



Département de Physique

umbb

N° :

Faculté des Sciences, Université M'hamed Bougara de Boumerdès

Mémoire

Pour obtenir le diplôme de :

Master en Physique

Spécialité : Physique des matériaux

Présenté par :

LOUADAH Lylia

– Intitulé :

Propriétés structurales, électroniques et magnétiques de
l'oxyde de strontium (SrO) dopé Mn : une étude de
premier principe

Déposé le 05/11/ 2020

le jury est composé de :

B. BOUAOUINA

MCB (UMBB)

Président

S. FADEL

MAA (MAA)

Examinatrice

H. M. A. MAZOUZ

MCA (UMBB)

Encadrant

Département de Physique, Faculté des Sciences, Université de
Boumerdès 1, Avenue de l'indépendance 35000 Boumerdès
Tel : +213 (0) 24 81 62 49 / Fax : +213 (0) 24 81 62

Remerciements

Ce mémoire de master a été réalisé à l'université M'hamed Bougara de Boumerdès (ALGERIE).

En tout premier lieux, je tiens à exprimer mes sincères reconnaissance à monsieur MAZOUZ Ahmed Hadj Moulay, maître conférence A à l'université de M'hamed Bougara de Boumerdès et encadrant de ce mémoire pour ses sages conseils et son encouragement. Je tiens à le remercier pour son esprit scientifique, sa compréhension, sa disponibilité et la patience qu'il m'a témoignée pendant toute la période de ce travail en dépit de l'état sanitaire critique de covid-19 qui se passe dans le monde entier.

J'exprime mes profonds remerciements aux membres de jurys pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail. Ma profonde gratitude à monsieur B. BOUAOUINA maître de conférences A à l'université de Boumerdès pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury. Je tiens à remercier aussi madame S. FADEL maître assistante A à l'université de Boumerdès qui m'a fait l'honneur en acceptant de faire partie de ce jury pour examiner ce mémoire de master.

Dédicace

A ma plus belle des mamans.

A mon frère et sœur.

A ma très chère amie Miled.

A Mr. Sofiane Aghiles Boulaouche.

Je dédie ce modeste travail.

Résumé

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé $\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ aux concentrations $x= 0.25, 0.5, 0.75$ dans la structure rocksalt ou NaCl. Nous avons utilisé dans nos calculs l'une des méthodes de premier principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), à savoir, la méthode des ondes planes augmentés linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2K où le potentiel d'échange et corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé GGA de Wu-Cohen.

La constante de réseau, le module de compressibilité et sa première dérivée, les structures de bandes en spin polarisé, les densités d'états électroniques totales et partielles et les propriétés magnétiques ont été calculées.

La structure électronique montre que les composés $\text{Sr}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}$ et $\text{Sr}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}$ sont demi-métalliques ferromagnétiques avec une polarisation de spin complète de 100%.

Les moments magnétiques totaux calculés pour les composés étudiés montrent la même valeur entière de $5 \mu_B$ par atome de Manganèse « Mn », ce qui confirme le comportement demi-métallique ferromagnétique de ces composés. Nous avons constaté que l'état ferromagnétique est stabilisé par l'échange p-d associé au mécanisme du double-échange.

Les composés $\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ dilués se sont avérés être adéquats pour les applications dans les domaines technologiques de la spintronique.

Mot clefs : DFT, Structure électronique, Composés demi-métalliques ferromagnétiques.

Abstract

In this work we have studied the structural, electronic and magnetic properties of $\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ compounds at concentrations $x = 0.25, 0.5, 0.75$ in the rocksalt or NaCl structure. We used in our calculations one of the first-principle methods of density functional theory (DFT), namely the Linearized Augmented Plane Wave Method (FP-LAPW) implemented in the WIEN2K code where the potential of exchange and correlation is treated by the approximation of the generalized gradient GGA of Wu-Cohen.

The lattice constant, the bulk modulus and its first pressure derivative, the spin-polarized band structures, the total and partial densities of states and the magnetic properties were calculated.

