$, où i désigne l'indice d'une bande

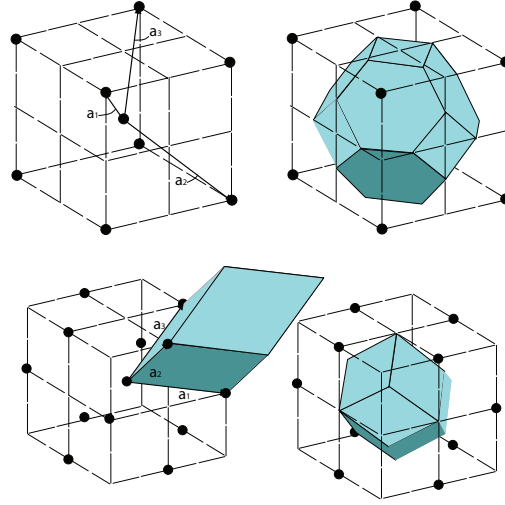


FIGURE III.8 – Première Zone de Brillouin : En haut pour le cubique centré, En bas pour le cubique a faces centrées [222].

discrète, la valeur moyenne est :

$$\bar{f}_i(k) = \frac{1}{N_{\mathbf{k}}} \sum_{\mathbf{k}} f_i(\mathbf{k}) \rightarrow \frac{\Omega_{cell}}{(2\pi)^d} \int_{BZ} d\mathbf{k} f_i(\mathbf{k}), \quad (\text{III.116})$$

où Ω_{cell} est le volume d'une maille primitive dans l'espace réel et $(2\pi)^d$ est le volume de la zone de Brillouin. Nombreux algorithmes spécifiques d'intégration sur la zone de Brillouin sont adoptés, on mention par exemple les méthodes du tétraèdre **Tetrahedron methods** [282] où la zone est divisée en tétraèdres non superposées, l'intégration donc est faite numériquement à l'intérieur de chaque tétraèdre.

4.3 Pseudo-potentiels et ondes planes

L'un des problèmes qui émergent de la méthode d'onde plane, est le grand nombre d'ondes requis pour construire une base, ce qui est nécessaire pour décrire les caractéristiques localisées proches des noyaux, dans cette région (près des noyaux) les orbitales de valence ont une tendance à osciller très rapidement cependant ils ne vont "jamais" converger (Figure.III.9), à l'inverse les orbitales de coeur varient d'une manière lisse en raison des faibles changements dans l'environnement [222]. Les oscillations rapides ne peuvent être pris en compte qu'avec une énergie de coupure **cut-off** importante pour les ondes planes (ou des longueurs d'onde plus courtes) [222].

Pour contourner ce problème, Hans Hellmann à introduit en 1934 une approximation [284]

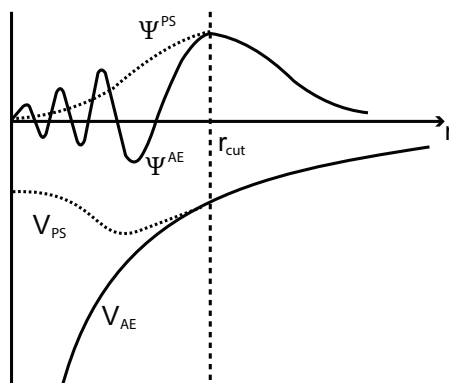


FIGURE III.9 – Illustration schématique des "all-electron" potentiels de tous les électrons (lignes solides) et de pseudo-électrons (lignes en pointillés) et de leurs fonctions d'onde correspondantes. Le rayon auquel les valeurs de "all-electron" et de pseudoélectrons correspondent est désigné par r_{cut} [283]

avec laquelle on peut se débarrasser de tous les électrons de cœur et de ces oscillations en remplaçant le fort potentiel ion-électron par un potentiel effectif général de telle sorte que le problème puisse être facilement traité numériquement. Avec l'introduction de ce nouveau potentiel, les états de valence deviennent "lisses" (Figure. III.9) ce qui signifie que la création des pseudos-fonctions d'ondes de valence correspondant au pseudo-potential doit se faire en utilisant un minimum d'ondes planes **transférables** c'est dire qu'on peut reproduire à partir d'un pseudo-potential issu d'une configuration atomique quelconque, d'autres configurations d'une manière précise [285-287].

Les pseudo-potentials associés à la base des ondes planes peuvent ainsi réduire l'intensité de ce problème et l'amener à une limite où on peut le résoudre dans la pratique. Il en résulte donc, une réduction dans le nombre d'orbitales de Kohn-Sham, ce qui réduit par conséquent le temps nécessaire pour évaluer les quantités dépendantes d'orbitales.

Si nous considérons un seul atome isolé, de numéro atomique Z . Où ces Z électrons, se déplaçant dans un potentiel externe donné par :

$$V_{ext}(r) = \frac{Z}{r}. \quad (\text{III.117})$$

Le développement de la DFT de Kohn-Sham pour un atome donnera un ensemble de N orbitales de Kohn-Sham $\phi_i(r)$ et une densité correspondante $n(r)$, où le potentiel effectif $V_{KS}(r)$ est donnée par l'Équation III.40. On doit tout d'abord classifier les orbitales comme ceux de cœur et d'autres de valence avant d'entamer la création du Pseudo-potential. Nous devons également identifier le rayon de cut-off r_c . En général, les orbitales dans les configurations "closed-shell" sont considérées comme des cœurs, tandis que les orbitaux restants sont considérées comme des

orbitales de valence.

Si on considère le pseudo-potentiel dans un cadre exhaustif, on assume qu'on dispose d'un Hamiltonien \hat{H} , des états de cœur $|\chi_n\rangle$ et des valeurs propre de cœur $\{E_n\}$, où le n indique les nombres quantiques (n, l, m_l) . Nous examinons un seul état de valence $|\phi\rangle$ et on le remplace par un autre état plus lisse $|\psi\rangle$ (pseudo-fonction d'onde) et une expansion en termes d'états de cœurs :

$$|\phi\rangle = |\psi\rangle + \sum_n^{\text{cœur}} a_n |\chi_n\rangle. \quad (\text{III.118})$$

Les deux états de cœurs et de valence doivent être orthogonaux, de ce fait si on prend le produit interne de l'Équation III.118 par l'un des états de cœur on trouve :

$$\langle \chi_m | \phi \rangle = \langle \chi_m | \psi \rangle + \sum_n^{\text{cœur}} a_n \langle \chi_m | \chi_n \rangle = 0 \quad (\text{III.119})$$

Nous écrivons maintenant le côté droit de l'Équation. III.119 en termes de pseudo-fonction $|\psi\rangle$:

$$|\phi\rangle = |\psi\rangle - \sum_n^{\text{cœur}} \langle \chi_n | \psi \rangle |\chi_n\rangle. \quad (\text{III.120})$$

On applique l'hamiltonien à l'expression dans l'Équation. III.120, nous obtenons :

$$\underbrace{\left(\hat{H} + \sum_n^{\text{cœur}} (E - E_n) |\chi_n\rangle \langle \chi_n| \right)}_{H_{PS}} |\psi\rangle = E |\psi\rangle. \quad (\text{III.121})$$

Cette pseudo-fonction d'onde vérifie l'Équation de Schrödinger modifiée. En conséquence, la pseudo-fonction d'onde vérifie une Équation effective avec la même énergie propre que la fonction d'onde de valence réelle. L'Équation III.121 peut alors être écrite sous la forme d'une Équation à valeur propre pour la pseudo-fonction d'onde $|\psi\rangle$:

$$\left(\hat{H} + \hat{V}_{nl} \right) |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad (\text{III.122})$$

on doit noter que le potentiel \hat{V}_{nl} est "semi-local" dépend de l en raison de la symétrie sphérique et qu'il se génère pour chaque valeur de l indépendamment, et que son effet est localisé au cœur. Puisque $(E > E_n)$ par définition, il s'agit d'un potentiel répulsif qui annule partiellement l'effet du potentiel coulombien attractif. Le potentiel qui en résulte est alors beaucoup plus faible que le potentiel original. Cela montre que les états propres de ce nouveau potentiel sont plus lisses. Afin de garantir un lissage optimale, Hamann, Schluter et Chiang [288] ont présenté quatre

III.4 Méthodes de base pour déterminé la structure électronique

critères auxquels les pseudo-potentiels sont censés d'obéir dans la configuration de référence [266].

- Les valeurs propres des pseudos-orbitales $|\psi_{PS}\rangle \equiv |\psi\rangle$ doivent être égales à la valeur propre des orbitaux réels "all-electron orbitals" $|\psi_{AE}\rangle \equiv |\phi\rangle$ correspondante :

$$\begin{aligned} H |\hat{\psi}_{nl}^{AE}\rangle &= \epsilon_{nl} |\hat{\psi}_{nl}^{AE}\rangle \\ (\hat{H} + \hat{V}_{nl}) |\hat{\psi}_{nl}^{PS}\rangle &= \epsilon_{nl} |\hat{\psi}_{nl}^{PS}\rangle \end{aligned} \quad (III.123)$$

- Chaque pseudo-orbital, $\psi_{PS}(r)$, doit être égale à l'orbite correspondante obtenue à partir du calcul all-electron, $\psi_{AE}(r)$, en dehors du rayon de cut-off r_c (Figure. III.9) :

$$\hat{\psi}_{nl}^{AE}(r) = \hat{\psi}_{nl}^{PS}(r) \quad \text{for } r \geq r_c. \quad (III.124)$$

- L'intégrale de 0 à $R < r_c$ de la norme carrée de l'orbital réel et pseudo-orbitale doivent être en accord, et $\hat{\psi}_{nl}^{PS}(r)$ ne doit pas avoir des nœuds radiaux (radial nodes) dans cette région :

$$\int_0^R |\phi_{nl}^{AE}|^2 r^2 dr = \int_0^R |\phi_{nl}^{PS}|^2 r^2 dr. \quad (III.125)$$

- Les premières et secondes dérivées de $\hat{\psi}_{nl}^{PS}(r)$ doivent être égales à celles de la $\hat{\psi}_{nl}^{AE}(r)$ correspondante au rayon de cut-off. Cette condition est nécessaire pour "Améliorer la transférabilité"

Les pseudo-potentiels pour lesquels la charge électronique dans le rayon de cut-off est identique à celle des charges obtenues pour le "all-electron" dans le rayon de cut-off sont définis comme des pseudo-potentiels à normes conservées.

Comme nous avons dit précédemment, il existe plusieurs méthodes pour générer le pseudo-potentiel $V_{nl}(r)$ pour les états de valence. Parmi ces méthodes, on trouve la méthode de Kerker [289] où on considère une fonction analytique paramétrée aux voisinage du coeur. La forma analytique choisi par Kerker est $\hat{\psi}_{nl}^{PS}(r) = e^{p(r)}$, où $p(r)$ est un polynôme de 4^{ème} ordre, correspondant à la vraie solution et ses divers dérivés à r_c . On peut donc trouver une forme pour le pseudo-potentiel par une inversion de l'Équation de Schrödinger qui conduit à :

$$V_{nl,\text{total}}(r) = \epsilon - \left[\frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{\frac{d^2}{dr^2} \hat{\psi}_{nl}^{PS}(r)}{\hat{\psi}_{nl}^{PS}(r)} \right] \quad (III.126)$$

on rappelle qu'on s'occupe de $\psi(r)$, définie par $\psi(r) = r\phi(r)$. Le potentiel $V_{nl,\text{total}}(r)$ trouvé

par inversion de l'Équation de Schrödinger qui n'inclut pas seulement le potentiel ionique que nous cherchons, mais il contient également des contributions des termes d'Hartree et d'échange-corrélation. Il nous faut donc retrancher ces deux contributions :

$$V_{nl}(r) = V_{nl,\text{total}}(r) - [V_H^{PS}(r) + V_{XC}^{PS}(r)]. \quad (\text{III.127})$$

Ces deux dernières contributions sont calculées à partir du pseudo-fonction. Cette opération s'appelle **unscreening** . Il n'existe pas de moyen unique pour déterminer le $V_{nl}(r)$. Par contre, il y a deux considérations opposées :

- Premièrement, une bonne transférabilité qui indique qu'on a un faible r_c .
- Deuxièmement au large r_c on a des pseudos-potentiels plus lisse.

Un bon pseudo-potential est celui qui établit un équilibre entre ces deux contraintes. Dans notre cas, ces pseudo-potentiels sont formés à partir d'une certaine configuration atomique puis exportés vers un solide dans l'espoir qu'on dispose d'une transférabilité décente.

5 Méthode de KKR

Alors que l'approche précédente 4, cherche à remplacer la fonction d'onde par un ensemble d'ondes plane et un pseudo-potential pour extraire les solutions de l'Équation de Schrödinger, la méthode de **KKR (Korringa-Kohn-Rostoker method)** d'un autre côté est considérée comme une théorie de diffusion multiple **Multiple scattering theory (MST)** adopte une fonction de Green à une particule comme une solution de l'Équation de Schrödinger au lieu de la fonction d'onde pour calculer la structure électronique des matériaux.

KKR est la méthode de choix pour la plupart des calculs relatifs aux liquides, systèmes désordonnés et aux impuretés dans divers matériaux métalliques et non-métalliques [222]. Cette méthode a réussi à calculer la structure électronique des matériaux en vrac (**Bulk materials**) [290], les surfaces [291], les interfaces [292], et les jonctions tunnel [293] ainsi que les impuretés dans les bulk et sur les surfaces [294]. Elle a réussi également à étudier les propriétés spectroscopiques [295] de transport [296, 297] et de propagation des ondes (électromagnétiques [298], élastiques [299, 300]...) dans (ou à travers) des cristaux photoniques [222].

Ceci a été instauré pour la première fois grâce aux travaux de Korringa en 1947 [301] pour trouver les valeurs stationnaires d'une matrice de transition T lié aux fonctions de Green plutôt qu'à l'hamiltonien du système, puis de Kohn et Rostoker 1954 [302] qui complètent les travaux de Korringa, pour que la méthode ait l'aptitude de calculer et résoudre les problèmes liés aux systèmes périodiques.

La fonction de Green décrit la propagation d'une particule (électron) d'un évènement (atome) à l'autre [303], par $G(E; \mathbf{r}, \mathbf{r}')$ qui décrit la propagation d'une particule indépendante du point \mathbf{r} à \mathbf{r}' avec une énergie E , en terme d'une fonction de Green de référence $G_0(E; \mathbf{r}, \mathbf{r}')$ (**le propagateur d'une particule libre**) et les éléments de la matrice de diffusion T , qui représentent des évènements de diffusion unique provenant de n'importe quel atome du système. La fonction de Green est par conséquent une quantité cruciale, qui nous permet de tirer une variété de grandeurs physiques comme la densité des états, la densité de charge ainsi donc, l'énergie totale et les moments magnétiques [222] ...

Lorsqu'elle est introduite dans les Équations de Dirac la méthode de KKR acquiert aussi la possibilité d'étudier et considérer les effets relativistes quand ces derniers deviennent importants [304].

Comme nous le verrons plus tard, un grand avantage de la méthode de diffusion multiple est la possibilité de séparer les propriétés des potentiels de diffusion individuelles (décrites en termes de déphasage) de leur disposition géométrique (décrite en termes de constantes de structure). On notera que la description de la méthode est tirée des Réf. [306–309].

5.1 Potentiels muffins-tin

Dans un cristal sans défaut le potentiel $V(\mathbf{r})$ est invariant sous translation à un vecteur de réseau arbitraire \mathbf{R}_n :

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = V(\mathbf{r}) \quad (\text{III.128})$$

ceci n'est pas le cas pour un cristal impur de défauts ponctuels. Dans ce cas, le potentiel ressenti par les électrons lors du déplacement à travers un solide n'a aucune contrainte géométrique et s'appelle le **full-potential**. Dans un premier lieu le full-potential est obtenu approximativement par la superposition des potentiels des atomes neutres $V_a(\mathbf{r})$, situé sur un site \mathbf{R}_n :

$$V(\mathbf{r}) = \sum_n V_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n). \quad (\text{III.129})$$

Pour les systèmes cristallins on peut utiliser la soi-disant approximation de muffins-tin (MT), pour cette approximation l'espace est divisé en sphères non superposées qu'on appelle sphères muffin-tin **MT-spheres**, chaque atome est entouré par une sphère muffins-tin de rayon R_{MT} . La région située entre ces sphères est appelée région interstitielle où bien **MT-floor** Figure. III.10. Le potentiel MT est choisi pour être de symétrie sphérique à l'intérieure de chaque MT-sphere. Chaque site (atome/MT-sphere) peut être vu comme un diffuseur sphérique; et les électrons se propagent entre les sites avec le propagateur libre ou la fonction de Green. À

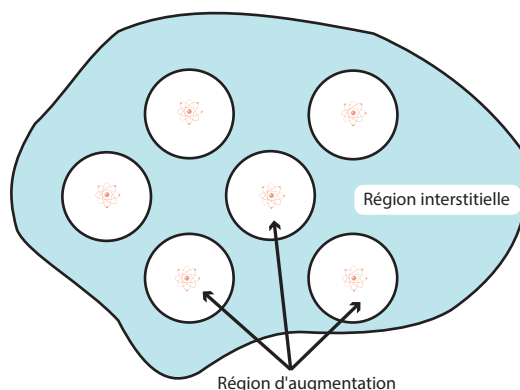


FIGURE III.10 – Illustration de la division de l'espace dans un cristal en régions de muffin-tin et interstitielle [305]

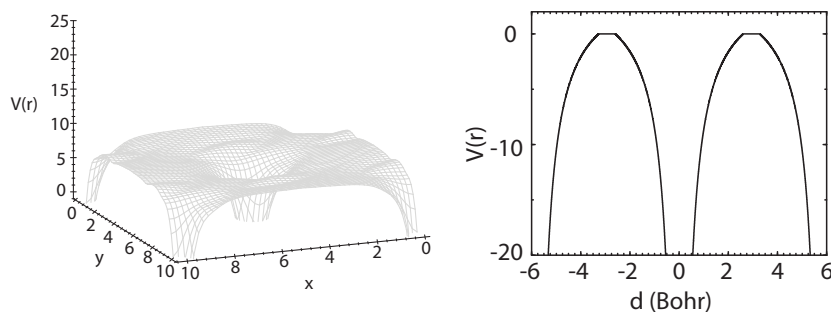


FIGURE III.11 – Full-potentiel (à gauche) et approximation muffin-tin de ce potentiel (droite). [305]

l'extérieur (MT-floor) de la cellule unitaire (région interstitielle) le potentiel devient constant (plat) (Figure. III.11), et l'Équation de Schrödinger est résolue avec une énergie fixe ϵ pour chaque moment angulaire l , ou l'Équation de **Helmholtz** d'une onde sphérique est adoptée.

Le potentiel constant entre les sphères muffin-tin est souvent désigné par le **muffin-tin zéro** V_{MTZ} . De cette façon le MT-potentiel est obtenu à partir du potentiel original en négligeant tous les contributeurs non-sphériques à l'intérieur des MT-sphères ainsi que les déviations des valeurs constant dans le MT-floor.

Une conséquence immédiate du concept MT est la diffusion multiple entre les MT-sphères où la propagation d'un électron de conduction peut-être décrite par une onde plane dans la région interstitielle à l'extérieur des sphères MT. Cet électron est diffusé plusieurs fois par des potentiels-MT individuels. Ceci est illustré schématiquement sur la Figure. III.12. La structure électronique du système est déterminée par tous les processus de diffusion multiples possibles. Cette approche MT où la diffusion multiple est un outil très efficace a été appliquée avec succès aux solides idéaux, aux solides défectueux, aux problèmes de surface, aux liquides, aux solides amorphes, aux amas et aux molécules [222]. Par conséquent, nous ne considérons ici pour cette

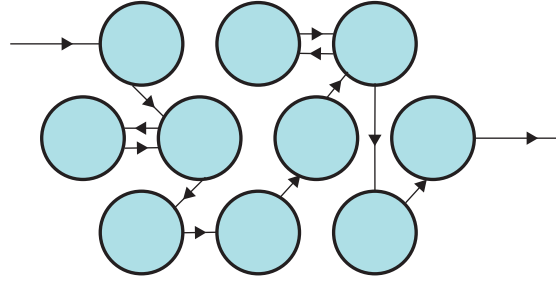


FIGURE III.12 – Diffusion multiple d'un électron dans un système de potentiels individuels de type MT (schématiquement). Un processus de diffusion multiple est illustré. Pour obtenir la structure électronique du système, il faut résumer globalement les multiples processus de diffusion possibles [309].

méthode de KKR que les potentiels muffins-tin.

Avant de traiter la diffusion multiple dans les systèmes de potentiels MT, nous étudierons d'abord les propriétés de diffusion d'un potentiel MT unique.

5.2 Théorie de diffusion par un seul potentiel

5.2.1 États de diffusion et déphasage de diffusion

L'hamiltonien d'un seul potentiel-MT $V(r)$ est donnée par :

$$H = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V(\mathbf{r}) \quad , \quad V(\mathbf{r}) \begin{cases} \neq 0, & r < R_{MT} \\ = 0, & r \geq R_{MT} \end{cases} \quad (\text{III.130})$$

Parce que le potentiel est de symétrie sphérique, le moment angulaire se conserve, et l'état de diffusion de H est définie par :

$$H\phi_{l,m} = E\phi_{l,m} \quad (\text{III.131})$$

La fonction d'onde incidente $\phi_{lm}(\mathbf{r})$ satisfait l'Équation de Schrödinger radial comme décrit dans l'Équation III.93, où à l'intérieur de la sphère Muffin-tin pour l'énergie ϵ la partie radiale est normalisée.

On pose maintenant $P_l(r, \epsilon)$ comme une solution régulière de l'Équation de Schrödinger radial III.93 pour une énergie donnée. Pour de très petits rayons, lorsque $r \rightarrow 0$, $P_l(r, \epsilon)$ se comporter comme r^l , par conséquent un potentiel centrifuge domine cette région $r < R_{MT}$, il est nécessaire donc de résoudre l'Équation de Schrödinger numériquement dans ce cas.

Dans la région interstitielle ($r > R_{MT}$), on a $V(r) = V_{MTZ} = 0$, ce cas est plus simple car nous traitons un cas similaire au cas d'une particule libre. L'Équation radiale s'écrit maintenant comme la combinaison linéaire de j_l et n_l (les fonctions sphériques de **Bessel** et **Neumann**,

Chapitre III. Calcul de structure électronique : Cadre théorique

respectivement), qui forme une solution à l'Équation de Helmholtz dans cette région :

$$\begin{aligned} \phi_L(\mathbf{r}; E) &= \sum_L P_L(r; E) Y_L(\theta, \phi) \quad r \geq R_{MT} \\ P_l(\mathbf{r}; E) &= A_l(\epsilon) j_l(kr) + B_l(\epsilon) n_l(kr), \quad k = \sqrt{E} \end{aligned} \quad (\text{III.132})$$

On note que les j_l sont des fonctions régulières à l'origine alors que les n_l sont singulières, avec $L = (l, m)$. On paramétrons $A_l(E)$ et $B_l(E)$ comme :

$$\begin{aligned} A_l(E) &= C_l \cos(\eta_l(E)) \\ B_l(E) &= -C_l \sin(\eta_l(E)) \end{aligned} \quad (\text{III.133})$$

au grandes distances $r \rightarrow \infty$ la forme asymptotique des fonctions de Bessel et de Neumann devient :

$$\begin{aligned} j_l(kr) &\rightarrow \frac{\sin(kr - l\frac{\pi}{2})}{kr} \\ n_l(kr) &\rightarrow \frac{\cos(kr - l\frac{\pi}{2})}{kr} \end{aligned} \quad (\text{III.134})$$

Nous nous insérons [III.133](#) et [III.134](#) dans la fonction d'onde $P_l(r; E)$ [III.132](#) qui prend donc la forme :

$$\begin{aligned} P_l(r; E) &\rightarrow C_l \left[\cos(\eta_l(E)) \frac{\sin(kr - l\frac{\pi}{2})}{kr} - \sin(\eta_l(E)) \frac{\cos(kr - l\frac{\pi}{2})}{kr} \right] \\ &= \frac{C_l}{kr} \sin\left(kr - l\frac{\pi}{2} + \eta_l(E)\right) \end{aligned} \quad (\text{III.135})$$

à longue portée.

La quantité η_l s'appelle le déphasage **Phase Shift**, cette quantité mesure la différence entre la solution asymptotique du cas de diffusion muffin-tin est la solution asymptotique dans le cas d'une particule libre $V(r) = 0$. Dans ce dernier cas $\eta_l(E) = 0$ pour tous les distances $r \geq 0$. Ceci est illustré schématiquement sur la Figure. [III.13](#). Dans la région $r < R_{MT}$, la fonction d'onde $P_l(r; E)$ dépend de la forme spéciale de $V(r)$ et elle est différente de la fonction d'onde correspondant au potentiel nul dans ce cas. Pour $r \geq R_{MT}$, les deux fonctions d'onde présentent le même comportement oscillant hormis qu'il existe un déphasage η_l entre les deux fonctions d'ondes.

De même dans la théorie de la diffusion, la particule entrante dispersée est décrite comme une onde plane dans la direction z , elle est liée à une amplitude de diffusion f , la limite asymptotique

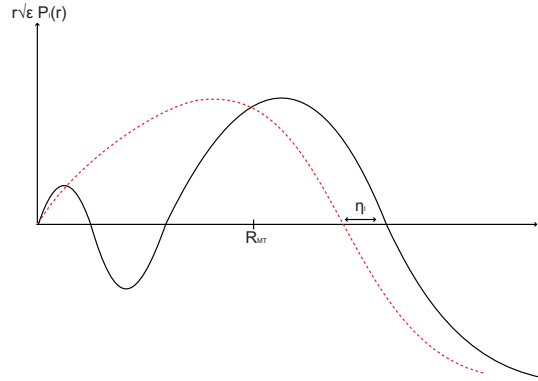


FIGURE III.13 – Fonction d’onde radiale pour un potentiel de diffusion unique (schématiquement). À l’intérieur du R_{MT} de rayon MT , la fonction d’onde montre des oscillations. Dans la région asymptotique à l’extérieur du rayon MT , il y a un déphasage par rapport à la fonction d’onde radiale pour un potentiel nul (ligne discontinue rouge). [309]

appropriée pour les conditions aux bords pour cette fonction d’onde est donc :

$$\phi(r) \sim e^{ikz} + \frac{f(\theta)}{r} e^{ikr}. \quad (\text{III.136})$$

Si on compare les coefficients des deux Équations III.135 et III.136 on trouve que le terme $\frac{C_l}{kr}$ s’écrit en fonction du déphasage η_l comme $e^{i\eta_l}$, $P_l(r; E)$ devient donc :

$$P_l(r; E) \sim e^{i\eta_l} \sin\left(kr - l\frac{\pi}{2} + \eta_l(E)\right). \quad (\text{III.137})$$

Si les phases de diffusion $\eta_l(\epsilon)$ sont connus, alors on peut calculer par exemple les propriétés de diffusion suivantes :

1. La section efficace différentielle pour l’angle de diffusion θ :

$$\begin{aligned} \sigma(\theta) &= |f(\theta)|^2 \\ f(\theta) &= -\sum_l (2l+1) \frac{1}{k} \exp(i\eta_l) \sin(\eta_l) P_l(\cos(\theta)). \end{aligned} \quad (\text{III.138})$$

2. La section efficace totale pour une diffusion élastique :

$$\sigma = \int d\Omega \sigma(\theta) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_l (2l+1) \sin^2(\eta_l). \quad (\text{III.139})$$

Par analogie avec $P_l(r; E)$, il existe une solution irrégulière $N_l(r; E)$ de l’Équation de

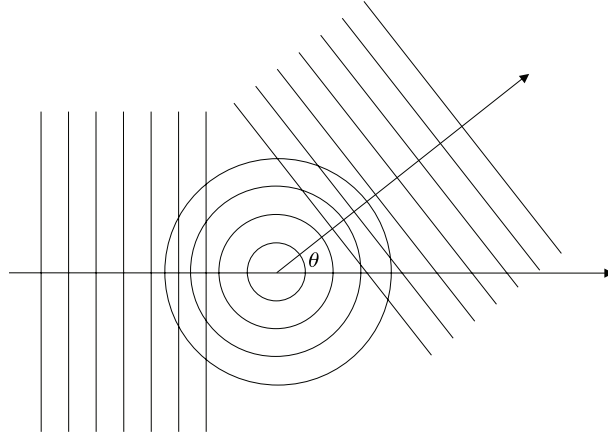


FIGURE III.14 – Illustration schématique de la diffusion d'une onde plane par un potentiel sphérique [222].

Schrödinger, qui se comportent comme r^{-l-1} lorsque $r \rightarrow 0$ et :

$$N_l(r; E) \rightarrow e^{-im} [\sin(\eta_l(E))j_l(kr) + \cos(\eta_l(E))n_l(kr)], \quad r \geq R_{MT} . \quad (\text{III.140})$$

$N_l(r; E)$ ne décrit pas une image physique valide pour la diffusion, mais qui reste importante pour décrire la fonction Green.

5.2.2 Équations de Lippmann-Schwinger et Équations de Dayson

Bien que le problème de diffusion pour un "potentiel de diffusion" soit résolu avec la connaissance des déphasages $\eta_l(\epsilon)$, il est utile de reformuler les Équations III.93 et III.130 en termes d'Équation intégrale et d'introduire à cet égard la matrice-T de diffusion et les fonctions de Green appropriées. Ces quantités sont nécessaires pour élaborer la théorie de la diffusion multiple pour un système de potentiels MT. En plus de cela, la solution itérative fournit une alternative à la solution numérique directe de l'Équation. III.93.

Cas général

Les fonctions de Green sont définies comme des solutions de l'Équation de Kohn-Sham III.42 pour une énergie E avec une source à la position \mathbf{r}' :

$$(E + i\Gamma - \nabla^2 - V(r)) G(E; \mathbf{r}, \mathbf{r}') = (E + i\Gamma - H) G(E; \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (\text{III.141})$$

Une solution formelle de cette Équation est s'écrit en utilisant la représentation spectrale de l'Équation de Green comme :

$$G(E; \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{\sigma} \frac{\phi_{\sigma}(\mathbf{r}) \phi_{\sigma}^*(\mathbf{r}')}{E + i\Gamma - E_{\sigma}} \quad (\text{III.142})$$

La quantité Γ est un réel positif, elle s'est ajoutée pour assurer que $G(E)$ soit une fonction analytique, et garantit la convergence de la transformée de Fourier de cette fonction. À la fin, elle est prise si petit pour être $\Gamma \rightarrow 0$.

On considère la situation où on possède un hamiltonien qui s'écrit sous la forme :

$$H = H^0 + \Delta V(r), \quad H^0 = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V^0(r), \quad (\text{III.143})$$

et on suppose qu'il existe un état propre d'un système de référence non-perturbé H^0 :

$$H^0 \phi^0(\mathbf{r}; E) = E \phi^0(\mathbf{r}; E) \quad (\text{III.144})$$

De même, l'Équation III.141, devient :

$$(E + i\Gamma - H^0) G^0(E; \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (\text{III.145})$$

G^0 est donc la fonction de Green pour une particule libre (système de référence). La fonction d'onde $\phi(\mathbf{r}; E)$ peut s'écrire donc comme l'Équation intégrale :

$$\phi(\mathbf{r}; E) = \phi^0(\mathbf{r}; E) + \int d^3r' G^0(E; \mathbf{r}, \mathbf{r}') \Delta V(\mathbf{r}') \phi(\mathbf{r}'; E). \quad (\text{III.146})$$

Dans une notation d'opérateur les Équations III.145 et III.146 peuvent être écrites comme :

$$(z - H^0) G^0 = \mathbb{I} \quad \text{où} \quad G^0 = (z - H^0)^{-1} \quad (\text{III.147})$$

où $z = E + i\Gamma$, et \mathbb{I} est l'opérateur identité :

$$|\phi\rangle = |\phi^0\rangle + G^0 \Delta V |\phi\rangle. \quad (\text{III.148})$$

Les Équations III.146 et III.148, sont des Équations de **Lippmann-Schwinger**.

Une solution formelle de III.148 est simplement :

$$|\phi\rangle = (1 - G^0 \Delta V)^{-1} |\phi^0\rangle. \quad (\text{III.149})$$

La tâche consiste maintenant à déterminer le préfacteur (opérateur intégral) qui précède $|\phi^0\rangle$, et qui est lié à la transition ou à l'opérateur-T comme :

$$T = \Delta V (1 - G^0 \Delta V)^{-1}. \quad (\text{III.150})$$

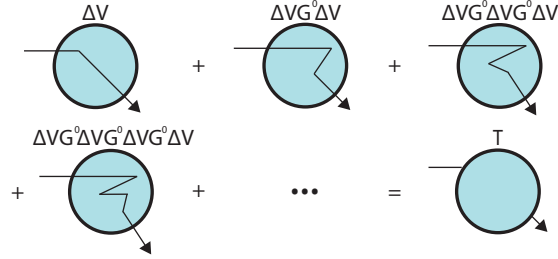


FIGURE III.15 – Schématisation de la matrice-T où l’amplitude de diffusion totale est somme de chaque amplitude de diffusion [309]

La multiplication l’Équation III.149 par ΔV conduit à :

$$\Delta V |\phi\rangle = T |\phi^0\rangle, \quad (\text{III.151})$$

Cette étape montre comment le problème pour trouver l’état de diffusion $|\phi\rangle$ est transformé en problème pour trouver la matrice-T à partir de III.150 ou bien à partir de :

$$T = \Delta V + TG^0\Delta V. \quad (\text{III.152})$$

L’Équation III.150 est la solution formelle de l’Équation intégrale III.152, l’itération de l’Équation III.150 s’écrit comme :

$$T = \Delta V + \Delta VG^0\Delta V + \Delta VG^0\Delta VG^0\Delta V + \dots \quad (\text{III.153})$$

pour des petites perturbations $T \simeq \Delta V$ où nous avons utilisé l’approximation de Born du premier ordre. La matrice T décrit la diffusion due à chaque potentiel ΔV . Cette matrice T est schématisée graphiquement dans la Figure. III.15. Si la matrice-T est connue (en résolvant les Équations (III.150,III.152 ou III.153)), alors l’état de diffusion $|\phi\rangle$ découle de (III.149 et III.151) via :

$$|\phi\rangle = (1 + G^0T) |\phi^0\rangle. \quad (\text{III.154})$$

En plus, T peut être utilisé pour exprimer la fonction de Green du système perturbé ou déficient défini de la même manière que dans l’Équation III.147 :

$$(z - H)G = \mathbb{I} \quad \text{où} \quad G = (z - H)^{-1}. \quad (\text{III.155})$$

Parce que $H = H^0 + \Delta V$, on trouve que $(z - H^0)G = \mathbb{I} + \Delta VG$ ce qui conduit à :

$$G = G^0 + G^0 \Delta VG. \quad (\text{III.156})$$

C'est l'Équation de **Dayson**, c'est une Équation intégrale pour $G(E; \mathbf{r}, \mathbf{r}')$. L'itération de cette dernière est :

$$G = G^0 + G^0 \Delta VG^0 + G^0 \Delta VG^0 \Delta VG^0 + \dots \quad (\text{III.157})$$

Dans ce processus, G_0 représente l'amplitude de probabilité que l'électron se propage librement, ΔV représente ainsi la diffusion par un seul site, alors que $G_0 \Delta VG_0$ représente l'amplitude de probabilité que l'électron soit dispersé par l'atome, une fois, deux fois ($G_0 V G_0 V G_0$) ...

En outre, l'Équation III.157, montre la relation avec la matrice-T :

$$G = G^0 + G^0 T G^0 + G^0 T G^0 T G^0 + \dots \quad (\text{III.158})$$

Ainsi la connaissance de T conduit à la connaissance de G. Si on compare III.156 et III.158 on trouve :

$$\Delta VG = T G^0 \quad (\text{III.159})$$

On trouve que cette dernière est analogue à III.151.

Application pour le cas diffusion unique

Dans le cas de l'Équation III.130 on a $V^0(r) = 0$ et $\Delta V(r) = V(r)$.

L'Équation de Lippmann-Schwinger dans ce cas s'écrit :

$$\phi(r; E) = \phi^0(r; E) + \int d^3r' g^0(E; r, r') V(r') \phi(r'; E), \quad (\text{III.160})$$

où $g^0(E; \mathbf{r}, \mathbf{r}')$ est la fonction de Green pour un électron libre :

$$g^0(E; r, r') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|r-r'|}}{|r-r'|}. \quad (\text{III.161})$$

et l'état ϕ^0 est la fonction d'onde incidente $\frac{1}{\mathcal{V}} \exp(ikr)$, si on étudiait la diffusion d'une particule plane, avec \mathcal{V} est le volume du système considéré, ou bien une onde sphérique $\phi_L^0(r) =$

$j_L(kr) Y_L(r)$, si on étudiait un cas sphérique. Dans le dernier cas, l'Équation III.160 devient :

$$P_l(r; E) = j_l(kr) + \int_0^{R_{MT}} g_l^0(E; r, r') V(r') P_l(r'; E) r'^2 dr'. \quad (\text{III.162})$$

Pour $r \geq R_{MT}$, l'Équation précédente prend la forme :

$$P_l(r; \epsilon) = j_l(kr) + [n_l(kr) - ij_l(kr)] k \langle j_l | V | P_l \rangle, \quad (\text{III.163})$$

ou la notation :

$$\langle j_l | V | P_l \rangle = \int_0^{R_{MT}} j_l(kr) V(r) P_l(r; E) r^2 dr \quad (\text{III.164})$$

est introduite. L'Équation III.163 peut aussi être exprimée par des éléments matriciels appropriés de l'opérateur de transition (pour un potentiel de diffusion unique noté t) similaire à l'Équation III.154. Par conséquent, la L-représentation de t s'écrit :

$$\begin{aligned} t_{LL'}(E) &= \langle \phi_L^0 | t | \phi_{L'}^0 \rangle = \langle \phi_L^0 | V | \phi_{L'} \rangle \\ &= \delta_{LL'} \langle j_l | V | P_l \rangle = \delta_{LL'} t_l(E) \end{aligned} \quad (\text{III.165})$$

en utilisant l'Équation III.151. Avec ce résultat, l'Équation III.163 devient :

$$P_l(r; \epsilon) = j_l(kr) + [n_l(kr) - ij_l(kr)] k t_l(E), \quad r \geq R_{MT}. \quad (\text{III.166})$$

La comparaison de celle-ci avec les Équations III.132 et III.133 montre que :

$$\begin{aligned} 1 - ikt_l &= C_l \cos(\eta_l) \\ kt_l &= -C_l \sin(\eta_l) \end{aligned} \quad (\text{III.167})$$

ce qui confirme une deuxième fois que $C_l = \exp(i\eta_l)$, et conduit immédiatement à la connexion entre la matrice- t et la phase de diffusion :

$$t_l(E) = -\frac{1}{\sqrt{E}} e^{im} \sin(\eta_l). \quad (\text{III.168})$$

La représentation dans l'espace réel de la matrice t prend la forme :

$$t(E; \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_L Y_L(\mathbf{r}) t_l(E; r, r') Y_L(\mathbf{r}'). \quad (\text{III.169})$$

Et par analogie avec l'Équation III.151, on a :

$$\int_0^\infty t_l(E; r, r') j_l(kr') r'^2 dr' = V(r) P_l(r; E). \quad (\text{III.170})$$

Ce qui mène à :

$$t_l(E; r, r') = \int_0^{R_{MT}} j_l(kr) V(r) P_l(r; E) r^2 dr. \quad (\text{III.171})$$

Dans l'espace réciproque (k -représentation), et d'après la représentation dans l'espace réel on trouve :

$$\begin{aligned} t_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} &= \int d^3r' \int d^3r \phi_{\mathbf{k}}^0(\mathbf{r}) t(E; r, r') \phi_{\mathbf{k}'}^0(\mathbf{r}') \\ &= \frac{(4\pi)^2}{\mathcal{V}} \sum_L Y_L(\mathbf{k}) t_l(E) Y_L(\mathbf{k}') \\ &= \frac{4\pi}{\mathcal{V}} \sum_l (2l+1) t_l(E) P_l(\cos \xi) \end{aligned} \quad (\text{III.172})$$

avec ξ est l'angle entre les vecteurs \mathbf{k} et \mathbf{k}' .