The electronic structure shows that the compounds $\text{Sr}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}$ and $\text{Sr}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}$ are half-metallic ferromagnetic with a complete spin polarization of 100%.

The total magnetic moments calculated for the studied compounds show the same integer value of 5 μB per Manganese « Mn » atom, which confirms the half-metallic ferromagnetic behavior of these compounds. We have found that the ferromagnetic state is stabilized by the p-d exchange associated with the double exchange mechanism.

The diluted $\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ compounds have been found to be suitable for applications in the technological fields of Spintronic.

Keywords: DFT, Electronic structure, Half-metallic Ferromagnetic compounds.

ملخص

لقد درسنا في هذا العمل الخصائص التركيبية والالكترونية والمغناطيسية للمركب $Sr_{1-x}Mn_xO$ بتركيزات $x = 0.25$ ، 0.50 ، 0.75 في بنية كلوريد الصوديوم (NaCl). استخدمنا في حساباتنا إحدى الطرق الأساسية الأولى لنظرية الكثافة الوظيفية (DFT) ، و هي طريقة الأمواج المستوية المعززة الخطية (FP-LAPW) المطبقة في برنامج WIEN2K بحيث إمكانات التبادل و الارتطام يتم معالجته بتقريب GGA المتدرج المعمم ل Wu-Cohen . تم حساب ثابت الشبكة و معامل الانضغاط و مشتقاته الأولى و هياكل النطاق المستقطب الدوران، و الكثافة الكلية و الجزئية للحالة الالكترونية، و الخصائص المغناطيسية. يوضح الهيكل الالكتروني أن المركبين $Sr_{0.75}Mn_{0.25}O$ و $Sr_{0.5}Mn_{0.5}O$ عبارة عن معادن نصف مغناطيسية مع استقطاب كامل بنسبة 100 %.

تظهر العزوم المغناطيسية الكلية المحسوبة للمركبات المدروسة نفس القيمة الصحيحة البالغة $5\mu_B$ لكل ذرة من المنغنيز، مما يؤكد السلوك شبه المعدني للمغناطيسية الحديدية لهذه المركبات. لقد وجدنا أن الحالة المغناطيسية الحديدية تستقر عن طريق التبادل p-d المرتبط بالية التبادل المزدوج.

أثبتت المركبات $Sr_{1-x}Mn_xO$ المخففة أنها مناسبة للتطبيقات في المجالات التكنولوجية للسبنترونك.

الكلمات المفتاحية: نظرية الكثافة الوظيفية DFT، الهياكل الالكترونية، مركبات نصف معدنية فيرومغناطيسية.

Table des figures

Figure 1.1 : Processus itératif « self consistant » permettant de résoudre les équations de Kohn et Sham.....	8
Figure 1.2 Schéma de la répartition de la maille élémentaire selon la méthode APW en sphères atomiques (sphère Muffin-Tin) et en région interstitielle.....	10
Figure 2.1 : Principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante. (a) Magnétisation parallèle et (b) Magnétisation antiparallèle.....	16
Figure 2.2 : Effet tunnel entre deux couches ferromagnétiques F1 et F2 séparé par une barrière isolante I du potentiel rectangulaire déformé par l'application d'une tension V...	18
Figure 2.3 : Architecture d'une mémoire MRAM constitué d'une matrice de jonctions tunnels magnétiques.....	19
Figure 2.4 : (a) Semi-conducteur où les éléments magnétiques forment un réseau périodique. (b) Semi-conducteur traditionnels sans éléments magnétiques (c) Semi-conducteur magnétique dilué où les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire.....	20
Figure 2.5 : Double échange : cas de deux ions Mn^{2+} et Mn^{3+} séparés par un ion oxygène. Au même moment où un électron de l'ion saute vers l'oxygène, celui-ci cède un électron vers l'autre ion Mn. Ceci n'est possible que si les deux ions de Mn ont leurs spins parallèles.....	22
Figure 2.6 : Illustration schématique de la densité d'états pour: (a) un métal, (b) un semi-métal, (c) un métal (spin polarisé), (d) un composé ferromagnétique, (e) un composé ferromagnétique Demi-métallique, et (f) un composé ferrimagnétique Semi-métallique. (\uparrow) Spin majoritaire, (\downarrow) Spin minoritaire.....	23
Figure 2.7 : Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un matériau (a) non ferromagnétique, (b) ferromagnétique, (c) demi métallique.....	24
Figure 2.8 : Influence du champ cristallin tétraédrique sur les niveaux d'énergie des orbitales d.....	25
Figure 2.9 : Influence du champ cristallin octaédrique sur les niveaux d'énergie des orbitales d.....	25
Figure 3.1 : Structures cristallines du matériau SrO et des composés ternaires $Sr_{1-x}Mn_xO$ avec $x = 0.25, 0.50$ et 0.75	28