Après cela, la fonction de Green $G(E; \mathbf{r}, \mathbf{r}')$ est connectée à la fonction de Green pour un électron libre $g^0(E; \mathbf{r}, \mathbf{r}')$, via l'Équation de Dayson III.158 :

$$G(E; \mathbf{r}, \mathbf{r}') = g^0(E; \mathbf{r}, \mathbf{r}') + \int d^3r_1 \int d^3r_2 g^0(E; r, r_1) t_l(E; r_1, r_2) g^0(E; r_2, r') \quad (\text{III.173})$$

Et à cause de la symétrie sphérique, on utilise l'approche :

$$G(E; r, r') = \sum_L Y_L(r) G_l(E; r, r') Y_L(r'). \quad (\text{III.174})$$

Ce qui donne :

$$G_l(E; \mathbf{r}, \mathbf{r}') = g_l^0(E; \mathbf{r}, \mathbf{r}') + \int_0^{R_{MT}} r_1^2 dr_1 \int_0^{R_{MT}} r_2^2 dr_2 g_l^0(E; r, r_1) t_l(E; r_1, r_2) g_l^0(E; r_2, r'). \quad (\text{III.175})$$

On considère tout d'abord le cas où r et $r' > R_{MT}$. On trouve à partir des Équations III.168 et III.169 que :

$$\begin{aligned} G_l(E; \mathbf{r}, \mathbf{r}') &= k \left[h_l^+(kr_>) j_l(kr_<) - h_l^+(kr) h_l^+(kr') e^{i\eta_l} \sin(\eta_l) \right] \\ &= kh_l^+(kr_>) P_l(r_<; E) \quad r, r' > R_{MT} \end{aligned} \quad (\text{III.176})$$

où nous avons posé :

$$\begin{aligned} g_l^0(E; r, r') &= k j_l(kr_<) h_l^+(kr_>) \\ \text{avec } h_l^+(x) &= n_l(x) - i j_l(x) \end{aligned} \quad (\text{III.177})$$

nous avons aussi utilisé la définition de $P_l(r; E)$ III.158 dans le passage entre les deux lignes d'Équation III.176. $h_l^+(x)$ s'appelle **la fonction sphérique de Hankel du deuxième type**, alors que $r_>$ est le rayon le plus grand ($r_<$ le plus petit) entre r et r'

Dans le cas où r et $r' < R_{MT}$, $G_l(E; \mathbf{r}, \mathbf{r}')$ peut s'écrire en terme de la solution régulière P_l , et la solution irrégulière singulière N_l de l'Équation de Schrödinger défini dans III.140. L'Équation de Lippmann-Schwinger de $N_l(r; E)$ s'écrit :

$$N_l(r; E) = n_l(r; E) + \int_0^{R_{MT}} g_l^0(E; r, r') V(r') N_l(r'; E) r'^2 dr' \quad (\text{III.178})$$

Les deux solutions P_l et N_l doivent être logarithmiquement continues à $r = R_{MT}$. Afin d'adapter le comportement de l'Équation III.140, on définit :

$$H_l^+(r; E) = \begin{cases} N_l(r; E) - i \exp(-2i\eta_l(E)) P_l(r; E) & r < R_{MT} \\ h_l^+(E; r) & r > R_{MT} \end{cases} \quad (\text{III.179})$$

L'expression finale de la fonction de Green d'une diffusion par un seul potentiel est :

$$G(E; r, r') = k \sum_L Y_L(r) P_l(r_<; E) H_l^+(r_>; E) Y_L(r') \quad (\text{III.180})$$

On remarque que dans le cas où $V(r) = 0$, on a $\eta_l(E) \rightarrow 0$, donc $P_l \rightarrow j_l$, $N_l \rightarrow n_l$, $H_l^+ \rightarrow h_l^+$, l'Équation III.180 prend alors la forme de III.177.

5.2.3 Densité d'état et fonction de Green

Comme c'est déjà discuté la densité d'état $n(r, E)$ se réfère à la distribution des électrons d'une énergie E dans l'espace et elle peut être exprimée par la partie imaginaire de la fonction

de Green (Équation. III.142) :

$$n(E; r) = \sum_{\sigma} \phi_{\sigma}(r) \phi_{\sigma}^*(r') \quad (\text{III.181})$$

ce qui donne :

$$n(E; r) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G(E; r, r'), \quad (\text{III.182})$$

ce résultat, se découle de l'identité de Dirac :

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{E - E_k \pm i\varepsilon} = \mathcal{P} \left(\frac{1}{E - E_k \pm i\varepsilon} \right) \mp i\pi \delta(E - E_k) \quad (\text{III.183})$$

ou \mathcal{P} représente la partie principale de l'intégrale de Cauchy. On peut déduire de l'Équation III.182 l'expression de la densité spectrale d'états, qui s'écrit comme :

$$n(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int G(E; r, r') d^3r = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \text{Tr} G(E), \quad (\text{III.184})$$

la dernière étape souligne que la trace de l'opérateur de Green $G(E)$ peut être prise dans n'importe quelle base, pas seulement dans la représentation en espace réel. D'un autre côté, la densité de charge est trouvée comme une intégrale de $n(E; r)$ sur les énergies jusqu'au niveau de Fermi :

$$\rho(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{E_F} G(E; r, r') dE = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{E_F} \text{Tr}(\hat{r}G(E)) dE \quad (\text{III.185})$$

avec $\hat{r} = |r\rangle \delta(r - r') \langle r'|$ est l'opérateur position. À partir de ces deux quantités, on voit ainsi que l'évaluation des fonctions d'onde $\phi_{\sigma}(\mathbf{r})$ est évitée et il est remplacé par des fonctions de Green qui contiennent toutes les informations données par la fonction d'onde, on peut trouver donc toutes les propriétés physiques du système en calculant cette fonction de Green. En fait, la valeur moyenne de n'importe quelle grandeur physique $\langle \hat{O} \rangle$ peut s'exprimer comme :

$$\langle \hat{O} \rangle = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{E_F} \text{Tr}(\hat{O}G(E)) dE, \quad (\text{III.186})$$

cette écriture est possible due la représentation spectrale de la fonction de Green (Équation. III.142).

Les changements dans les densités d'états intégrés $\Delta N(E)$, entre les systèmes perturbés et non-perturbés ou bien en autre terme, en présence et en absence de V , peuvent être exprimés

Chapitre III. Calcul de structure électronique : Cadre théorique

en fonction de la matrice T . À partir de l'Équation III.184, le changement dans la densité d'état s'écrit :

$$\Delta n(E) = -\frac{1}{\pi} \text{ImTr} [G(E) - G_0(E)], \quad (\text{III.187})$$

d'autre part, on utilise l'identité III.142 pour écrire $G(E)$ comme :

$$G(E) = \frac{\partial \ln G^{-1}(E)}{\partial E}. \quad (\text{III.188})$$

Nous insérons cette dernière dans l'Équation III.187, on trouve :

$$\begin{aligned} \Delta n(E) &= -\frac{1}{\pi} \text{ImTr} \frac{\partial}{\partial E} [\ln G^{-1} - \ln G_0^{-1}] \\ &= -\frac{1}{\pi} \text{ImTr} \frac{\partial}{\partial E} [\ln G_0 G^{-1}] \\ &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{\partial}{\partial E} \text{Tr} [\ln G_0 G^{-1}]. \end{aligned} \quad (\text{III.189})$$

Si nous introduisons les Équations de Dayson III.152 et III.156, ceci devient :

$$\begin{aligned} \Delta n(E) &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{\partial}{\partial E} \text{Tr} \ln [1 - G_0 V] \\ &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{\partial}{\partial E} \text{Tr} \ln [T^{-1} V]. \end{aligned} \quad (\text{III.190})$$

La totalité des changements des densités d'états est calculés par l'intégral suivant :

$$\Delta N(E) = \int_{-\infty}^E \Delta n(\epsilon) d\epsilon = -\frac{1}{\pi} \text{ImTr} \ln [T^{-1} V]_{-\infty}^E \quad (\text{III.191})$$

Nous utilisons la propriété $\ln(ab) = \ln a + \ln b$, on peut se débarrasser du terme V dans l'intégral, car il dépend pas de l'énergie E . La contribution de la borne $-\infty$ de l'intégrale, ne contribue pas également dans le calcul des changements des densités d'états puisqu'elle n'appartient pas aux spectres de l'hamiltonien, ΔN par conséquent s'écrit :

$$\Delta N(\epsilon) = \frac{1}{\pi} \text{ImTr} \ln T(E). \quad (\text{III.192})$$

5.3 Théorie de diffusion multiple

Après l'analyse du cas de diffusion par un seul potentiel isolé dans la partie précédente. Dans cette partie, nous étendrons l'étude à un ensemble de diffuseurs. Nous considérons alors un système périodique idéal sans défaut de potentiels-MT non-chevauchants de symétries sphériques $V_n(r - R_n)$ autour de chaque centre de diffusion (site atomique) où les centres se trouvent aux vecteurs de réseau R_n , et le rayon de chaque sphère est R_{MT} . Il est utile donc, d'introduire un nouveau système de coordonnées dans chaque cellule autour de R_n et $R_{n'}$.

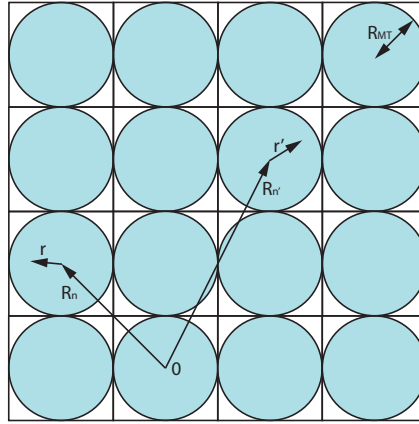


FIGURE III.16 – Système de coordonnées dans un potentiels-MT [309]

$$r \rightarrow r + R_n, \quad r' \rightarrow r' + R_{n'} \quad (\text{III.193})$$

Les nouvelles coordonnées sont limitées à la maille de Wigner-Seitz. Ceci est illustré dans la Figure. III.16.

5.3.1 Constante de structure

Avant de commencer notre étude sur la théorie de diffusion multiple, nous définissons la constant de structure qui est une quantité importante qui nous aidera à terminer ultérieurement nos calculs.

Avec la mise en place de ce nouveau système de coordonnées, la fonction de Green d'un électron libre $G^0(E; R_n + \mathbf{r}, R_{n'} + \mathbf{r}')$ et par analogie aux Équations III.161 et III.177 s'écrit :

$$\begin{aligned} G^0(E; R_n + \mathbf{r}, R_{n'} + \mathbf{r}') &= -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|r+R_n-r-R'_{n'}|}}{|r+R_n-r-R'_{n'}|} \\ &= \frac{k}{4\pi} h_0^+(k|r+R_n-r-R'_{n'}|) \end{aligned} \quad (\text{III.194})$$

avec :

$$h_0^+(k|r + R_n - r - R'_{n'}) = 4 \sum j_L(k|r - r'|) h_L^+(-k|R_n - R'_{n'}|) \quad (\text{III.195})$$

où nous avons utilisé les abréviations :

$$\begin{aligned} j_L(k|r - r'|) &= j_l(k|r - r'|) Y_L(|r - r'|) \\ h_L^+(-k|R_n - R'_{n'}|) &= h_l^+(k|R_n - R'_{n'}|) Y_L(-|R_n - R'_{n'}|). \\ \text{avec } Y_L(-|R_n - R'_{n'}|) &= (-1)^l Y_L(|R_n - R'_{n'}|) \end{aligned} \quad (\text{III.196})$$

également on fait introduire le théorème d'addition :

$$i^l j_L(k|r - r'|) = 4\pi \sum_{L', L''} i^{l'-l''} C_{LL'L''} j_{L'}(kr') j_{L''}(kr'') \quad (\text{III.197})$$

$C_{LL'L''}$ est appelé **coefficient de Gaunt** :

$$C_{LL'L''} = \int d\Omega Y_L(k) Y_{L'}(k) Y_{L''}(k) \quad (\text{III.198})$$

on obtient alors :

$$h_0^+(k|r + R_n - r - R'_{n'}) = (4\pi)^2 \sum_{L, L', L''} i^{l-l'+l''} j_L(kr) j_{L'}(kr') C_{LL'L''} h_{L''}^+(k|R_n - R'_{n'}|) \quad (\text{III.199})$$

de tout ce qui précède, la fonction de Green d'un électron libre $G^0(E; R_n + \mathbf{r}, R_{n'} + \mathbf{r}')$ devient donc :

$$G^0(E; R_n + \mathbf{r}, R_{n'} + \mathbf{r}') = \delta_{nn'} k \sum_L j_L(kr_{<}) h_L^+(kr_{>}) + \sum_{L, L'} j_L(kr)_{L, L'} g_{LL'}^{nn'}(E) j_{L'}(kr') \quad (\text{III.200})$$

avec :

$$g_{LL'}^{nn'}(E) = (1 - \delta_{nn'}) k 8\pi^2 \sum_{L''} i^{l-l'+l''} C_{LL'L''} h_{L''}^+(k|R_n - R'_{n'}|) \quad (\text{III.201})$$

où $g_{LL'}^{nn'}(E)$ est intitulé constante de structure.

5.3.3 Fonction de Green structurelle

Par analogie a l'Équation de Schrödinger de la fonction de Green décrit dans le cas de diffusion par un seul site (Équation. III.141), l'Équation de Schrödinger pour un maille qui

entoure R_n s'écrit :

$$\left(\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - V_n(r) + E \right) G(E; R_n + \mathbf{r}, R_{n'} + \mathbf{r}') = \delta_{nn'} \delta(r - r'), \quad (\text{III.202})$$

pour $R_n \neq R_{n'}$, la fonction de green satisfait l'Équation de Schrödinger homogène comme le terme source s'annule, par conséquent la fonction de Green peut être étendue aux fonctions propres $P_L^n(\mathbf{r}; E) = P_L^n(r; E) Y_L(\mathbf{r})$, où $P_L^n(r; E)$ est la solution régulière de l'Équation de Schrödinger radial de potentiel $V_n(r)$ et d'énergie E . Dans ce cas la fonction de Green s'écrit :

$$G(E; R_n + \mathbf{r}, R_{n'} + \mathbf{r}') = \delta_{nn'} G^n(E; R_n + \mathbf{r}, R_{n'} + \mathbf{r}') + \sum_{L, L'} P_L^n(r; E) G_{LL'}^{nn'}(E) P_{L'}^{n'}(r', E). \quad (\text{III.203})$$

Le premier terme de la coté droite de l'Équation III.203 est la fonction de Green G^n de diffusion par un seul potentiel-MT V_n intégré dans un espace libre, avec :

$$\begin{aligned} G^n(E; R_n + \mathbf{r}, R_{n'} + \mathbf{r}') &= \sum_L Y_L(r) G_L^n(E; r, r') Y_L(r') \\ G_L^n(E; r, r') &= k P_L^n(r_<; E) H_L^{+(n)}(r_>; E) \end{aligned} \quad (\text{III.204})$$

par analogie aux Équations III.174, III.177 et III.180. Le deuxième terme de III.203 contient seulement les fonctions régulières $P_L^n(r; E)$ et $P_{L'}^{n'}(r', E)$ qui satisfont l'Équation de Schrödinger homogène. Le coefficient $G_{LL'}^{nn'}(E)$, qui reste à déterminer "contient tous les termes de diffusion multiple entre les potentiels-MT". Ce terme s'appelle la **fonction de Green structurelle**. On doit aussi mentionner qu'en cas d'un cristal idéal, et en raison de la symétrie de translation de notre cristal $G_{LL'}^{nn'}(E)$ dépend seulement de la différence $R_n - R_{n'}$, ceci exprimé par :

$$G_{LL'}^{nn'}(E) = G_{LL'}^{0, (n-n')} (E) = G_{LL'}^{(n-n'), 0}. \quad (\text{III.205})$$

La fonction de Green de diffusion par cristal $G(E; R_n + \mathbf{r}, R_{n'} + \mathbf{r}')$ et la fonction de Green d'un électron libre $G^0(E; R_n + \mathbf{r}, R_{n'} + \mathbf{r}')$ sont reliés par l'Équation de Dayson III.156 :

$$\begin{aligned} G(E; R_n + \mathbf{r}, R_{n'} + \mathbf{r}') &= \delta_{nn'} G^0(E; R_n + \mathbf{r}, R_{n'} + \mathbf{r}') \\ &+ \sum_{n''} \int d\mathbf{r} G^0(E; R_n + \mathbf{r}, R_{n'} + \mathbf{r}') \Delta V_{n''}(r'') G(E; R_{n''} + \mathbf{r}'', R_{n'} + \mathbf{r}'). \end{aligned} \quad (\text{III.206})$$

Pour le cas de l'Équation III.130 on a, $V^0(r) = 0$ et $\Delta V(r) = \sum_n V_n(r)$, l'Équation de Dayson devient donc :

$$G(E; R_n + \mathbf{r}, R_{n'} + \mathbf{r}') = \delta_{nn'} G^0(E; R_n + \mathbf{r}, R_{n'} + \mathbf{r}') \quad (\text{III.207})$$

$$+ \sum_{n''} \int d\mathbf{r} G^0(E; R_n + \mathbf{r}, R_{n'} + \mathbf{r}') V_{n''}(r'') G(E; R_{n''} + \mathbf{r}'', R_{n'} + \mathbf{r}').$$

Si nous insérons les expressions III.200, III.201 et III.206 dans l'Équation III.203, nous obtenons en fin de compte l'Équation de Dayson algébrique :

$$G_{LL'}^{nn'}(E) = g_{LL'}^{nn'}(E) + \sum_{n'', L''} g_{LL''}^{nn''}(E) t_{l''}^{n''}(E) G_{L''L'}^{n''n'}(E) \quad (\text{III.208})$$

$$= g_{LL'}^{nn'}(E) + \sum_{n'', L''} \sum_{n''', L'''} g_{LL''}^{nn''}(E) t_{l''}^{n''}(E) g_{L''L'''}^{n''n'''}(E) t_{l'''}^{n'''}(E) g_{L''L'}^{n'''n'} + \dots$$

où la matrice de transition $t_{l''}^{n''}(E)$ sur tous les sites de la maille entre comme une perturbation de l'espace libre au lieu du potentiel qui apparaît dans l'Équation de Dayson normale.

Cette procédure peut être simplement tracé en utilisant la notation d'opérateur, l'Équation III.208 s'écrit donc comme :

$$G = g^0 + g^0 t G = g^0 + g^0 t g^0 + g^0 t g^0 t g^0 + \dots \quad (\text{III.209})$$

Cette Équation peut formellement être résolu par :

$$G = g^0 (1 - g^0 t)^{-1} \quad (\text{III.210})$$

$$G^{-1} = (g^0)^{-1} - t.$$

5.3.3 Conditions aux bords périodiques

Lorsque les centres de diffusion sont alignés périodiquement comme dans le cas d'un cristal périodique idéal, la fonction de Green structurelle $G_{LL'}^{nn'}$ peut s'écrit en fonction de $g_{LL'}^{nn'}$ et alternativement peut être résolue par transformation de Fourier avec :

$$G_{LL'}^{nn'}(E) = \int_{BZ} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \exp(ik(R_n - R_{n'})) G_{LL'}(k, E) \quad (\text{III.211})$$

$$g_{LL'}^{nn'}(E) = \int_{BZ} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \exp(ik(R_n - R_{n'})) g_{LL'}(k, E).$$

où Ω est le volume de la maille élémentaire et $\frac{(2\pi)^3}{\Omega}$ est celui de la 1^{ère} zone de Brillouin, à l'aide de l'identité :

$$\sum_n \exp(ikR_n) = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \sum_n \delta(k - R_n) \quad (\text{III.212})$$

l'Équation III.208 devient donc :

$$G_{LL'}(k, E) = g_{LL'}(k, E) + \sum_{n'', L''} g_{LL''}(k, E) t_{L''}(k, E) G_{L''L'}(k, E) \quad (\text{III.213})$$

et finalement par le biais de l'Équation III.210 la fonction de Green structurelle devient :

$$G_{LL'}^{mn'}(E) = \int_{BZ} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} d^3k \exp(ik(R_n - R_{n'})) \sum_{L''} \left[(1 - g(k, E) t(E))^{-1} \right]_{LL''} g_{L''L'}(k, E) \quad (\text{III.214})$$

5.3.4 Les Équations KKR et Structure de Bande

L'Équation de Lippmann-Schwinger pour une fonction de Bloch ϕ_k dans le cas d'un cristal périodique de potentiels-MT $V^0(r)$ égaux à chaque site R_n s'écrit :

$$\phi_k(r + R_n; E) = \sum_{n'} \int d^3r' G^0(E; R_n + \mathbf{r}, R_{n'} + \mathbf{r}') V^0(r') \phi_k(r' + R_{n'}; E), \quad (\text{III.215})$$

où G^0 est la fonction de Green d'un électron libre III.194. Si on compare notre Équation de Lippmann-Schwinger avec celle de III.160 dans le cas d'une diffusion par un seul site on remarque que le terme d'onde plane incidente dans cette situation est absent, car on suppose que nos ondes sont diffusées d'un site à l'autre. On note en plus que l'expansion du moment angulaire de la fonction de Bloch proche d'un site R_n , s'écrit sous la forme :

$$\begin{aligned} \phi_k(r + R_n; E) &= \frac{1}{\sqrt{\mathcal{V}}} \sum_L c_L^n(k) P_L(r, E_k) \\ c_L^n(k) &= \exp(ikR_n) c_L(k) \end{aligned} \quad (\text{III.216})$$

où \mathcal{V} est le volume du cristal. Si nous insérons cette Équation et l'Équation III.162 dans l'Équation de Lippmann-Schwinger de ϕ_k , III.215 devient :

$$\begin{aligned} \sum_L \left[j_l(kr) + \int d^3r' G^0(E; R_n + \mathbf{r}, R_n + \mathbf{r}') V^0(r') P_L(r'; E) \right] c_L^n(k) \\ = \\ \sum_{n', L'} \int d^3r' G^0(E; R_n + \mathbf{r}, R_{n'} + \mathbf{r}') V^0(r') P_{L'}(r'; E) c_{L'}^{n'}(k) \end{aligned} \quad (\text{III.217})$$

Chapitre III. Calcul de structure électronique : Cadre théorique

on rappelle que $P_L(r; E) = P_l(r; E) Y_L(r)$ et $j_L(kr) = j_l(kr) Y_L(r)$. Le second terme de la partie gauche de cette Équation s'annule avec la partie droite quand $n = n'$. III.217 devient donc :

$$\begin{aligned} \sum_L j_l(kr) c_L^n(k) &= \sum_{n' \neq n} \sum_{L'} \int d^3 r' G^0(E; R_n + \mathbf{r}, R_{n'} + \mathbf{r}') V^0(r') P_{L'}(r'; E) c_{L'}^{n'}(k) \\ \sum_L j_l(kr) c_L^n(k) &= \sum_{n' \neq n} \sum_{L, L'} \int d^3 r' j_L(kr) g_{LL'}^{nn'}(E) \langle j_l | V^0 | P_{L'} \rangle c_{L'}^{n'}(k) \end{aligned} \quad (\text{III.218})$$

où nous avons utilisé l'Équation III.200 pour la fonction de Green de l'électron libre G^0 , l'élément matriciel $\langle j_l | V^0 | P_{L'} \rangle$ et donnée par l'Équation III.164. Il s'ensuit donc :

$$\sum_L c_L^n(k) = \sum_{n' \neq n} \sum_{L, L'} \int d^3 r' g_{LL'}^{nn'}(E) t_l(E) c_{L'}^{n'}(k). \quad (\text{III.219})$$

Avec l'inverse de la transformée de Fourier III.212, et l'Équation III.211, on trouve :

$$g_{LL'}(k, E) = \sum_{n' \neq n} \exp(-ik(R_n - R_{n'})) g_{LL'}^{nn'}(E). \quad (\text{III.220})$$

Avec cette définition, l'Équation III.219 peut s'écrire alors :

$$\sum_{L'} [\delta_{LL'} - g_{LL'}(k, E) t_l(E)] c_{L'}^{n'}(k) = 0. \quad (\text{III.221})$$

Comme c'est déjà mentionné, l'une des caractéristiques de la méthode KKR, est que la structure décrite par les sites de réseau R_n , et les propriétés de diffusion décrites par les déphasages d'un potentiel MT, $\eta_l(E)$, entrent séparément dans les Équations, déterminant E_k et $c_L(k)$. Dans le but d'avoir cette séparation additivement l'Équation III.221 est réécrite de la manière suivante :

$$i^l \sum_{L'} [(t_l)^{-1} \delta_{LL'} - i^{-l} g_{LL'} i^{l'}] i^{-l'} t_{l'} c_{L'} = 0 \quad (\text{III.222})$$

où d'après l'Équation III.168 :

$$(t_l)^{-1} = -k \frac{\exp(-i\eta_l)}{\sin(\eta_l)} = -k \cot(\eta_l) + ik \quad (\text{III.223})$$

avec le nouveau coefficient de la fonction de Bloch :

$$d_L(k) = i^{-l} t_l(E) c_L(k) \quad (\text{III.224})$$

III.6 Approximation cohérente du potentiel (CPA)

et la nouvelle constante de structure :

$$B_{LL'}(k, E) = i^{-l+l'} g_{LL'}(k, E) - ik\delta_{LL'} \quad (\text{III.225})$$

les équations matricielles de KKR finales sont :

$$\sum_{L'} \left[B_{LL'}(k, E) + \sqrt{E} \cot(\eta_l(E)) \delta_{LL'} \right] d_{L'}(k) = 0. \quad (\text{III.226})$$

la solution non triviale ($d_{L'}(k) \neq 0$) de l'équation de KKR séculaire III.226, est le déterminant séculaire :

$$\det \left| B_{LL'}(k, E) + \sqrt{E} \cot(\eta_l(E)) \delta_{LL'} \right| = 0. \quad (\text{III.227})$$

Pour un vecteur d'onde de Bloch k donnée, ceci est la relation de dispersion non linéaire des bandes d'énergie $E = E_k$. Elle se trouve donc à partir des racines du déterminant séculaire, avec la taille de l'équation séculaire dépend du moment cinétique maximal nécessaire. III.227. Souvent, il est plus efficace de fixer l'énergie et de scanner le vecteur d'onde k pour trouver les racines, car les déphasages η_l ne dépendent que de l'énergie alors que les constantes de structure $B_{LL'}$ ne dépendent que de k   un E donné.

Les vecteurs propres $d_{L'}(k)$ de l'équation III.226 à leurs tours déterminent les fonctions d'ondes III.227, puisque les vecteurs propres de la fonction de Green sont les mêmes que ceux de l'hamiltonien, à l'intérieur de chaque sphère, la solution est simplement une combinaison linéaire :

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{L'} d_{L'}(\mathbf{k}) \phi_L(\mathbf{r}), \quad (\text{III.228})$$

où $\phi_L(\mathbf{r})$ sont connus puisqu'ils ont été utilisés pour trouver les déphasages et la matrice t . En dehors des sphères, la fonction d'onde peut être trouvée à partir de l'équation de la fonction de Green :

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = - \int d\mathbf{r}' G^0(E_k; |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) V(\mathbf{r}') \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}'), \quad (\text{III.229})$$

qui peut être évalué avec \mathbf{r}' restreint à la région interstitielle avec des conditions aux limites sur chaque sphère.

6 Approximation cohérente du potentiel (CPA)

Dans la nature, les matériaux ne sont pas tout à fait purs ni parfaitement ordonnés, les alliages entre autres représentent des classes importantes de matériaux allant des alliages

métalliques, où les propriétés mécaniques et magnétiques peuvent être contrôlées, aux semi-conducteurs où les propriétés électroniques délicates sont ajustées en fonction de la composition, pareillement dans les semi-conducteurs magnétique dilués (DMS), les impuretés se présentent d'une manière aléatoire dans le cristal. Par conséquent, la considération de désordre est une évidence, quand nous voulons effectuer un calcul théorique sur le matériau.

Il existe deux types d'approches théoriques généraux : des calculs directs sur des mailles sélectionnées et des méthodes approximatives qui prennent le désordre en moyenne. La première approche permet d'étudier directement les effets à courte portée et de même peut-être très puissante en utilisant des méthodes spécifiques comme les super-cells et les clusters [310]. Pour la deuxième approche, nous nous concentrerons sur **l'approximation du potentiel cohérent (CPA)**, qui fournit une approche intuitive mais précise, lorsqu'elle est combinée avec les méthodes de fonction de Green KKR. Ces méthodes sont largement appliquées dans les alliages métalliques cristallins. La formulation qui sous-tend le travail actuel est due à Soven [311] et Velicky, et al. [312], et des travaux antérieurs de Lax [313] et Beeby [314].

L'idée générale de l'approche CPA est de trouver un milieu effectif (appelé milieu CPA) et de formuler un potentiel effectif (ou cohérent) dont les propriétés sont aussi proches que possibles de celles d'un alliage désordonné. C'est-à-dire lorsque le potentiel est placé sur chaque site du réseau du milieu effectif, il imite les propriétés électroniques de l'alliage réel, la fonction de Green totale du système effectif ne change donc pas lors du remplacement du potentiel effectif par le potentiel réel. Par conséquent, les propriétés de diffusion du potentiel effectif sont donc déterminées de manière auto-cohérente en termes de théorie du champ moyen local.

Le temps nécessaire pour effectuer des calculs CPA est nettement inférieur à celui des approches de super-cells où le désordre est approximé par des configurations générées de manière aléatoire dans un grand nombre de super-cells larges. L'avantage important est que la CPA n'affecte pas la symétrie translationnelle de la cellule primitive alors que les super-cells doivent être choisies suffisamment grandes pour éviter les effets de l'ordre supposé. La CPA permet d'étudier la structure électronique en fonction de substitution, ce qui est très important pour décrire les transitions de phase ainsi que pour étudier l'évolution de la structure électronique dans la présence de certaines concentrations [315].

Supposons pour des raisons de simplicité un alliage binaire de deux composantes $Q = A$ et B , réparties aléatoirement sur des sites d'un réseau R avec des probabilités c_A et c_B telles que la condition $c_A + c_B = 1$ soit satisfaite. Cette condition de caractère aléatoire complet implique une négligence complète des corrélations statistiques à courte portée, et elle est essentielle pour le développement théorique ultérieur. En plus de cela, le désordre de position est également négligé, ce qui impliquerait des déplacements d'atomes de leurs positions dans un réseau idéal

III.6 Approximation cohérente du potentiel (CPA)

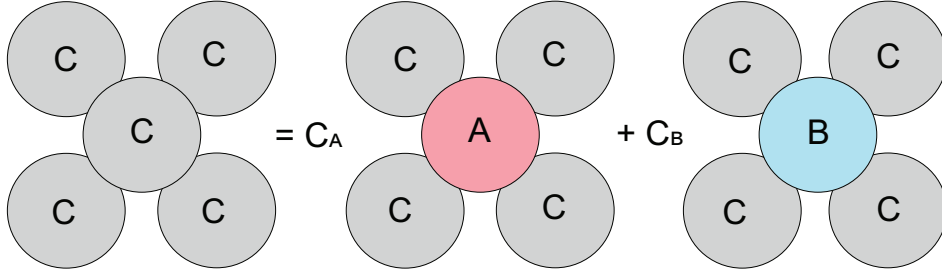


FIGURE III.17 – Représentation schématique de la condition CPA pour un alliage binaire. Les sites C sont occupés par un potentiel cohérent, tandis que les sites A et B sont occupés par des potentiels d'impuretés. L'Équation indique que la moyenne doit être égale à la moyenne pondérée sur les sites A et B avec les concentrations C_A et C_B , chacun dans le même milieu cohérent [247].

sous-jacent.

Comme l'illustre la Figure. III.17, quand on introduit un composant $Q = A$ ou B de l'alliage $A_{c_A}B_{c_B}$ dans un milieu CPA qui consiste en un système avec une matrice de diffusion cohérent T_C sur chaque site de diffusion. La condition CPA pour obtenir le milieu cohérent est qu'en moyenne, la diffusion supplémentaire due au remplacement d'une matrice T_C cohérente par des impuretés ayant des matrices de diffusion T_Q doit disparaître.

Mathématiquement, en terme de matrice de diffusion $T(E)$, cette condition peut s'écrire :

$$T_C(E) = \sum_Q C_Q T_Q(E). \quad (\text{III.230})$$

Ici $T_C(E)$ décrit la diffusion à partir du milieu effectif ordonné de potentiels cohérents, tandis que $T_Q(E)$ décrit la diffusion à partir des systèmes dans lesquels le potentiel cohérent est placé sur chaque site sauf le site central sur lequel, les atomes de l'alliage aléatoire sont situés.

D'une autre part, puisque les impuretés sont situées au centre du milieu CPA, et les sites hôtes voisins ne sont pas affectés par la présence de ces impuretés, une fois que la matrice cohérente T_C est connue, toutes les propriétés de l'état fondamental sont calculées par conséquent. Il nous suffit donc de savoir la diagonale de la fonction de Green à l'origine $G(E; R_n + \mathbf{r}, R_n + \mathbf{r})$, où G est donné par l'Équation III.203. Ce problème est immédiatement résolu si la fonction de Green structurelle de l'Équation III.203 pour le cristal hôte parfait $\tilde{G}_{LL'}^{00}(E)$ (c'est-à-dire $n = n' = 0$) est connu :

$$G_{LL'}^Q(E) = \sum_{L''} \tilde{G}_{LL''}^{00} \left[1 - (T_Q - T_C) \tilde{G}^{00} \right]_{L''L'}^{-1}, \quad (\text{III.231})$$

où :

$$\tilde{G}_{LL'}^{00} = \int_{BZ} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} d^3k \tilde{G}_{LL'}(k) = \int_{BZ} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} d^3k \sum_{L''} g_{LL''}(k, E) \left[(1 - T_C g(k, E))^{-1} \right]_{L''L'}. \quad (\text{III.232})$$

Or T_C est déterminé d'une façon auto-cohérente par :

$$\tilde{G}_{LL''}^{00} = \sum_Q C_Q G_{LL'}^Q(E) \quad (\text{III.233})$$

Cette Équation signifie que nous déterminons la fonction de Green structurelle du milieu CPA en prenant la moyenne pondérée de la fonction de Green où l'atome composant est placé à l'origine dans le milieu effectif, Figure. III.17. Nous obtenons après cela les T_Q pour les différents types atomiques. Ensuite, nous résolvons l'Équation précédente pour obtenir le T_C pour le milieu effectif, pour qu'on l'utilise dans l'Équation III.231, pour obtenir la fonction de Green structurelle. Ceci donne alors des nouvelles fonctions de Green de différents types atomiques en utilisant l'Équation III.203 pour le problème des impuretés. Voici ce qui est nécessaire pour redémarrer les calculs pour la prochaine itération...

Chapitre IV

Contributions

1 Contribution I : Half-métallicité dans le carbure d'étain SnC dopé par Mn et V ([Computational Condensed Matter, 25, e00504 \(2020\).](#))

1.1 Résumé de la contribution 1 :

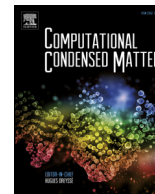
Les éléments du groupe IV, dont le **SiC**, le **SiGe**, le **SnC**, le **GeC** ... (Chapitre. [I Section. 4](#)), sont intéressants pour la conception de bandes interdites et de déformations dans les hétéro-structures. Ces systèmes sont caractérisés par des propriétés remarquables comprenant une abondance d'applications technologiques avec le **Silicium** (Si) tels que les circuits intégrés, la haute conductivité thermique avec le **Diamant**, une forte mobilité des trous dans le **Germanium** Ge, et des bandes interdites qui varient de 5.47 eV pour le Diamant $\tilde{A} \simeq 0.1$ eV pour l'étain gris α -Sn. Divers projets expérimentaux concernant la construction de matériaux IV, la formation de ces composées et les propriétés magnétiques optiques et thermiques ont été publiés.

Le carbure d'étain **SnC** est disponible sous de nombreuses formes et phases, notamment sous forme de lingot, de feuille, de tige et de plaque. Les formes de haute pureté comprennent également la poudre de carbure, la poudre submicronique et les formes nanométriques, monocristallines ou polycristallines. Comme le diamant, les composés de carbure ont tendance à être extrêmement durs, réfractaires et résistants à l'usure, à la corrosion et à la chaleur, ce qui en fait d'excellents candidats pour les revêtements protecteurs pour tiges de forage et d'autres

outils. Ils possèdent souvent d'autres propriétés précieuses en combinaison avec leurs rigidités, comme la conductivité électrique, et la faible expansion thermique.

Les propriétés électroniques et magnétiques du SnC dopée par V et Mn sont étudiées dans ce travail. Le calcul de la structure ab-initio basé sur la méthode de Koring-Kohn-Rostoker (KKR) (Chapitre. III Section. 5) combinée à l'approximation du potentiel cohérent (CPA) (Chapitre. III Section. 6) a été utilisé. Nous avons constaté que la substitution d'atomes Sn dans le carbure d'étain par des métaux de transition Mn et en V (Chapitre. II Section. 8) apporte un caractère ferromagnétique half-métallique (Chapitre. I Section. 3) avec un mécanisme de double d'échange (Chapitre. II Section. 7). Les moments partiels d'impuretés dans le composé varient légèrement de 1.11 à 1.09 μ_B dans le cas de V et de 3.56 à 3.5 μ_B pour le cas de Mn . Alors que la polarisation s'avère égale à 100%, dans les deux cas où la direction des spins up est conducteur, tandis que la direction des spins down est isolant. En utilisant la loi de Vegard, nous avons déterminé le paramètre de réseaux des composés dopants en fonction des concentrations d'impuretés. De telles caractéristiques ont des implications significatives pour les performances des instruments spintroniques et elles augmentent leur capacité de magnéto-résistance à un taux énorme (Chapitre. I Section. 2). Par conséquent, la température critique (Température de Curie (Chapitre. II Section. 6)) peut être contrôlée en faisant varier la concentration des impuretés.

1.2 Contenu de la contribution 1 :



Half-metallicity in *Mn* and *V* doped tin-carbide SnC

T. El-Achari^a, F. Goumrhar^{a,*}, L.B. Drissi^{a,b}, R. Ahl Laamara^{a,c,**}

^a LPHE, Modeling & Simulations, Faculty of Science, Mohammed V University, Rabat, Morocco

^b Hassan II Academy of Science and Technology, Rabat, Morocco

^c Centre of Physics and Mathematics, CPM, Faculty of Science, Mohammed V University, Rabat, Morocco



ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 July 2020

Received in revised form

31 August 2020

Accepted 1 September 2020

Keywords:

First-principles methods

GGA

SnC

Curie temperature

Half-metallicity

DMS

ABSTRACT

Electronic and magnetic properties of *V* and *Mn* doping SnC are investigated in this work. The ab-initio structure calculation based on the Korring-Kohn-Rostoker (KKR) method combined with the coherent potential approximation (CPA) have been used. We have found that the substitution of Sn atoms in Tin-Carbide by *Mn* and *V* Transition Metals brings a half-metallic ferromagnetic character with a double exchange mechanism. The partial moments of impurities in the compound varies slightly from 1.11 to 1.09 μ_B in *V* case and 3.56 to 3.5 μ_B for *Mn* case. While the polarization is found to be equal 100%, in both cases where the up-spins channel is conductive, while the down channel is insulating. Using the Vegard's law, we have determined the lattice parameter of the doping compounds as function of the impurities concentrations. Such features has a significant implications for the performance of spintronic instruments and boosts their magnetoresistance ability at an enormous rate. Hence, the critical temperature can be controlled by varying the concentration of impurities.

© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Half-metallic ferromagnets (HMF) have drawn much attention due to their effectiveness in numerous industrial areas as spintronic and optoelectronic applications [1,2]. These compounds possess a spin gap making them insulators in one direction (up or down) and metallic in the opposite one. Half-metallic behavior has appeared in a large number of studies such as diluted magnetic semiconductors (DMS) [3,4] and diluted magnetic oxides (DMO) [5]. Whereas other kinds of TaB_2 type materials or CaM_2Al_{20} intermetallics (with $M = Ti, V, Cr, Nb, Mo$ and Ta) have shown metallic behavior [6,7]. DMS/DMO materials combine the characteristics and features of both semiconductors and ferromagnetic materials, although sometimes, rather than semiconducting compartment, they present a semi-metallic behavior as in the case of HgSe [8]. These half-metallic components can be attained through substituting an extrinsic semiconductor by transition-metal or rare-earth elements [9,10], causing the emergence of localized magnetic moments in the semiconductor matrix due to the electron-hole couplings. In

such systems the control of magnetization by an electric field at room temperature is possible. Many works have been focussed on the progression of functional magnetic semiconductors. It was anticipated that magnetism can be incorporated into semiconductors by injecting them with transition metal [11,12]. As a result, a ferromagnetic behavior, generally endure to near room temperature, has been identified in a multitude of semiconductor and oxide thin layers including a tiny quantity of transition metal elements [13–15]. The utilization of DMS in spintronic devices depends strongly also on the Curie temperature which must be flatly above the room temperature [16,17].

Group-IV elements including SiC, SiGe, SnC, and GeC are appealing for band-gap and strain engineering of heterostructures [18–21]. These systems are characterized by remarkable properties comprising an abundance of technological applications with silicon Si such as integrated circuits, high thermal conductivity using diamond, strong hole mobility in germanium Ge, and band-gaps that vary from 5.47 eV for diamond [22] to ≈ 0.1 eV for Grey tin α -Sn [23]. Various experimental projects regarding IV–IV materials construction, crystal growth, and magnetic properties were released as was cited in Refs. [24–26]. The ground-state energy, the lattice constant, the bulk modulus, and its pressure derivative of tin carbide SnC in the zinc blende structure was investigated [27]. The attentions were also turned to study the structural parameters, optical constants, and enthalpy of formation of this compound [28].

* Corresponding author.

** Corresponding author. Centre of Physics and Mathematics, CPM, Faculty of Science, Mohammed V University, Rabat, Morocco.

E-mail addresses: faycal.goumrhar@gmail.com (F. Goumrhar), ahllaamara@gmail.com (R.A. Laamara).