Figure 3.2 : Variation de l'énergie totale de SrO en fonction du volume.....	31
Figure 3.3: Variation de l'énergie totale de Sr _{0.75} Mn _{0.25} O en fonction du volume.....	31
Figure 3.4 : variation de l'énergie totale de Sr _{0.50} Mn _{0.50} O en fonction du volume.....	32
Figure 3.5 : Variation de l'énergie totale de Sr _{0.25} Mn _{0.75} O en fonction du volume.....	32
Figure 3.6 : Comparaison entre la loi de Vegard et la constante du réseau calculée en ajustant l'équation de Murnaghan de Sr _{1-x} Mn _x O (x=0, 0.25, 0.50, 0.75 et 1).....	33
Figure 3.7. Structures de bandes en spin polarisé du composé SrO obtenues en utilisant GGA-WC. Le niveau de Fermi est situé au zéro.....	34
Figure 3.8. Structures de bandes en spin polarisé du composé Sr _{0.75} Mn _{0.25} O obtenues en utilisant GGA-WC. Le niveau de Fermi est situé au zéro.....	35
Figure 3.9. Structures de bandes en spin polarisé du composé Sr _{0.50} Mn _{0.50} O obtenues en utilisant GGA-WC. Le niveau de Fermi est situé au zéro.....	35
Figure 3.10. Structures de bandes en spin polarisé du composé Sr _{0.25} Mn _{0.75} O obtenues en utilisant GGA-WC. Le niveau de Fermi est situé au zéro.....	36
Figure 3.11 : Les densités d'états électroniques totales et locales (partielles) en spin polarisé pour Sr _{0.75} Mn _{0.25} O. Le niveau de Fermi est fixé au zéro.	38
Figure 3.12 : Les densités d'états électroniques totales et locales (partielles) en spin polarisé pour Sr _{0.50} Mn _{0.50} O. Le niveau de Fermi est fixé au zéro.	39
Figure 3.13 : Les densités d'états électroniques totales et locales (partielles) en spin polarisé pour Sr _{0.25} Mn _{0.75} O. Le niveau de Fermi est fixé au zéro.	40

Liste des tableaux

Tableau 3.1 : Paramètres de réseau d'équilibre a_0 (Å), module de compressibilité B_0 (GPa) et sa première dérivée B'_0 pour SrO et $Sr_{1-x}Mn_xO$ avec $x=0.25, 0.5, 0.75$	30
Tableau 3.2 : Valeur du gap $E_g(\Gamma-X)$ pour SrO et E_{HMF} et G_{HM} des composés $Sr_{1-x}Mn_xO$ pour différentes concentrations ($x = 0.25, 0.50, 0.75$). (MF : métallique ferromagnétique).....	36
Tableau 3.3 : Moment magnétique total et local (en magnéton de Bohr μ_B) à l'intérieur des sphères de muffin tin et dans les sites interstitiels des composés $Sr_{1-x}Mn_xO$ pour différentes concentrations ($x = 0.25, 0.50, 0.75$).....	42