The electronic properties and the effects of an expansion of the lattice on band edge levels have been investigated too in Ref. [29]. The Elastic, vibrational and thermodynamic properties are effected in Ref. [30]. Furthermore, a study of the monolayer two-dimensional graphene-like honeycomb structure of SnC was considered in Ref. [31–33], where the electronic, magnetic, and optical properties have been calculated.

In this paper, we study the potential of half-metallicity in SnC doped with manganese Mn and vanadium V , where we examine using the ab-initio calculations, the structural, electronic, and magnetic properties of the two doped compounds. The impact of doping on this material is discussed as well.

This manuscript is divided as follows: the upcoming section presents the computational details and the structural properties of Tin carbide in the Zinc-Blend phase. Section 3 demonstrates the band structure and densities of state attained to have more understanding of the electronic and magnetic properties of $Sn_{1-x}Mn_xC$ and $Sn_{1-x}V_xC$ and then we present the total magnetic moment, spin states and spin polarization around the Fermi level and the Curie temperature of the system according to different concentrations.

2. Computational method and structural properties

To comprehend the impact of substituting a part of the matrix SnC with transition metals Mn and V , and analyzing the electronic structure and magnetic properties of this later, a first-principle method based on DFT is used. The ab-initio method is a very powerful quantum tool which made it possible to determine a lot of properties for many materials allowing to minimize the research cost for opportune exploitation [21,34,35]. The Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) method combined with coherent potential approximation (CPA) [36,37], have been widely applied to study the electronic structure of disordered alloys, are used too. Moreover, the exchange-correlation potentials are approximated by the Generalized Gradient Approximations (GGA) based on the parameterizations of Pedrew and al [38]. These methods and approximations are used as implemented in MACHIKANEYAMA2002V10 package created by H. Akai from Osaka University, Japan [39].

The $Sn(5s^2 5p^2)$, $C(2s^2 2p^2)$ and $Mn(4s^2 3d^5)$ levels are regarded as valence states. We have used higher K-points up to 500 in the irreducible part of the first Brillouin zone to inspect the Band structure of SnC . In this work, SnC is Zinc blende structured and crystallizes in the cubic $F\bar{4}3m(216)$ space group in the Hermann-Mauguin symmetry symbols as depicted in Fig. (1). This structure geometry of the compound display tetrahedral coordination. Each Tin Sn is encircled by four Carbons O and conversely.

The optimized lattice constant of this crystalline structure is $a = 5.087 \text{ \AA}$, as reported in Ref. [40], this value is too close to those found in Ref. [27–29,41], where the lattice parameter varies from 5.17 \AA to 5.84 \AA . Empty spheres (ES) with atomic number $Z = 0$ must be added to the crystalline structure to reach a good packing and enhance our calculation. In the structure of Fig. (1), the coordinates of Sn atoms in the unit cell are located at: $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ while the C atoms are placed at: $(0, 0, 0)$, and the atoms of the empty spheres are situated on $(-\frac{1}{4}, -\frac{1}{4}, -\frac{1}{4})$ and $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ respectively.

3. Results and discussion

In this section, we investigate the electronic and magnetic properties of the intrinsic Zinc blend SnC matrix, relied on the upper approaches, to understand its behavior.

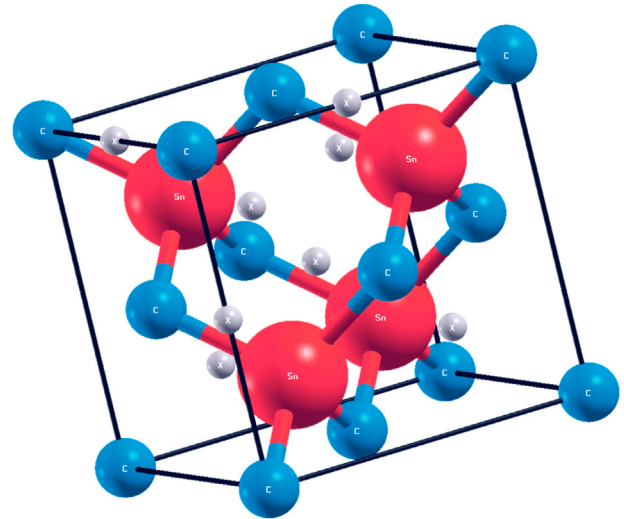


Fig. 1. Zinc Blende Structure Of SnC (Blue, Red and Grey Balls indicate Tin (Sn), Carbon (C) and Empty Spheres (ES) Atoms, respectively).

The band structure displayed in Fig. (2A) reveals that SnC , attains a total energy of -169149.9081 eV , and exhibits a direct band-gap of 0.88 eV at Γ – point. This value is in accord with the values reported in Ref. [28,29,42,43] where the band-gap energy varies from 0.75 eV to 1.20 eV , we must take into account that in DFT E_G values are always smaller than the reality due to the discontinuity of the exchange-correlation potential [44,45]. Fig. (2B) sketches the total and partial $Sn(5p)$ and $C(2p)$ density of states (DOS) around the Fermi level E_F . In addition, Fig. (2A) unveils that the valence band (VB) contains two parts: a high valence band (HVB) with energy varying from -8.10 eV to -5.20 eV and a short valence band (SVB) where the energy belongs to the interval $[-5.20, -0.65] \text{ eV}$. On the other side, the conduction band (CB) varies from 0.30 eV to 5.10 eV . One can notice the ascendancy of the $C(2p)$ dominates all regions of DOS, namely HVB, SVB, and CB. We observe also a symmetry between the up and down DOS, indicating that the intrinsic SnC matrix is not magnetic and the sum of the spin moments of the system is null.

To generate localized magnetic moments in the semiconductor matrix, we dope it with transition metals Mn and V to obtain a DMS. Recall that most often magnetism originates from the unfilled $3d$ shells of transition metals or $4f$ rare earth elements [9]. In Figs. (3 and 4) the impact of substituting a part of the matrix SnC is displayed. Figs.(3) shows the total and partial DOS of $Sn(5p)$, $Mn(3d)$, and $C(2p)$ around the Fermi Level for some chosen concentrations, namely, $x = 0.08, 0.16$ and 0.25 . Whereas Figs. (4) shows the partial DOS of SnC doped with V . The presence of new peaks in the $3d$ bands of Mn and V at E_F just for the up spins reveals a half-metallic behavior. Furthermore, the symmetry of the DOS is broken which indicates that the systems are ferromagnetic. One can remark a contraction of the altitude of the peaks of the (DOS), along with a clear expansion of the width of these peaks for both Mn (Fig. 3b, d, and f) and V (Fig. 4b, d and, f). Hence we can recognize the type of exchange coupling responsible for magnetism as a double exchange mechanism due to a risen hybridization between $C(2p)$ and $Mn(3d)$ or $V(3d)$, this interaction is a short-range interaction that can only happen when the impurities are generated. One can also observe the presence of a high spin polarization near to E_F in the systems, this behavior becomes more considerable when we raise the value of the concentrations x .

According to Vegard's law [46,47], lattice parameters of V and Mn , doped SnC will decrease linearly as long as we increase the

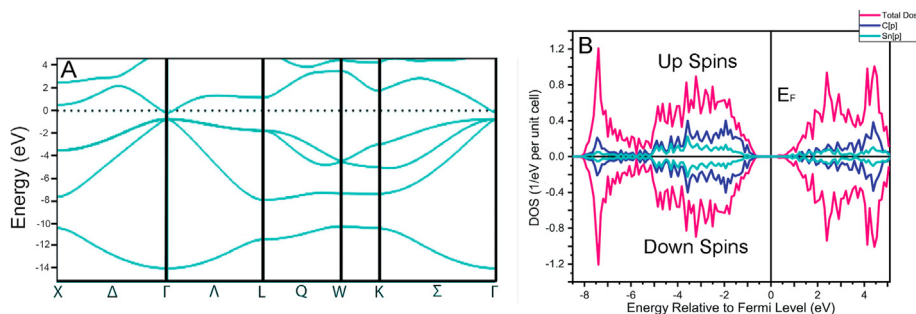


Fig. 2. (A) Band structure and (B) total and partial density of states (DOS) of intrinsic SnC

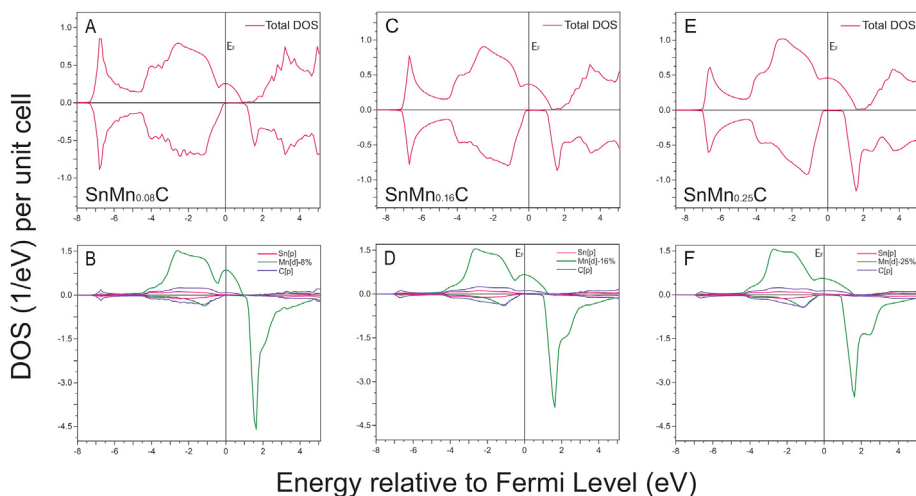


Fig. 3. Total and partial density of states (DOS) of Sn_{1-x}Mn_xC

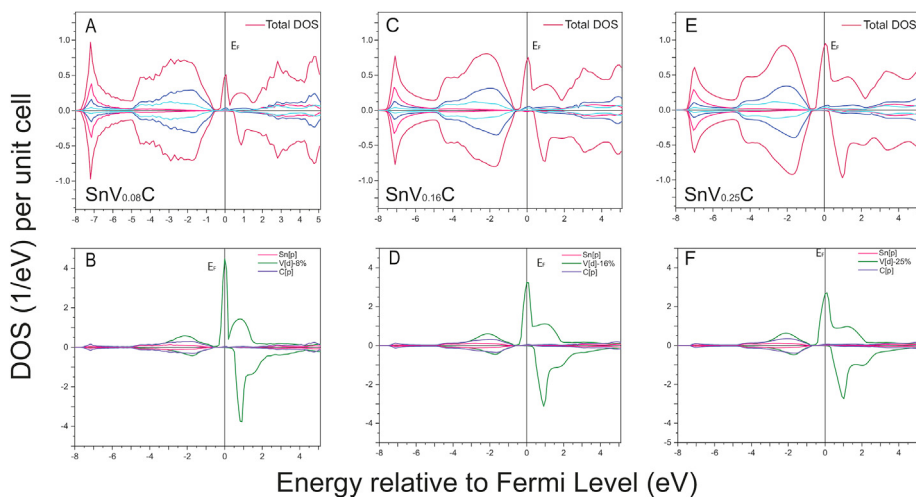


Fig. 4. Total and partial density of states (DOS) of Sn_{1-x}V_xC

impurities concentrations, following the equation:

$$a_{Sn_{(1-x)}TM_{(x)}C} = (1-x)a_{SnC} + xa_{TM} \quad (1)$$

where *TM* is *V* or *Mn*, this is a natural result since the radius of *Sn* is much bigger than those of *Mn* or *V* and hence the lattice parameters of the whole doped system will decrease. Lattice parameters of *VC* and *MnC* are obtained from Ref. [48,49] where $a_{VC} = 4.16 \text{ \AA}$ and

$a_{MnC} = 4.35 \text{ \AA}$, while *SnC* lattice parameter is the one cited in the previous section. The extracted lattice parameters of *SnVC* and *SnMnC* are presented in Table 1.

Furthermore, as shown in Fig. (5), the absolute values of the total moments of the compound change significantly as a function of impurities concentrations taking values from 8 to 25%. In Mn-doped SnC, they vary from 0.28 to 0.75 μ_B which are larger than

Table 1
Lattice Parameters of V and Mn doped SnC following Vegard's Law.

Concentrations	$Sn_{(1-x)}V_xC$ (Å)	$Sn_{(1-x)}Mn_xC$ (Å)
8%	5.01	5.03
12%	4.98	5.00
16%	4.94	4.97
20%	4.90	4.94
25%	4.86	4.90

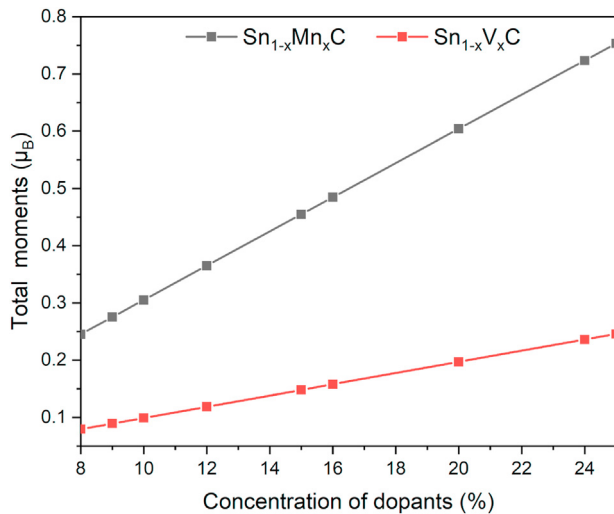


Fig. 5. Absolute values of the total moments of the compound as function of Mn and V concentrations.

0.06 to 0.24 μ_B found for V-doped SnC.

Table (2) reports the partial magnetic moments of each element in doping compounds. The main contributor in the total moment comes from the transition metals since the absolute value of these later are greater than the sum of the moments of C and Sn. Therefore, the contribution of TM (impurities) leads to the emergence of magnetism as was explored beforehand in **Fig. (3)** and in accordance with many previous works [9,50]. Notice also that the partial momentum of Mn is more significant than the one of V. Indeed, for 8% dopants as an example, it is about 3.566 μ_B much higher than that of V which is equal to 1.119 μ_B . This great difference explains at length the values of the total moment found earlier in **Fig. (5)**.

As mentioned before, SnC compounds expose half-metallic behavior. The conduction electrons in this case are quite spin-polarized. Relation 2 enables us to compute the polarization of the system and make sure of its nature [2].

Table 2
The partial moments of Mn and V doped SnC as function of concentrations.

	Doping Percentage	$M^{TM}(\mu_B)$	$M^C(\mu_B)$	$M^{Sn}(\mu_B)$
$Sn_{1-x}Mn_xC$	8%	3.566	-0.047	0.006
	12%	-3.544	0.071	-0.008
	16%	-3.528	0.093	-0.011
	20%	-3.518	0.115	-0.014
	25%	3.508	-0.143	0.017
$Sn_{1-x}V_xC$	8%	-1.119	0.018	-0.003
	12%	-1.109	0.027	-0.004
	16%	-1.103	0.036	-0.005
	20%	1.098	-0.045	0.006
	25%	1.095	-0.056	0.006

$$P = \frac{\rho^+(E_F) - \rho^-(E_F)}{\rho^+(E_F) + \rho^-(E_F)} \quad (2)$$

where ρ is the charge density of the up (+) and down (-) electrons near E_F . The obtained values of polarization as function of different concentrations are equal to 100%. The half-metals are perfect ferromagnets that show the properties of a conductive metal in one spin region and an insulator with a gap in the other region. **Table 3** expresses the values of these forbidden bands for down directions at Fermi level E_F . In both cases of doping, whether with Mn or V, the gap values decreases as the concentration of impurities increases. For V doped SnC, it varies from 0.919 to 0.722 eV whereas, for Mn doped SnC, it varies from 1.045 to 0.942 eV.

Moreover, the stabilization of the magnetic states is examined through the evaluation of the total energy difference $\Delta E = E_{DLM} - E_{FM}$, between the disordered local moment (DLM) states and ferromagnetic state [51,52]. These energies are essential to explain the magnetic order of the mixture, (DLM) states are also known as spin glass which can be understood as a division in two of the impurity ion spins, half of this spins heading towards the up direction while the other half to the down direction, the total magnetic moment disappeared in this case. The configurations $Sn_{1-x}Mn_{x/2}^+Mn_{x/2}^-C$ and $Sn_{1-x}V_{x/2}^+V_{x/2}^-C$ imply the DLM states, while $Sn_{1-x}Mn_x^+C$ and $Sn_{1-x}V_x^+C$ symbolize the ferromagnetic states. The computing results in **Table (4)** show that the absolute value of both E_{FM} and E_{DLM} increases with the concentration of dopants. The total energy difference values are displayed in the same **Table (4)** where we have ($\Delta E > 0$), affirming that the stable phase for the doped system is ferromagnetic. Moreover, according to the values noted in the table on the difference in total energy, the coupling is greater when the Mn dope SnC compared to the case of V to reach for 25% of impurities: 41.2 meV for the Mn and 11.21 meV for the V.

The attendant magnetic transition temperature (Curie temperature), computed by using the mean-field approximation (MFA), and **Table (4)** values are given by the following equation [53]:

$$T_C = \frac{2}{3} \cdot \frac{\Delta E}{K_B \cdot C}, \quad (3)$$

where K_B is the Boltzmann constant and C is the doping concentration. As shown in **Fig.(6)**, doping SnC with V can increase T_C , which goes up to about 350 K for 25% doping. We notice that T_C is above room temperature but nevertheless still smaller than a lot of other compounds that are widely used in the spintronic industry. However, alloys with low Curie Temperature T_C can be used in functional usage latter. Because of its relatively small Curie temperature, V doped SnC can be included in spintronic devices but a main part of the usage alloys with low Curie temperature up to now is fabricating an aerial conductor with self-protection frozen conditions [54]. In the other case, Mn doping SnC increases significantly T_C , which goes from 556 K for 8% up to about 1275 K for 25% doping thing that makes the diluted system $Sn_{1-x}Mn_xC$ very worthwhile for spintronic applications.

Table 3
Forbidden band for spin down.

Concentrations	V (eV)	Mn (eV)
8%	0.919	1.045
12%	0.865	1.028
16%	0.769	1.026
20%	0.766	0.944
25%	0.722	0.942

Table 4
Ferromagnetic and DLM Energies, The total energy differences and Stability Phases for $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{C}$ and $\text{Sn}_{1-x}\text{V}_x\text{C}$ as Function of Doping Percentages.

	Doping Percentage	E_{FM} (eV)	E_{DLM} (eV)	ΔE (meV)	Stability Phase
$\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{C}$	8%	-158223.3689	-158223.3632	5.76	Ferro
	12%	-152760.1189	-152760.1069	12.06	Ferro
	16%	-147296.8748	-147296.8551	19.77	Ferro
	20%	-141833.6364	-141833.6077	28.73	Ferro
	25%	-135004.5962	-135004.555	41.20	Ferro
$\text{Sn}_{1-x}\text{V}_x\text{C}$	8%	-157767.73403	-157767.73230	1.73	Ferro
	12%	-152076.65292	-152076.64938	3.54	Ferro
	16%	-146385.57508	-146385.56926	5.82	Ferro
	20%	-140694.50060	-140694.49232	8.28	Ferro
	25%	-133580.66249	-133580.65118	11.31	Ferro

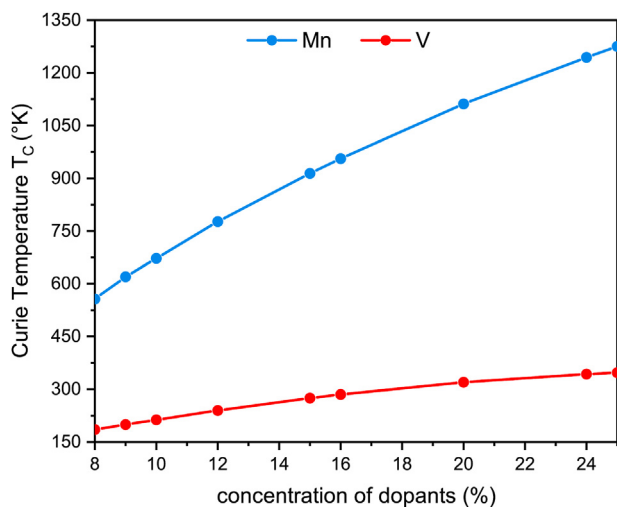


Fig. 6. Curie Temperature as Function of Mn and V concentration.

4. Conclusion

In this research work, the density of states and Curie temperature of Mn doped SnC with different concentrations were studied and discussed. Our computation exhibits half-metallic compartment due to the induction of impurities in the SnC matrix. We find out that ferromagnetic phases are the most stable ones in the compounds. T_C is higher than the room temperature and increases with the concentrations of Mn to reach a value of 1275 K for 25%. Such materials are anticipated to be too useful and have a great impact on the spintronic area. In the case of $\text{Sn}_{1-x}\text{V}_x\text{C}$, T_C is higher than the room temperature but increases slowly with the concentrations of V. It is smaller than a lot of other compounds that are widely used in the spintronic industry. The main part of the usage of these alloys up to now is fabricating an aerial conductor with self-protection frozen conditions.

Declaration of competing interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgment

1 The authors would like to acknowledge "Académie Hassan II des Sciences et Techniques-Morocco" for financial support. They also thank the LPHE-MS, Faculty of Sciences, Mohammed V University in Rabat, Morocco for the technical support through computer facilities, where all the calculations have been performed. We would also acknowledge "The National Centre for Scientific and Technical

Research (CNRST)" for putting at our disposal their computing Cluster HPC-MARWAN.

References

- [1] V.V. Marchenkov, N.I. Kourov, V. Yu Irkhin, Half-metallic ferromagnets and spin gapless semiconductors, *Phys. Met. Metallog.* 119 (13) (2018) 1321–1324.
- [2] J.M.D. Coey, S. Sanvito, Magnetic semiconductors and half-metals, *J. Phys. D Appl. Phys.* 37 (7) (2004) 988.
- [3] T. Jungwirth, J. Sinova, J. Masek, J. Kučera, A.H. MacDonald, Theory of ferromagnetic (III, Mn) V semiconductors, *Rev. Mod. Phys.* 78 (3) (2006) 809.
- [4] N. Mediane, F. Goumrhar, L.B. Drissi, K. Htoutou, R. Ahl Laamara, Enhanced electronic and magnetic properties of Cr- and Mn-doped GeC zinc blende, *J. Supercond. Nov. Magnetism* 33 (8) (2020) 2513–2520.
- [5] J.M.D. Coey, Dilute magnetic oxides, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 10 (2006) 83–92.
- [6] Z. Mai, X. D Zhang, Y. Liu, H. Yu, F. Wang, Insight into the structure dependence on physical properties of the high temperature ceramics TaB2 boride, *Vacuum* 177 (2020) 109427.
- [7] X. Zhang, T. Dong, H. Ma, D. Li, C. Ying, C. Liu, F. Wang, A first principles investigation on the influence of transition-metal elements on the structural, mechanical, and anisotropic properties of $\text{CaM}_2\text{Al}_{20}$ intermetallics, *J. Mol. Graph. Model.* 96 (2020) 107509.
- [8] F. Goumrhar, F.Z. Chafi, L. Bahmad, First principle calculations of electronic and magnetic properties of Cr doped HgSe, *Phys. B Condens. Matter* 570 (2019) 110–115.
- [9] T. Dietl, Dilute magnetic semiconductors: functional ferromagnets, *Nat. Mater.* 2 (10) (2003) 646.
- [10] R. Rami, N. Rkhioui, R.A. Laamara, L.B. Drissi, Electronic and magnetic properties of $\text{TiO}_2(\text{co})$ -doped with (V, Mn), *Mater. Res. Express* 4 (12) (2017) 126513.
- [11] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, Y. Iye, Mn) As Ga, A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs, *Phys. Rev. Lett.* 69 (3) (1996) 363–365.
- [12] F. Matsukura, H. Ohno, T. Dietl, Chapter 1 III-V ferromagnetic semiconductors, *Handb. Magn. Mater.* 14 (2002) 1–87.
- [13] C. Liu, F. Yun, H. Morkoc, Ferromagnetism of ZnO and GaN: a review, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 16 (9) (2005) 555.
- [14] J.M.D. Coey, High-temperature ferromagnetism in dilute magnetic oxides, *J. Appl. Phys.* 97 (10) (2005) 10D313.
- [15] R. Redouane, L.B. Drissi, N.D. Rkhioui, M.D. El Bouzaidi, R.A. Laamara, Electronic and magnetic properties of CeO_2 doped with double impurities (Pd, C), *Mater. Res. Express*, 2019.
- [16] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, E.D. Ferrand, Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors, *Science* 287 (5455) (2000) 1019–1022.
- [17] L.B. Drissi, A. Benyoussef, E.H. Saidi, M. Bousmina, Monte Carlo simulation of magnetic phase transitions in Mn-doped ZnO, *J. Magn. Magn. Mater.* 323 (2011) 3001–3006.
- [18] K. Eberl, S.S. Iyer, S. Zollner, J.C. Tsang, F.K. LeGoues, Growth and strain compensation effects in the ternary $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ alloy system, *Appl. Phys. Lett.* 60 (24) (1992) 3033–3035.
- [19] L.B. Drissi, F.Z. Ramadan, Excitonic effects in GeC hybrid: many-body Green's function calculations, *Physica E* 74 (2015) 377–381.
- [20] K. Brunner, K. Eberl, W. Winter, E. Bugiel, Growth and characterization of $\text{Ge}_{1-y}\text{C}_y/\text{Si}$ superlattice structures on Si substrates, *Appl. Surf. Sci.* 102 (1996) 17–21.
- [21] L.B. Drissi, J. Kanga, S. Lounis, F. Djeflal, S. Haddad, Electron-phonon dynamics in 2D carbon based-hybrids XC (X = Si, Ge, Sn), *J. Phys. Condens. Matter* 31 (2019) 135702.
- [22] C.J.H. Wort, R.S. Balmer, Diamond as an electronic material, *Mater. Today* 11 (1–2) (2008) 22–28.
- [23] T.G. Pedersen, P. Modak, K. Pedersen, N.E. Christensen, M.M. Kjeldsen, A.N. Larsen, Ab initio calculation of electronic and optical properties of

- metallic tin, *J. Phys. Condens. Matter* 21 (11) (2009) 115502.
- [24] W.F. Su, L. Gong, J.L. Wang, S. Chen, Y.L. Fan, Z.M. Jiang, Group-IV-diluted magnetic semiconductor Fe_xSi_{1-x} thin films grown by molecular beam epitaxy, *J. Cryst. Growth* 311 (7) (2009) 2139–2142.
- [25] H. Braak, R.R. Gareev, D.E. Bürgler, R. Schreiber, P. Grunberg, C.M. Schneider, Magnetic characteristics of epitaxial Ge (Mn, Fe) diluted films—a new room temperature magnetic semiconductor, *J. Magn. Magn Mater.* 286 (2005) 46–50.
- [26] R.R. Gareev, Y.V. Bugoslavsky, R. Schreiber, A. Paul, M. Sperl, M. Doppe, Carrier-induced ferromagnetism in Ge (Mn, Fe) magnetic semiconductor thin-film structures, *Appl. Phys. Lett.* 88 (22) (2006) 222508.
- [27] A. Benzair, B. Bouhafs, B. Khelifa, C. Mathieu, H. Aourag, The ground state and the bonding properties of the hypothetical cubic zinc-blende-like GeC and SnC compounds, *Phys. Lett. A* 282 (4–5) (2001) 299–308.
- [28] R. Pandey, M. Rerat, C. Darrigan, M. Causa, A theoretical study of stability, electronic, and optical properties of GeC and SnC, *J. Appl. Phys.* 88 (11) (2000) 6462–6466.
- [29] A. Benzair, H. Aourag, Energetic and electronic structure of the hypothetical cubic zinc blende-like semiconductors GeC and SnC, *Phys. Status Solidi(b)* 231 (2) (2002) 411–422.
- [30] M. Souadkia, B. Benneker, F. Kalarasse, Elastic, vibrational and thermodynamic properties of a-Sn based group IV semiconductors and GeC under pressure, *J. Phys. Chem. Solid.* 74 (11) (2013) 1615–1625.
- [31] H. Sahin, S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Bekaroglu, E. Akturk, R.T. Senger, S. Ciraci, Monolayer honeycomb structures of group-IV elements and III-V binary compounds: first-principles calculations, *Phys. Rev. B* 80 (15) (2009) 155453.
- [32] Y. Ma, Y. Dai, M. Guo, C. Niu, L. Yu, B. Huang, Magnetic properties of the semifluorinated and semihydrogenated 2D sheets of group-IV and III-V binary compounds, *Appl. Surf. Sci.* 257 (17) (2011) 7845–7850.
- [33] N.J. Kanga, S. Insad, L.B. Drissi, Electron-phonon investigation in stanene, *Comput. Mater. Sci.* 155 (2018) 63–68.
- [34] X. Zhang, T. Dong, H. Ma, H. Yu, X. Li, F. Wang, Insight into the vacancy effects on mechanical and electronic properties of V_5Si_3 silicides from first-principles calculations, *J. Mol. Graph. Model.* 98 (2020) 107600.
- [35] J. Chen, X. Zhang, C. Ying, H. Ma, J. Li, F. Wang, H. Guo, The influence of vacancy defects on elastic and electronic properties of TaSi (5/3) desilicides from a first-principles calculations, *Ceram. Int.* 46 (8) (2020) 10992–10999.
- [36] A. Nagy, Density functional. Theory and application to atoms and molecules, *Phys. Rep.* 298 (1) (1998) 1–79.
- [37] H. Akai, Fast Korringa-Kohn-Rostoker coherent potential approximation and its application to FCC Ni-Fe systems, *J. Phys. Condens. Matter* 1 (43) (1989) 8045.
- [38] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Atoms, molecules, solids, and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, *Phys. Rev. B* 46 (11) (1992) 6671.
- [39] H. Akai, MACHIKANAYAMA2002v08 : Departement of Physics, Graduate School of Science, Osaka University, Machikaneyama 1-1, Toyonaka 560-0043, Japan, akai@phys.sci.osaka-u.ac.jp.
- [40] A. Jain, S.P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W.D. Richards, S. Dacek, K. A. Persson Commentary, The Materials Project: a materials genome approach to accelerating materials innovation, *Apl. Mater.* 1 (1) (2013), 011002.
- [41] H. Rucker, M. Methfessel, Anharmonic Keating model for group-IV semiconductors with application to the lattice dynamics in alloys of Si, Ge, and C, *Phys. Rev. B* 52 (15) (1995) 11059.
- [42] M. Sahnoun, R. Khenata, H. Baltache, M. Rerat, M. Driz, B. Bouhafs, B. Abbar, First-principles calculations of optical properties of GeC, SnC and GeSn under hydrostatic pressure, *Physica B* 355 (1–4) (2005) 392–400.
- [43] R. Khenata, H. Baltache, M. Sahnoun, M. Driz, M. Rerat, B. Abbar, Full potential linearized augmented plane wave calculations of structural and electronic properties of GeC, SnC and GeSn, *Physica B* 336 (3–4) (2003) 321–328.
- [44] J.P. Perdew, R.G. Parr, M. Levy, J.L. Balduz Jr., Density-functional theory for fractional particle number: derivative discontinuities of the energy, *Phys. Rev. Lett.* 49 (23) (1982) 1691.
- [45] L.J. Sham, M. Schluter, Density-functional theory of the energy gap, *Phys. Rev. Lett.* 51 (20) (1983) 1888.
- [46] K.T. Jacob, S. Raj, L. Rannesh, Vegard's law: a fundamental relation or an approximation? *Int. J. Mater. Res.* 98 (9) (2007) 776–779.
- [47] J.Y. Tsao, *Materials Fundamentals of Molecular Beam Epitaxy*, Academic Press, 2012.
- [48] J. Ma, M. Wu, Y. Du, S. Chen, J. Ye, L. Jin, Low temperature synthesis of vanadium carbide (VC), *Mater. Lett.* 63 (11) (2009) 905–907.
- [49] C.Y. Fong, L.H. Yang, J.E. Pask, W.E. Pickett, Half-metallic properties of MnC, *APS* (2003) S33–S3013, 2003.
- [50] H. Katayama-Yoshida, K. Sato, Spin and charge control method of ternary II-VI and III-V magnetic semiconductors for spintronics: theory vs. experiment, *J. Phys. Chem. Solid.* 64 (9–10) (2003) 1447–1452.
- [51] V.A. Dinh, K. Sato, H. Katayama-Yoshida, Dilute magnetic semiconductors based on wide bandgap SiO_2 with and without transition metal elements, *Solid State Commun.* 136 (1) (2005) 1–5.
- [52] K. Sato, P.H. Dederics, H. Katayama-Yoshida, Curie temperatures of III-V diluted magnetic semiconductors calculated from first principles, *Europhys. Lett.* 61 (3) (2003) 403.
- [53] U.P. Verma, S. Sharma, N. Devi, P.S. Bisht, P. Rajaram, Spin-polarized structural, electronic and magnetic properties of diluted magnetic semiconductors $Cd_{1-x}Mn_x$ Te in zinc blende phase, *J. Magn. Magn Mater.* 323 (5) (2011) 394–399.
- [54] A. Iorga, M.M. Codescu, R. Saban, E.A. Patroi, Low Curie temperature in Fe-Cr-Ni-Mn alloys, *Sci. Bull. B Chem. Mater. Sci. UPB.* 73 (4) (2011) 195–202.

2 Contribution II : Propriétés structurales, électroniques et magnétiques du CeO_2 dopé par Mn : une étude ab-initio ([Physica B: Condensed Matter 601 \(2021\): 412443.](#))

2.1 Résumé de la contribution 2 :

L'oxyde de cérium (CeO_2), également connu sous le nom de Ceria, a suscité de sérieuses considérations grâce à son utilité dans diverses applications industrielles et technologiques. Dans les systèmes catalytiques, le CeO_2 a été utilisé comme composant de stockage d'oxygène dans les convertisseurs automobiles. Au fil des ans, il est devenu un composant essentiel des catalyseurs à trois voies (**three-way catalysts** TWC) qui transforment les gaz nocifs.

D'autre part, l'oxyde de cérium présente des défauts chimiques spécifiques, notamment des vacances d'oxygène. En raison de ces lacunes, le matériau est un bon conducteur d'ions d'oxygène, ce qui est un facteur important dans la performance des piles à combustible à oxyde solide (**Solid Oxide Fuel Cells** SOFC). Le CeO_2 est également utilisé dans de nombreuses autres activités telles que les matériaux de nettoyage du verre, les applications de couches minces électrochromiques et d'autres applications en médecine, environnement et biotechnologie.

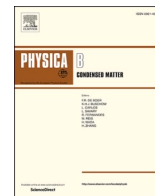
En se basant sur une approche ab-initio, nous avons étudié la structure électronique du CeO_2 Ceria de type Fluorite dopé au Mn (Chapitre. II Section. 8). Nous avons étudié la stabilité des composés d'oxydes magnétiques dilués (DMO) en fonction de l'impureté (Chapitre. II Section. 8). Une phase ferromagnétique half-métallique (Chapitre. I Section. 3) stable est révélée après introduction d'impuretés Mn dans le semi-conducteur non magnétique CeO_2 intrinsèque. Les moments totaux du système dopé varient de 0.234 à 0.744 μ_B pour 8% et 25% de Mn . L'interaction responsable du magnétisme est également déterminée. Enfin, la variation de la température de Curie (Chapitre. II Section. 6), qui a atteint environ 840 K pour 25% d'impureté de Mn au lieu de 340 K pour 8% est également déterminée.

2.2 Contenu de la contribution 2 :



Contents lists available at ScienceDirect

Physica B: Physics of Condensed Matter

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/physb>Structural, electronic and magnetic properties of *Mn* doped *CeO*₂: An ab-initio studyT. El-Achari^a, F. Goumrhar^{a,*}, L.B. Drissi^{a,b}, R. Ahl Laamara^{a,c,**}^a Laboratory of Physics of High Energy, Modeling & Simulations (LPHE-MS), Faculty of Sciences, Mohammed V University of Rabat, Av. Ibn Batouta, B. P. 1014, Rabat, Morocco^b Hassan II Academy of Science and Technology, Rabat, Morocco^c Centre of Physics and Mathematics, CPM, Faculty of Science, Mohammed V University, Rabat, Morocco

ARTICLE INFO

Keywords:

ab-initio approach
CPA-KKR-GGA/SIC
Curie temperature
Half-metallicity
DMO
CeO₂

ABSTRACT

Onwards the ab-initio approach, we investigate the electronic structure of the *Mn* doped *CeO*₂ Ceria Fluorite-like. We have studied the stability of the Diluted Magnetic Oxides (DMO)-compounds as function of the impurity. A stable half-metallic ferromagnetic phase is revealed after introducing *Mn* impurities in the non-magnetic semiconductor intrinsic *CeO*₂. The total moments of the doped system vary from 0.234 to 0.744 μ_B for 8% and 25% of *Mn*. The interaction responsible for magnetism is also determined. Finally, the variation of the Curie temperature, which has reached about 840 (K) for 25% of *Mn* impurity in instead of 340 (K) for 8% is also determined.

1. Introduction

Due to their many and huge advantages in many industrial and technical fields, spintronic devices brought the attention of many researchers through recent decades. Such devices have the potential to combine the properties of the typical information carriers, charge carriers electrons holes operated in data processing, spins used in data storage and photons used in data transmission [1,2]. This combination leads hence to the possibility of controlling the electrons not just by affecting their charges but their spins likewise [3]. Semimagnetic semiconductors or diluted magnetic semiconductors (DMS) and diluted magnetic oxides (DMO) constitute one of the classes of widely studied compounds that combine both the properties of semiconductors and ferromagnets properties. To create magnetic systems based on non-magnetic semiconductors family (*II-VI*, *III-V*, *IV-IV* and *IV-VI* [1,4], or *M⁴⁺O₂* type oxides (*TiO₂*, *ZrO₂*, *CeO₂*, *SnO₂* ...) [5,6]), different types of impurities portion were randomly substituted, in particular, transition metals, rare-earth and non-magnetic elements as C/N known as ferromagnetic phantom '*d⁰*' [7]. The substitution caused a change in the density of charge carriers, holes and electrons, and the emergence of localized magnetic moments appears, the system then can carry spin-polarized current (in one direction), yet conserving its properties as

an intrinsic semiconductor (in the remaining direction), this Phenomenon is called half-metallicity [8–10].

Half-metals are types of compounds that can be conductors for one-spin direction, but insulators with a gap in the opposite direction. Myriad theoretical and experimental studies have been focused on searching the half-metallicity [1,4,6,11]. According to some parameters such as the temperature and the pressure, the amount and the oxygen *O* vacancies, the oxidation of the Cerium metal *Ce* leads to numerous various phases [12]. The phase transition pressure from cubic to the orthorhombic structure is 47 GPa [13], besides at a pressure of 70 GPa, the bulk modulus of the two structures was computed where this quantity is found to be equal to 236 GPa for the cubical phase and 302 GPa for the orthorhombic structure. An investigation about the structural shift at a temperature of 700 °C from cubic to hexagonal phase was carried out, where it was found that this shift is followed up by a lattice expansion of about 2.4% [14].

Cerium oxide (*CeO*₂) also known as Ceria has drawn serious considerations due to its utility in industrial and technological applications. In catalytic systems, *CeO*₂ was used as an oxygen storage component (OSC) in car converters. Over the years, it became an essential constituent in three-way catalysts (TWC) which transform harmful gases [15–18]. On the other hand, Ceria has some specific defect chemistry

* Corresponding author.

** Corresponding author. Laboratory of Physics of High Energy, Modeling & Simulations (LPHE-MS), Faculty of Sciences, Mohammed V University of Rabat, Av. Ibn Batouta, B. P. 1014, Rabat, Morocco.

E-mail addresses: faycal.goumrhar@gmail.com (F. Goumrhar), ahllaamara@gmail.com (R.A. Laamara).<https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412443>

Received 10 June 2020; Received in revised form 15 July 2020; Accepted 8 August 2020

Available online 19 November 2020

0921-4526/© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

including oxygen vacancies. Due to these vacancies, the material is a high oxygen ion conductive which is an important factor in the performance of solid oxide fuel cells (SOFC's) [19,20]. CeO_2 is also used in many other practices such as glass-polishing materials [21], electrochromic thin-film applications [22], and other applications in medicine, environment, biotechnology [13]. The Mn -doped CeO_2 is used as a catalyst for the oxidation of harmful gases and pollutants to water and carbon dioxide [23]. According to this same theoretical (DFT + U) study the formaldehyde (methanal) oxidation mechanism through Mn -doped ceria was implemented, to understand the promoting effect of Mn doping on CH_2O oxidation and identify adsorption modes in this material. It has also been reported that Aragon et al. [24] have successfully synthesized with polymer precursor method undoped (mean crystallite size ≈ 13.8 nm) and iron-doped (mean crystallite size ≈ 4.5 nm for 10 mol. % iron-doped ceria) CeO_2 nanoparticles with high crystallinity. Kumar et al. [25] have reported that a weak ferromagnetic behavior of $Ce_{1-x}Ni_xO_2$ ($0.0 \leq x \leq 0.10$) nanoparticles was visualized at room temperature by the magnetization measurements. Li et al. [26] have also signaled strong magnetic properties when Gd doped CeO_2 with 10%, this behavior is may be induced by Gd^{3+} ions or more oxygen defects in deposits.

In this paper, we study the ability to generate half-metallic ferromagnetic phases in cubic Mn -doped CeO_2 , using first-principal calculations to investigate the structural, electronic, and magnetic properties of this compound. The effects of Mn -doping on this material have been discussed. In section 2, we have displayed the computational details and the structural properties of Ceria in the fluorite phase. While in Section 3 we have studied and discussed the electronic and magnetic properties of the doped and undoped system. We have ended with a conclusion.

2. Computation details and crystal structure

In this theoretical framework based on the electronic and magnetic structure analysis of the CeO_2 compound, we have exploited the first-principles methods built on the DFT approach. We have also used the Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) Green's function for the multiple scattering theory aggregates with the coherent potential approximation (CPA) [27,28]. In order to study the disorder resulting from doping in random sites of the matrix, this method is widely used and characterized by high speed and significant precision when processing such systems. The exchange-correlation (XC) energy functional is expressed using the generalized gradient approximation (GGA) founded on the parameterization of Pedrew, Burke, and Ernzerhof [29]. The KKR-CPA-GGA method is used as implemented in the MACHIKANEYAMA2002V10 package [30]. The form of the crystal potential is approximated by a Muffin-tin potential. Whereas the wave functions in these spheres were expanded in real harmonics up to the angular momentum quantum number l which is defined at each site and equal to 2. Moreover, higher

K-points up to 500 in the irreducible part of the first Brillouin zone are employed. The relativistic effect is considered using the scalar relativistic approximation (SRA) for the valence states.

The cerium Ce is a rare-earth element, typified by electrons in 4- f orbitals and known by its strong correlation. This characteristic has questioned the accuracy of the results obtained by ordinary LDA or GGA functional which are considered as incomplete for structures having electrons in the orbitals f .

Otherwise, an extension of GGA is needed in order to have further practical information about the disordered local moments of the analyzed compound. Hence the integration of the self-interaction correction method (SIC) is required [31]. In accordance with the SIC approximation, in each localized orbital, the corrections of the effective potentials are taken into account. In addition $Ce[4f]$ -electrons are treated in the open core mode. In the present work, CeO_2 is crystallized in the cubic within $Fm\bar{3}m$ (225) as space group in the Hermann-Mauguin symmetry symbols as depicted in Fig. 1a. The rare earth Ce^{4+} ions occupy in the unit cell the corners and the centers of each face of the cube, while O^{2-} ions are tetrahedrally coordinated with Ce . As shown in Fig. 1b, The equilibrium parameter lattice is found to equal to $a = 5.6093$ Å, which is approximately near to the experimental values $a \approx 5.41$ Å [32–34]. The coordinates of $Ce[4f^1 5d^1 6s^2]$ atoms in the unit cell are located at $(0, 0, 0)$ while the $O[2s^2 2p^4]$ atoms are positioned at $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$.

3. Results and discussion

On the goal of comprehension of the behavior of Cerium dioxide fluorite-type CeO_2 , we start studying its electronic and magnetic properties. In Fig. 2a, an indirect bandgap is observed. The energy gap E_G is equal to 1.11 eV, this value is close to those found in Refs. [5,35–38] where E_G values vary between 1.33 eV and 3.3 eV depending on the used computational method and the exchange-correlation functionals, however, the E_G is lower than the experimental value of 3.48 eV [39]. This large difference is a result of the discontinuity of the exchange-correlation potential [40,41], where the energy gap in DFT is always smaller than the experimental one. Furthermore, the total and partial $Ce(4f)$ and $O(2p)$ density of states (DOS) of the compound displayed in Fig. 2b, shows a pure symmetry between the up and down spins, demonstrating that CeO_2 is a non-magnetic system. Based on the location of the valence band at the Fermi level, one deduces that CeO_2 is a p-type semiconductor. The valence band owns an energy range that goes from -3.9952 eV to -0.0800 eV, and where the $O(2p)$ – orbitals dominate the $Ce(4f)$ in this zone. On the other hand, the conduction band possesses an energy range between 1.0014 eV and 2.3824 eV where the ascendancy of the partial DOS's is reversed.

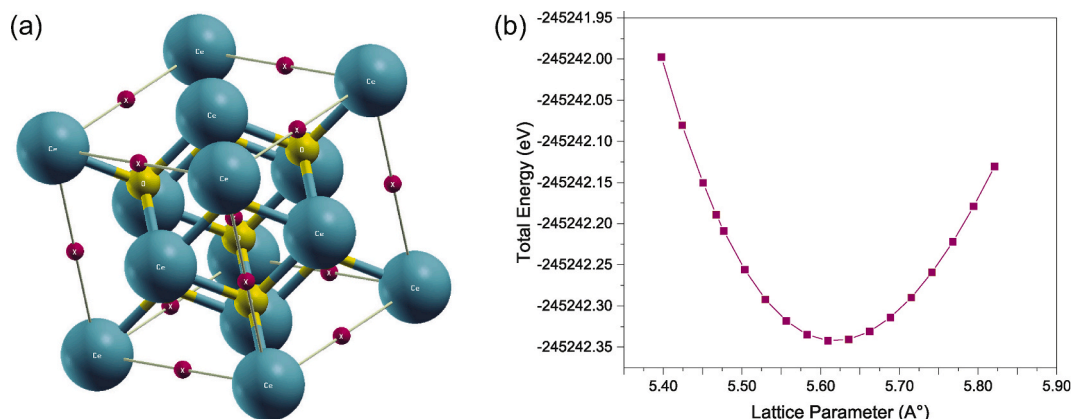


Fig. 1. (a) Unit cell of CeO_2 , Ce(Green) atoms, while O(Yellow) atoms. (b) optimization of the parameter lattice.

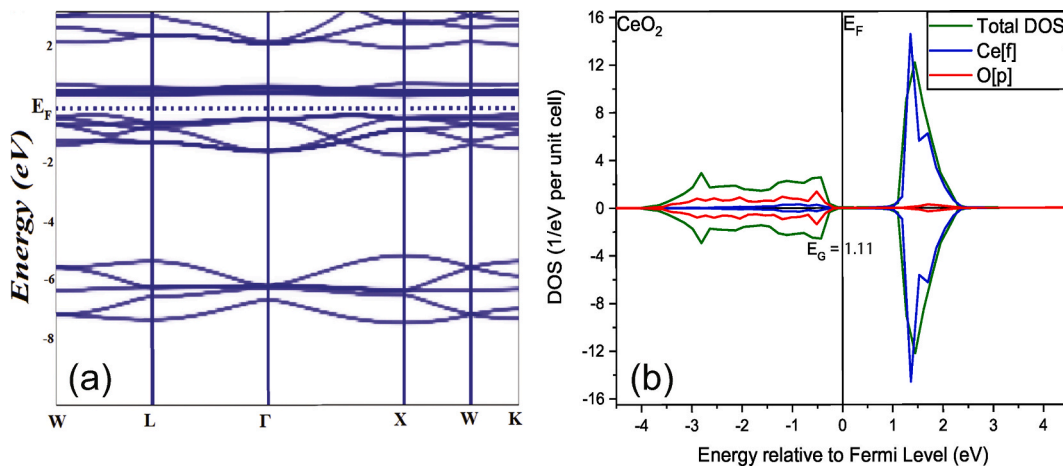


Fig. 2. (A) CeO₂ Band structure. (B) Total (Green) and partial density (Ce[f]: Blue; O[p]: Red) of states (TDOS & PDOS) for P-type CeO₂, the Fermi energy E_F is the on the energy zero axis. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

To study the stability of the pure compound CeO₂, we calculate the formation energy defined by the following equation [42]:

$$E_{For} = E_{CeO_2} - [E_{Bulk}^{Ce} + 2 \cdot E_{Bulk}^O] \quad (1)$$

where E_{CeO_2} is the total energy of the intrinsic compound, E_{Ce} and E_{O_2} are total energies of the bulk Ce and O₂ compounds, respectively. During calculations, Ce and O₂ are taken as body-centered cubic structure (space group $Fm\bar{3}m$ and $Fd\bar{3}m$). It follows that the formation energy of the system is equal to -12.09 eV. This negative value indicates the stability of the compound.

Using the relation between the wavelength of the photon (λ) and the gap energy of our compound CeO₂ expressed as $E_G \times \lambda = 1.24$, we found $\lambda = 1.117 \mu\text{m}$ which is greater than that of the visible spectrum and shorter than that of microwaves or the terahertz domain. It is a value placed in the near-infrared range. To have the internal photoelectric effect, the wavelength that illuminates the semiconductor must be less than or equal to the threshold wavelength of the photoelectric effect

($\lambda \leq 1117$ nm). Otherwise, the body can be assumed to be transparent. The photon passes through the material without being absorbed [43].

In doped CeO₂ with Mn ($3d^5 4s^2$), the DOS symmetry is broken and a spin polarization is induced at Fermi level E_F . The localized magnetic moments are originated from the unoccupied 3d orbitals of Mn. We show in Fig. 3, the resulted total and partial DOS's of Mn-doped CeO₂. From the top of Fig. 3a, c, and e, we displaying the TDOS's around the Fermi Level for the concentrations $x = 8\%$, 16% , and 25% , one sees a clear ferromagnetic half-metallic compartment is disclosed. Furthermore, at the bottom part of Fig. 3 illustrating the PDOS's of Ce(4f), O(2p) and Mn(3d) for the same concentrations, we can observe that new apexes corresponding to Mn(3d) are appeared at Fermi level E_F in the up-spin directions, while they do not exist in the down directions.

Unluckily lattice parameters cannot be detected straight away after doping CeO₂ by Mn and due to lack of data from the literature. Fortunately, we can apply Vegard's law used in many publication [44–47]:

$$a_{Ce_{(1-x)}Mn_xO_2} = (1-x)a_{CeO_2} + xa_{MnO_2} \quad (2)$$

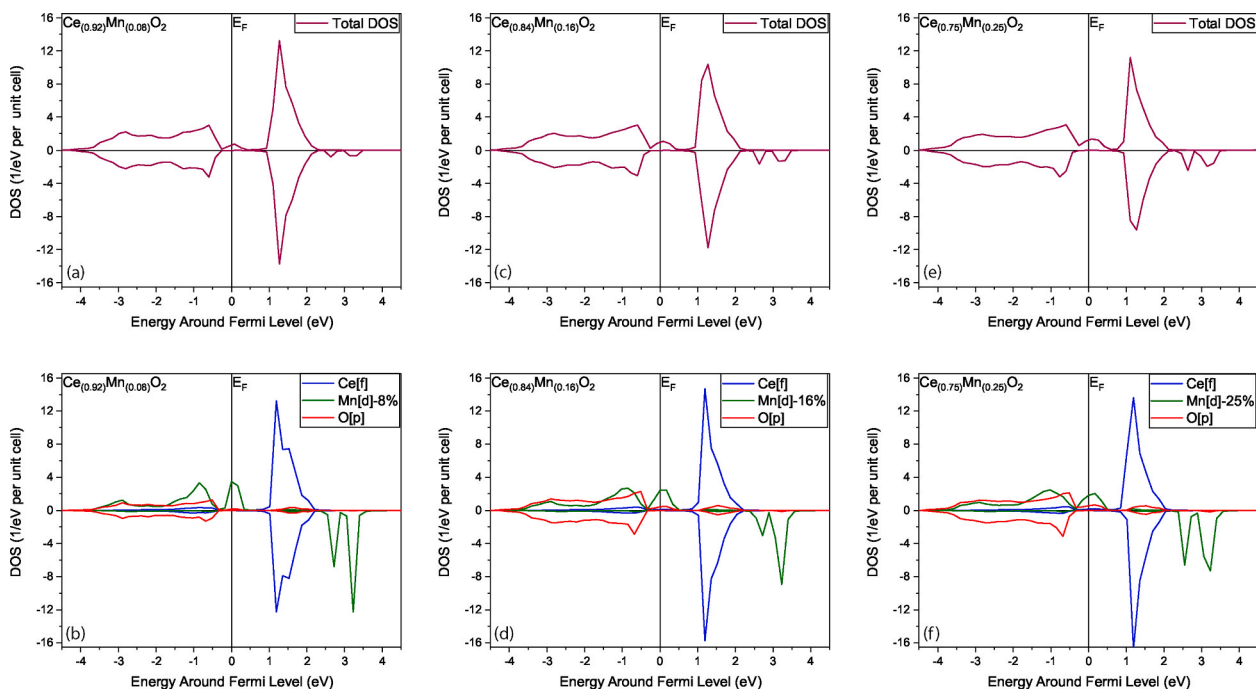


Fig. 3. Total and partials DOSs of Ce[f], Mn[d] and O[p] for the doped system.

to get an approximative idea of how the lattice parameter has changed relative to Mn concentrations. Where we used the obtained the equilibrium parameter lattice CeO_2 , and the lattice parameter of MnO_2 obtained from Ref. [48] where $a_{MnO_2} = 8.03 \text{ \AA}$. As expected lattice parameter expands linearly as long as Mn concentrations rise. See Table 1.

The formation energy Mn-doped CeO_2 system listed in Table 1, are obtained using the following equation which largely resembles equation (1) quoted previously in the text:

$$E_{For} = E_T^{CeMnO_2} - [(1-x) \cdot E_{Bulk}^{Ce} + x \cdot E_{Bulk}^{Mn} + 2 \cdot E_{Bulk}^O] \quad (3)$$

When we dope with Mn , the formation energy has constantly been enhanced from -10.72 to -8.04 eV when increasing the Mn-concentration from 8% to 25% respectively. These values show that the DMO system is stable but less than the pure case having an energy of -12.09 eV. In these calculations, we have used the bulk Mn crystallizes in body-centered cubic (bcc) with the space group Im3m.

The partial density plotted in Fig. 4 reveals that the rise of the concentration value of Mn , leads to a diminution in height of the apexes and an enlargement in the width. As a consequence, the exchange coupling responsible for magnetism is the double exchange mechanism by virtue of a risen hybridization between $O(2p)$ and $Mn(3d)$ valence states. It is a short-range interaction that takes place using non-magnetic intermediates, the "O" atoms. Doping with the transition metal 'Mn' allowed the degeneration of energy levels to be lifted. This explains the separation of atomic energy level defined from the atom of Mn into several distinct sublevels of energies. Recall that the compound crystallizes in face-centered cubic and exhibits a tetrahedral configuration for which each Ce atom is surrounded by four O atoms and vice versa.

Thus, when the $Mn(4s^2 3d^5)$ - atoms, that acquires seven valence electrons, are injected in the cation sites Ce^{4+} , they become then $Mn^{3+}(3d^4)$. The e^+ -orbital is located in the valence band and it's totally occupied with two electrons, while t_2^+ - orbital is partially occupied and we need one more electrons to fill this orbital. This fact is clarified by the part located right to the Fermi level and this unfilled orbital is the origin of the half-metallicity in the system, e^- and t_2^- orbitals are empty due to their presence at the conduction band.

The examination of the total and partial magnetic moments of each element reported in Table .1 shows the following: the predominant contributor in the total moment is the transition metal Mn since its value is much greater the sum of those of O and Ce. The absolute values of the magnetic moments in CeO_2 are augmented while when increasing the Mn concentration, the system tends to be more stable in the ferromagnetic phase. This result confirms the previous studies in Figs. 3 and 4 that state that magnetism in the studied system comes from the Mn impurities. As is familiar and was reported that the signs of the moments indicate the direction of the magnetic moment on an atom [49].

The total energy difference $\Delta E = E_{DLM} - E_{Ferro}$, between the disordered local moment (DLM) known also as spin glass and the ferromagnetic energies, are calculated in order to study the stabilization of the magnetic states [50,51]. In the (DLM) phase, the Mn spins are divided by two where the half of the spins point out to the up direction, and the other half to the down direction, we note the system in this phase as $Ce_{(1-x)}Mn_{(x)}^{\uparrow}Mn_{(x)}^{\downarrow}O_2$, the total magnetization in this phase is equal to

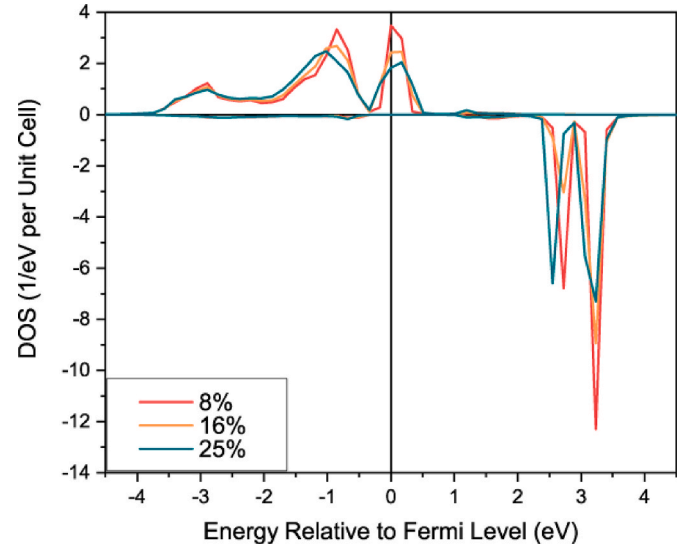


Fig. 4. Partial DOS comparing of d-orbitals of Mn in term of the concentrations.

zero. In the ferromagnetic phase, all the spins are parallel and point out to the same direction $Ce_{(1-x)}Mn_{(x)}^{\uparrow}O_2$. Table .1 indicates that $\Delta E > 0$ and increases alongside with the Mn concentration, which confirms that the ferromagnetic phase is the most stable phase of CeO_2 doped by Mn .

Through the use of the mean-field approximation (MFA), we calculate the Curie temperature of $Ce_{1-x}Mn_xO_2$ for an x-concentration of Mn :

$$T_C = \frac{2}{3K_B} \frac{\Delta E}{x} \quad (4)$$

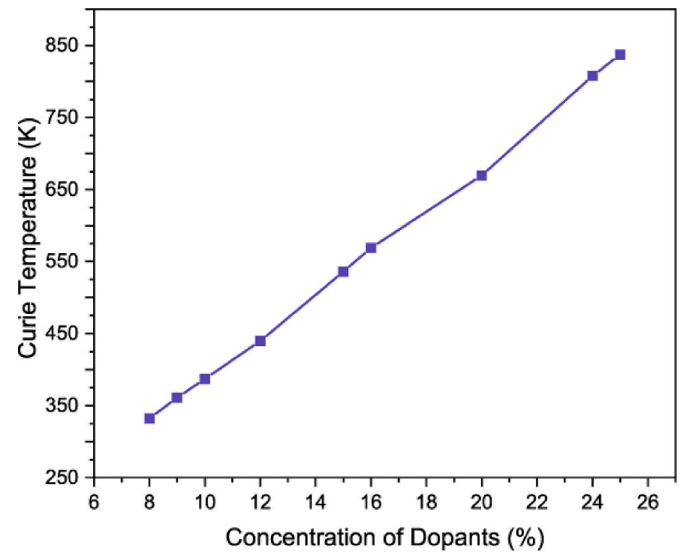


Fig. 5. Curie temperature as function of Mn concentrations.

Table 1

The total energy differences, Stability Phases, Total and Local Moments for Mn Doped CeO_2 , Lattice Parameters and Energy Formations as Function of Concentrations.

Mn %	ΔE (meV)	Stability Phases	$M^{Tot}(\mu_B)$	$M^{Ce}(\mu_B)$	$M^{Mn}(\mu_B)$	$M^O(\mu_B)$	Lattice Parameter (\AA)	$E_{Formation}$ (eV)
8	3.4382	Ferro	0.2337	0.0243	3.7046	-0.0506	5.8030	-10.72
12	6.8219	Ferro	0.3537	0.0384	3.7226	-0.0761	5.8998	-10.06
16	11.7635	Ferro	0.4738	0.0538	3.7392	-0.1025	6.9966	-9.42
20	17.2996	Ferro	0.5939	0.0707	3.7551	-0.1298	6.0934	-8.80
25	27.0549	Ferro	0.7440	0.0941	3.7741	-0.1653	6.2144	-8.04

In this equation K_B is the Boltzmann constant. As depicted in Fig. 5, T_C keeps rising substantially from 330 K for $x = 8\%$ until it reaches a value of 840 K, for $x = 25\%$. These values are above room temperature, accordingly such systems can be very useful in spintronic applications.

4. Conclusion

In summary, we have studied the electronic and magnetic behavior of the CeO_2 system as a function of Mn substitution doping. We have shown that the integration of Mn impurities in CeO_2 renders the DMO a stable half-metallic compound. It also induces ferromagnetic phases in the material. The main contributors in the magnetism of the system is the Mn since its magnetic moment have the greater value. The T_C is higher than the room temperature and increasing with the concentrations of Mn to reach a value of 840 K for 25%. Such materials are anticipated to be useful with great impact on spintronic area.

Credit author statement

T. El-Achari: He started the calculations and helped collaborate in writing the article. F. Goumrhar: He gave the basic idea on the compound, the calculations and continued their advancement, also writing the article. L.B. Drissi: She corrected the writing of the article and helped not to lose the common thread throughout the discussion. R. Ahl Laamara: He helped coordinate between the team, offered the means of calculations and helped develop the idea.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgement

We would also acknowledge “The National Centre for Scientific and Technical Research (CNRST)” for putting at our disposal their high-performance computing Cluster HPC-MARWAN, where we perform our calculations.

References

- [1] T. Dietl, A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides, *Nat. Mater.* 9 (12) (2010) 965.
- [2] A. Hirohata, K. Takahashi, Future perspectives for spintronic devices, *J. Phys. D Appl. Phys.* 47 (19) (2014) 193001.
- [3] A. Fert, F.N. Van Dau, Spintronics, from giant magnetoresistance to magnetic skyrmions and topological insulators, *C. R. Phys.* 20 (7–8) (2019) 817–831.
- [4] A. Droghetti, S. Sanvito, Electron doping and magnetic moment formation in N- and C-doped MgO, *Appl. Phys. Lett.* 94 (25) (2009) 252505.
- [5] R. Rami, L.B. Drissi, N. Rkhioui, M. Drissi El Bouzaïdi, R. Ahl Laamara, Electronic and magnetic properties of CeO_2 doped with double impurities (Pd, C), *Mater. Res. Express* 6 (2019), 096101.
- [6] F. Goumrhar, L. Bahmad, O. Mounkachi, A. Benyoussef, Ferromagnetism in Mn and Fe doped ZrO_2 by ab-initio calculations, *Comp. Cond. Matt.* 19 (2019), e00361.
- [7] A. El Amiri, H. Lassri, E.K. Hlil, M. Abid, Explanation of ferromagnetism origin in C-doped ZnO by first principle calculations, *J. Magn. Magn. Mater.* 374 (2015) 338–341.
- [8] A.N. Andriotis, M. Menon, Universal features underlying the magnetism in diluted magnetic semiconductors, *J. Phys-Condens. Mat.* 30 (13) (2018) 135803.
- [9] H.S. Saini, M.K. Kashyap, M. Kumar, J. Thakur, M. Singh, A.H. Reshak, G.S.S. Saini, Generating magnetic response and half-metallicity in GaP via dilute Ti-doping for spintronic applications, *J. Alloys Compd.* 649 (2015) 184–189.
- [10] T. Dietl, H. Ohno, Engineering magnetism in semiconductors, *Mater. Today* 9 (11) (2006) 18–26.
- [11] M.A. Sattar, M. Benkraouda, N. Amrane, First-principles investigation on the structural, electronic, vibrational and magnetic properties of the Co-substituted orthorhombic $SrSnO_3$, *Phys. B Condens. Matter* 590 (2020) 412216.
- [12] G.Y. Adachi, N. Imanaka, The binary rare earth oxides, *Chem. Rev.* 98 (4) (1998) 1479–1514.
- [13] S. Mehrotra, P. Sharma, M. Rajagopalan, A.K. Bandyopadhyay, High pressure phase transition and band structures of different phases in CeO_2 , *Solid State Commun.* 140 (6) (2006) 313–317.

- [14] J. Hocker, J.O. Krispeneit, T. Schmidt, J. Falta, J.I. Flege, The cubic-to-hexagonal phase transition of cerium oxide particles: dynamics and structure, *Nanoscale* 9 (27) (2017) 9352–9358.
- [15] T. Montini, M. Melchionna, M. Monai, P. Fornasiero, Fundamentals and catalytic applications of CeO_2 -based materials, *Chem. Rev.* 116 (10) (2016) 5987–6041.
- [16] M. Machida, A. Fujiwara, H. Yoshida, J. Ohyama, H. Asakura, S. Hosokawa, T. Tanaka, M. Haneda, A. Tomita, T. Miki, K. Iwashina, Y. Endo, Y. Nakahara, S. Minami, N. Kato, Y. Hayashi, H. Goto, M. Hori, T. Tsuda, K. Miura, F. Kimata, K. Iwachido, Deactivation mechanism of Pd/ CeO_2 - ZrO_2 three-way catalysts analyzed by chassis-dynamometer tests and in-situ diffuse reflectance spectroscopy, *ACS Catal.* (2019).
- [17] M. Ozawa, T. Okouchi, M. Haneda, Three way catalytic activity of thermally degenerated Pt/ Al_2O_3 and Pt/ CeO_2 - ZrO_2 modified Al_2O_3 model catalysts, *Catal. Today* 242 (2015) 329–337.
- [18] E. Del Rio, A.B. Hungria, M. Tinoco, R. Manzorro, M.A. Cauqui, J.J. Calvino, J. A. Pérez-Omil, CeO_2 -modified Au/ TiO_2 catalysts with outstanding stability under harsh CO oxidation conditions, *Appl. Catal. B Environ.* 197 (2016) 86–94.
- [19] J. Papavasiliou, A. Paxinou, G. Slowik, S. Neophytides, G. Avgouropoulos, Steam reforming of methanol over nanostructured Pt/ TiO_2 and Pt/ CeO_2 catalysts for fuel cell applications, *Catalysts* 8 (11) (2018) 544.
- [20] M.T. Mehran, M.S. Khan, J.W. Lee, R.H. Song, S.B. Lee, J.W. Lee, T.H. Lim, S. J. Park, Nano- CeO_2 and $LaCrO_3$ dispersed ferritic stainless steels as potential interconnect materials for solid oxide fuel cells, *J. Alloys Compd.* 709 (2017) 453–463.
- [21] P. Jano, J. Ederer, V. Pilařová, J. Henych, J. Tolasz, D. Milde, T. Opletal, Chemical mechanical glass polishing with cerium oxide: effect of selected physico-chemical characteristics on polishing efficiency, *Wear* 362 (2016) 114–120.
- [22] A. Younis, D. Chu, S. Li, Cerium oxide nanostructures and their applications, in: *Functionalized Nanomaterials*, 2016, pp. 53–68. IntechOpen.
- [23] H. Wu, Ma, W. Song, E.J. Hensen, Density functional theory study of the mechanism of formaldehyde oxidation on Mn-doped ceria, *J. Phys. Chem. C* 120 (24) (2016) 13071–13077.
- [24] F.F. Aragon, J.C. Aquino, J.E. Ramos, J.A. Coaquira, I. Gonzalez, S.W. da Silva, P. C. Morais, Fe-doping effects on the structural, vibrational, magnetic, and electronic properties of ceria nanoparticles, *J. Appl. Phys.* 122 (20) (2017) 204302.
- [25] S. Kumar, Y.J. Kim, B.H. Koo, C.G. Lee, Structural and magnetic properties of Ni doped CeO_2 nanoparticles, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 10 (2010) 7204–7207.
- [26] G.R. Li, D.L. Qu, L. Arurault, Y.X. Tong, Hierarchically porous Gd^{3+} doped CeO_2 nanostructures for the remarkable enhancement of optical and magnetic properties, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 1235–1241.
- [27] A. Nagy, Density functional Theory and application to atoms and molecules, *Phys. Rep.* 298 (1) (1998) 1–79.
- [28] H. Akai, Fast Korringa-Kohn-Rostoker coherent potential approximation and its application to FCC Ni-Fe systems, *J. Phys. Condens. Matter* 1 (43) (1989) 8045.
- [29] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Atoms, molecules, solids, and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, *Phys. Rev. B* 46 (11) (1992) 6671.
- [30] H. Akai, MACHIKANAYAMA2002v10. Departement of Physics, Graduate School of Science, Osaka University, Machikaneyama 1- 1, Toyonaka 560-0043, Japan, akai@phys.sci.osaka-u.ac.jp.
- [31] M. Toyoda, H. Akai, K. Sato, H. Katayama-Yoshida, Electronic structures of (Zn, TM)O (TM: V, Cr, Mn, Fe, Co, and Ni) in the self-interaction-corrected calculations, *Physica B* 376 (2006) 647.
- [32] L. Gerward, J.S. Olsen, L. Petit, G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, A. Svane, Bulk modulus of CeO_2 and PrO_2 : an experimental and theoretical study, *J. Alloys Compd.* 400 (1–2) (2005) 56–61.
- [33] S.J. Duclos, Y.K. Vohra, A.L. Ruoff, A. Jayaraman, G.P. Espinosa, High-pressure x-ray diffraction study of CeO_2 to 70 GPa and pressure-induced phase transformation from the fluorite structure, *Phys. Rev. B* 38 (11) (1988) 7755.
- [34] L. Gerward, J.S. Olsen, Powder diffraction analysis of cerium dioxide at high pressure, *Powder Diffr.* 8 (2) (1993) 127–129.
- [35] A.G. El Hachimi, H. Zaari, M. Boujnah, A. Benyoussef, M. El Yadari, A. El Kenz, Ferromagnetism induced by oxygen related defects in CeO_2 from first principles study, *Comput. Mater. Sci.* 85 (2014) 134–137.
- [36] P.J. Hay, R.L. Martin, J. Uddin, G.E. Scuseria, Theoretical study of CeO_2 and Ce_2O_3 using a screened hybrid density functional, *J. Chem. Phys.* 125 (3) (2006), 034712.
- [37] J.L. Da Silva, M.V. Ganduglia-Pirovano, J. Sauer, V. Bayer, G. Kresse, Hybrid functionals applied to rare-earth oxides: the example of ceria, *Phys. Rev. B* 75 (4) (2007), 045121.
- [38] M. Fronzi, A. Soon, B. Delley, E. Traversa, C. Stampfl, Stability and morphology of cerium oxide surfaces in an oxidizing environment: a first-principles investigation, *J. Chem. Phys.* 131 (10) (2009) 104701.
- [39] W.H. Kim, W.J. Maeng, M.K. Kim, J. Gatineau, H. Kim, Electronic structure of cerium oxide gate dielectric grown by plasma-enhanced atomic layer deposition, *J. Electrochem. Soc.* 158 (10) (2011) G217–G220.
- [40] J.P. Perdew, R.G. Parr, M. Levy, J.L. Balduz Jr., Density functional theory for fractional particle number: derivative discontinuities of the energy, *Phys. Rev. Lett.* 49 (23) (1982) 1691.
- [41] L.J. Sham, M. Schlüter, Density-functional theory of the energy gap, *Phys. Rev. Lett.* 51 (20) (1983) 1888.
- [42] S. Kirklin, J.E. Saal, B. Meredig, A. Thompson, J.W. Doak, M. Aykol, S. Ruhl, C. Wolverton, The Open Quantum Materials Database (OQMD): assessing the accuracy of DFT formation energies, *npj Comput. Mater.* 1 (1) (2015) 1–15.

- [43] N. Mediane, F. Goumrhar, L.B. Drissi, K. Htoutou, R. Ahl Laamara, Enhanced electronic and magnetic properties of Cr- and Mn-doped GeC zinc blende, Accepted, in: *J. Supercond. Nov. Magn.*, 2019, <https://doi.org/10.1007/s10948-019-05397-x>.
- [44] K.T. Jacob, S. Raj, L. Rannesh, Vegard's law: a fundamental relation or an approximation? *Int. J. Mater. Res.* 98 (9) (2007) 776–779.
- [45] M.N. Rasul, A. Anam, M.A. Sattar, A. Manzoor, A. Hussain, DFT based structural, electronic and optical properties of $B_{1-x}In_xP$ ($x= 0.0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$) compounds: PBE-GGA vs. mBJ-approaches, *Chin. J. Phys.* 56 (6) (2018) 2659–2672.
- [46] J.Y. Tsao, *Materials Fundamentals of Molecular Beam Epitaxy*, Academic Press, 2012.
- [47] M.A. Sattar, M. Benkraouda, N. Amran, First-principles investigation of the structural, electronic, and magnetic properties of the $Sr_3Sn_{1-x}Z_xO$ ($Z= Cr, Mn$) compounds, *Physica E* 118 (2020) 113885.
- [48] S. Devaraj, N. Munichandraiah, Effect of crystallographic structure of MnO_2 on its electrochemical capacitance properties, *J. Phys. Chem.* 112 (11) (2008) 4406–4417.
- [49] F. Goumrhar, F.Z. Chafi, L. Bahmad, First principle calculations of electronic and magnetic properties of Cr doped HgSe, *Phys. B Condens. Matter* 570 (2019) 110–115.
- [50] V.A. Dinh, K. Sato, H. Katayama-Yoshida, Dilute magnetic semiconductors based on wide band gap SiO₂ with and without transition metal elements, *Solid State Commun.* 136 (1) (2005) 1–5.
- [51] K. Sato, P.H. Dederics, H. Katayama-Yoshida, Curie temperatures of III-V diluted magnetic semiconductors calculated from first principles, *EPL. Europhys. Lett.* 61 (3) (2003) 403.

3 Contribution III : Propriétés électroniques et magnétiques de *CdS* dopé par (*Ti*, *V*, *Cr*, *Mn* et *Co*) ([Journal of Superconductivity and Novel Magnetism](#), 1-9 (2021).)

3.1 Résumé de la contribution 3 :

Au cours des dernières décennies, les semi-conducteurs II-VI ont fait l'objet de plusieurs recherches scientifiques (Chapitre. I Section. 4), dans le but d'exploiter leurs applications potentielles et d'étudier leurs diverses propriétés. Ces alliages ont été incorporés et utilisés avec succès dans plusieurs domaines, tels que l'optoélectronique, la piézo-électronique, les hétérojonctions, la spintronique et également les boîtes quantiques.

Parmi ces composés, on trouve le composé CdS dont plusieurs caractéristiques et propriétés ont été étudiées. Le sulfure de cadmium est un solide cristallin utilisé comme semi-conducteur et dans les applications photo-optiques. Les nanoparticules de sulfure de cadmium (**CdS**), en particulier leurs points quantiques, ont suscité une grande attention en tant que classe spéciale de nanoparticules, en raison de leurs propriétés de fluorescence et de semi-conductivité. En même temps, pour leur excellente luminescence, leur spectre d'excitation continu, leurs bandes d'émission étroites et contrôlables, et leur facilité de fonctionnalisation pour le ciblage des tissus, ils sont très prometteurs pour l'imagerie médicale et le traitement des maladies. En plus, le CdS est un matériau photosensible remarquable. La bonne adéquation de ses niveaux d'énergie avec ceux des semi-conducteurs organiques fait le un bon candidat pour former la couche active des cellules solaires hybrides.

Dans cet article, une étude ab-initio des propriétés électroniques et magnétiques du *CdS* dopé par les éléments de métaux de transition ont été étudiées (Chapitre. II Section. 8). Basé sur la méthode (KKR-CPA) (Chapitre. III Section. 5 et 6) dans le cadre de l'approximation à gradient généralisé (GGA (Chapitre. III Section. 3), nous avons calculé l'énergie totale pour déterminer l'état le plus stable du système et nous avons trouvé qu'il s'agissait de l'état ferromagnétique pour le *CdS* dopé *Ti*, *V* et *Cr*, alors qu'il est stable dans les états de verre de spin pour les cas de *Mn* et *Co* (Chapitre II Section. 6). D'autre part, nous avons étudié et tracé les densités d'états (DOS) qui révèlent que les composés dopés présentent un caractère half-métallique. La polarisation de spin au niveau de Fermi est estimé à environ 100% (Chapitre. I Section. 3). De plus, nous avons identifié le type de mécanisme des interactions d'échange étant le double échange pour tous les composants sauf le cas de *Mn* où l'on constate que le mécanisme respon-

IV.3 Contribution III : Propriétés électroniques et magnétiques de *CdS* dopé par (*Ti, V, Cr, Mn* et *Co*) ([Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 1-9 \(2021\).](#))

sable est l'échange p-d (Chapitre. II Section. 7) . L'évaluation de la variation de température de Curie T_C pour les trois composants stables en phase ferromagnétique, a révélé des valeurs supérieures à 300 K dans la plupart des cas (Chapitre II Section. 6). L'effet du champ cristallin et la division des orbitales en fonction des valeurs de concentration ont également été étudiés (Chapitre. II Section. 5). Les substances half-métalliques sont très intéressantes pour les appareils électroniques dépendant du spin car elles augmentent leur capacité de magnéto-résistance à un taux significatif (Chapitre. I Section. 2).

3.2 Contenu de la contribution 3 :



Electronic and Magnetic Properties of (*Ti*, *V*, *Cr*, *Mn*, and *Co*)-Doped *CdS*

T. El-Achari¹ · F. Goumrhar^{1,2,3} · L. B. Drissi^{1,4} · R. Ahl Laamara^{1,3}

Received: 19 January 2021 / Accepted: 16 February 2021

© The Author(s), under exclusive licence to Springer Science+Business Media, LLC part of Springer Nature 2021

Abstract

In this paper, an ab initio study of the electronic and magnetic properties of *CdS* doped by the transition metal elements has been investigated. Based on the KKR-CPA method within the Generalized Gradient Approximation (GGA), we have calculated the total energy to determine the most stable state in the system and found it to be the ferromagnetic state for *Ti*, *V* and *Cr*-doped *CdS*, while it is the stabilization in spin glass states for *Mn* and *Co* cases. On the other hand, we have investigated and plotted the density of states (DOSs) which reveals that the doped compounds exhibit a half-metallic character. The spin polarization at Fermi level is estimated and found to be around 100%. Furthermore, we have identified the type of mechanism of exchange interactions being double exchange for all components except *Mn* case where we find that the responsible mechanism is the *p-d* exchange. The evaluation of the Curie temperature variation T_C for the three components stable in the ferromagnetic phase revealed values greater than 300 K for most cases. The effect of the crystal field and the exchange splitting as a function of the concentrations values has been also investigated. Half-metallic substances are very interesting for spin-dependent electronics devices as they boost their magnetoresistance capacity.

Keywords Spintronic · DMS · Transition metals dopants · PBE · Curie temperature · Half-metal

1 Introduction

In recent decades, *II–VI* semiconductors have been the focus of several scientific research, for the aim of exploiting their potential applications and investigating their various properties. These alloys have been successfully incorporated and used in several fields, such as optoelectronics [1], piezo-electronics [2], heterojunctions [3], spintronics

[4, 5] and also quantum dots [6]. Among these compounds, *CdS* where several of its characteristics and properties have been investigated. According to [7], the structure of the *CdS* thin films, prepared by sputtering method at room temperature, switched from mixed structure with cubic and hexagonal phase to the hexagonal stable phase after an annealing temperature of 300 °C. In the DFT framework where the exchange-correlation potential is based on local density approximation (LDA) and linear combination of atomic orbitals (LCAO), Ekuma et al. have studied zinc blende *CdS* with a lattice parameter of 5.82 Å and found a direct band gap of 2.39 eV [8]. While using the x-ray photo-emission spectroscopy, Ley et al. [9] have found an experimental band gap of 2.58 eV for wurtzite *CdS* which seems be a photosensible element in the visible range of the light spectrum. But from the spectral behavior of the absorption coefficient, Derin et al. have determined the band gap energy for the *CdS* thin film which is found about 2.46 eV [10]. Furthermore, the resistivity of *CdS* reached its minimum value at a temperature of 300 °C and increased above this temperature, gone beyond a resistivity of 10³-order Ω cm at 500 and 600 °C [7]. These assets make the *CdS* semiconductor a great ingredient in various devices, including photoconductors, thin film transistors, optical detectors,

✉ T. El-Achari
tarik_elachari@um5.ac.ma

✉ F. Goumrhar
faycal.goumrhar@gmail.com

¹ Laboratory of Physics of High Energy, Modeling & Simulations (LPHE-MS), Faculty of Sciences, Mohammed V University of Rabat, Av. Ibn Batouta, B. P. 1014, Rabat, Morocco

² Higher School of Education and Training of El Jadida (ESEF), Chouaib Doukkali University, El Jadida, Morocco

³ Centre of Physics and Mathematics, CPM, Faculty of Science, Mohammed V University, Rabat, Morocco

⁴ Hassan II Academy of Science and Technology, Rabat, Morocco

and photocatalysts. The interesting findings on *CdS* compound motivates its integration in industrial applications. One-dimensional *CdS* nanostructure has been conducted by Li et al. to inspect their effectiveness as candidate for many applications such as cathodoluminescence, lasers, LEDs, waveguides, field emitters, FETs, photo-detectors, gas sensors, photoelectrochemistry, and photovoltaics [11]. Also a hybrid LED array based on *CdS* nanorods and organic material layers was conceived and reported in [12] in order to study the piezo-photonic effect of such device. Manufactured as *CdS*-quantum dots, the resulting nanostructures have diverse applications from medicine to renewable energy [13].