Table des matières

Introduction générale.....	1
Références bibliographiques.....	3
Chapitre 1 Cadre théorique et méthode de calcul.....	4
1.1. Introduction.....	4
1.2. La théorie de la fonctionnelle de la densité.....	4
1.2.1. L'équation de Schrödinger.....	4
1.2.2. L'approximation adiabatique de Born Oppenheimer.....	5
1.2.3. Les modèles de Hartree et de Hartree-Fock.....	5
1.2.4. Formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	6
1.2.4.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	6
a) Premier théorème de Hohenberg et Kohn.....	6
b) Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn	7
1.2.4.2. Les équations de Kohn et Sham.....	7
1.2.4.3. Les approximations d'échange et corrélation	9
a) L'approximation de la densité Locale (LDA).....	9
b) L'approximation des gradients généralisée (GGA).....	9
1.3. Méthode des Ondes Planes Linéarisées Augmentées (FP- LAPW).....	10
1.3.1. Le potentiel muffin-tin.....	10
1.3.2. La méthode des ondes planes augmentées APW.....	10
1.3.3. La méthode des ondes planes linéarisées augmentées FP-LAPW.....	11
1.4. La structure du code WIEN2K.....	12
Références bibliographiques	14

Chapitre 2 La spintronique et les semi-conducteurs magnétiques dilués	15
2.1. L'électronique de spin ou spintronique.....	15
2.1.1. Introduction.....	15
2.1.2. La magnétorésistance géante GMR.....	15
2.1.3. La magnétorésistance tunnel (TMR).....	17
2.1.4. Mémoire magnétique à accès aléatoire (MRAM).....	18
2.2. Les semi-conducteurs magnétiques dilués DMS.....	19
2.2.1. Les familles des semi-conducteurs magnétiques.....	20
2.2.2. Semi-conducteur où les éléments magnétiques substituent aléatoirement les cations (DMS).....	20
2.3. Les interactions magnétiques.....	21
2.3.1. Super-échange.....	21
2.3.2. Double échange.....	21
2.4. Composés demi-métalliques ferromagnétiques 'HFM'.....	22
2.5. Le champ cristallin octaédrique et tétraédrique.....	24
2.5.1. Le champ cristallin tétraédrique.....	24
2.5.2. Le champ cristallin Octaédrique.....	25
Références bibliographiques.....	26
Chapitre 3 Résultats et interprétations.....	27
3.1. Méthode de calcul.....	27
3.2. Propriétés structurales des composés SrO, Sr_{1-x}Mn_xO (x=0.25, 0.50 et 0.75)	28
3.2.1. Géométrie des structures.....	28
3.2.2. Paramètres structuraux à l'équilibre.....	29
3.3. Propriétés électroniques.....	33
3.3.1. Structures de bandes.....	33

3.3.2. Densité d'états électroniques (DOS).....	37
3.4. Propriétés magnétiques.....	41
Références bibliographiques.....	43
Conclusion générale.....	44

Introduction générale

Introduction générale

La Spintronique ou électronique de spin [1], est une discipline récente de l'électronique qui exploite le concept de spin électronique (moment magnétique de spin) comme un nouveau degré de liberté d'un électron en plus de sa charge, pour le traitement et le stockage de l'information [1,2].

L'avantage attendu des dispositifs de la Spintronique par rapport aux dispositifs électroniques conventionnels seraient la non-volatilité, l'augmentation de la vitesse de traitement des données, l'augmentation de la densité des transistors et la diminution de la consommation d'énergie.

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) à base de semi-conducteurs de types III-V et II-VI sont les principaux candidats au développement des technologies et des applications de la Spintronique, car certains présentent un caractère demi-métallique [3] et leur états ferromagnétiques est stable à des températures supérieures à la température ambiante [4,5]. Ces composés sont souvent des semi-conducteurs légèrement dopés par des ions magnétiques, par exemple du GaAs dopé Mn. Pour envisager sérieusement des applications, il est maintenant indispensable de chercher des semi-conducteurs ferromagnétiques pouvant fonctionner à la température ambiante.

L'oxyde de strontium appartient à la famille des II-VI alcalino-terreux, qui sont de très importants semi-conducteurs avec une large bande interdite. L'oxyde de strontium est un matériau d'intérêt considérable pour plusieurs applications technologiques en allant de la catalyse à la microélectronique [6].

Les propriétés structurales, électronique et élastique du matériau SrO ont été étudiées par plusieurs méthodes théoriques [7-8]. Récemment, Berri et al. [9] ont étudié les structures électronique et magnétique de SrO dopé par les impuretés magnétiques Mn et Cr. Ils ont prédit le comportement demi-métalliques ferromagnétiques dans $Sr_{1-x}(Mn,Cr)_xO$ aux concentrations $x= 0.25$ et 0.75 par l'utilisation des méthodes de premier principe.

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de matériau SrO dans la structure NaCl dopé par l'ion de manganèse Mn. Nous avons investigué le comportement demi-métallique ferromagnétique de $Sr_{1-x}Mn_xO$ avec les concentrations $0.25, 0.5, 0.75$ afin de prédire ce caractère pour de possibles applications à l'électronique de spin dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité [10, 11] et

en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [12] implémenté dans le code WIEN2K [13].

Ce mémoire de master contient trois chapitres. Le premier chapitre est consacré à la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT qui a été élaboré par Hohenberg, Kohn et Sham dans les années soixante et à la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total. Le deuxième chapitre consiste à évoquer d'une part, la Spintronique et ses applications et d'autres part les semi-conducteurs dilués DMS. Dans le troisième chapitre, nous décrivons les détails de nos calculs par l'utilisation du code WIEN2K ainsi que l'interprétation de nos résultats concernant les propriétés structurales, magnétiques et électroniques de $\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ aux concentrations $x= 0.25, 0.5, 0.75$. En dernier lieu, nous achèverons cette étude par une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1] S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daugh-ton, S. von Molnar, M.L. Roukes, A.V. Chitchekanova, and D.M. Treger, *Science* 294, 1488 (2001).
- [2] I. Zutic, J. Fabian, and S. Das Sarma, *Rev. Mod. Phys.* 76, 323 (2004).
- [3] M. Kaminska, A. Twardowski, and D. Wasik, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 19, 828 (2008).
- [4] K. Sato and H. Katayama-Yoshida, *J. Appl. Phys.* 40, L485 (2001).
- [5] S.Y. Wu, H.X. Liu, L. Gu, R.K. Singh, L. Budd, M. van Schilfgaarde, M.R. McCartney, D.J. Smith, and N. Newman, *Appl. Phys. Lett.* 82, 3047 (2003).
- [6] C. Noguera, *Physics and Chemistry of Oxides Surface*, Cambridge University Press, Cambridge, (1996).
- [7] O.E. Taurian, M. Springborg, N.E. Christensen, *Solid State Commun.* 55, 351 (1985).
- [8] P. Bhardwaj, S. Singh, N.K. Gaur, *Mater. Res. Bull.* 44 (2009) 1366.
- [9] S. Berri, A. Kouriche, D. Maouche, F. Zerarga, M. Attallah, *Mat. Sci. Semicon. Proc.* 38, 101 (2015).
- [10] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, 864 (1964).
- [11] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 140, 1133 (1965).
- [12] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [13] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties*, Vienna University of Technology, Austria, ISBN 3-9501031-1-2, (2001) .

Chapitre 1 :
Cadre théorique et méthode de calcul

1.1. Introduction :

La théorie de la fonctionnelle de la densité, qu'on notera DFT pour « Density Functional Theory », est une approche numérique à la modélisation de la mécanique quantique. Elle permet de reproduire la structure électronique d'un système complexe c'est-à-dire elle transforme un problème à N corps, qu'est l'équation de Schrödinger, en un problème à un corps en un laps de temps assez court grâce au développement des ordinateurs.

Nous commençons dans ce chapitre par évoquer l'historique du développement de cette méthode. De l'équation de Schrödinger jusqu'aux équations de Kohn et Sham, puis nous finissons par une courte présentation "wien2k", un code utilisé dans le cadre de ce mémoire.