In parallel, since the discovery of the ferromagnetism behavior at room temperature, a significant attention has been drawn toward diluted magnetic semiconductor (DMS) as practicable spintronic materials [14, 15]. Notably, to modify the magnetic behavior of a nonmagnetic semiconductor, it is necessary to dope it with transition metals (TM), rare earths, even sometimes with elements characterized by empty *d* or *f* called magnetism phantom and sometimes by introducing defects in the structure [16–21]. The *CdS* also has its share of scientific research in the field of spintronics because of its great magnetic properties. The magnetic *CdS* has been attained by doping with *Cu* [22], *Cr* [23], *Co* [24, 25], and *Fe* [26, 27]. Being characterized by a high Curie temperature above room temperature, is also another challenge facing ferromagnetic DMS [28]. Using the mean-field theory, high T_C DMS has been reported for Zener's *p-d* exchange model [29]. The effect of the magnetic cation concentrations and holes density on controlling the transition temperature in the ZnO doped with Mn has been investigated using Monte Carlo (MC) calculations [30]. High T_C above ambient temperature has been found in TM impurities doped DMSs II–VI (ZnO, ZnTe, HgSe, TiO₂), and also in III–V and IV–IV DMS compounds [31–34].

In this work, using *ab initio* calculations we have studied the electronic and magnetic properties of the zinc blende phase of *CdS* doped by varieties of transition metals such as Titanium (*Ti*), Vanadium (*V*), Chromium (*Cr*), Manganese (*Mn*), Cobalt (*Co*) and Nickel (*Ni*). The DMS matrix is a disordered system, when host atoms are randomly substituted by magnetic ions. The effect of doping on this material has been discussed. We found that except *Mn* case, doped compounds expose a 100% spin polarized half-metallic character. Furthermore, the type of mechanism of exchange interactions for *Mn* case is the *p-d* exchange, while it is the double exchange mechanism for the rest. *Ti*, *V*, and *Cr*-doped *CdS* are stable in the ferromagnetic phase, and have a Curie temperature greater than 300 K. However, *Mn* and *Co* dopants are stable in the spin glass phase.

In Section 2 we present the computational details and the structural properties of *Zb-CdS*. Section 3 demonstrates the band structure, densities of state, the stability of the magnetic phases. We present the total magnetic moment, spin states and spin polarization around the Fermi level and the Curie temperature for the components that have a ferromagnetic stable phase with respect to different concentrations. A summary of this paper is also given in Section 4.

2 Computational Method

The present computation is executed based on the first-principles electronic structure calculations and established on density functional theory (DFT). Where we utilize Korrington-Kohn-Rostoker (KKR) method combined with coherent potential approximation (CPA) [35, 36], for the purpose of study the disordered alloys. On the basis of quantum mechanics, it becomes obvious to determine the electronic structure of any system, an asset which makes it possible to understand the different properties of atoms, molecules and solids. This approximation is recognized with its high speed and precise method [35]. The chosen exchange-correlation potentials in this work is approximated by the Generalized Gradient Approximations (GGA) based on the parameterization of J. P. Perdew, Burke and Ernzerhof [37]. These methods and approximations are deployed as introduced in MACHIKANEYAMA2002 package designed by H. Akai from Osaka University, Japan [38]. The Cadmium Sulfide in zinc blende phase is made by two atoms per unit cell and its crystallizes in the three dimensional cubic $F\bar{4}3m$ (216) space group which comprise of 24 symmetry operation and prohibit the inversion symmetry. Each *Cd* atom is located at the (0,0,0) position and bounded by four identical *S* atom placed at: $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ to form a corner sharing tetrahedral. Conversely the Sulfur atom is also surrounded by four Cadmium atoms and forms a corner sharing tetrahedral too (see Fig. 1). We consider $Cd(5s^24d^{10})$, $S(3s^23p^4)$. The lattice constant of this crystalline structure is $a = 5.46 \text{ \AA}$; this value is too close to those found in the theoretical and experimental works which varies from 5.06 to 5.82 \AA [8, 10].

3 Results and Discussion

We begin this investigation by calculating the electronic and magnetic properties of the intrinsic *CdS*. Then, we evaluate the wavelength of a photon within an energy band gap corresponding to the studied compound. Besides, we make inquiries on behavior of the system as a function

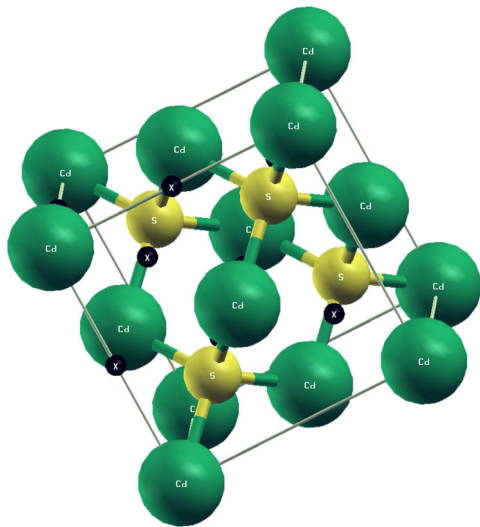


Fig. 1 Unit cell of CdS

of doping. We also estimate the corresponding Curie temperature T_C after having determined the most stable phase, between ferromagnetic phase and spin glass, for each impurity. During the present study, we also approached the mechanism responsible for magnetism.

3.1 Intrinsic CdS

Figure 2a displays the total and partial density of state of zinc blende CdS, based on the computational methods discussed above. The symmetry in these densities of states shows a nonmagnetic behavior characterized by a null moment. The valence band is divided into two subregions, the first subregion is located in the region with the energy going from -9.5 eV to -7.5 eV, this sub region is completely dominated by the d-states of Cadmium (Cd), and it was not shown in Fig. 2a because it does not contribute in the magnetization of the whole system as we will see later, and because we want to focus on the states closer to Fermi level. The second subregion is the one existing between -7

eV and -1.5 eV, and we notice a domination of the p-states of Sulfur S. This dominance continues in the conduction region where we remark that S(3p) states slightly prevail Cd(4d). As well, CdS exhibits a semiconductor behavior with a direct band gap at the Γ -point, as it is shown in Fig. 2b. From Fig. 2a and b, we notice that pure CdS is a n-type semiconductor with a gap energy of 1.50 eV which is very close to 1.67 eV using with GGA [39] and bigger than the one found for the wurtzite structure of CdS using also GGA and equal to 1.17 eV [40]. The difference between the value of the band gap here and 2.39 eV and 2.45 eV reported in [9, 41], respectively, is due to the fact that DFT underestimates the band gap due to the discontinuity of the exchange-correlation potentials [42, 43].

This gap energy corresponds to the necessary energy for an electron to be absorbed and pass from the valence band with low energies to the conduction band with high energies, or in the opposite case, where radiation is emitted due to the electron-hole pair recombination, and the electron falls back to the valence band after an excitation. The wavelength of a photon with an energy E_G given by the following equation [44]:

$$E_G \text{ (eV)} \cdot \lambda \text{ (\mu m)} = 1.24 \tag{1}$$

provides a value of $\lambda = 826$ nm. This spectrum is in the near infrared region (IR-A). However, it is still too near to the visible domain, such results made CdS a good component for optoelectronics. Notice that this area of the electromagnetic spectrum is widely used in remote sensing and in the medical field. In medicine, the 850-nm near infrared LED lamp is usable for therapy which allows to alleviate chronic and acute pain, to reduce inflammation, to regenerate and heal the tissues quickly, to help hair regrowth and to recovery after physical exertion. Hence, this value corresponds to the frequency in the vacuum equal to 363.19 THz. Finally, the difference in the electronegativity rate $\Delta\chi = 0.89$ between the Cd and S atoms, indicates that the bounding type between these two elements is covalent.

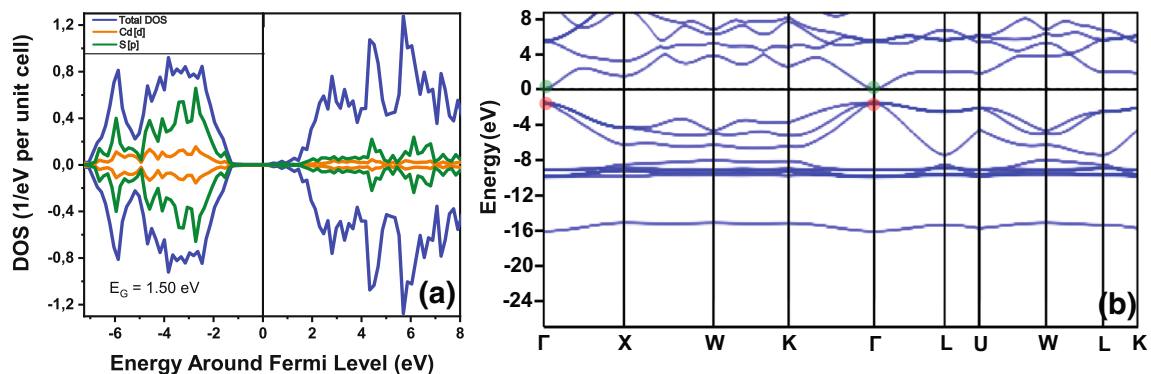


Fig. 2 a The total and partial DOS for zinc blende CdS. b The band structure of zinc blende CdS

3.2 Doping Effects

Figure 3a, b, c, d and e display the magnetic effect of the substitution of the cation sites in the compound CdS with charge carriers transition metals. The CdS system is turned out to be a diluted magnetic semiconductor (DMS), where localized magnetic moments are emerged and a magnetic compartment is also found. The source of magnetism is the single electrons of the transition metals doping CdS . In Fig. 3, we illustrate the total and partial density of states around Fermi level of CdS doped: Ti (Fig. 3a), V (Fig. 3b), Cr (Fig. 3c), Mn (Fig. 3d) and Co (Fig. 3e) for a concentration of $x = 16\%$, close to the percolation threshold (16.66%). We should also note that the covalent bounding still standing in these five cases, since the electronegativity $\Delta\chi$ is always greater than 0.5. Other than magnetism, doping slightly decreases the volume of CdS ; otherwise, the lattice parameter decreases as reported previously in Refs. [45, 46], the main reason is related to the radius of the impurity ion [Cd^{2+} (0.95 Å) > Ti^{2+} (0.90 Å) > V^{2+} (0.88 Å) > Cr^{2+} (0.84 Å) > Mn^{2+} (0.83 Å) > Co^{2+} (0.72 Å)].

In Fig. 3a, CdS doped with Titanium (Ti) exhibits a 100% spin polarized half-metallic behavior, where the 3d-states of Ti is located at the Fermi level in the down spins direction of the system, while the insulating property still exists in the up-direction, with a wide band gap.

valence band and the conduction bands are shifted to the left direction. As we state before, the structure geometry of the compound has a tetrahedral coordination, when we dope $Ti(4s^23d^2)$ in tetrahedral site of Cadmium (Cd) it becomes $Ti^{2+}(3d^2)$. The crystal field effect leads to a splitting of the d-orbitals of Ti to two states: The low energy doubly generated states e and the high energy triply degenerated states t_2 as it is shown in Figs. 3a and 4. The e^+ -, t_2^+ - and t_2^- -orbitals are located in the conduction band, this implies that these three states are empty, while the e^- is totally occupied with two electrons and this is explained by its existence at the valence band and it is the origin of half-metallicity in this case. The strength of this crystal field splitting is evaluated by the relation $\Delta_{CR} = E(e^\pm) - E(t_2^\pm)$, where it is equal to 0.82 eV. The exchange splitting, given by $\Delta_{EX} = E(e^\pm) - E(e^\mp)$, is 0.83 eV in Ti case.

Vanadium (V) in Fig. 3b, and Chromium (Cr) in Fig. 3c doped CdS , also reveal a half-metallic behavior but this time in the up spins direction, again the valence band and the conduction bands are shifted to the left direction, in both components. V and Cr lose two electrons to become $V^{2+}(3d^3)$ and $Cr^{2+}(3d^4)$, the e^+ -orbital are located in the valence band and are totally occupied with two electrons, but contrary to the Ti -case, t_2^+ -orbitals are partially occupied and we need one more electron for Cr^{2+} and two for V^{2+} to complete these orbital. This behavior is clarified in Fig. 3b and c by the t_2^+ part located at the right of

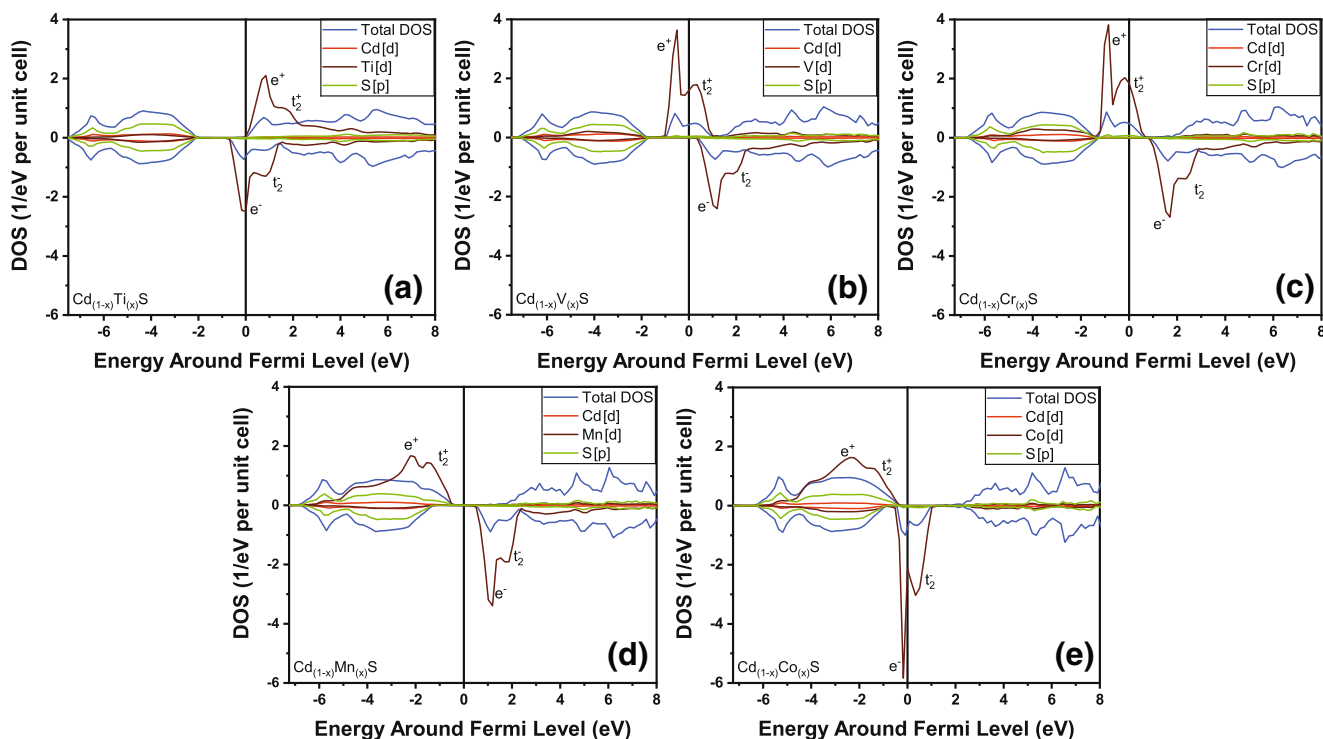


Fig. 3 Total and partial density of states of $Cd_{(1-x)}Ti_{(x)}S$ (a), $Cd_{(1-x)}V_{(x)}S$ (b), $Cd_{(1-x)}Cr_{(x)}S$ (c), $Cd_{(1-x)}Mn_{(x)}S$ (d), and $Cd_{(1-x)}Co_{(x)}S$ (e) with $x = 0.16$

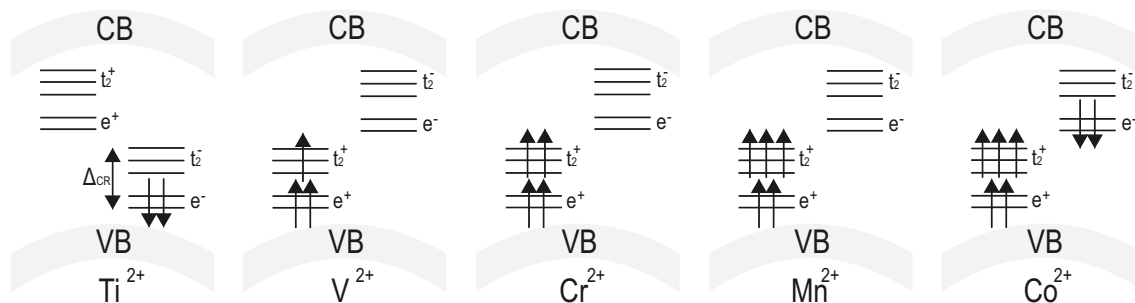


Fig. 4 Electron configuration of Transition metals impurities in *CdS*, Δ_{CR} is crystal field splitting between t_2 and e

Fermi level which is the origin of the half-metallicity in the two systems, while e^- and t_2^- states are empty this is why they are located at the conduction band. The Δ_{CR} is about 0.84 eV and 0.68 eV for *V* case and *Cr*, respectively. On the other hand, Δ_{EX} is equal to 1.17 eV and 2.56 eV for *V* and *Cr*.

The half-metallicity does not appear when we dope our system with Manganese *Mn*. The doped compound with *Mn* presents semiconducting character. This last behavior has been also reported in $2 \times 2 \times 2$ superstructure of *Mn*-doped *CdS* by Aimouch et al. [47] but the co-doping with *Mn* and *Cr* had an effect on the behavior of the compound since the half-metallic character appeared. This semiconducting character of $Cd_{0.84}Mn_{0.16}S$ is due to the fact that *Mn* ionizes to be $Mn(3d^5)$ and the five left electrons fill both

e^+ and t_2^+ orbitals as in Fig. 4. As it is shown from Fig. 3d, these two orbitals e^+ and t_2^+ are located on the valence band which confirms the fact that these two orbitals are completely filled, while e^- and t_2^- are totally empty which can be confirmed by their existence at the conduction band. In that case, Δ_{CR} and Δ_{EX} are 0.84 eV and 3.41 eV, respectively. The magnetic behavior of the *CdS:Mn* nanoparticles has been communicated by Salimian et al. [48] and has been explained based on exchange interactions between Mn^{2+} ions and host nanoparticles.

When doping with cobalt *Co*, the half-metallicity reappears in the down spins direction as it is plotted in Fig. 3e. It is noticed that the d-orbital of *Co* is positioned at the Fermi level. The e^+ , t_2^+ orbitals are totally filled and located in the valence band similar to the case of *Mn*. The

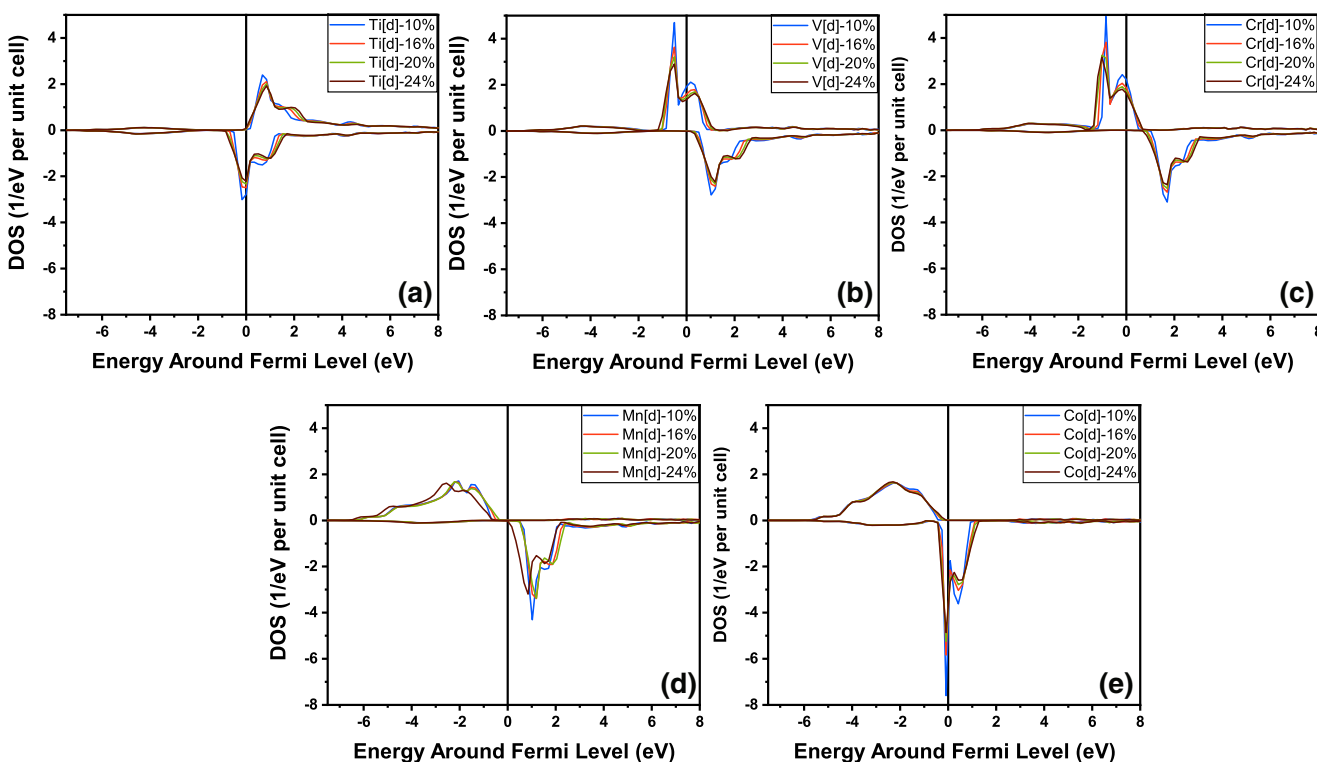


Fig. 5 Partial DOS comparing of d-orbitals of *Ti*, *V*, *Cr*, *M*, and *Co* in term of the concentrations

Table 1 Partial moment η_p in μ_B for dopants at concentrations of $x = 8, 12, 16, 20\%$

η_p	Ti	V	Cr	Mn	Co
8%	-1.717	2.196	3.238	4.1381	2.418
12%	-1.712	2.1972	3.236	4.1383	2.427
16%	-1.709	2.1974	3.235	4.1379	2.432
20%	-1.708	2.1976	3.235	4.1370	2.435

e^- -orbital is totally occupied and it is shifted to the left to occupy the valence band too, see likewise Fig. 4 for more details. To fill the totally empty t_2^- -orbital, it is necessary to have three more electrons this is why t_2^- is shifted to the left too to reside on the Fermi level and becomes the source of half-metallicity in $Cd_{(1-x)}Co_{(x)}S$ case, with Δ_{CR} is 1.01 eV and Δ_{EX} is 2.54 eV. Ibraheem el al. [49] have reported that when Co^{2+} -doped CdS quantum dots matrix with 2%, 5% and 10%, the compound exhibits a relatively strong paramagnetic effect but have also announced that if ever ferromagnetic behavior has been reported it would be the signature of lattice defects, and not of the homogeneously doped CdS matrix by Co.

3.3 Mechanism of Magnetism and Curie Temperature

To explore the mechanism responsible for magnetism, Fig. 5 plots d-orbitals of the five impurities as function of the concentrations which vary until 24%. In the case of $Cd_{(1-x)}Ti_{(x)}S$, $Cd_{(1-x)}V_{(x)}S$, $Cd_{(1-x)}Cr_{(x)}S$ and $Cd_{(1-x)}Co_{(x)}S$ where the half-metallic behavior is obtained (magnetic impurities induce impurity band in the band gap), one can observe the contraction of the peaks of the d-DOS of TM along with a clear expansion of the width of the peaks

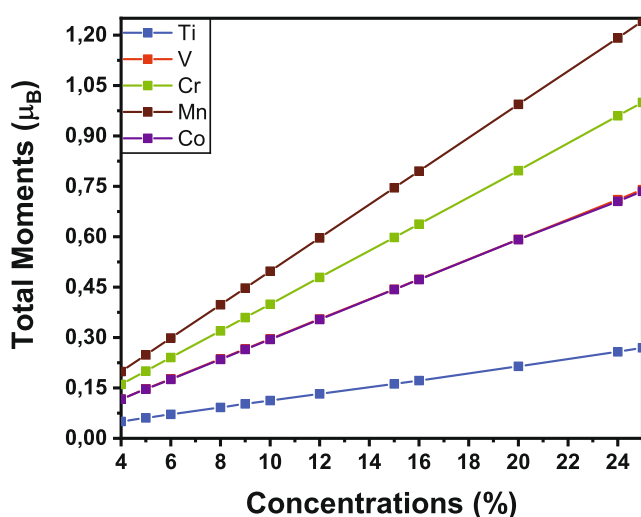


Fig. 6 Total moments for of $Cd_{(1-x)}Ti_{(x)}S$, $Cd_{(1-x)}V_{(x)}S$, $Cd_{(1-x)}Cr_{(x)}S$, $Cd_{(1-x)}Mn_{(x)}S$, $Cd_{(1-x)}Co_{(x)}S$ as function of concentrations

which is proportional to the square root of the concentration of magnetic impurity, this behavior is shown in Fig. 5a, b, c and e. This is due to the hybridization between d states of impurities. Thus, we can identify the type of the exchange coupling leading for magnetism as the double exchange mechanism. This is due to a strong hybridization between the p-orbitals of S and d-orbitals of the four transition metals. The double exchange interaction is a short-range interaction that can only occur when impurities are created and to remedy this short distance problem, the charge transfer between layer d takes place via the p layers of S. Unlike the previous cases, we notice that the mechanism that lead to the apparition of magnetism in the Mn case is the p - d exchange. As displayed in Fig. 5d, we can explain this outcome by the movement of the Mn peaks to the left when their concentrations increase.

The main contributor in the total moment of the five systems are the transition metals Ti, V, Cr, Mn, and Co, since their value is much greater than the sum of those of Cd and S with an order of magnitude of two, giving rise to the emergence of magnetism as was stated before.

As we see from Table 1, the partial moment absolute values of Titanium, Vanadium, Chromium and Cobalt are around $1.7 \mu_B$, $2.2 \mu_B$, $3.2 \mu_B$, $4.1 \mu_B$, and $2.4 \mu_B$, respectively. This difference in moment values between the five components is confirmed again in Fig. 6, where we

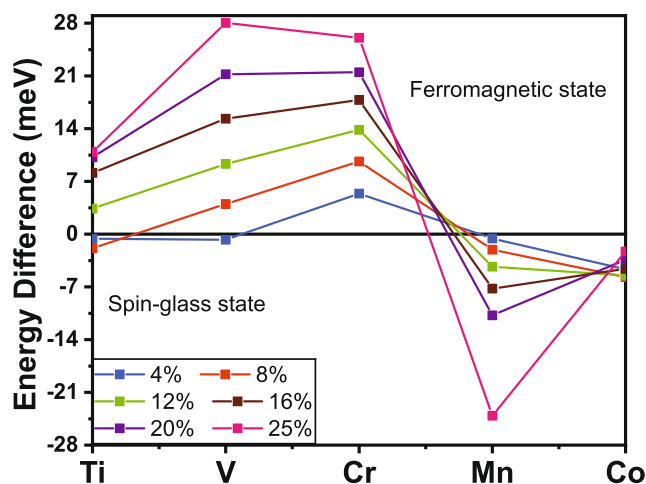


Fig. 7 The phase stability of CdS doped by Ti, V, Cr, Mn and Co as function of concentrations

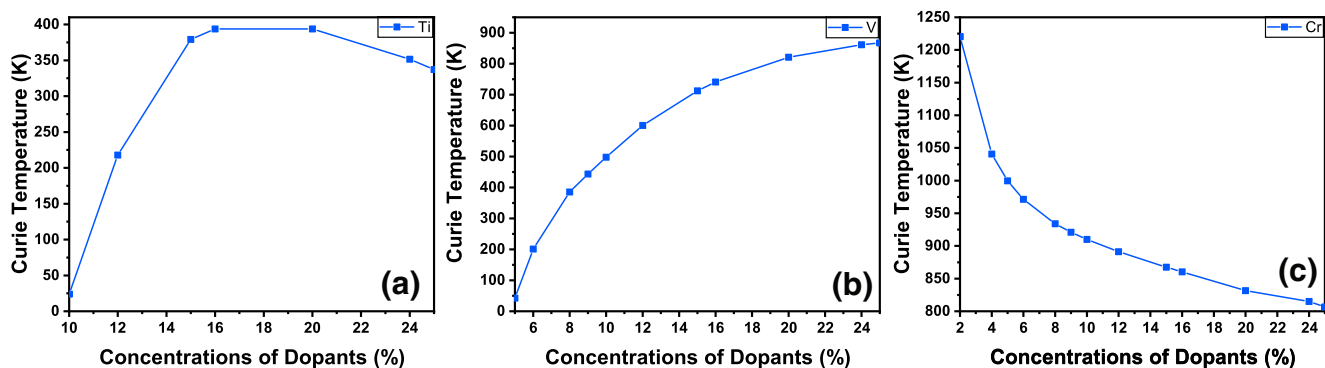


Fig. 8 Curie temperature as function of *Ti* (a), *V* (b) and *Cr* (c) concentrations

notice that the value of the total moments is increased from *Ti* to *Mn* due to the fact that each d-orbital of *Ti* contains only one electron that contributes in magnetism of the system, while *Mn* contains 5 electrons. In Fig. 6, it also appears that *V* and *Co* have the same values of the total moment this is because each of their d-orbital contributes with 3 electrons in the magnetism of the system. From Fig. 4 we remark that the e^+ and t_2^+ of *V* contribute with three electrons with spin up, while in the case of *Co* the 2 electrons with spin up in the e^+ orbitals compensate the 2 in the e^- state, leaving the remaining 3 electrons of t_2^+ contributing in the magnetism of the system. We notice also from Fig. 6 that the total moment values increase linearly along with the concentrations of the impurities.

To assess the stabilization of the magnetic states we analyze the total energy difference ΔE , between the ferromagnetic states and the spin glass (disordered local moment—“DLM”) states of the five systems that we study, for more detailed formulation, see Refs. [50, 51], where $\Delta E = E_{DLM} - E_{Ferro}$. In the spin glass states we split the spin of the transition metals impurities to two halves, the first half of the transition metals point out toward the up spin direction, while the second half point out to the down direction, $Cd_{(1-x)}Tm_{(x/2)}^{\uparrow}Tm_{(x/2)}^{\downarrow}S$. In addition, we need to emphasize that the total magnetization in this phase is equal to zero. Figure 7, presenting the total energy differences, shows that the spin glass state is the most stable phase for $Cd_{(1-x)}Mn_{(x)}S$ and $Cd_{(1-x)}Co_{(x)}S$. For $Cd_{(1-x)}Cr_{(x)}S$ we remark that the ferromagnetic is the highly stabilized phase, as regards to $Cd_{(1-x)}Ti_{(x)}S$ the ferromagnetic phase become the stable one starting from 12%, while $Cd_{(1-x)}V_{(x)}S$ become stabilized at the ferromagnetic phase starting from 8%.

Because the ferromagnetic phase is the most stable phase for *Ti*, *V* and *Cr*, the transition temperature (T_C) from ferromagnetic phase to spin glass phase is computed through the use of the mean-field approximation (MFA):

$$K_B T_C = \frac{2\Delta E}{3x} \tag{2}$$

Here K_B is the Boltzmann constant and x is the doping concentration. In *Ti* case, the Curie temperature T_C starts from 23.80 K at $x = 10\%$ and reaches its maximal value $T_C = 393.70$ K at $x = 16\%$, as plotted in Fig. 8a, meaning that T_C is saturated at this level. After this level it starts decreasing to reach a value of 337 K at $x = 25\%$. Taking the case of 25%, we find that the value of 337 K for the *Ti*-doped *CdS* is slightly close to 382 and 376 (K) reported for *Ti*-doped *ZnSe* and *CdSe* alloys [52], respectively. In Fig. 8b T_C of $Cd_{(1-x)}V_{(x)}S$ keeps rising substantially from $T_C = 42.5$ K for $x = 5\%$ to reach a value of $T_C = 867$ K for $x = 25\%$. The T_C in Chromium case decreases from 1220.17 K for $x = 2\%$ to 806.53 K for $x = 25\%$. We notice that Curie temperature values of these three systems are above room temperature for particular concentrations values, in consequence such systems can be very useful in spintronic applications.

4 Conclusion

In summary, a study of the electronic and the magnetic properties of *Ti*, *V*, *Cr*, *Mn* and *Co*-doped *CdS* on DFT was conducted. We have studied the Curie temperature, the phase stabilization, the mechanism responsible for magnetism and magnetic moments of the five components. Due to doping, the results exhibits a half-metallic behavior. Analysis of the difference in energy between FM and DLM states confirmed that the FM is more stable for *Cr*, *V* and *Ti* cases, while it was the DLM for *Mn* and *Co* dopants. In addition, the double exchange is the mechanism responsible to the stabilization of the ferromagnetism for *Ce*, *V*, *Ti* and *Co* whereas for *Mn* case, it is the p-d exchange. Finally, the predicted Curie temperature values for *Cr*, *V* and *Ti* surpass the room temperature giving rise to high T_C DMS very required for future applications in spintronics, where the can be employed as prospective materials for spintronic device applications, and boosts their magnetoresistance capacity at a significant rate, for instance, half-metals can be used

as electrodes of a magnetic tunnel junction, or source of spin injection into semiconductors, and new-generation transistors.

Acknowledgments The authors thank the LPHE-MS, Faculty of Sciences, Mohammed V University in Rabat, Morocco, for the technical support through computer facilities, where all the calculations have been performed.

Funding This work received financial support from “Académie Hassan II des Sciences et Techniques”-Morocco.

References

- Mynbaev, K.D., Shilyaev, A.V., Semakova, A.A., Bykhanova, E.V., Bazhenov, N.L.: Luminescence of II-VI and III-V nanostructures. *Opto-Electron Rev.* **25**(3), 209–214 (2017)
- Rai, S.C., Wang, K., Chen, J., Marmon, J.K., Bhatt, M., Wozny, S., Zhou, W.: Enhanced broad band photodetection through piezophototronic effect in CdSe/ZnTe Core/Shell nanowire array. *Adv. Electron. Mater.* **1**(4), 1400050 (2015)
- Zhang, X., Wu, D., Geng, H.: Heterojunctions based on II-VI Compound Semiconductor One-Dimensional Nanostructures and their optoelectronic applications. *Crystals.* **7**(10), 307 (2017)
- Sato, K., Katayama-Yoshida, H.: First principles materials design for semiconductor spintronics. *Semicond. Sci. Technol.* **17**, 367–376 (2002)
- Dietl, T., Ohno, H., Matsukura, F.: Ferromagnetic semiconductor heterostructures for spintronics. *Ieee Transactions on Electron Devices* **54**(5), 945–954 (2007)
- Khare, K., Singh, S., Kushwah, K.K.: Synthesis, characterizations & applications of II-VI quantum dots: A review. *Nano Trends-A Journal of Nano Technology & Its Applications.* **20**(3), 36–38 (2019)
- Kim, N.H., Ryu, S.H., Noh, H.S., Lee, W.S.: Electrical and optical properties of sputter-deposited cadmium sulfide thin films optimized by annealing temperature. *Mat. Sci. Semicon. Proc.* **15**(2), 125–130 (2012)
- Ekuma, E.C., Franklin, L., Zhao, G.L., Wang, J.T., Bagayoko, D.: Ab-initio local density approximation description of the electronic properties of zinc blende cadmium sulfide (zb-CdS). *Physica B.* **406**(8), 1477–1480 (2011)
- Ley, L., Pollak, R.A., McFeely, F.R., Kowalczyk, S.P., Shirley, D.A.: Total valence-band densities of states of III-V and II-VI compounds from x-ray photoemission spectroscopy. *Phys. Rev. B.* **9**(2), 600 (1974)
- Derin, H., Kantarlı, K.: Structural and optical characterization of thermally evaporated cadmium sulfide thin films. *Surf. Interface Anal.* **41**, 61–68 (2009)
- Li, H., Wang, X., Xu, J., Zhang, Q., Bando, Y., Golberg, D., Zhai, T.: One-dimensional CdS nanostructures: a promising candidate for optoelectronics. *Adv. Mater.* **25**(22), 3017–3037 (2013)
- Bao, R., Wang, C., Dong, L., Shen, C., Zhao, K., Pan, C.: CdS nanorods/organic hybrid LED array and the piezo-phototronic effect of the device for pressure mapping. *Nanoscale* **8**(15), 8078–8082 (2016)
- Yang, Z., Lu, L., Berard, V.F., He, Q., Kiely, C.J., Berger, B.W., McIntosh, S.: Biomanufacturing of CdS quantum dots. *Green Chem.* **17**(7), 3775–3782 (2015)
- Liu, Y., Yang, Y., Yang, J., Guan, Q., Liu, H., Yang, L., Fei, L.: Intrinsic ferromagnetic properties in Cr-doped ZnO diluted magnetic semiconductors. *J. Solid. State. Chem.* **184**(5), 1273–1278 (2011)
- Ohno, H.: A window on the future of spintronics. *Nat. mater.* **9**(12), 952–954 (2010)
- Saravanan, R., Santhi, K., Sivakumar, N., Narayanan, V., Stephen, A.: Synthesis and characterization of ZnO and Ni doped ZnO nanorods by thermal decomposition method for spintronics application. *Mater. Charact.* **67**, 10–16 (2012)
- Mediane, N., Goumrhar, F., Drissi, L.B., Htoutou, K., Ahl Laamara, R.: Enhanced electronic and magnetic properties of Cr- and Mn-Doped GeC Zinc Blende. *J. Supercond. Nov. Magn.* **33**(8), 2513–2520 (2020)
- Quiroz, H.P., Dussan, A.: Synthesis temperature dependence on magnetic properties of cobalt doped TiO_2 thin films for spintronic applications. *Appl. Surf. Sci.* **484**, 688–691 (2019)
- Yi, J.B., Bao, N.N., Luo, X., Fan, H.M., Liu, T., Li, S.: Ferromagnetism in Cr doped In_2O_3 . *Thin Solid Films* **531**, 481–486 (2013)
- Rahman, G., Garcia-Suarez, V.M., Morbec, J.M.: Intrinsic magnetism in nanosheets of SnO₂: a first-principles study. *J. Magn. Magn. Mater.* **328**, 104–108 (2013)
- Pan, H., Feng, Y.P., Wu, Q.Y., Huang, Z.G., Lin, J.: Magnetic properties of carbon doped CdS: a first-principles and Monte Carlo study. *Phys. Rev. B Condens. Matter.* **77**(12), 125211 (2008)
- Li, P., Zhang, C.W., Lian, J., Gao, S., Wang, X.: First-principles study on electronic and magnetic properties of Cu-doped CdS. *Solid. State Commun.* **151**(22), 1712–1715 (2011)
- Nabi, A., Majid, A.: First-principles study of the electronic and the magnetic properties of Cr-doped wurtzite cadmium sulfide ($Cd_{1-x}Cr_xS$, $x=12.5\%$ and 6.25%). *J. Korean Phys. Soc.* **67**(3), 518–524 (2015)
- Hu, T., Zhang, M., Wang, S., Shi, Q., Cui, G., Sun, S.: CdS: Co diluted magnetic semiconductor nanocrystals: synthesis and ferromagnetism study. *CrystEngComm.* **13**(19), 5646–5649 (2011)
- Saeed, Y., Nazir, S., Shaukat, A., Reshak, A.H.: Ab-initio calculations of Co-based diluted magnetic semiconductors $Cd_{1-x}Co_xX$ ($X=S, Se, Te$). *J. Magn. Magn. Mater.* **322**(20), 3214–3222 (2010)
- Bourouis, C., Meddour, A.: First-principles study of structural, electronic and magnetic properties in $Cd_{1-x}Fe_xS$ diluted magnetic semiconductors. *J. Magn. Magn. Mater.* **324**(6), 1040–1045 (2012)
- El-Hagary, M., Soltan, S.: Magnetic behaviour of Fe-doped CdS diluted magnetic semiconducting nanocrystalline thin films. *J. Appl. Phys.* **112**(4), 043907 (2012)
- Dietl, T.: A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides. *Nat. Mater.* **9**, 965–974 (2010)
- Dietl, T., Ohno, H.: Dilute ferromagnetic semiconductors: Physics and spintronic structures. *Rev. Mod. Phys.* **86**, 187–251 (2014)
- Drissi, L.B., Benyoussef, A., Saidi, E.H., Bousmina, M.: Monte Carlo simulation of magnetic phase transitions in Mn-doped ZnO. *J. Magn. Magn. Mater.* **323**, 3001–3006 (2011)
- Rami, R., Rkhioui, N., Ahl Laamara, R., Drissi, L.B.: Electronic and magnetic properties of TiO_2 (co)-doped with (V, Mn). *Mater. Res. Express* **4**, 126513 (2017)
- Goumrhar, F., Chafi, F.Z., Bahmad, L.: First principle calculations of electronic and magnetic properties of Cr doped HgSe. *Physica B* **570**, 110–115 (2019)
- Sato, K., Katayama-Yoshida, H.: First principles materials design for semiconductor spintronics. *Semicond. Sci. Technol.* **17**, 367 (2002)
- Rami, R., Drissi, L.B., Rkhioui, N., Drissi El Bouzaidi, M., Ahl Laamara, R.: (V, Ti) co-doping effect on electronic and magnetic properties of zb-AIAs. *Int. J. Mod. Phys. B* **33**(27), 1950326 (2019)

35. Akai, H.: Fast Korringa-Kohn-Rostoker coherent potential approximation and its application to FCC Ni-Fe systems. *J Phys. Condens. Matter.* **1**(43), 8045 (1989)
36. Perdew, J.P., Chevary, J.A., Vosko, S.H., Jackson, K.A., Pederson, M.R., Singh, D.J., Fiolhais, C., Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B.* **46**(11), 6671 (1992)
37. Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M.: Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996)
38. MACHIKANEYAMA2002 : H. Akai, Departement of Physics, Graduate School of Science, Osaka University, Machikaneyama 1-1, Toyonaka 560-0043, Japan, akai@phys.sci.osaka-u.ac.jp
39. Nabi, A.: The electronic and the magnetic properties of Mn doped wurtzite CdS: First-principles calculations. *Comput. Mater. Sci.* **112**(A1), 210–218 (2016)
40. Pan, H., Feng, Y.P., Wu, Q.Y., Huang, Z.G., Lin, J.: Magnetic properties of carbon doped CdS: a first-principles and Monte Carlo study. *Phys. Rev. B* **77**(12), 125211 (2008)
41. Bakke, J.R., Jung, H.J., Tanskanen, J.T., Sinclair, R., Bent, S.F.: Atomic layer deposition of CdS films. *Chem. Mater.* **22**(16), 4669–4678 (2010)
42. Perdew, J.P., Parr, R.G., Levy, M., Balduz, J.L. Jr.: Density-functional theory for fractional particle number: derivative discontinuities of the energy. *Phys. Rev. Lett.* **49**(23), 1691 (1982)
43. Sham, L.J., Schluter, M.: Density-functional theory of the energy gap. *Phys. Rev. Lett.* **51**(20), 1888 (1983)
44. Goumrhar, F., Mounkachi, O., Bahmad, L., Salmani, E., Benyoussef, A.: Magnetism in d^0 impurities doped CdTe: ab-initio calculations. *Appl. Phys. A* **126**(1), 1–9 (2020)
45. Suo, Z., Dai, J., Gao, S., Gao, H.: Effect of transition metals (Sc, Ti, V, Cr and Mn) doping on electronic structure and optical properties of CdS. *Results Phys.* **17**, 103058 (2020)
46. Breviglieri, S.T., Cavalheiro, E.T.G., Chierice, G.O.: Correlation between ionic radius and thermal decomposition of Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) diethanoldithiocarbamates. *Thermochimica Acta* **356**, 79–84 (2000)
47. Aimouch, D.E., Meskine, S., Birsan, A., Kuncser, V., Zaoui, A., Boukortt, A.: Theoretical investigation of the structural, optical and magnetic properties of Mn doped and (Mn, Cr) co-doped CdS in its cubic structure. *Mater Chem. Phys.* **213**, 249–258 (2018)
48. Salimian, S., Farjami Shayesteh, S.: Structural, optical and magnetic properties of Mn-doped CdS diluted magnetic semiconductor nanoparticles. *J. Supercond. Nov. Magn.* **25**, 2009–2014 (2012)
49. Ibraheem, F., Mahdy, M.A., Mahmoud, E.A., Ortega, J.E., Rogero, C., Mahdy, I.A., El-Sayed, A.: Tuning paramagnetic effect of Co-Doped CdS diluted magnetic semiconductor quantum dots. *J. Alloy. Compd.* **834**, 155196 (2020)
50. Dinh, V.A., Sato, K., Katayama-Yoshida, H.: Dilute magnetic semiconductors based on wide bandgap SiO₂ with and without transition metal elements. *Solid State Commun.* **136**(1), 1–5 (2005)
51. Sato, K., Dederics, P.H., Katayama-Yoshida, H.: Curie temperatures of IIIV diluted magnetic semiconductors calculated from first principles. *EPL (Europhysics Letters)* **61**(3), 403 (2003)
52. Monir, M.E.A., Ullah, H., Baltach, H., Ashiq, M.G., Khenata, R.: Mechanical and magneto-electronic properties of half-metallic ferromagnetism in Ti-doped ZnSe and CdSe alloys: Ab initio study. *J. Magn. Magn. Mater.* **442**, 107–117 (2017)

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

4 Contribution IV : Propriétés électroniques et magnétiques du *AlN* de structure zinc-blende dopé par *V* et *Cr* ([Communications in Theoretical Physics, 73 \(2021\) 125702.](#))

4.1 Résumé de la contribution 4 :

Les semi-conducteurs III-V, dont l'**AIP**, le **GaP**, l'**AlAs**, l'**InP** et bien d'autres composites, offrent de nombreux avantages ainsi que des propriétés particulières (Chapitre. I Section. 4). Le **GaAs** possède une mobilité électronique remarquable, et une faible conductivité thermique, ce qui le rend efficace dans les dispositifs à radiofréquence et à micro-ondes. Les composés à base de Ga comme le **GaAs**, le **GaP** et le **GaN** sont très intéressants dans les dispositifs optoélectroniques à haute performance en raison de leur bande interdite directe et de leur faible énergie de liaison. Le GaN, est un matériau prometteur dans l'électronique de puissance, où il peut être utilisé comme un ultra chargeur.