1.2. La théorie de la fonctionnelle de la densité :

1.2.1. L'équation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger a été mise au point en 1925 par *Erwin Schrödinger*. Le but de la DFT est de résoudre cette équation sans introduire les paramètres liés à l'expérience. Ce qui est à la base des méthodes *ab initio* ou de *premier principe* et ce qui se résume à déterminer l'énergie et la fonction d'onde, respectivement E et Ψ , de l'équation suivante :

$$\hat{H}\Psi(R_I, r_i) = E\Psi \quad (1.1)$$

\hat{H} étant l'hamiltonien totale du système quantique étudié. Dans le cas non relativiste il s'écrit sous la forme :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{e-e} \quad (1.2)$$

où \hat{T}_n et \hat{T}_e représentent respectivement l'énergie cinétique des noyaux et des électrons, tandis que \hat{V}_{n-e} , \hat{V}_{n-n} et \hat{V}_{e-e} représentent l'interaction coulombienne respectivement, entre les noyaux et les électrons, entre les noyaux et entre les électrons. Elle est attractive pour le premier terme à cause de charges opposées du noyau et de l'électron, alors qu'elle est répulsive pour les deux autres, noyaux-noyaux et électrons-électrons.

L'Hamiltonien s'écrit en développant chaque terme de l'équation (1.2) comme suit :

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2} \left(\sum_i^{nN} \frac{\Delta_{Ri}^2}{Mn} + \sum_i^{nN} \frac{\Delta_{ri}^2}{me} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{nN} \sum_{j>i}^{nN} \frac{Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} - \sum_{i=1}^{nN} \sum_{j=1}^{nN} \frac{Z_i}{|R_i - r_j|} + \sum_{i=1}^{nN} \sum_{\alpha>i}^{nN} \frac{1}{|r_i - r_\alpha|} \right) \quad (1.3)$$

Les propriétés physiques observables sont toutes contenues dans cette dernière équation (1.3). Néanmoins de part de sa complexité (équation à N+M particules) il est impossible de la résoudre de manière directe, il est donc fait recours à de nombreuses approximations présentées ci-après.

1.2.2. L'approximation adiabatique de Born Oppenheimer :

Désigné deux années après la parution de l'équation de Schrödinger en 1925, l'approximation de Born Oppenheimer est la première étape dans la simplification de cette dernière [1].

Nous la devons à Max Born et Robert Oppenheimer qui ont prouvé qu'en raison de la différence importante entre la masse du noyau et celle des électrons ($M_n=1836.M_e$), on peut découpler les deux mouvements (celui du noyau et des électrons).

La fonction d'onde totale est donc égale au produit de la fonction d'onde nucléaire $\Phi(R)$ et électronique $\Psi_R(r)$.

$$\Psi_R(R, r) = \Phi(R) \Psi_R(r) \quad (1.4)$$

Les changements qu'apportent cette approximation à l'équation (1.2) est qu'il est maintenant possible de considérer que l'énergie cinétique des noyaux est nulle (que les noyaux sont fixes) $\hat{T}_n = 0$ à cause du mouvement rapide des électrons par rapport à celui des noyaux.

Ce qui mène à poser $\hat{V}_{n-n} = C^{Ste}$ et le problème passe donc d'une complexité de N électron +M noyaux à une complexité à N électron.

Le nouvel Hamiltonien s'écrit comme suit :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} + C^{Ste} \quad (1.5)$$

Malgré cette simplification résultante, la résolution de l'équation de Schrödinger avec ce hamiltonien est toujours irréalisable, à cause de la complexité des mouvements et des interactions électroniques.

1.2.3. Les modèles de Hartree et de Hartree-Fock :

Dans la continuation de ce qui a été fait pour pouvoir résoudre l'équation de Schrödinger, Douglas Hartree proposa en 1928 [2] sa méthode. Elle consiste à écrire une équation poly-électronique de N électrons en N équation mono-électroniques. Ainsi la fonction d'onde totale s'écrit comme le produit des N fonctions d'onde de chaque électron :

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \prod_{i=1}^N \Psi_i(r_i) \quad (1.6)$$

Cependant, Slater et Vladimir Fock démontrèrent en 1930 que la méthode de Hartree ne satisfaisait pas au principe d'exclusion de Pauli. Ce n'est qu'en 1930 que la méthode Hartree-Fock vit le jour, et contrairement à la méthode Hartree ou la fonction poly-électronique s'écrit comme un produit, elle s'écrit dans la méthode Hartree-Fock sous la forme d'un déterminant de Slater qui prend en compte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \Psi_1(r_1) & \dots & \Psi_N(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(r_N) & \dots & \Psi_N(r_N) \end{bmatrix} \quad (1.7)$$

où la fonction d'onde s'écrit sous la forme: $\Psi_i(X) = \phi_i(X_i)\alpha(\chi_i)$ avec α la fonction orthonormé de spin ($\pm \frac{1}{2}$).