Le nitrure d'aluminium (**AlN**), est un autre élément de la famille III-V, possédant de nombreuses propriétés exceptionnelles qui le rendent très utile en optoélectronique et dans les revêtements protecteurs. Plusieurs études expérimentales et théoriques ont été menées afin d'explorer les propriétés de AlN.

L'AlN est un semi-conducteur à large bande interdite qui peut être exploité dans les dispositifs électroniques à haute température et à haute puissance, ainsi que dans l'énergie solaire, les dispositifs à haute fréquence, les dispositifs optoélectroniques à grande longueur d'onde, l'optique non linéaire et les capteurs multifonctionnels. Il est également caractérisé par une grande stabilité, une bonne conductivité thermique et une grande élasticité. L'AlN peut être cristallisé sous plusieurs formes, mais les phases les plus stables sont les structures zincblend et wurtzite qui peuvent être obtenues à des pressions et températures ambiantes. Il est également caractérisé par une stabilité à grandes températures, une bonne conductivité thermique et une grande élasticité. L'AlN peut être cristallisé sous plusieurs formes, mais les phases les plus stables sont les structures zinc-blend et wurtzite, qui peuvent être obtenues à des pressions et des températures ambiantes.

Les propriétés électroniques et magnétiques du nitrure d'aluminium zinc-blend dopé V et Cr sont étudiées (Chapitre. II Section. 8) à l'aide de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), notamment la méthode KKR-CPA-PBE (Chapitre. III Section. 5, 6 et 3). L'AlN pur se révèle être un semi-conducteur à large bande interdite et le dopage avec V et Cr génère un comporte-

ment half-métallique ferromagnétique (Chapitre. I Section. 3). De plus, les valeurs de l'énergie de formation révèlent que ces composés sont des systèmes stables pour toutes les concentrations des dopants. La minimisation d'énergie d'une façon auto-cohérente détermine l'état ferromagnétique comme l'état magnétique stable pour AlN dopé V et Cr (Chapitre II Section. 6). Le double mécanisme d'échange est identifié comme le mécanisme responsable du magnétisme dans nos systèmes (Chapitre. II Section. 7). Lors de l'augmentation des concentrations des impuretés, les moments magnétiques totaux augmentent linéairement, et la température de Curie T_C calculée en utilisant l'approximation du champ moyen, montre un changement significatif (Chapitre. II Section. 2). Les présentes résultats révèlent que le mélange de AlN zinc-blend dopé Cr ou V est un candidat potentiel pour les matériaux ferromagnétiques à haute température de Curie (Chapitre. I Section. 6).

4.2 Contenu de la contribution 4 :

Electronic and magnetic properties of V- and Cr-doped zinc-blende AlN

T El-Achari^{1,2,7}, F Goumrhar^{1,2,3,4,7} , L B Drissi^{1,2,5},
M Drissi El Bouzaidi^{1,2,6} and R Ahl Laamara^{1,2}

¹LPHE-Modeling and Simulations, Faculty Of Sciences, Mohammed V University in Rabat, Morocco

²Centre of Physics and Mathematics, CPM- Morocco, Mohammed V University in Rabat, Morocco

³Higher School of Education and Training of El Jadida (ESEF), Chouaib Doukkali University, El Jadida, Morocco

⁴Laboratoire des Sciences de l'Ingenieur pour l'Energie, Ecole Nationale des Sciences Appliquees d'El Jadida (ENSA-J), BP 1166, EL Jadida Plateau, 24002, Morocco

⁵College of Physical and Chemical Sciences, Hassan II Academy of Sciences and Technology, Km 4, Avenue Mohammed VI, Rabat, Morocco

⁶National School of Architecture of Tétouan (ENA), Abdelmalek Essaâdi University, Tétouan, Morocco

E-mail: tarik_elachari@um5.ac.ma and faycal.goumrhar@gmail.com

Received 7 August 2021, revised 13 September 2021

Accepted for publication 17 September 2021

Published DD MM 2021



CrossMark

Abstract

The electronic and magnetic properties of the zinc-blende aluminum nitride doped with V and Cr are studied using the density functional theory (DFT), namely the KKR-CPA-PBE method. Pure AlN is found to be a wide band gap semiconductor, and doping V and Cr single impurities generate ferromagnetic half-metallic behavior. Moreover, the values of the formation energy reveal that these compounds are stable systems for all dopant concentrations. A self-consistent energy minimization scheme determines the ferromagnetic state as the stable magnetic state for V- and Cr-doping AlN. A double exchange mechanism is identified as the mechanism responsible for magnetism in our systems. When increasing doping impurities, the total magnetic moments increase linearly and the Curie temperature T_C , calculated using the mean-field approximation, shows a significant change. The present findings reveal Cr- and V-doped zinc-blende AlN as potential candidates for high Curie temperature ferromagnetic materials.

Keywords: AlN compounds, CPA-KKR-GGA method, Curie temperature, Ferromagnetic half-Metals, TM dopants

1. Introduction

Since the discovery of giant magnetoresistance (GMR), spintronics has become a landmark of solid-state physics and information science [1, 2]. In spintronic applications, charge carrier electrons and/or holes are controlled by their spin degree of freedom, and where the spin polarization is controlled either by using ferromagnetic layers or by exploiting the coupling of spins to orbital moments [1, 2]. In these applications, materials characterized by half-metallic behavior are much in demand and worthy of attention [3, 4] due to their particular property of playing the role of both conductor and insulator of charge carriers at the same time. More

specifically, the substance acts as a conductor in one spin orientation, and as an insulator or a semiconductor in the opposite spin orientation [3, 4].

Many Heusler alloys [5, 6], zinc-blende pnictides and chalcogenides [7, 8], manganites [9], perovskites [10, 11], diluted magnetic semiconductors (DMS) [12–14] and diluted magnetic oxides (DMO) [15, 16], show half-metal characteristics with peculiar intrinsic properties. In DMS and DMO, the central vision is to conceive magnetic compounds by arbitrarily injecting a fraction of non-magnetic host semiconductors or oxides by magnetic impurities, namely transition metal or rare earth elements [17, 18]. This injection gives rise to the apparition of localized magnetic moments in the system due to a change in charge carrier concentration [19].

⁷ Authors to whom any correspondence should be address.

III-V semiconductors including AlP, GaP, AlAs, InP, and many more other composites, offer numerous advantages as well as some peculiar properties. GaAs has a remarkable electron mobility (even larger than diamonds), and poor thermal conductivity, which makes it effective in radio frequency and microwave devices [20, 21]. Ga-based compounds like GaAs, GaP and GaN are very appealing in high-performance optoelectronic devices because of their direct band gap and low exciton binding energy [22–24]. GaN is a promising material in power electronics, where it can be used as an ultra charger [25].

In order to generate high-temperature ferromagnetic phases in III-V hosts, several studies have been conducted by injecting a small portion of transition metal impurities such as (Ga,Fe)Sb [26, 27], (Ga,Cr)N [28], (Ga,Mn)N [29], (Ga,Mn)As [29–31], and (Ga,Mn)P [29]. Furthermore, introducing isoelectronic Fe and Be donors into InAs results in an s-d exchange interaction around 2.8 eV, which exceeds regular values found in conventional DMS materials [31]. Implanting Mn impurities into the InP epilayer brings a ferromagnetic phase with a Curie temperature of 40 ± 52 K [32]. A high Curie temperature of 585 K and 953 K was generated in ferromagnetic half-metal AlP doped with 10% of V and Cr, respectively [33]. The Curie temperature reached a value of 670 K for $\text{Al}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{S}$ [33]. The co-doping with (V, Ti) significantly increases the Curie temperature in ferromagnetic AlAs with respect to a single substituent [34].

Aluminum nitride (AlN) is another element of the III-V family, and has many outstanding properties that make it very useful in optoelectronics [35] and hard protective coatings [36]. Several experimental and theoretical studies have been conducted in order to explore the properties of AlN. Experimentally, magnetization is found to be sensitive to the external electric field applied in parallel to the surface of graphene nanoribbons posed on an aluminum nitride nanosheet [37]. Using x-ray diffraction, infra-red absorption and wafer curvature techniques, the dependence of the evolution of residual stress on thickness has been studied in sputter-deposited AlN thin films on Si [38]. Doping in III-nitride materials including (Al,Ga)N is thoroughly investigated in order to understand how to achieve a satisfactory doping level [39].

AlN is a wide band gap semiconductor [40] adequate for exploitation in high-temperature and high-power electronic devices [41], as well as solar energy [42], high-frequency devices [43], long-wavelength optoelectronic devices [44], nonlinear optics [45] and multi-functional sensors [46]. It is also characterized by a high temperature stability, good thermal conductivity, and a high elasticity [47, 48]. AlN can be crystallized in several forms, but the more stable phases are zinc-blende and wurtzite structures that can be obtained at ambient pressures and temperature [49].

Theoretically, per-atom-pair binding energy and melting temperature are shown to be quadratic functions of the inverse of the size of AlN nano-particles [50]. On the other hand, the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method in the framework of density functional theory (DFT) reveals that the band gap, the static dielectric constant and

static refractive index vary quadratically along with the variation of impurities concentration in the zinc-blende AlN doped by In [51]. Doping AlN, wurtzite and zinc-blende structures with rare-earth element Er induces magnetism and increases the static dielectric constant and the absorption in the visible spectrum [52].

Inspired by the appealing results and properties of AlN, we study in this work for the first time the structural, magnetic and electronic properties of V- and Cr-doped AlN with the intention of exploring and generating half-metallic ferromagnets that can be exploited in the spintronics domain. Based on the Korringa-Kohn-Rostoker method (KKR), we show that V and Cr impurities bring a half-metallic ferromagnetic behavior to AlN, and that the double exchange mechanism is the interaction responsible for magnetism in this system. The formation energy values are found to be negative in all doping cases, meaning that the compounds are stable and acquire energy in all situations. The total moments increase linearly while increasing doping impurities, and the Curie temperature is found to be above room temperature in most cases.

This manuscript is divided as follows: the next section will discuss the methods of calculation details and the structural properties of zinc-blende aluminum nitride. Section 3 discusses the results attained such as band structure, density of states, formation energies and stability phase to have more understanding of the electronic and magnetic properties of AlN, $(\text{Al}_{1-x}\text{V}_x)\text{N}$ and $(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{N}$, then we present the total magnetic moment, and the Curie temperature of the system according to different concentrations.

2. Method of calculations and crystalline structure

Due to its high capacity, speed and accuracy in dealing with disorder in materials [53, 54], the self-consistent KKR Green's function method [55–57] is used to calculate the structural, electronic and magnetic properties of the host semiconductor zinc-blende aluminum nitride AlN, and V and Cr impurities randomly doped the cation sites of AlN. This disordered system is substantially described by the CPA method, where the average electronic properties are assessed rather than properties of the individual doping element [58]. Generalized gradient approximation (GGA) based on Perdew, Burke and Ernzerhof parameterization (PBE) is used for exchange-correlation energy functional in the calculation [59]. The form of the potentials are treated as muffin tin (MT), where in this approximation the potential is considered to be spherically symmetric inside the atomic sphere and constant in the interstitial regions. The electronic wave functions are computed considering the angular momentum quantum number defined at each atomic site up to $\ell = 2$ for d electrons. 500 K points are collected in the irreducible first Brillouin zone of the reciprocal space, and the relativistic effects are considered using the scalar relativistic approximation (SRA) for the valence states. The PBE-KKR-CPA is implemented in the MACHIKANEYAMA2002 package produced by Akai of Osaka University, Japan [54].

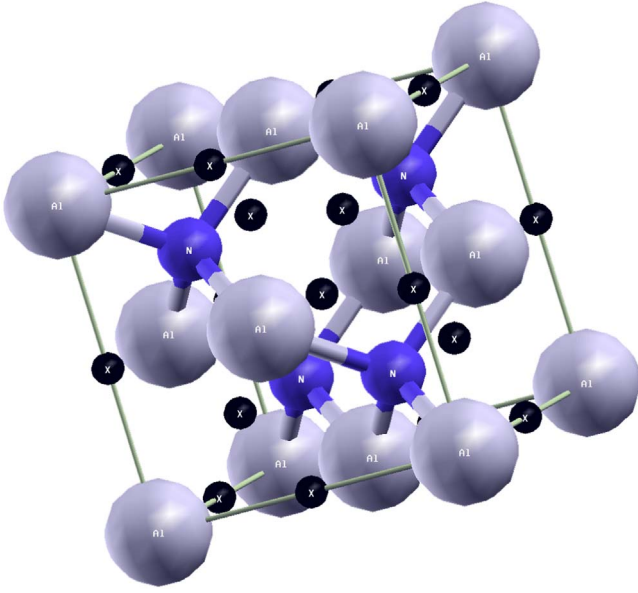


Figure 1. Unit cell of AlN. The symbol X denotes the empty spheres (defaults in crystal).

As stated above, in this work, AlN is an aluminum pnictide, that has a zinc-blende structure and crystallizes in the cubic $F\bar{4}3m$ space group, as shown in figure 1. In zinc-blende structures, ions have a tetrahedral coordination, where each cation Al^{3+} is surrounded by four equivalent anions N^{3-} and vice versa, Al-ions occupy (4a) Wyckoff positions: $(0, 0, 0)$ and N-ions occupy (4c): $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. The nature of bonding between Al and N is covalent; this is due to the difference between the electro-negativity χ values of these two components, which is greater than 0.5 on the Pauling scale.

In order to study the stability of the pure host AlN, the formation energy, which is defined by equation (1), is computed:

$$E_{\text{For}} = E_{\text{AlN}} - (E_{\text{Bulk}}^{\text{Al}} + E_{\text{Bulk}}^{\text{N}}), \quad (1)$$

Thereafter, we have calculated the energy of formation of the host doped by impurities:

$$E_{\text{For}} = E_{\text{AlN}} - [(1-x)E_{\text{Bulk}}^{\text{Al}} + xE_{\text{Bulk}}^{\text{impurity}} + E_{\text{Bulk}}^{\text{N}}], \quad (2)$$

where x is the impurity concentration. During the calculations all components are taken to be body-centered cubic structures. In order to study the magnetic phase stabilization, we compute the total energy difference ΔE between the ferromagnetic and the disordered local moment (DLM) energies, known also as the spin glass phase [60, 61]:

$$\Delta E = E_{\text{DLM}} - E_{\text{Ferro}}. \quad (3)$$

The positive value of ΔE indicates that the system is stable in the ferromagnetic phase. Otherwise, the DLM phase is the stable one. In the DLM phase, the impurity spins are divided into two, where half of the spins point out to the up direction, and the other half to the down direction. The total magnetization in this phase is equal to zero. If the ferromagnetic

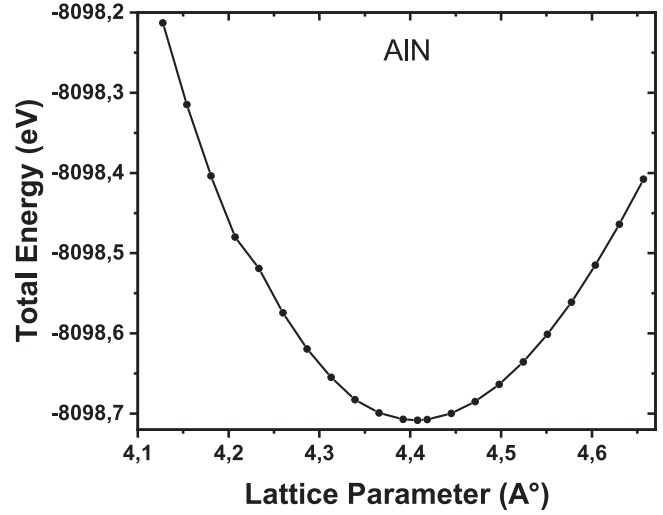


Figure 2. Optimization of the parameter lattice.

phase is the stable phase, we can define and compute the Curie temperature (transition temperature from ferromagnetic phase to DLM phase). This quantity is computed by using the mean-field approximation (MFA):

$$T_c = \frac{2}{3K_B} \frac{\Delta E}{x}, \quad (4)$$

K_B is the Boltzmann constant and x is the impurity concentration.

3. Results and discussion

We start by studying the structural properties of AlN. This material is an aluminum pnictide where Al and N atoms are arranged in a zinc-blende structure. Using the energy optimization method, the parameter lattice that minimizes the total energy is found to be $a_0 = 4.41 \text{ \AA}$ as shown in figure 2. This value is in good agreement with the experimental and theoretical ones reported in [49, 51, 62]. The difference between the electro-negativity χ values indicate that the nature of the bonding between Al and N is covalent.

Figure 3(a) displays the total density of states (TDOS) of AlN material and partial density of states (PDOS) of its Al and N p-orbitals. The TDOS is given per unit cell, while PDOS are computed per atomic orbitals. Near the Fermi level one can observe a wide gap region of $E_g = 3.01 \text{ eV}$ in good agreement with previous works based on the DFT method, where the observed values vary from 3.25 eV to 3.38 eV [52, 64, 65]. Furthermore, the orbitals above the Fermi level are unoccupied states, while those under the Fermi level are fully occupied. It follows that the AlN host is an n-type semiconductor. We notice in passing that E_g is found to be $\approx 5 \text{ eV}$ in [51, 63]. This difference in band gap energy values is due to the fact that the values in DFT methods are always smaller than the experimental ones.

From figure 3(b), AlN has an indirect band gap located at Γ in the valence band and at X point in the conduction band. It follows that AlN cannot play a significant role as an

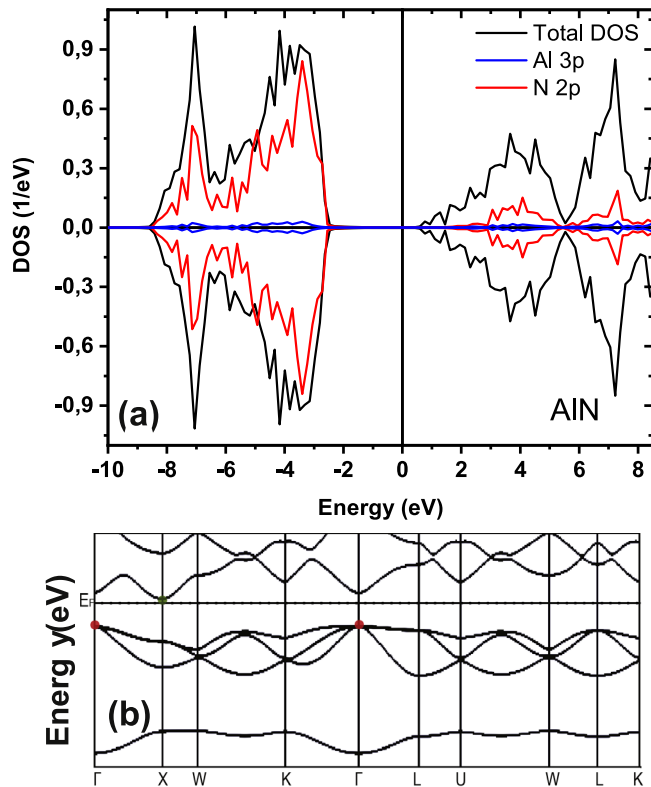


Figure 3. (a) TDOS and PDOS of AlN and (b) band structure.

optoelectronic device, in particular as a light emitter, due to the fact that the interband transition requires phonons, and thus the transition rate is too low. However, it can be used as a light absorber, where AlN must absorb a photon with an energy higher than E_g to let the electrons existing at the Γ quasi-moment at the valence band jump toward the valley existing at the Γ -point in the conduction band. Furthermore, as reported in [16], the wavelength (λ) of the photon is equivalent to E_g , and thus $\lambda(\text{AlN})$ is found to be equal to 411 nm. This value belongs to the visible range, indicating that AlN can be a good light absorber for the visible and the infrared spectrum. Furthermore, by examining both the conduction and valence band, we notice that N(2p) states are

dominant, and the symmetry between the spin-up and the spin-down DOS reveals the non-magnetic character of the AlN compound. Using equation (1), the formation energy of AlN is found to be equal to -6 eV; this negative value confirms that the host semiconductor is a stable component.

After doping the host matrix with transition metals, we vary impurity concentrations in a range between 2% and 25%. The compound turns out to be a magnetic component. For the purpose of realizing the source of ferromagnetism in the studied system, we have computed the TDOS and PDOS of the 3d orbital of the impurity. In figures 4(a) and (b), we show the TDOS and PDOS of Cr- and V-doped AlN around the Fermi level for a concentration of 16%. In both components, at the Fermi level, we see the apparition of only one spin direction in the semiconducting gap region giving a half metallic behavior of the doped compound; we note that the same behavior appears in all concentration percentages from 2% to 25%. The narrow and sharp peaks of the 3d electronic states transcend the Fermi level with unequal DOS, giving rise to a net magnetization. Furthermore, the sharp form of the 3d orbitals of the impurities indicates the localized character of the d-electron DOS compared to the wide and flat p-electron DOS. The carriers can then occupy either localized impurity states or the delocalized states in the conduction or valence band. The doping does not affect the nature of the bonding in the whole system, because the difference in the electro-negativity is still greater than 0.5 for both components.

However, substituting the cation sites in the host semiconductor with impurities leads to a splitting of the d-orbitals of these impurities and they become degenerate, and two new sub-orbitals are created: the t_2 -orbital triply degenerate states and e -orbital doubly degenerate, separated due to a tetrahedral crystal field. The origin of this crystal field is the attraction between the positive charge of cation and negative charge electrons of the impurities, which are mostly anti-bonding states. When the TM impurities get close to the center of the cation, the degeneracy d-orbital is broken due to the static electric field produced by a surrounding charge distribution, and the newly produced e and t_2 states take a low and high energy, respectively. In table 1, we present the strength of this

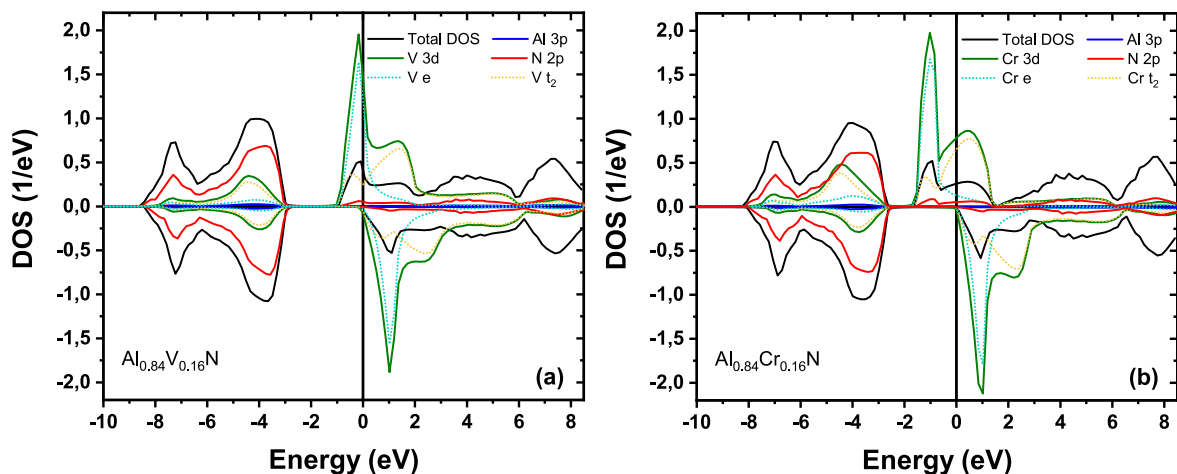


Figure 4.

Table 1. Crystal field and exchange splitting for V- and Cr-doped AlN as a function of the concentrations.

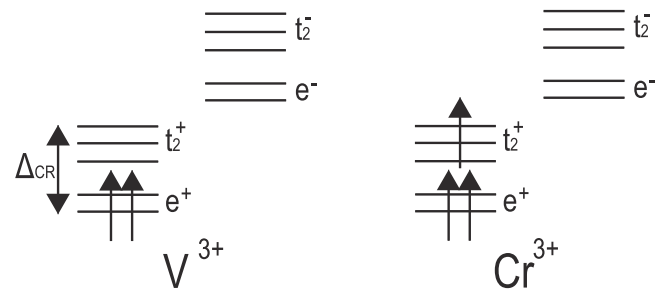
Materials (Al _{1-x} TM _x)N	ΔE_{CR} (eV)	ΔE_{EX} (eV)
(Al _{0.98} V _{0.02})N	0.86	1.19
(Al _{0.92} V _{0.08})N	1.19	1.19
(Al _{0.90} V _{0.10})N	1.20	1.20
(Al _{0.84} V _{0.16})N	1.53	1.19
(Al _{0.80} V _{0.20})N	1.70	1.18
(Al _{0.75} V _{0.25})N	1.89	1.20
(Al _{0.98} Cr _{0.02})N	1.03	1.70
(Al _{0.92} Cr _{0.08})N	1.19	1.70
(Al _{0.90} Cr _{0.10})N	1.36	1.87
(Al _{0.84} Cr _{0.16})N	1.53	2.04
(Al _{0.80} Cr _{0.20})N	1.53	2.04
(Al _{0.75} Cr _{0.25})N	1.70	2.04

crystal field splitting evaluated by the relation $\Delta_{CR} = E(e^+) - E(t_2^+)$; furthermore, we evaluate the exchange splitting energy presenting the separation between the spin-up and spin-down of e-orbitals given by $\Delta_{EX} = E(e^+) - E(e^-)$.

Vanadium has five valence electrons. When it is introduced in the host semiconductor it loses three electrons to replace the electrons of Al and become V³⁺. The two remaining electrons fill the up spin direction of the e-orbital; this is shown in figure 4(a) by the location of the e-orbital in the valance band, and in figure 5. In turn, Cr loses three of its six valence electrons to Al; the remaining three electrons completely fill the e-orbital and partially the t₂-orbital of Cr as shown in figure 5. In figure 4(b) we notice that the filled part of the t₂-orbital is located in the valance band, while the empty part is located in the conduction band. In both V and Cr components, the down sub-orbitals are completely empty due to their existence in the conduction band. These empty and partially empty degenerate energy levels are the main source of half-metallicity in the whole system.

In order to identify the exchange coupling mechanism responsible for magnetism in the doped system, we analyze the PDOS of the d-orbitals of impurities as function of the concentrations as plotted in figures 6(a) and (b). We note that the spikes are decreased and became wider as long as we augment the impurity concentrations, and we can then apparently recognize the type of the exchange coupling responsible for magnetism as a double exchange mechanism due to a risen hybridization between N(2p) and V(3d) or Cr(3d). This interaction is a short-range interaction that can only happen when the impurities are generated. We should also note that the p-d hybridization is much stronger in the Cr case than in the V case because of more interacting electrons in the (Al_{1-x}Cr_x)N system.

The energy of formation of the doped system (see table 2) is computed by using equation (2). For both components, the formation energy is negative, indicating that the whole system is stable, and the values of formation energy start from -5.8 eV for 2% of impurities to reach a value of -3.7 eV for 25%.

**Figure 5.** Electron configuration of transition metal impurities in AlN, where Δ_{CR} is the crystal field splitting between t_2 and e .

The value of the partial moments of the transition metals is much greater than the sum of the partial moments of Al and N with an order of magnitude of two; for this reason the primary contribution in magnetism in the whole system comes from the impurities. The impurity moment values of V and Cr are about $1.3 \mu_B/\text{atom}$ and $2.1 \mu_B/\text{atom}$, respectively. The partial moment values and total moments of the system containing Cr are bigger than that of V because of the extra electron existing in the t₂ - orbital of Cr. We notice also from figure 7(a) that the total moment raises linearly at the same time as the concentrations of the transition metals.

In order to study the stabilization of the magnetic states following equation (3), we compute the total energy difference ΔE between the energy spin glass phase and the ferromagnetic energies. The results are shown in table 2; for both systems the total energy of the ferromagnetic state is lower than that of the DLM state, and $\Delta E > 0$ in all cases, and increases alongside with the TM concentrations. Therefore, the ferromagnetic phase is the stable phase. Moreover, Shi *et al* [66] have also reported the ferromagnetism at room temperature in Cr-doped AlN. This behavior has been confirmed by Espitia R *et al* [67] for both compounds Al_{0.0625}V_{0.9375}N and Al_{0.0625}Cr_{0.9375}N, respectively. Because of the strong p-d hybridization in the Cr case, the energy difference as well as the Curie temperature are higher than the V doped case. Due to this result, we are in a position where we can compute the Curie temperature, which presents the temperature above which a transition from a ferromagnetic phase to paramagnetic phase happens; this magnitude is given by equation (4).

As shown in figure 7(b), in the V case, T_C in the lower range concentration increases rapidly starting from 119.49 K at $x = 2\%$, and reaches its maximal value $T_C = 559.78$ K at $x = 12\%$. After this obtained value, T_C starts decreasing until it reaches a value of 363.19 K at $x = 25\%$; this behavior means that T_C is saturated at a V concentration of $x = 12\%$. Similarly to the case of V, (Al_{1-x}Cr_x)N is saturated at 5% of Cr concentration with a Curie temperature of 533.03 K. It starts from 504.35 K for $x = 2\%$ and decreases to 290.07 K for $x = 25\%$, but meanwhile most of the Curie temperature values are above room temperature (dashed lines in figure 7(b)), which make both components suitable for use in the spintronics domain. However, the Cr-doped system exhibits T_C higher than room temperature for most

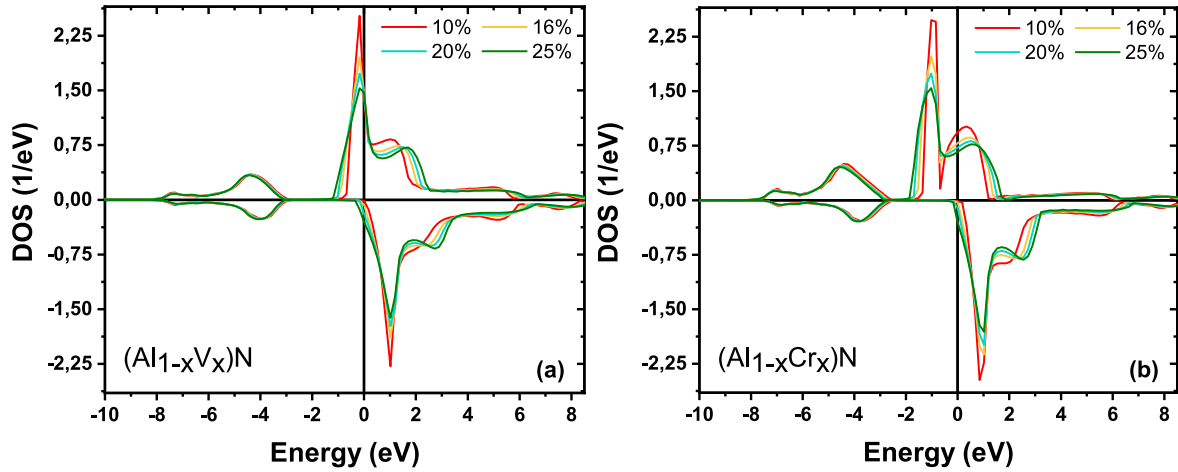


Figure 6. PDOS comparison of d-orbitals of V (a) Cr (b) in terms of concentrations.

Table 2. Local moments for V- and Cr-doped AlN, the total energy differences, and formation energy as a function of concentrations.

Materials ($Al_{1-x}TM_xN$)	TM moment (μ_B /atom)	Al moment (μ_B /atom)	N moment (μ_B /atom)	ΔE (meV)	E_{For} (eV)
$(Al_{0.98}V_{0.02})N$	1.35	0.00069	-0.00027	0.31	-5.81
$(Al_{0.92}V_{0.08})N$	1.33	0.00274	-0.00229	5.09	-5.27
$(Al_{0.90}V_{0.10})N$	1.32	0.00337	-0.00313	7.00	-5.01
$(Al_{0.84}V_{0.16})N$	1.31	0.00503	-0.00599	11.03	-4.56
$(Al_{0.80}V_{0.20})N$	1.28	0.00575	-0.00787	11.99	-4.20
$(Al_{0.75}V_{0.25})N$	1.20	0.00610	-0.01009	11.74	-3.77
$(Al_{0.98}Cr_{0.02})N$	2.16	0.00088	0.00072	1.30	-5.82
$(Al_{0.92}Cr_{0.08})N$	2.16	0.00332	0.00195	5.49	-5.29
$(Al_{0.90}Cr_{0.10})N$	2.17	0.00408	0.00215	6.69	-5.11
$(Al_{0.84}Cr_{0.16})N$	2.17	0.00620	0.00203	9.00	-4.57
$(Al_{0.80}Cr_{0.20})N$	2.17	0.00748	0.00132	9.30	-4.21
$(Al_{0.75}Cr_{0.25})N$	2.11	0.00854	-0.00058	9.37	-3.75

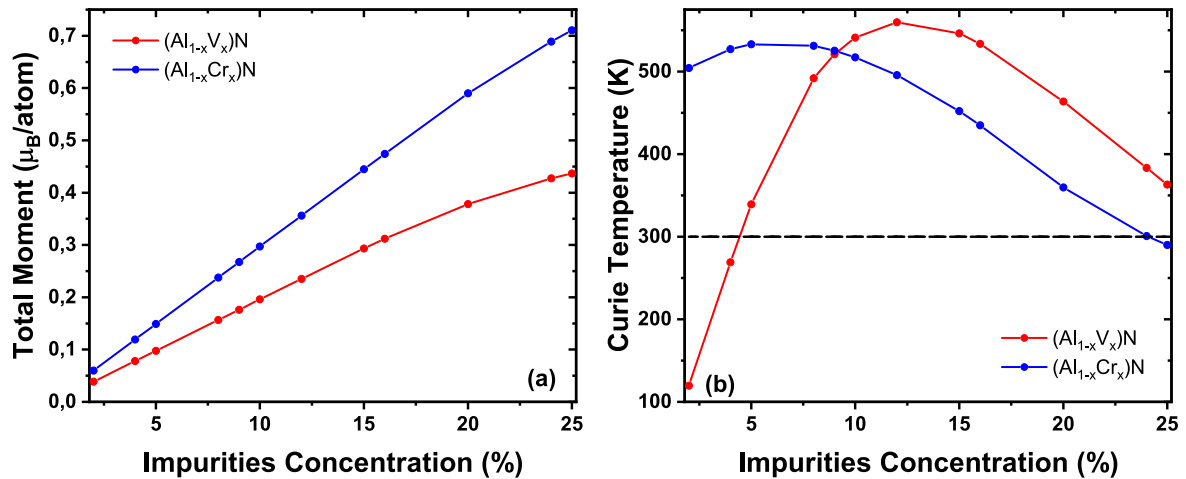


Figure 7. (a) Total moments for $(Al_{1-x}V_x)N$, $(Al_{1-x}Cr_x)N$ and (b) Curie temperature T_C (in K) against V and Cr doping concentrations.

concentration cases. It is therefore easier to use such alloys in spintronic applications at ambient conditions.

4. Conclusion

Based on the density functional theory (DFT), namely the KKR-CPA-PBE method, the parameter lattice of the host AlN compound is optimized as a function of the energy. The DOS and band structure are calculated for the pure case and compared to AlN doped with V and Cr. It turns out that

impurities influence the electro-magnetic properties of our semiconductor. Indeed, the arisen impurity orbitals cross the Fermi level in the band gap region, meaning that they are responsible for ferromagnetism and half-metallicity in our DMS. Magnetic properties, electronic structures, formation energy, phase stabilization and Curie temperature of diluted aluminum nitride have been analyzed and discussed. It is found that T_C increases up to a certain level by increasing doping concentrations and starts to decrease after they became saturated. Thus, V- and Cr-doped AlN are potential candidates for high Curie temperature ferromagnetic materials. The calculated properties of DMS may be investigated in the spintronics field, where spin control plays a major role.

Acknowledgments

The authors would like to acknowledge the Académie Hassan II des Sciences et Techniques, Morocco, for its financial support. The authors also thank the LPHE-MS, Faculty of Sciences, Mohammed V University in Rabat, Morocco, and the National Center for Scientific and Technical Research (CNRST), Morocco, for technical support via the computer facilities where all the calculations have been performed.

ORCID iDs

F Goumrhar  <https://orcid.org/0000-0003-4064-4612>

References

- [1] Hirohata A, Yamada K, Nakatani Y, Prejbeanu L, Dieny B, Pirro P and Hillebrands B 2020 Review on spintronics: Principles and device applications *J. Magn. Magn. Mater.* **166711**
- [2] Fert A and Van Dau F N 2019 Spintronics, from giant magnetoresistance to magnetic skyrmions and topological insulators *C.R. Phys.* **20** 817–31
- [3] Marchenkov V V, Kourov N I and Irkhin V Y 2018 Half-Metallic ferromagnets and spin gapless semiconductors *Phys. Met. Metallog.* **119** 1321–4
- [4] Coey J M D and Sanvito S 2004 Magnetic semiconductors and half-metals *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** 988
- [5] Skomski R, Jin Y, Waybright J, Kharel P, Pathak R, Choudhary R and Sellmyer D J 2017 Chemical-disorder effects in half-metallic Heusler alloys *Bull. Am. Phys. Soc.* **62**
- [6] Marchenkov V V, Perevozchikova Y A, Kourov N I, Irkhin V Y, Eisterer M and Gao T 2018 Peculiarities of the electronic transport in half-metallic Co-based Heusler alloys *J. Magn. Magn. Mater.* **459** 211–4
- [7] Sani S M R and Khakpour O 2017 d0 Half-Metallic ferromagnetism in CaN and CaAs Pnictides: an *Ab initio* study *J. Supercond. Novel Magn.* **30** 3459–64
- [8] Xu B and Chen L 2016 First-principles study on half-metallic zinc-blende CrS and its (001) surface *J. Magn. Magn. Mater.* **417** 21–4
- [9] Rozilah R, Yaakob M K, Mohamed Z and Yahya A K 2017 Effects of on-site Coulomb interaction (U) on the structural and electronic properties of half-metallic ferromagnetic orthorhombic Pr_{0.75}Na_{0.25}MnO₃ manganite: a LDA+ U calculation and experimental study *Mater. Res. Express* **4** 066103
- [10] Khandy S A and Gupta D C 2017 Structural, elastic and magneto-electronic properties of half-metallic BaNpO₃ perovskite *Mater. Chem. Phys.* **198** 380–5
- [11] Djefal A, Amari S, Obodo K O, Beldi L, Bendaoud H, Evans R F L and Bouhafs B 2017 *Half-Metallic Ferromagnetism in Double Perovskite Ca₂CoMoO₆ Compound: DFT+ U Calculations* (Spin: World Scientific Publishing Company) 1750009
- [12] Jungwirth T, Sinova J, Masek J, Kucera J and MacDonald A H 2006 Theory of ferromagnetic (III, Mn)V semiconductors *Rev. Mod. Phys.* **78** 809
- [13] Mediane N, Goumrhar F, Drissi L B, Htoutou K and Ahl Laamara R 2020 Enhancing of electronic and magnetic properties of Cr and Mn doped GeC zinc-blende *J. Supercond. Novel Magn.* **33-8** 2513
- [14] El-Achari T, Goumrhar F, Drissi L B and Ahl Laamara R 2020 Half-metallicity in Mn and V doped tin-carbide SnC *Comput. Condens. Matter.* **25** e00504
- [15] Coey J M D 2006 Dilute magnetic oxides *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **10** 83–92
- [16] El-Achari T, Goumrhar F, Drissi L B and Ahl Laamara R 2021 Structural, electronic and magnetic properties of Mn doped CeO₂: An *ab-initio* study *Physica B Condens. Matter.* **601** 412443
- [17] Dietl T 2003 Dilute magnetic semiconductors: functional ferromagnets *Nat. Mater.* **2** 646
- [18] Drissi L B, Saidi E H, Benyoussef A and Bousmina Monte Carlo M 2011 Simulation of magnetic phase transitions in Mn doped ZnO *Journal of Mag and Mag Mater* **323** 3001–6
- [19] Rami R, Drissi L B, Rkhioui N, Drissi El Bouzaidi M and Ahl Laamara R 2019 Electronic and magnetic properties of CeO₂ doped with double impurities (Pd, C) *Mater. Res. Express* **6**
- [20] Walker R, Cameron N, Zhou Y, Main C, Hoy G and Clements S 2019 50 GHz gallium arsenide electro-optic modulators for spaceborne telecommunications *International Conference on Space Optics—ICSO 2018* vol 11 180 (International Society for Optics and Photonics) 111807G
- [21] Kasap S and Capper P 2017 *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials* (Berlin: Springer)
- [22] Wu N, Lee D and Striolo A 2018 *Anisotropic Particle Assemblies: Synthesis, Assembly, Modeling, and Applications* (Amsterdam: Elsevier)
- [23] Gao W 2008 *Developments in High Temperature Corrosion and Protection of Materials* (Amsterdam: Elsevier)
- [24] Li Q and Lau K M 2017 Epitaxial growth of highly mismatched III–V materials on (001) silicon for electronics and optoelectronics *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **63** 105–20
- [25] Su G J, White C and Liang Z 2017 Design and evaluation of a 6.6 kW GaN converter for onboard charger applications *2017 IEEE XVIII Workshop on Control and Modeling for Power Electronics (COMPEL), IEEE* 1–6
- [26] Tu N T, Hai P N and Tanaka M 2015 Magnetic properties and intrinsic ferromagnetism in (Ga, Fe) Sb ferromagnetic semiconductors *Phys. Rev. B* **92** 144403
- [27] Tu N T, Hai P N, Anh L D and Tanaka M 2016 High-temperature ferromagnetism in heavily Fe-doped ferromagnetic semiconductor (Ga, Fe) Sb *Appl. Phys. Lett.* **108** 192401
- [28] Park S E, Lee H J, Cho Y C, Jeong S Y, Cho C R and Cho S 2002 Room-temperature ferromagnetism in Cr-doped GaN single crystals *Appl. Phys. Lett.* **80** 4187–9

- [29] Krstajić P M, Peeters F M, Ivanov V A, Fleurov V and Kikoin K 2004 Double-exchange mechanisms for Mn-doped III-V ferromagnetic semiconductors *Phys. Rev. B* **70** 195215
- [30] Nazmul A M, Sugahara S and Tanaka M 2003 Ferromagnetism and high Curie temperature in semiconductor heterostructures with Mn δ -doped GaAs and p-type selective doping *Phys. Rev. B* **67** 241308
- [31] Tanaka M, Ohya S and Nam Hai P 2014 Recent progress in III-V based ferromagnetic semiconductors: band structure, Fermi level, and tunneling transport *Appl. Phys. Rev.* **1** 011102
- [32] Khalid M, Gao K, Weschke E, Hubner R, Baetz C, Gordan O and Zhou S 2015 A comprehensive study of the magnetic, structural, and transport properties of the III-V ferromagnetic semiconductor InMnP *J. Appl. Phys.* **117** 043906
- [33] Shahjahan M, Khan T, Ullah M and Rahman M M 2019 Ab-initio calculation of electronic structures and magnetic properties of dilute aluminium pnictides *J. Phys. Sci.* **30**
- [34] Rami R, Drissi L B, Rkhioui N, Drissi El Bouzaidi M and Ahl Laamara R 2019 (V, Ti) co-doping effect on electronic and magnetic properties of zb-AlAs *Int. J. Mod. Phys. B* **33** 1950326
- [35] Jain S C, Willander M, Narayan J and Overstraeten R V 2000 III-nitrides: growth, characterization, and properties *J. Appl. Phys.* **87** 965
- [36] Mayrhofer P H, Mitterer C, Hultman L and Clemens H 2006 Microstructural design of hard coatings *Prog. Mater. Sci.* **51** 1032
- [37] Ilyasov V V, Nguyen C V, Ershov I V and Hieu N N 2015 Effect of electric field on the electronic and magnetic properties of a graphene nanoribbon/aluminium nitride bilayer system *RSC Adv.* **5** 49308–16
- [38] Pandey A, Dutta S, Prakash R, Dalal S, Raman R, Kapoor A K and Kaur D 2016 Growth and evolution of residual stress of AlN films on silicon (100) wafer *Mater. Sci. Semicond. Process.* **52** 16–23
- [39] Pampili P and Parbrook P J 2017 Doping of III-nitride materials *Mater. Sci. Semicond. Process.* **62** 180–91
- [40] Soltamov V A, Rabchinskii M K, Yavkin B V, Kazarova O P, Nagalyuk S S, Davydov V Y and Baranov P G 2018 Properties of AlN single crystals doped with Beryllium via high temperature diffusion *Appl. Phys. Lett.* **113** 082104
- [41] Yu R, Liu G, Wang G, Chen C, Xu M, Zhou H and Zhang L 2021 Ultrawide-bandgap semiconductor AlN crystals: growth and applications *J. Mater. Chem. C*
- [42] Besisa D H, Ewais E M, Ahmed Y M, Elhosiny F I, Kuznetsov D V and Fend T 2018 Densification and characterization of SiC-AlN composites for solar energy applications *Renew. Energ.* **129** 201–13
- [43] Wang F, Xiao F, Song D, Qian L, Feng Y, Fu B and Zhang K 2018 Research of micro area piezoelectric properties of AlN films and fabrication of high frequency SAW devices *Microelectron. Eng.* **199** 63–8
- [44] Liu G, Zhou G, Qin Z, Zhou Q, Zheng R, Wu H and Sun Z 2017 Luminescence characterizations of freestanding bulk single crystalline aluminum nitride towards optoelectronic application *CrystEngComm* **19** 5522–7
- [45] Siddiqui A M, Dominguez D, Michael C P, Sims R, Stanfield P, Hackett L P and Eichenfield M 2019 Optimization of si-photonics compatible aln waveguides for integrated nonlinear optics applications *2019 Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO). IEEE* 1–2
- [46] Besleaga C, Dumitru V, Trinca L M, Popa A C, Negrila C C, Kolodziejczyk L and Stan G E 2017 Mechanical, corrosion and biological properties of room-temperature sputtered aluminum nitride films with dissimilar nanostructure *Nanomater* **7** 394
- [47] Petrov I, Mojab E, Powell R C, Greene J E, Hultman L and Sundgren J E 1992 Synthesis of metastable epitaxial zinc-blende-structure AlN by solid-state reaction *Appl. Phys. Lett.* **60** 2491–3
- [48] Chin V W L, Tansley T L and Osotchan T 1994 Electron mobilities in gallium, indium, and aluminum nitrides *J. Appl. Phys.* **75** 7365
- [49] Kudyakova V S, Shishkin R A, Elagin A A, Baranov M V and Beketov A R 2017 Aluminium nitride cubic modifications synthesis methods and its features *Review. J. Eur. Ceram. Soc.* **37** 1143–56
- [50] Diwan B D and Murugan S 2015 Surface bonding effect in thermo physical properties of aluminium nitride nano-Particle *Adv. Mater. Res.* 1086 (Trans. Tech. Publications Ltd)
- [51] Moussa R, Abdiche A, Khenata R, Wang X T, Varshney D, Sun X W and Rai D P 2018 Structural, electronic, optical, thermodynamic and elastic properties of the zinc-blende Al_xIn_{1-x}N ternary alloys: a first principles calculations *J. Phys. Chem. Solids.* **119** 36–49
- [52] Tai Z, Yang C, Hu X and Xie Y 2018 Structural and optical properties of Er-doped AlN *Integr. Ferroelectr* **192** 154–63
- [53] Akai H 1989 Fast Korringa-Kohn-Rostoker coherent potential approximation and its application to FCC Ni-Fe systems *J. Phys. Condens. Matter.* **1** 8045
- [54] Akai H 2002 *Department of Physics, Graduate School of Science* (Japan: Osaka University, Machikaneyama, Toyonaka 560-0043)
- [55] Korringa J 1947 *Physica (Amsterdam)* **13** 392
- Kohn W and Rostoker N 1954 *Phys. Rev.* **94** 1111
- [56] Kohn W and Sham L J 1965 Self-consistent equations including exchange and correlation effects *Phys. Rev.* **140** A1133
- [57] Korringa J 1947 On the calculation of the energy of a Bloch wave in a metal *Physica* **13** 392–400
- [58] Shiba H 1971 A reformulation of the coherent potential approximation and its applications *Prog. Theor. Phys.* **46** 77–94
- [59] Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 Generalized gradient approximation made simple *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [60] Dinh V A, Sato K and Katayama-Yoshida H 2005 Dilute magnetic semiconductors based on wide band gap SiO₂ with and without transition metal elements *Solid. State. Commun.* **136** 1–5
- [61] Sato K, Dederics P H and Katayama-Yoshida H 2003 Curie temperatures of III-V diluted magnetic semiconductors calculated from first principles *EPL. Europhys. Lett.* **61** 403
- [62] Yoder M 1997 Gallium nitride past, present, and future *High. Speed. Semicond. Devices. Circuits.* 3–12
- [63] Thompson M P, Auner G W, Zheleva T S, Jones K A, Simko S J and Hilfiker J N 2001 Deposition factors and band gap of zinc-blende AlN *J. Appl. Phys.* **89** 3331–6
- [64] Jiao Z Y, Ma S H and Yang J F 2011 A comparison of the electronic and optical properties of zinc-blende, rocksalt and wurtzite AlN: a DFT study *Solid. State. Sci.* **13** 331–6
- [65] Mbarki M, Alaya R and Rebey A 2013 *Ab initio* investigation of structural and electronic properties of zinc blende AlN_{1-x}Bix alloys *Solid. State. Commun.* **155** 12–5
- [66] Shi L-J, Zhu L-F, Zhao Y-H and Liu B-G 2008 Nitrogen defects and ferromagnetism in Cr-doped dilute magnetic semiconductor AlN from first principles *Phys. Rev. B* **78** 195206
- [67] Espitia M J, J H Díaz R and Salcedo Parra F, O J 2018 Magnetism of low concentration MT (MT = Ti, V, Cr)-doped AlN zincblende density functional theory study *Int. J. Appl. Eng. Res.* **13**

Conclusion générale

La spintronique est un nouveau domaine scientifique, développé au cours de ces 20 dernières années, qui se concentre sur l'exploration des propriétés des matériaux dans lesquels les courants de spins polarisés jouent un rôle majeur, ainsi que sur le développement de matériaux et de dispositifs pour des applications nanoélectroniques avancées. Les matériaux spintroniques ont déjà trouvé leur voie dans un grand nombre d'applications importantes, comme les capteurs de champ magnétique ultrasensibles dans les têtes de lecture des disques durs magnétiques et les MRAM.

Le but de ce travail était l'évaluation de l'effet du dopage sur la stabilité des DMS. Pour ce but un calcul ab-initio, utilisant la méthode KKR-CPA-DFT a été réalisée pour prédire et révéler les propriétés magnétiques et électroniques des semi-conducteurs magnétiques dilués à base de SnC , CeO_2 , CdS et AlN .

Premièrement, nous avons remarqué que le remplacement des atomes Sn dans le carbure d'étain SnC par le Manganèse et le Vanadium génère un comportement ferromagnétique half-métallique avec un mécanisme de double d'échange à tous le système. Les moments partiels des impuretés dans le composé sont aussi analysés et nous avons trouvé que les valeurs de ces derniers varient légèrement de 1.11 à 1.09 μ_B dans le cas de V et de 3.56 à 3.5 μ_B pour le cas de Mn .

La polarisation s'avère égale à 100%, dans les deux cas où la direction des spins up est conducteur, pendant que la direction des spins down est isolant. Avec la loi de Vegard, nous avons déterminé le paramètre de réseaux des composés dopants en fonction des concentrations d'impuretés. Les caractéristiques relevées ont des conséquences notables pour la construction et la conception des instruments spintroniques ce qui va augmenter leur capacité de magnéto-

Chapitre IV. Contributions

résistance à un taux énorme. Par conséquent, la température critique peut être contrôlée en faisant varier la concentration des impuretés.

Nous avons étudié également la structure électronique du CeO_2 Ceria de type Fluorite dopé au Mn, ou nous avons examiné la stabilité du composé en fonction de l'impureté. La phase ferromagnétique half-métallique est révélée être la phase stable après le dopage avec le Manganèse Mn dans le semi-conducteur intrinsèque non magnétique CeO_2 . Les moments totaux du système dopé varient de 0.234 à 0.744 μ_B pour 8% et 25% de Mn . L'interaction responsable du magnétisme s'avère être le mécanisme de double d'échange, et la température de Curie a atteint environ 840 K pour 25% d'impureté de Mn .

Ensuite, les propriétés électroniques et magnétiques du CdS dopé par les éléments de métaux de transition ont été examinées. Basé sur la méthode (KKR-CPA) dans le cadre de l'approximation à gradient généralisé (GGA), nous avons calculé l'énergie totale pour déterminer l'état le plus stable du système et nous avons trouvé qu'il s'agissait de l'état ferromagnétique pour le CdS dopé Ti , V et Cr , alors que la phase stable pour les cas de dopage avec Mn et Co est la phase spin glass. D'autre part, nous avons étudié et tracé les densités d'états (DOS) qui révèlent que les composés dopés présentent un caractère half-métallique. La polarisation de spin au niveau de Fermi est estimé à environ 100%. De plus, nous avons identifié le type de mécanisme des interactions d'échange étant le double échange pour tous les composants sauf le cas de Mn où l'on constate que le mécanisme responsable est l'échange $p - d$. L'évaluation de la variation de température de Curie T_C pour les trois composants stables en phase ferromagnétique, a révélé des valeurs supérieures à 300 K dans la plupart des cas. L'effet du champ cristallin et la division des orbitales en fonction des valeurs de concentration ont également été étudiés. Nous concluons enfin que les substances half-métalliques sont très intéressantes pour les appareils électroniques dépendant du spin car elles augmentent leurs capacité de magnéto-résistance à un taux significatif.

Enfin, les propriétés électroniques et magnétiques du nitrure d'aluminium zinc-blend $AlN - zb$ dopé V et Cr sont étudiées. L' AlN pur se révèle être un semi-conducteur à large bande interdite et le dopage avec V et Cr génère un comportement half-métallique ferromagnétique. De plus, les valeurs de l'énergie de formation révèlent que ces composés sont des systèmes stables pour toutes les concentrations des dopants. La minimisation d'énergie d'une façon auto-cohérente détermine l'état ferromagnétique comme l'état magnétique stable pour AlN dopé V et Cr . Le mécanisme de double d'échange est identifié comme le mécanisme responsable du magnétisme dans nos systèmes. Lors de l'augmentation des concentrations des impuretés, les moments magnétiques totaux augmentent linéairement, et la température de Curie T_C calculée en utilisant l'approximation du champ moyen, montre un changement significatif. Ces résultats

IV.4 Contribution IV : Propriétés électroniques et magnétiques du *AlN* de structure zinc-blende dopé par *V* et *Cr* ([Communications in Theoretical Physics, 73 \(2021\) 125702.](#))

révèlent que le mélange de *AlN* zinc-blend dopé *Cr* ou *V* est un candidat potentiel pour les matériaux ferromagnétiques à haute température de Curie.

À la suite des travaux effectués, il nous semble souhaitable de formuler quelques perspectives, pour une analyse plus approfondie de nos résultats. À titre d'exemple, il serait intéressant diversifier nos outils et méthodes de recherche pour analyser les propriétés optiques, thermodynamiques, spectroscopiques, élastiques, et les propriétés de transport de ces DMS, et considéré de comparer nos résultats théorique avec des résultats expérimentaux

Il serait aussi interessant de continuer de chercher d'autre DMS qui peuvent avoir le potentiel d'être utilisées dans le domaine de Spintronique, et étudier d'autre classe de matériaux qui on le pouvoir de révéler le caractère Half-métallique (Pérovskites, Alliages de Heusler, Matériaux bidimensionnelles). Finalement, actuellement il y a une tendance à étudier d'autre aspects de la Spintronique comme la Spintronique avec des "Isolants Topologiques" et les "Skyrmions magnétiques", Par conséquent, il est intéressant d'étudier et aborder de tels aspects. Ces idées présentées en perspective constituent des travaux en cours.

Bibliographie

- [1] A. R. C. Westwood. Materials and society-impacts and responsibilities. Metallurgical and Materials Transactions B. 27(3), 337-350 (1996). [1](#)
- [2] A. R. Thieß. Development and application of a massively parallel KKR Green function method for large scale systems (thesis) Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der RWTH Aachen University (Faculty of Mathematics, Computer Science and Natural Sciences of the RWTH Aachen University) (2011). [1](#), [2](#), [3](#), [4](#)
- [3] J. G. Lee. Computational materials science : an introduction. CRC press (2016). [2](#), [3](#)
- [4] H. Akai, MACHIKANNEYAMA2002 : Departement of Physics, Graduate School of Science, Osaka University, Machikaneyama 1-1, Toyonaka 560-0043, Japan, akai@phys.sci.osaka-u.ac.jp. [4](#)
- [5] A. Hirohata, K. Yamada, Y. Nakatani, I. L. Prejbeanu, B. Diény, P. Pirro, B. Hillebrands. Review on spintronics : Principles and device applications. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 509, 166711 (2020). [5](#)
- [6] A. Fert, F. N. Van Dau. Spintronics, from giant magnetoresistance to magnetic skyrmions and topological insulators. Comptes Rendus Physique. 20(7-8), 817- 831 (2019). [5](#)
- [7] J. Fabian, A. Matos-Abiague, C. Ertler, P. Stano, I. Zutic. Semiconductor spintronics. arXiv preprint, arXiv :0711.1461 (2007). [5](#)
- [8] V. V. Marchenkov, N. I. Kourov, V. Yu. Irkhin, Half-Metallic Ferromagnets and Spin

- Gapless Semiconductors. *Physics of Metals and Metallography*. 119(13), 1321-1324 (2018). [5](#)
- [9] J. M. D. Coey, S. Sanvito. Magnetic semiconductors and half-metals. *Journal of Physics D : Applied Physics*. 37(7), 988 (2004). [5](#)
- [10] L. D. Landau & E. M. Lifshitz. *Quantum Mechanics : Non-Relativistic Theory (Course of Theoretical Physics Book 3) (3rd ed.)*. Pergamon (2013). [7](#)
- [11] P. A. M. Dirac. The quantum theory of the electron. *Proceedings of the Royal Society A*. 117(778), 610-624 (1928). [8](#)
- [12] R. P. Feynman, R. B. Leighton, & M. Sands. *The Feynman Lectures on Physics, Vol. III : The New Millennium Edition : Quantum Mechanics (Feynman Lectures on Physics (Paperback)) (Volume 3) (New Millennium ed.)*. Basic Books (2011). [8](#)
- [13] N. Bohr. I. On the constitution of atoms and molecules. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 26(151), 1-25 (1913). [9](#)
- [14] A. Sommerfeld. Allgemeine spektroskopische Gesetze, insbesondere ein magnetooptischer Zerlegungssatz. *Annalen der Physik*. 368(19), 221-263 (1920). [10](#)
- [15] M. Jähnert. Copenhagen Reactions : The Intensity Problem in Copenhagen, 1924-1925. In *Practicing the Correspondence Principle in the Old Quantum Theory* (pp. 211-253) Springer, Cham (2019). [x](#), [10](#), [11](#), [12](#)
- [16] S. Bandyopadhyay, M. Cahay. *Introduction to Spintronics (2nd ed.)*. CRC Press (2015). [10](#), [13](#), [14](#), [15](#), [16](#)
- [17] G. E. Uhlenbeck, S. Goudsmit. Ersetzung der Hypothese vom unmechanischen Zwang durch eine Forderung bezüglich des inneren Verhaltens jedes einzelnen Elektrons. *Naturwissenschaften*. 13(47), 953-954 (1925). [10](#)
- [18] G. E. Uhlenbeck, S. Goudsmit. Spinning electrons and the structure of spectra. *Nature*. 117(2938), 264-265 (1926). [10](#)
- [19] L. H. Thomas. The motion of the spinning electron. *Nature*. 117, 514-514 (2945) (1926). [11](#)
- [20] W. Pauli. On the quantum mechanics of magnetic electrons. *Nature* 119, 282 (1927). [11](#)

Bibliographie

- [21] R. G. Fraser. The effective cross section of the oriented hydrogen atom. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character. 114(767), 212-221 (1927). [13](#)
- [22] G. E. Moore. Cramming more components onto integrated circuits, Reprinted from Electronics, volume 38, number 8, April 19, 1965, pp. 114 ff. IEEE solid-state circuits society newsletter. 11(3), 33-35 (2006). [13](#)
- [23] H. Agarwal, S. Pramanik & S. Bandyopadhyay. Single spin universal Boolean logic gate. New Journal of Physics. 10(1), 015001 (2008). [13](#), [14](#)
- [24] F. Bloch. Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern. Zeitschrift für Physik. 52(7), 555-600 (1929). [14](#)
- [25] W. Heisenberg. Über quantentheoretische Umdeutung kinematischer und mechanischer Beziehungen. Zeitschrift für Physik. 33, 879-893 (1925). [14](#)
- [26] E. C. Stoner, E. P. Wohlfarth. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences. 240(826), 599-642 (1948). [14](#)
- [27] S. A. Wolf & D. M. Treger. Scanning the issue-Special issue on spintronics. Proceedings of the IEEE, 91(5), 647-651 (2003). [14](#)
- [28] D. D. Awschalom, M. E. Flatté, & N. Samarth. Spintronics. Scientific American. 286(6), 66-73 (2002). [14](#)
- [29] S. M. Yakout. Spintronics : Future Technology for New Data Storage and Communication Devices. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. 33, 2557-2580 (2020). [14](#)
- [30] P. P. Freitas, F. Silva, N. J. Oliveira, L. V. Melo, L. Costa, & N. Almeida. Spin valve sensors. Sensors and Actuators A : Physical. 81(1-3), 2-8 (2000). [14](#)
- [31] J. Wang, H. Meng, & J. P. Wang. Programmable spintronics logic device based on a magnetic tunnel junction element. Journal of Applied Physics. 97(10), 10D509 (2005). [14](#)
- [32] P. P. Freitas, J. L. Costa, N. Almeida, L. V. Melo, F. Silva, J. Bernardo, & C. Santos. Giant magnetoresistive sensors for rotational speed control. Journal of Applied Physics. 85(8), 5459-5461 (1999). [14](#)

-
- [33] W. Ku, P. P. Freitas, P. Compadrinho, & J. Barata. Precision XY robotic object handling using a dual GMR bridge sensor. *IEEE Transactions on Magnetics*. 36(5), 2782-2784 (2000). [14](#)
- [34] J. Pelegri,, J. B. Egea, D. Ramirez, & P. P. Freitas. Design, fabrication, and analysis of a spin-valve base current sensor. *Sensors and Actuators A : Physical*. 105(2), 132-136 (2003). [14](#)
- [35] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich , & J. Chazelas. Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cr magnetic superlattices. *Physical Review Letters*. 61(21), 2472 (1988). [14](#), [15](#), [17](#)
- [36] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, & W. Zinn. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Physical Review B*. 39(7), 4828 (1989). [xi](#), [14](#), [15](#), [17](#), [18](#)
- [37] N. F. Mott. The electrical conductivity of transition metals. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences*. 153(880), 699-717 (1936). [15](#), [16](#)
- [38] A. Fert, & I. A. Campbell. Two-current conduction in nickel. *Physical Review Letters*. 21(16), 1190 (1968). [15](#), [16](#)
- [39] A. Fert, & I. A. Campbell. Electrical resistivity of ferromagnetic nickel and iron based alloys. *Journal of Physics F : Metal Physics*. 6(5), 849 (1976). [16](#)
- [40] B. Loegel & F. Gautier. Origine de la resistivite dans le cobalt et ses alliages dilues. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 32(12), 2723-2735 (1971). [15](#), [16](#)
- [41] A. Fert. The present and the future of spintronics. *Thin Solid Films*. 517(1), 2-5 (2008). [x](#), [xi](#), [15](#), [16](#), [17](#), [18](#), [19](#), [20](#), [21](#)
- [42] S. Bandyopadhyay, B. Das, & A. E. Miller. Supercomputing with spin-polarized single electrons in a quantum coupled architecture. *Nanotechnology*. 5(2), 113 (1994). [15](#)
- [43] S. Bandyopadhyay. Computing with spins : from classical to quantum computing. *Superlattices and Microstructures*. 37(2), 77-86 (2005). [15](#)
- [44] S. Bandyopadhyay, & V. P. Roychowdhury. Switching in a reversible spin logic gate. *Superlattices and Microstructures*. 22(3), 411-416 (1997). [16](#)

Bibliographie

- [45] A. M. Bychkov, L. A. Openov, & I. A. Semenihin. Single-electron computing without dissipation. *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*. 66(4), 298-303 (1997). [16](#)
- [46] D. Loss & D. P. DiVincenzo. Quantum computation with quantum dots. *Physical Review A*. 57(1), 120 (1998). [16](#)
- [47] S. Bandyopadhyay. Self-assembled nanoelectronic quantum computer based on the Rashba effect in quantum dots. *Physical Review B*. 61(20), 13813 (2000). [16](#)
- [48] B. E. Kane. A silicon-based nuclear spin quantum computer. *Nature*. 393(6681), 133-137 (1998). [16](#)
- [49] A. Fert. Origin, development, and future of spintronics (Nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition*. 47(32), 5956-5967 (2008). [x](#), [xi](#), [17](#), [18](#), [19](#), [20](#), [21](#)
- [50] A. Fert, & F. N. Van Dau. Spintronics, from giant magnetoresistance to magnetic skyrmions and topological insulators. *Comptes Rendus Physique*. 20(7-8), 817-831 (2019). [x](#), [xi](#), [17](#), [18](#), [19](#), [20](#), [21](#)
- [51] M. Julliere. Tunneling between ferromagnetic films. *Physics letters A*. 54(3), 225-226 (1975). [19](#)
- [52] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, & H. Sowers. Layered magnetic structures : Evidence for antiferromagnetic coupling of Fe layers across Cr interlayers. *Physical review letters*. 57(19), 2442 (1986). [17](#)
- [53] S. Maekawa, U. Gafvert. Electron tunneling between ferromagnetic films. *IEEE Transactions on Magnetics*. 18(2), 707-708 (1982). [19](#)
- [54] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong & R. Meservey. Large magnetoresistance at room temperature in ferromagnetic thin film tunnel junctions. *Physical Review Letters*. 74(16), 3273 (1995). [19](#)
- [55] T. Miyazaki, N. Tezuka. Giant magnetic tunneling effect in Fe/Al₂O₃/Fe junction. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 139(3), L231-L234 (1995). [19](#)
- [56] M. Bowen, V. Cros, F. Petroff, A. Fert, C. Martinez Boubeta, J. L. Costa-Krämer, J. V. Anguita, A. Cebollada, F. Briones, J. M. De Teresa & L. Morellón. Large magnetoresistance in Fe/MgO/FeCo (001) epitaxial tunnel junctions on GaAs (001). *Applied Physics Letters*. 79(11), 1655-1657 (2001). [19](#)

-
- [57] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki & K. Ando. Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions. *Nature Materials*. 3(12), 868-871 (2004). [19](#)
- [58] S. S. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P. M. Rice, B. Hughes, M. Samant, & S. H. Yang. Giant tunnelling magnetoresistance at room temperature with MgO (100) tunnel barriers. *Nature Materials*. 3(12), 862-867 (2004).
- [59] S. Ikeda, J. Hayakawa, Y. Ashizawa, Y. M. Lee, K. Miura, H. Hasegawa, M. Tsunoda, F. Matsukura & H. Ohno. Tunnel magnetoresistance of 604% at 300 K by suppression of Ta diffusion in CoFeB/MgO/CoFeB pseudo-spin-valves annealed at high temperature. *Applied Physics Letters*. 93(8), 082508 (2008). [19](#)
- [60] E. E. Fullerton & J. R. Childress. Spintronics, magnetoresistive heads, and the emergence of the digital world. *Proceedings of the IEEE*. 104(10), 1787-1795 (2016). [20](#)
- [61] A. V. Pohm, J. S. T. Huang, J. M. Daughton, D. R. Krahn, & V. Mehra. The design of a one megabit non-volatile MR memory chip using $1.5 \times 5 \mu\text{m}$ cells. *IEEE Transactions on Magnetics*. 24(6), 3117-3119 (1988). [20](#)
- [62] J. M. Daughton . Magnetoresistive memory technology. *Thin Solid Films*. 216(1), 162-168 (1992). [20](#)
- [63] J. C. Slonczewski. Current-driven excitation of magnetic multilayers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 159(1), L1 (1996). [xi](#), [20](#)
- [64] L. Berger. Emission of spin waves by a magnetic multilayer traversed by a current. *Physical Review B*. 54(13), 9353 (1996). [xi](#), [20](#)
- [65] M. Tsoi, A. G. M. Jansen, J. Bass, W. C. Chiang, M. Seck, V. Tsoi, & P. Wyder. Excitation of a magnetic multilayer by an electric current. *Physical Review Letters*. 80(19), 4281 (1998). [21](#)
- [66] W. H. Rippard, M. R. Pufall, S. Kaka, S. E. Russek & T. J. Silva. Direct-current induced dynamics in $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ point contacts. *Physical Review Letters*. 92(2), 027201 (2004). [21](#)
- [67] F. J. Albert, J. A. Katine, R. A. Buhrman, & D. C. Ralph. Spin-polarized current switching of a Co thin film nanomagnet. *Applied Physics Letters*. 77(23), 3809-3811 (2000). [21](#)

Bibliographie

- [68] J. Grollier, V. Cros, A. Hamzic, J. M. George, H. Jaffrès, A. Fert, G. Faini, J. Ben Youssef & H. Legal. Spin-polarized current induced switching in Co/Cu/Co pillars. *Applied Physics Letters*. 78(23), 3663-3665 (2001). [21](#)
- [69] J. Bhasker, & R. Chadha. Crosstalk and Noise. In *Static Timing Analysis for Nanometer Designs* (pp. 147-177). Springer. Boston, MA (2009). [21](#)
- [70] X. Li & J. Yang. First-principles design of spintronics materials. *National Science Review*. 3(3), 365-381 (2016). [xi](#), [xii](#), [21](#), [22](#), [23](#), [24](#), [25](#), [26](#), [31](#), [32](#), [33](#)
- [71] C. L. Kane & E. J. Mele. Z_2 topological order and the quantum spin Hall effect. *Physical Review Letters*. 95(14), 146802 (2005). [24](#)
- [72] M. König, S. Wiedmann, C. Brüne, A. Roth, H. Buhmann, L. W. Molenkamp, X. L. Qi & Zhang, S. C. Quantum spin Hall insulator state in HgTe quantum wells. *Science*. 318(5851), 766-770 (2007). [24](#)
- [73] D. Hsieh, D. Qian, L. Wray, Y. Xia, Y. S. Hor, R. J. Cava, & M. Z. Hasan. A topological Dirac insulator in a quantum spin Hall phase. *Nature*. 452(7190), 970-974 (2008). [24](#)
- [74] R. A. De Groot, F. M. Mueller, P. G. Van Engen & K. H. J. Buschow. New class of materials : half-metallic ferromagnets. *Physical Review Letters*. 50(25), 2024 (1983). [24](#), [32](#)
- [75] X. Li, X. Wu & J. Yang. Room-temperature half-metallicity in La (Mn, Zn) AsO alloy via element substitutions. *Journal of the American Chemical Society*. 136(15), 5664-5669 (2014). [25](#)
- [76] K. Schwarz. CrO₂ predicted as a half-metallic ferromagnet. *Journal of Physics F : Metal Physics*. 16(9), L211 (1986). [25](#)
- [77] R. J. Soulen, J. M. Byers, M. S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S. F. Cheng, P. R. Broussard, C. T. Tanaka, J. Nowak, J. S. Moodera, & A. Barry. Measuring the spin polarization of a metal with a superconducting point contact. *Science*. 282(5386), 85-88 (1998). [25](#)
- [78] Z. Zhang & S. Satpathy. Electron states, magnetism, and the Verwey transition in magnetite. *Physical Review B*. 44(24), 13319 (1991). [25](#)

- [79] Y. S. Dedkov, U. Rüdiger & G. Güntherodt. Evidence for the half-metallic ferromagnetic state of Fe_3O_4 by spin-resolved photoelectron spectroscopy. *Physical Review B*. 65(6), 064417 (2002). [25](#)
- [80] H. Akinaga, T. Manago & M. Shirai. Material design of half-metallic zinc-blende CrAs and the synthesis by molecular-beam epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics*. 39(11B), L1118 (2000). [25](#)
- [81] M. Mizuguchi, H. Akinaga, T. Manago, K. Ono, M. Oshima, M. Shirai, M. Yuri, H. J. Lin, H. H. Hsieh & C. T. Chen. Epitaxial growth of zinc-blende CrAs/GaAs multilayer. *Journal of applied physics*. 91(10), 7917-7919 (2002). [25](#)
- [82] M. Mizuguchi, H. Akinaga, T. Manago, K. Ono, M. Oshima & M. Shirai. Epitaxial growth of new half-metallic ferromagnet "zinc-blende CrAs" and the substrate temperature dependence. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 239(1-3), 269-271 (2002). [25](#)
- [83] J. H. Zhao, F. Matsukura, K. Takamura, E. Abe, D. Chiba & H. Ohno. Room-temperature ferromagnetism in zincblende CrSb grown by molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 79(17), 2776-2778 (2001). [25](#)
- [84] K. Ono, J. Okabayashi, M. Mizuguchi, M. Oshima, A. Fujimori & H. Akinaga. Fabrication, magnetic properties, and electronic structures of nanoscale zinc-blende MnAs dots. *Journal of Applied Physics*, 91(10), 8088-8092 (2002). [25](#)
- [85] S. Sanvito & N. A. Hill. Ground state of half-metallic zinc-blende MnAs. *Physical Review B*. 62(23), 15553 (2000). [25](#)
- [86] B. G. Liu. Robust half-metallic ferromagnetism in zinc-blende CrSb. *Physical Review B*. 67(17), 172411 (2003). [25](#)
- [87] B. G. Liu. Half-metallic ferromagnetism and stability of transition metal pnictides and chalcogenides. In *Half-metallic Alloys* (pp. 267-291). Springer, Berlin, Heidelberg (2005). [25](#)
- [88] I. Galanakis & P. Mavropoulos. Zinc-blende compounds of transition elements with N, P, As, Sb, S, Se, and Te as half-metallic systems. *Physical Review B*. 67(10), 104417 (2003). [26](#)

Bibliographie

- [89] W. H. Xie, Y. Q. Xu, B. G. Liu & D. G. Pettifor. Half-metallic ferromagnetism and structural stability of zincblende phases of the transition-metal chalcogenides. *Physical Review Letters*. 91(3), 037204 (2003). [26](#)
- [90] W. H. Xie, B. G. Liu & D. G. Pettifor. Half-metallic ferromagnetism in transition metal pnictides and chalcogenides with wurtzite structure. *Physical Review B*. 68(13), 134407 (2003). [26](#)
- [91] X. Geng, H. Tian, T. L. Ren. Introductory Chapter : Perovskite Materials and Advanced Applications. *Perovskite Materials, Devices and Integration*. 3 (2020). [27](#)
- [92] Q. Luo. Applications in photovoltaics. *Solution Processed Metal Oxide Thin Films for Electronic Applications*. 109-140. Elsevier. (2020). [27](#)
- [93] T. M. Brenner, D. A. Egger, L. Kronik, G. Hodes, D. Cahen. Hybrid organic-inorganic perovskites : low-cost semiconductors with intriguing charge-transport properties. *Nature Reviews Materials*. 1(1), 1-16 (2016). [27](#)
- [94] X. Liu, R. Hong, C. Tian. Tolerance factor and the stability discussion of ABO_3 -type ilmenite. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*. 20(4), 323-327 (2009). [27](#)
- [95] J. Cibert, J. F. Bobo, U. Lüders. Development of new materials for spintronics. *Comptes Rendus Physique*. 6(9), 977-996 (2005). [xii](#), [27](#), [28](#), [29](#), [30](#)
- [96] F. Damay, A. Maignan, C. Martin, B. Raveau. Cation size-temperature phase diagram of the manganites $Ln_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$. *Journal of Applied Physics*. 81(3), 1372-1377 (1997). [28](#)
- [97] L. M. Rodriguez-Martinez, J. P. Attfield. Cation disorder and size effects in magnetoresistive manganese oxide perovskites. *Physical Review B*. 54(22), R15622 (1996). [xii](#), [28](#)
- [98] H. Y. Hwang, T. T. M. Palstra, S. W. Cheong, B. Batlogg. Pressure effects on the magnetoresistance in doped manganese perovskites. *Physical Review B*. 15046 (1995). [29](#)
- [99] J. M. De Teresa, M. R. Ibarra, J. Blasco, J. Garcia, C. Marquina, P. A. Algarabel, Z. Arnold, K. Kamenev, C. Ritter, R. Von Helmolt. Spontaneous behavior and magnetic field and pressure effects on $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ perovskite. *Physical Review B*. 54(2), 1187 (1996). [29](#)
- [100] W. Prellier, P. Lecoœur, B. Mercey. Colossal-magnetoresistive manganite thin films. *Journal of Physics : Condensed Matter*. 13(48), R915 (2001). [29](#)

- [101] M. Rajeswari, R. Shreekala, A. Goyal, S. E. Lofland, S. M. Bhagat, K. Ghosh, R. P. Sharma, R. L. Greene, R. Ramesh, T. Venkatesan, T. Boettcher. Correlation between magnetic homogeneity, oxygen content, and electrical and magnetic properties of perovskite manganite thin films. *Applied Physics Letters*. 73(18), 2672-2674 (1998). 29
- [102] P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, S. W. Cheong. Low temperature magnetoresistance and the magnetic phase diagram of $La_{1-x}Ca_xMnO_3$. *Physical Review Letters*. 75(18) 3336 (1995). 29
- [103] Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Moritomo, Y. Tokura. . Magnetic-field-induced metal-insulator phenomena in $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ with controlled charge-ordering instability. *Physical Review B*. 53(4) R1689 (1996). 29
- [104] G. Xiao, G. Q. Gong, C. L. Canedy, E. J. McNiff Jr, A. Gupta. Magnetic field induced properties of manganite perovskites with colossal magnetoresistance. *Journal of Applied Physics*. 81(8), 5324-5329 (1997). 29
- [105] Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, H. Kuwahara, Y. Tokura. Collapse of a charge-ordered state under a magnetic field in $Pr_{1/2}Sr_{1/2}MnO_3$. *Physical Review Letters*. 74(25), 5108 (1995). 29
- [106] C. W. Searle, S. T. Wang. Studies of the ionic ferromagnet $(LaPb)MnO_3$ III. Ferromagnetic resonance studies. *Canadian Journal of Physics*. 47(23) 2703-2708 (1969). 29
- [107] J. F. Bobo, D. Magnoux, R. Porres, B. Raquet, J. C. Ousset, A. R. Fert, C. Roucau, P. Baulès, M. J. Casanove, E. Snoeck. Structural, magnetic, transport, and magneto-optical properties of single crystal $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ thin films. *Journal of Applied Physics*. 87(9) 6773-6775 (2000). xii, 29
- [108] A. Gupta, J. Z. Sun. Spin-polarized transport and magnetoresistance in magnetic oxides. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 200 (1-3) 24-43 (1999). 30
- [109] V. Garcia, M. Bibes, A. Barthélémy, M. Bowen, E. Jacquet, J. P. Contour, A. Fert. Temperature dependence of the interfacial spin polarization of $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$. *Physical Review B*. 69(5) 052403 (2004). xii, 30
- [110] J. H. Park, E. Vescovo, H. J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, T. Venkatesan. Magnetic properties at surface boundary of a half-metallic ferromagnet $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$. *Physical Review Letters*. 81(9) 1953 (1998) . 30

Bibliographie

- [111] K. I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, & Y. Tokura. Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure. *Nature*. 395(6703), 677-680 (1998). [30](#), [31](#)
- [112] K. I. Kobayashi, T. Kimura, Y. Tomioka, H. Sawada, K. Terakura, & Y. Tokura. Intergrain tunneling magnetoresistance in polycrystals of the ordered double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$. *Physical Review B*. 59(17), 11159 (1999). [31](#)
- [113] Y. P. Liu, S. H. Chen, H. R. Fuh & Y. K. Wang. First-principle calculations of half-metallic double perovskite $\text{La}_2\text{BB}'\text{O}_6$ (B, B'= 3d transition metal). *Communications in Computational Physics*. 14(1), 174-185 (2013). [31](#)
- [114] I. Galanakis, P. H. Dederichs & N. J. P. R. B. Papanikolaou. Origin and properties of the gap in the half-ferromagnetic Heusler alloys. *Physical Review B*. 66(13), 134428 (2002). [32](#)
- [115] I. Galanakis, P. H. Dederichs & N. Papanikolaou. Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys. *Physical Review B*. 66(17), 174429 (2002). [32](#)
- [116] S. Skaftouros, K. özdoğan, E. Şaşıoğlu & I. Galanakis. Generalized Slater-Pauling rule for the inverse Heusler compounds. *Physical Review B*. 87(2), 024420 (2013). [32](#)
- [117] K. özdoğan, E. Şaşıoğlu & I. Galanakis. Slater-Pauling behavior in LiMgPdSn-type multifunctional quaternary Heusler materials : Half-metallicity, spin-gapless and magnetic semiconductors. *Journal of Applied Physics*. 113(19). 193903 (2013). [32](#)
- [118] C. N. Borca, T. Komesu, H. K. Jeong, P. A. Dowben, D. Ristoiu, C. Hordequin, J. P. Nozières, J. Pierre, S. Stadler & Y. U. Idzerda. Evidence for temperature dependent moments ordering in ferromagnetic NiMnSb (100). *Physical Review B*. 64(5), 052409 (2001). [32](#)
- [119] R. A. de Groot. Half-metallic magnetism in the 1990s. *Physica B : Condensed Matter*. 172(1-2), 45-50 (1991). [33](#)
- [120] H. Van Leuken & R. A. De Groot. Half-metallic antiferromagnets. *Physical Review Letters*. 74(7), 1171 (1995). [33](#)
- [121] P. Hofmann. *Solid state physics : an introduction*. John Wiley & Sons (2015). [xii](#), [xiii](#), [xiv](#), [xix](#), [34](#), [35](#), [37](#), [38](#), [39](#), [40](#), [41](#), [45](#), [46](#), [47](#), [48](#), [49](#), [50](#), [51](#), [52](#), [53](#), [54](#), [58](#), [60](#), [61](#), [63](#), [64](#), [65](#), [67](#), [69](#), [70](#), [71](#), [72](#)

-
- [122] M. Born & T. Von Kármán. über schwingungen in raumgittern (1967). [36](#)
- [123] Y. U. Peter & M. Cardona. Fundamentals of semiconductors : physics and materials properties. Springer Science & Business Media (2010). [42](#), [43](#), [44](#)
- [124] S. Nakamura, J. Pankove & T. D. Moustakas. Gallium nitride I. Semiconductors and Semimetals, 50, 431-457 (1998). [43](#)
- [125] G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus & R. Saito. Physical properties of carbon nanotubes. World scientific (1998). [44](#)
- [126] J. Shinar. Optical and Electronic Properties of Fullerenes and Fullerene-Based Materials (1st ed.). CRC Press (1999). [44](#)
- [127] P. Swaminathan. Semiconductor materials, devices and fabrication (2017). [53](#), [55](#)
- [128] M. I. Pech-Canul & N. M. Ravindra. Semiconductors : synthesis, properties and applications. Springer (2019). [55](#)
- [129] G. Burns. Solid State Physics Academic Press. Inc. United States (1985). [56](#), [57](#)
- [130] E. Lenz. Ueber die Bestimmung der Richtung der durch elektrodynamische Vertheilung erregten galvanischen Ströme. Annalen der Physik. 107(31), 483-494 (1834). [60](#)
- [131] N. Bohr. Studier over metallernes elektrontheori. Thaning & Appel in Komm (1911). [61](#)
- [132] H. J. Van Leeuwen. Problemes de la théorie électronique du magnétisme (1921). [61](#)
- [133] S. Blundell. Magnetism in condensed matter (2003). [xiv](#), [xix](#), [74](#), [75](#), [76](#), [77](#), [78](#), [79](#), [80](#), [109](#), [113](#)
- [134] P. Kuiper, B. G. Searle, P. Rudolf, L. H. Tjeng & C. T. Chen. X-ray magnetic dichroism of antiferromagnet Fe_2O_3 : the orientation of magnetic moments observed by Fe 2p X-ray absorption spectroscopy. Physical Review Letters. 70(10), 1549 (1993). [81](#)
- [135] M. Bode. Spin-polarized scanning tunneling microscopy : Breakthroughs and highlights. CHIMIA International Journal for Chemistry. 66(1), 56-60 (2012). [81](#)
- [136] J. C. Jaskula, B. J. Shields, E. Bauch, M. D. Lukin, A. S. Trifonov & R. L. Walsworth. Improved quantum sensing with a single solid-state spin via spin-to-charge conversion. Physical Review Applied. 11(6), 064003 (2019). [81](#)

Bibliographie

- [137] P. Weiss & E. C. Stoner. Magnetism and atomic structure. *Journal of Physics*. 6, 667 (1907). [82](#)
- [138] D. B. Sirdeshmukh, L. Sirdeshmukh, K. G. Subhadra & C. S. Sunandana. *Electrical, Electronic and Magnetic Properties of Solids (Springer Series in Materials Science)* (2014). (2014). [xv](#), [82](#), [83](#), [85](#), [86](#), [87](#), [90](#), [91](#), [97](#), [98](#), [99](#)
- [139] A. H. Morrish. *The physical principles of magnetism* (p. 696) (2001). [82](#)
- [140] H. Bizette, C. F. Squire & B. Tsai. The λ transition point of the magnetic susceptibility in the manganosite MnO. *Comptes Rendus*. 207, 449-450 (1938). [86](#)
- [141] L. Néel. Propriétés magnétiques de l'état métallique et énergie d'interaction entre atomes magnétiques. *Annales de Physique*. 11(5), 232-279 (1936). [87](#)
- [142] F. Bitter. A Generalization of the Theory of Ferromagnetism. *Physical Review*. 54(1), 79 (1938). [87](#)
- [143] J. H. Van Vleck. On the theory of antiferromagnetism. *The Journal of Chemical Physics*. 9(1), 85-90 (1941). [87](#)
- [144] L. Néel. Propriétés magnétiques des ferrites ; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme. In *Annales de physique* (Vol. 12, No. 3, pp.137-198) (1948). [93](#), [99](#)
- [145] M. B. Jesi. *Spin Glasses : Criticality and Energy Landscapes*. Springer (2016). [100](#)
- [146] J. L. van Hemmen. Classical spin-glass model. *Physical Review Letters*. 49(6), 409 (1982). [100](#)
- [147] M. B. Jesi. *Spin Glasses : Criticality and Energy Landscapes*. Springer (2016). [100](#)
- [148] J. De Nobel & F. J. Du Chatenier. Specific heats of dilute alloys of manganese in silver and copper at low temperatures and in magnetic fields. *Physica*. 25(7-12), 969-979 (1959). [100](#)
- [149] J. E. Zimmerman & F. E. Hoare. Low-temperature specific heat of dilute Cu-Mn alloys. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 17(1-2), 52-56 (1960). [100](#)
- [150] J. A. Mydosh. *Spin glasses : an experimental introduction*. CRC Press (1993). [xv](#), [100](#)
- [151] W. Marshall. Specific heat of dilute alloys. *Physical Review*. 118(6), 1519 (1960). [101](#)

-
- [152] R. Brout. Statistical mechanical theory of a random ferromagnetic system. *Physical Review*. 115(4), 824 (1959). [101](#)
- [153] C. A. M. Mulder, A. J. Van Duynveldt & J. A. Mydosh. Susceptibility of the CuMn spin-glass : Frequency and field dependences. *Physical Review B*. 23(3), 1384 (1981). [xv](#), [101](#)
- [154] P. W. Anderson. Localisation theory and the Cu Mn problem : Spin glasses. *Materials Research Bulletin*. 5(8), 549-554 (1970). [102](#)
- [155] V. Dotsenko. *Introduction to Statistical Mechanics of Disordered Spin Systems* (2000). [102](#), [103](#), [104](#)
- [156] A. P. Young. Some recent developments in spin glasses. *Pramana*, 64(6), 1087-1096 (2005). [102](#)
- [157] H. Kawamura. Two models of spin glasses-Ising versus Heisenberg. *Journal of Physics : Conference Series*.(Vol. 233, p. 012012) (2010, June). [102](#)
- [158] P. A. Beck. Some recent results on magnetism in alloys. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2(8), 2015 (1971). [104](#)
- [159] P. B. Johnson & R. W. Christy. Optical constants of the noble metals. *Physical Review B*. 6(12), 4370 (1972). [104](#)
- [160] D. A. Smith. A magnetic cluster model for spin glasses. *Journal of Physics F : Metal Physics*. 4(12), L266 (1974). [104](#)
- [161] K. Adkins & N. Rivier. Susceptibility of spin glasses. *Le Journal de Physique Colloques*. 35(C4), C4-237 (1974). [104](#)
- [162] S. F. Edwards & P. W. Anderson. Theory of spin glasses. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 5(5), 965 (1975). [104](#), [105](#)
- [163] S. F. Edwards & P. W. Anderson. Theory of spin glasses. II. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 6(10), 1927 (1976). [104](#)
- [164] H. A. Kramers. L'interaction entre les atomes magnétogènes dans un cristal paramagnétique. *Physica*, 1(1-6), 182-192 (1934). [109](#)

Bibliographie

- [165] P. W. Anderson. Antiferromagnetism. Theory of superexchange interaction. *Physical Review*. 79(2), 350 (1950). [110](#)
- [166] J. H. Van Vleck. Recent developments in the theory of antiferromagnetism. *Journal de Physique et Le Radium*. 12(3), 262-274 (1951). [110](#)
- [167] J. M. Coey. *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge university press (2010). [xvi](#), [106](#), [107](#), [109](#), [111](#), [114](#)
- [168] T. Moriya. Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism. *Physical Review*. 120(1), 91 (1960). [111](#)
- [169] I. Dzyaloshinsky. A thermodynamic theory of "weak" ferromagnetism of antiferromagnetics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 4(4), 241-255 (1958). [111](#)
- [170] T. Iwashita & N. Uryû. Higher Order Spin Coupling in Complex Compounds. *Journal of the Physical Society of Japan*. 36(1), 48-54 (1974). [112](#)
- [171] T. Iwashita & N. Uryû. The Curie temperature of the Ising ferromagnet with higher-order exchange interaction. *Journal of Physics C : Solid State Physics*. 17(5), 855 (1984). [112](#)
- [172] T. Iwashita & J. Oitmaa. Anisotropic Heisenberg spin system with biquadratic exchange interaction. *Physica B : Condensed Matter*. 239(1-2), 151-156 (1997). [112](#)
- [173] H. H. Chen & P. M. Levy. Dipole and quadrupole phase transitions in spin-1 models. *Physical Review B*. 7(9), 4267 (1973). [112](#)
- [174] J. M. Baker. Interactions between ions with orbital angular momentum in insulators. *Reports on Progress in physics*. 34(1), 109 (1971). [112](#)
- [175] M. Tiwari. Green function theory of a Heisenberg ferromagnet with dipole-octupole interactions. *Hyperfine Interactions*. 36(3-4), 201-210 (1987). [112](#)
- [176] P. W. Anderson. New approach to the theory of superexchange interactions. *Physical Review*. 115(1), 2 (1959). [112](#)
- [177] P. W. Anderson. *Solid State Physics*. Academic, New York, 14, 99 (1963). [112](#)
- [178] W. J. Caspers. *Spin systems*. World scientific (1989). [112](#)
- [179] G. A. T. Allan & D. D. Betts. Spin one exchange interaction model of ferromagnetism. *Proceedings of the Physical Society*. 91(2), 341 (1967). [112](#)

- [180] E. A. Harris & J. Owen. Biquadratic exchange between Mn^{2+} ions in MgO. *Physical Review Letters*. 11(1), 9 (1963). 112
- [181] N. L. Huang & R. Orbach. Biquadratic superexchange. *Physical Review Letters*. 12(11), 275 (1964). 112
- [182] R. Ferrer. Solitons in spin chains with biquadratic exchange interaction. *Physica B+ C*. 132(1), 56-60 (1985). 112
- [183] J. C. Slater. Cohesion in monovalent metals. *Physical Review*. 35(5), 509 (1930). 114
- [184] J. C. Slater. Atomic shielding constants. *Physical Review*. 36(1), 57 (1930). 114
- [185] A. Sommerfeld & H. Bethe. Elektronentheorie der Metalle. Aufbau Der Zusammenhängenden Materie. 333-622 (1933). 114
- [186] S. V. Vonsovsky. On the exchange interaction of the valence and inner electrons in ferromagnetic (transition) metals. *Zhurnal Éksperimental'noï i Teoreticheskoi Fiziki*. 16(11) 981-989 (1946). 114
- [187] Y. A. Izyumov, , Chaschin, N. I., & Alexeev, D. S. Sd-model with strong exchange coupling and a metal-insulator phase transition. *Condensed Matter Physics*. (2006). 114
- [188] J. Sweep. The s-d exchange model : studied using DMFT and Dual Fermion methods (Master thesis, Radboud University Nijmegen, Netherlands). Retrieved from https://www.ru.nl/publish/pages/601769/thesis_jonas_sweep_v3_0.pdf (2012). xvi, 115
- [189] M. A. Ruderman & C. Kittel. Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons. *Physical Review*. 96(1), 99-102 (1954). 115
- [190] T. Kasuya. A theory of metallic ferro-and antiferromagnetism on Zener's model. *Progress of Theoretical Physics*. 16(1), 45-57 (1956). 115
- [191] K. Yosida. Magnetic properties of Cu-Mn alloys. *Physical Review*. 106(5), 893 (1957). 115
- [192] J. M. Coey. Magnetism and magnetic materials. Cambridge university press (2010). xvi, 116, 117
- [193] R. R. Galazka. Proceedings of International Conference on the on the Physics of Semiconductors In Institute of Physics Conference Series. (Vol. 43, p. 133) (1979). 118

Bibliographie

- [194] H. Ohno. Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic. *Science*. 281(5379), 951-956 (1998). [xvi](#), [118](#), [119](#)
- [195] J. Cibert & D. Scalbert. Diluted magnetic semiconductors : Basic physics and optical properties. In *Spin Physics in Semiconductors* (pp. 389-431). Springer, Berlin, Heidelberg (2008). [xvii](#), [118](#), [119](#), [120](#), [121](#), [122](#)
- [196] T. Dietl. Ferromagnetic semiconductors. *Semiconductor Science and Technology*. 17(4), 377 (2002). [119](#)
- [197] A. K. Bhattacharjee, G. Fishman & B. Coqblin. Virtual bound state model for the exchange interaction in semimagnetic semiconductors such as $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. *Physica B+ C*. 117, 449-451 (1983). [120](#)
- [198] W. A. Harrison. *Solid state theory*. Courier Corporation (1980). [121](#), [124](#)
- [199] J. R. Schrieffer & P. A. Wolff. Relation between the anderson and kondo hamiltonians. *Physical Review*. 149(2), 491(1966). [121](#)
- [200] J. K. Furdyna & N. Samarth. Magnetic properties of diluted magnetic semiconductors : A review. *Journal of Applied Physics*. 61(8), 3526-3531 (1987). [xvii](#), [122](#), [123](#), [124](#), [125](#)
- [201] S. H. Wei & A. Zunger. Total-energy and band-structure calculations for the semimagnetic $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ semiconductor alloy and its binary constituents. *Physical Review B*. 35(5), 2340 (1987). [xvii](#), [120](#)
- [202] J. Spal, A. Lewicki, Z. Tarnawski, J. K. Furdyna, R. R. Galazka & Z. Obuszko. Magnetic susceptibility of semimagnetic semiconductors : The high-temperature regime and the role of superexchange. *Physical Review B*. 33(5), 3407 (1986). [xvii](#), [123](#)
- [203] Y. Shapira, S. Foner, D. H. Ridgley, K. Dwight & A. Wold. Technical saturation and magnetization steps in diluted magnetic semiconductors : Predictions and observations. *Physical Review B*. 30(7), 4021 (1984). [124](#)
- [204] R. L. Aggarwal, S. N. Jasperson, P. Becla & R. R. Galazka. Optical determination of the antiferromagnetic exchange constant between nearest-neighbor Mn^{2+} ions in $\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}$. *Physical Review B*. 32(8), 5132 (1985). [124](#)
- [205] J. Villain. Insulating spin glasses. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*. 33(1), 31-42 (1979). [125](#)

-
- [206] J. K. Furdyna & N. Samarth. Magnetic properties of diluted magnetic semiconductors : A review. *Journal of Applied Physics*. 61(8), 3526-3531 (1987). [125](#)
- [207] M. A. Novak, O. G. Symko, D. J. Zheng, & S. Oseroff. Magnetic phase diagram of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ below the nearest neighbor percolation limit. *Physica B+ C*. 126(1-3), 469-470 (1984). [125](#)
- [208] A. Twardowski, C. J. M. Denissen, W. J. M. De Jonge, A. T. A. M. De Waele, M. Demianiuk & R. Triboulet. Spinglass behaviour of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ and $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ semimagnetic semiconductors. *Solid State Communications*. 59(4), 199-203 (1986). [125](#)
- [209] E. Schrödinger. Quantisierung als eigenwertproblem. *Annalen der Physik*. 385(13), 437-490 (1926). [127](#)
- [210] P. P. Ewald. Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale. *Annalen der Physik*. 369(3), 253-287 (1921). [128](#)
- [211] M. Born & P. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*. 389(20), 457-484 (1927). [128](#)
- [212] C. Møller & M. S. Plesset. Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Physical Review*. 46(7), 618 (1934). [130](#)
- [213] G. Gentile. *Diagrammatic Methods in Classical Perturbation Theory* (2009). [130](#)
- [214] D. R. Hartree. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. 24(1), 89-110 (1928). [130](#)
- [215] L. H. Thomas. The calculation of atomic fields. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* (Vol. 23, No. 5, pp. 542-548). Cambridge University Press (1927, January). [130](#)
- [216] E. Fermi. Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Zeitschrift für Physik*. 48(1-2), 73-79 (1928). [130](#)
- [217] K. Burke. Perspective on density functional theory. *The Journal of Chemical Physics*. 136(15) (2012) 150901. [130](#)

Bibliographie

- [218] V. Fock. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. Zeitschrift für Physik. 61(1-2), 126-148 (1930). [131](#)
- [219] P. Hohenberg & W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. Physical Review. 136. B864 (1964). [133](#)
- [220] N. D. Mermin. Thermal properties of the inhomogeneous electron gas. Physical Review. 137(5A), A1441 (1965). [133](#)
- [221] R. Borghi. The variational method in quantum mechanics : an elementary introduction. European Journal of Physics. 39(3), 035410 (2018). [134](#)
- [222] R. Martin. Electronic Structure-Basic Theory and Practical Methods. Cambridge University Press in West Nyack, NY (2004). [xvii](#), [xviii](#), [135](#), [139](#), [144](#), [152](#), [159](#), [161](#), [166](#), [170](#), [171](#), [172](#), [176](#)
- [223] W. Kohn & L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Physical Review. 140(4A), A1133 (1965). [137](#), [143](#)
- [224] M. Lein & G. Frenking. Theory and Applications of Computational Chemistry : The First 40 Years. Dykstra, CE, 291 (2005). [140](#)
- [225] M. A. Marques, M. J. Oliveira & T. Burnus. Libxc : A library of exchange and correlation functionals for density functional theory. Computer Physics Communications. 183(10), 2272-2281 (2012). [140](#)
- [226] T. Tsuneda. Density functional theory in quantum chemistry (2014). [xvii](#), [140](#), [141](#), [143](#), [148](#), [149](#)
- [227] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov & J. Zaanen. Density-functional theory and strong interactions : Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators. Physical Review B. 52(8), R5467 (1995). [141](#)
- [228] D. M. Ceperley & B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. Physical Review Letters. 45(7), 566 (1980). [142](#)
- [229] G. Ortiz & P. Ballone. Correlation energy, structure factor, radial distribution function, and momentum distribution of the spin-polarized uniform electron gas. Physical Review B. 50(3), 1391 (1994). [142](#)

-
- [230] L. Hedin & B. I. Lundqvist. Explicit local exchange-correlation potentials. *Journal of Physics C : Solid state physics*. 4(14), 2064 (1971). [142](#)
- [231] J. P. Perdew & Y. Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*. 45(23), 13244 (1992). [142](#)
- [232] J. P. Perdew & K. Schmidt. Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 577, No. 1, pp. 1-20). American Institute of Physics (2001, July). [142](#)
- [233] F. Herman, J. P. Van Dyke & I. B. Ortenburger. Improved statistical exchange approximation for inhomogeneous many-electron systems. *Physical Review Letters*. 22(16), 807 (1969). [xvii](#), [142](#), [143](#)
- [234] J. P. Perdew, K. Burke. Comparison shopping for a gradient-corrected density functional. *International Journal of Quantum Chemistry*. 57(3), 309-319 (1996). [143](#)
- [235] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*. 38(6), 3098 (1988). [143](#)
- [236] J. P. Perdew & Y. Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*. 45(23), 13244 (1992). [143](#)
- [237] J. P. Perdew, K. Burke & M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18). 3865 (1996). [144](#)
- [238] K. A. Brueckner. Correlation energy of an electron gas with a slowly varying high density. *Physical Review*. 165(1), 18 (1968). [144](#)
- [239] G. Donnadieu, D. Durand, D. Neel, E. Nunez & L. Saint-Paul. The Systemic Approach : what is it all about ? Synthèse des travaux du Groupe AFSCET Diffusion de la pensée systémique. www.afscet.asso.fr/SystemicApproach.pdf (August 2009). [144](#)
- [240] E. S. Kryachko. Density functional theory and molecular interactions : dispersion interactions. In *Applications of Density Functional Theory to Biological and Bioinorganic Chemistry* (pp. 65-96). Springer, Berlin, Heidelberg (2013). [144](#)
- [241] S. A. Tolba, K. M. Gameel, B. A. Ali, H. A. Almossalami & N. K. Allam. The DFT+U : approaches, accuracy, and applications. *Density Functional Calculations : Recent Progresses of Theory and Application*. 1 (2018). [144](#)

Bibliographie

- [242] I. G. Austin & N. F. Mott. Metallic and nonmetallic behavior in transition metal oxides. *Science*. 168(3927), 71-77 (1970). [145](#)
- [243] B. Himmetoglu, A. Floris, S. De Gironcoli & M. Cococcioni. Hubbard-corrected DFT energy functionals : The LDA+U description of correlated systems. *International Journal of Quantum Chemistry*. 114(1), 14-49 (2014). [145](#), [146](#), [147](#), [148](#)
- [244] M. Cococcioni. The LDA+U approach : a simple Hubbard correction for correlated ground states. *Correlated Electrons : From Models to Materials Modeling and Simulation ; Verlag des Forschungszentrum Jülich : Jülich. Germany* (2012). [145](#), [146](#), [147](#), [148](#)
- [245] H. Bruus & K. Flensberg. Introduction to Many-body quantum theory in condensed matter physics. University of Copenhagen (2002). [146](#)
- [246] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan & A. I. Lichtenstein. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems : the LDA+ U method. *Journal of Physics : Condensed Matter*. 9(4), 767 (1997). [148](#)
- [247] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys & A. P. Sutton. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide : An LSDA+ U study. *Physical Review B*. 57(3), 1505 (1998). [xviii](#), [148](#), [193](#)
- [248] T. Tsuneda & K. Hirao. Self-interaction corrections in density functional theory. *The Journal of Chemical Physics*. 140(18), 18A513 (2014). [149](#), [150](#)
- [249] V. Fock. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61(1-2), 126-148 (1930). [150](#)
- [250] L. H. Thomas. The calculation of atomic fields. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* (Vol. 23, No. 5, pp. 542-548). Cambridge University Press (1927, January). [150](#)
- [251] E. Fermi. Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Zeitschrift für Physik*. 48(1-2), 73-79 (1928). [150](#)
- [252] C. A. Coulson & C. S. Sharma. Correction for Self-interaction in the Thomas-Fermi Potential with Application to f Electrons in Atoms. *Proceedings of the Physical Society*. 79(5), 920 (1962). [150](#)

-
- [253] R. D. Cowan. Atomic self-consistent-field calculations using statistical approximations for exchange and correlation. *Physical Review*. 163(1), 54 (1967). [150](#)
- [254] G. W. Bryant & G. D. Mahan. Atoms in jellium. *Physical Review B*. 17(4), 1744 (1978). [150](#)
- [255] J. P. Perdew & A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*. 23(10), 5048 (1981). [150](#)
- [256] C. Legrand, E. Suraud & P. G. Reinhard. Comparison of self-interaction-corrections for metal clusters. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*. 35(4), 1115 (2002). [150](#)
- [257] I. Ciofini, H. Chermette & C. Adamo. A mean-field self-interaction correction in density functional theory : implementation and validation for molecules. *Chemical physics letters*. 380(1-2), 12-20 (2003). [150](#)
- [258] U. Lundin & O. Eriksson. Novel method of self-interaction corrections in density functional calculations. *International Journal of Quantum Chemistry*. 81(4), 247-252 (2001). [150](#)
- [259] J. Garza, R. Vargas, J. A. Nichols & D. A. Dixon. Orbital energy analysis with respect to LDA and self-interaction corrected exchange-only potentials. *The Journal of Chemical Physics*. 114(2), 639-651 (2001). [150](#)
- [260] S. Patchkovskii & T. Ziegler. Improving "difficult" reaction barriers with self-interaction corrected density functional theory. *The Journal of Chemical Physics*. 116(18), 7806-7813 (2002). [150](#)
- [261] O. A. Vydrov & G. E. Scuseria. Effect of the Perdew-Zunger self-interaction correction on the thermochemical performance of approximate density functionals. *The Journal of Chemical Physics*. 121(17), 8187-8193 (2004). [150](#)
- [262] I. Lindgren. A statistical exchange approximation for localized electrons. *International Journal of Quantum Chemistry*. 5(S5), 411-420 (1971). [151](#)
- [263] M. S. Gopinathan. Improved approximate representation of the Hartree-Fock potential in atoms. *Physical Review A*. 15(6), 2135 (1977). [151](#)

Bibliographie

- [264] H. Stoll, C. M. Pavlidou & H. Preuß. On the calculation of correlation energies in the spin-density functional formalism. *Theoretical Chemistry Accounts*. 49(2), 143-149 (1978). [151](#)
- [265] J. P. Perdew. Orbital functional for exchange and correlation : self-interaction correction to the local density approximation. *Chemical Physics Letters*. 64(1), 127-130 (1979). [151](#)
- [266] S. K. Nayak. A treatise on first-principles studies of ZnO as diluted magnetic semiconductor (Doctoral dissertation, Doctoral thesis, University of Duisburg-Essen) (2012). [151](#), [169](#)
- [267] N. D. Woods, M. C. Payne & P. J. Hasnip. Computing the self-consistent field in Kohn-Sham density functional theory. *Journal of Physics : Condensed Matter*. 31(45), 453001 (2019). [153](#), [154](#), [155](#)
- [268] N. Woods. On the nature of self-consistency in density functional theory. arXiv preprint arXiv :1803.01763 (2018). [153](#), [154](#), [155](#)
- [269] P. H. Dederichs & R. Zeller. Self-consistency iterations in electronic-structure calculations. *Physical Review B*. 28(10), 5462 (1983). [153](#), [154](#), [155](#)
- [270] D. Anderson. Iterative procedures for non-linear integral equations (Numerical solution of nonlinear integral equations using iterative solution of finite systems of nonlinear algebraic or transcendental equations) (1965). [155](#)
- [271] R. H. Eade & M. A. Robb. Direct minimization in mc scf theory. The quasi-newton method. *Chemical Physics Letters*. 83(2), 362-368 (1981). [157](#)
- [272] C. G. Broyden. A class of methods for solving nonlinear simultaneous equations. *Mathematics of computation*. 19(92), 577-593 (1965). [157](#)
- [273] G. P. Srivastava. Broyden's method for self-consistent field convergence acceleration. *Journal of Physics A : Mathematical and General*. 17(6), L317 (1984). [157](#), [158](#)
- [274] W. E. Pickett. Pseudopotential methods in condensed matter applications. *Computer Physics Reports*. 9(3), 115-197 (1989). [158](#)
- [275] D. Singh, H. Krakauer & C. S. Wang. Accelerating the convergence of self-consistent linearized augmented-plane-wave calculations. *Physical Review B*. 34(12), 8391 (1986). [158](#)

-
- [276] D. Vanderbilt & S. G. Louie. Total energies of diamond (111) surface reconstructions by a linear combination of atomic orbitals method. *Physical Review B*. 30(10), 6118 (1984). 158
- [277] D. D. Johnson. Modified Broyden's method for accelerating convergence in self-consistent calculations. *Physical Review B*. 38(18), 12807 (1988). 158
- [278] J. Keller. Modified muffin tin potentials for the band structure of semiconductors. *Journal of Physics C : Solid State Physics*. 4(5), L85 (1971). 159
- [279] R. Orlando, R. Dovesi, C. Roetti & V. R. Saunders. Ab initio Hartree-Fock calculations for periodic compounds : application to semiconductors. *Journal of Physics : Condensed Matter*. 2(38), 7769 (1990). 159
- [280] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón & D. Sánchez-Portal. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *Journal of Physics : Condensed Matter*. 14(11), 2745 (2002). 159
- [281] H. J. Monkhorst, & J. D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*. 13(12), 5188 (1976). 165
- [282] D. Zaharioudakis. Tetrahedron methods for Brillouin zone integration. *Computer Physics Communications*. 157(1), 17-31 (2004). 166
- [283] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias & A. J. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations : molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics*. 64(4), 1045 (1992). xviii, 167
- [284] H. Hellmann. A new approximation method in the problem of many electrons. *The Journal of Chemical Physics*. 3(1), 61-61 (1935). 166
- [285] P. Schwerdtfeger. The pseudopotential approximation in electronic structure theory. *ChemPhysChem*. 12(17), 3143-3155 (2011). 167
- [286] J. C. Phillips & L. Kleinman. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Physical Review*. 116(2), 287 (1959). 167
- [287] M. L. Cohen & V. Heine. The fitting of pseudopotentials to experimental data and their subsequent application. In *Solid State Physics* (Vol. 24, pp. 37-248). Academic Press (1970). 167

Bibliographie

- [288] D. R. Hamann, M. Schlüter & C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*. 43(20), 1494 (1979). [168](#)
- [289] G. P. Kerker. Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications. *Journal of Physics C : Solid State Physics*. 13(9), L189 (1980). [169](#)
- [290] M. Asato, A. Settels, T. Hoshino, T. Asada, S. Blügel, R. Zeller & P. H. Dederichs. Full-potential KKR calculations for metals and semiconductors. *Physical Review B*. 60(8), 5202 (1999). [170](#)
- [291] I. Galanakis, G. Bihlmayer, V. Bellini, N. Papanikolaou, R. Zeller, S. Blügel & P. H. Dederichs. Broken-bond rule for the surface energies of noble metals. *EPL (Europhysics Letters)*. 58(5), 751 (2002). [170](#)
- [292] M. Freyss, N. Papanikolaou, V. Bellini, R. Zeller & P. H. Dederichs. Electronic structure of Fe/semiconductor/Fe (001) tunnel junctions. *Physical Review B*. 66(1), 014445 (2002). [170](#)
- [293] B. Nonas, K. Wildberger, R. Zeller, P. H. Dederichs & B. L. Gyorffy. Magnetic properties of 4 d impurities on the (001) surfaces of nickel and iron. *Physical Review B*. 57(1), 84 (1998). [170](#)
- [294] H. Eber & S. Man'kovsky. Field-induced magnetic circular X-ray dichroism in paramagnetic solids : A new magneto-optical effect. *Physical Review Letters*. 90(7), 077404 (2003). [170](#)
- [295] P. Mavropoulos, O. Wunnicke & P. H. Dederichs. Ballistic spin injection and detection in Fe/semiconductor/Fe junctions. *Physical Review B*. 66(2), 024416 (2002). [170](#)
- [296] N. Papanikolaou, J. Opitz, P. Zahn & I. Mertig. Spin-filter effect in metallic nanowires. *Physical Review B*. 66(16), 165441 (2002). [170](#)
- [297] A. Vernes, H. Ebert & J. Banhart. Electronic conductivity in $\text{Ni}_x\text{Cr}_{1-x}$ and $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ fcc alloy systems. *Physical Review B*. 68(13), 134404 (2003). [170](#)
- [298] N. Stefanou, V. Karathanos & A. Modinos. Scattering of electromagnetic waves by periodic structures. *Journal of Physics : Condensed Matter*. 4(36), 7389 (1992). [170](#)
- [299] I. E. Psarobas, N. Stefanou & A. Modinos. Scattering of elastic waves by periodic arrays of spherical bodies. *Physical Review B*. 62(1), 278 (2000). [170](#)

-
- [300] R. Sainidou, N. Stefanou & A. Modinos. Green's function formalism for phononic crystals. *Physical Review B*. 69(6), 064301 (2004). [170](#)
- [301] J. Korringa. On the calculation of the energy of a Bloch wave in a metal. *Physica*. 13(6-7), 392-400 (1947). [170](#)
- [302] W. Kohn & N. Rostoker. Solution of the Schrödinger equation in periodic lattices with an application to metallic lithium. *Physical Review*. 94(5), 1111 (1954). [170](#)
- [303] E. N. Economou. *Green's functions in quantum physics* (Vol. 7). Springer Science & Business Media (2006). [171](#)
- [304] V. Popescu, H. Ebert, B. Nonas & P. H. Dederichs. Spin and orbital magnetic moments of 3d and 4d impurities in and on the (001) surface of bcc Fe. *Physical Review B*. 64(18), 184407 (2001). [171](#)
- [305] J. M. Wills, M. Alouani, P. Andersson, A. Delin, O. Eriksson & O. Grechnev. *Full-Potential Electronic Structure Method : energy and force calculations with density functional and dynamical mean field theory* (Vol. 167). Springer Science & Business Media (2010). [xviii](#), [172](#)
- [306] H. Akai. Korringa-Kohn-Rostoker Method. <http://kkr.issp.u-tokyo.ac.jp/document/kkrnote.pdf> 17 March 2000. [171](#)
- [307] K. Sato, M. Ogura, & H. Akai. Band structure calculation using KKR-Green's function method. URL <http://kkr.issp.u-tokyo.ac.jp>. <http://kkr.issp.u-tokyo.ac.jp/document/akaikkr.pdf> (Aug 2008). [171](#)
- [308] P. Mavropoulos & N. Papanikolaou. The Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) Green function method I. Electronic structure of periodic systems. *Computational Nanoscience : Do It Yourself*, 31, 131-158 (2006). [171](#)
- [309] I. Mertig, E. Mrosan & P. Ziesche. *Multiple scattering theory of point defects in metals* (1987). [xviii](#), [171](#), [173](#), [175](#), [178](#), [185](#)
- [310] S. Müller & A. Zunger. Structure of ordered and disordered α -brass. *Physical Review B*. 63(9), 094204 (2001). [192](#)
- [311] P. Soven. Coherent-potential model of substitutional disordered alloys. *Physical Review*. 156(3), 809 (1967). [192](#)

Bibliographie

- [312] B. Velick \check{A} $\frac{1}{2}$, S. Kirkpatrick & H. Ehrenreich. Single-site approximations in the electronic theory of simple binary alloys. *Physical Review*. 175(3), 747 (1968). [192](#)
- [313] M. Lax. Multiple scattering of waves. *Reviews of Modern Physics*. 23(4), 287 (1951). [192](#)
- [314] J. L. Beeby. Electronic structure of alloys. *Physical Review*. 135(1A), A130 (1964). [192](#)
- [315] C. Felser & G. H. Fecher. (Eds.). *Spintronics : from materials to devices*. Springer Science & Business Media (2013). [192](#)

Résumé

Le but de cette thèse est l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs et oxydes magnétiques dilués tridimensionnels en employant la DFT. Nous avons commencé par présenter le domaine de la spintronique et les matériaux semi-conducteurs, ensuite nous avons étudié les phénomènes magnétiques présentés dans les solides. Puis, nous avons énoncé les méthodes théoriques qui permettront l'étude des matériaux et des solides. Nous distinguons particulièrement la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode KKR. Dans le dernier chapitre nous exposons nos différentes contributions dans le domaine de la spintronique, en commençant par examiner la possibilité d'obtenir la half-métallicité dans le carbure d'étain SnC dopé par Mn et V. Par la suite nous avons étudié le CeO₂ dopé par Mn. Ensuite explorer les propriétés électroniques et magnétiques de CdS dopé par (Ti, V, Cr, Mn et Co). Et finalement analyser les propriétés électroniques et magnétiques du zinc-blende AlN dopé par V et Cr.

Mots-clefs (5): DFT, KKR, Spintronique, DMS/DMO, Half-Métaux.

Abstract

The aim of this thesis is to study the structural, electronic and magnetic properties of three-dimensional dilute magnetic semiconductors and oxides using DFT. We started by presenting the field of spintronics and semiconductor materials, then we studied the magnetic phenomena presented in solids. Then, we set out the theoretical methods that will allow the study of materials and solids we distinguish and particularly the density functional theory (DFT) and the KKR method. In the last chapter we present our various contributions in the field of spintronics, starting by examining the possibility of obtaining half-metallicity in Mn and V doped SnC tin carbide. Then study Mn doped CeO₂. Then explore the electronic and magnetic properties of (Ti, V, Cr, Mn and Co) -doped CdS. And finally analyze the electronic and magnetic properties of zinc-blende AlN doped V and Cr.

Key Words (5): DFT, KKR, Spintronics, DMS/DMO, Half-Metals