1.2.4. Formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Jeu Sham ont conçu la théorie de la fonctionnelle de la densité vers la moitié des années soixante du XX^{ème} siècle, bien après les travaux de Hartree Fock.

Contrairement aux travaux antérieurs qui prenaient la fonction d'onde comme le paramètre clé, la DFT démontre que le niveau fondamentale peut être parfaitement déterminé en utilisant la densité électronique $\rho(r)$ inspirée par les travaux de Thomas et Fermi qui ont montré que l'énergie fondamentale d'un gaz d'électron peut être directement pour tout systèmes électronique.

1.2.4.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Les travaux de Hohenberg et Kohn proposés en 1964 représentent un grand pas dans la résolution de l'équation de Schrödinger [3]. Ils ont émis deux théorèmes qui constituent la base pour la DFT :

a) Premier théorème de Hohenberg et Kohn :

Le premier théorème stipule que l'énergie d'un système électronique est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$ ce qui peut s'écrire comme suit :

$$E = E(\rho) \quad (1.8)$$

$$E[\rho, V_{ext}] = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + F(\rho) \quad (1.9)$$

$$\text{Avec : } F(\rho) = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$$

$T[\rho]$ représente la fonctionnelle d'énergie cinétique et $V_{ee}[\rho]$ le terme d'interaction électron.électron.

L'importance de théorème est primordiale car il montre qu'il est possible d'obtenir toute la caractéristique d'un système électronique grâce à sa densité.

b) Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn stipule que pour la densité électronique de l'état fondamentale $\rho_0(r)$ la fonctionnelle de l'énergie du système est minimale :

$$E_\rho = \text{Min}(E_\rho) \quad (1.10)$$

Les travaux d'Hohenberg et Kohn ont permis de reformuler le problème concernant la résolution de l'équation de Schrödinger, néanmoins $F[\rho]$ reste impossible à calculer à cause de la complexité du système à N électrons.

1.2.4.2. Les équations de Kohn et Sham :

Le dernier problème laissé par les théorèmes Hohenberg et Kohn fut résolu une année après la publication des travaux de Lu Jeu Sham et Walter Kohn en 1964 [4]. La résolution de $F(\rho)$ a été accomplie en remplaçant le problème de N électrons interagissant entre eux, en un problème en N particules fictives indépendantes (non inter-agissantes) possédant la même densité électronique $\rho(r)$ et baignant dans un potentiel effectif V_S .

Ainsi l'équation de Schrödinger se transforme en N équations de Schrödinger mono-électroniques communément appelées équations de Kohn et Sham et données par :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_S(r)\right]\Phi_i(r) = \varepsilon_i\Phi_i(r) \quad (1.11)$$

$$\text{Avec : } V_S = V_{noy} + V_H[\rho_S(r)] + V_{XC}[\rho_S(r)] \quad (1.12)$$

$$\rho_S(r) = \sum_i^M |\phi_i(r)|^2 \quad (1.13)$$

où V_S représente le potentiel dans lequel baignent les électrons, V_H le potentiel d'Hartree V_{noy} le potentiel créé par les noyaux, V_{XC} le potentiel d'échange de corrélation, ρ_S la densité électronique du système, Φ_i et ε_i respectivement, la fonction d'onde mono-électronique et l'énergie qui lui correspond.

Dans les équations (1.11), (1.12) et (1.13) seul $V_{XC}[\rho_S(r)]$ a besoin d'être approximé car toujours impossible de calculer à nos jours.

Le schéma ci-dessous représente le processus itératif qui permet la résolution des équations de Kohn et Sham :

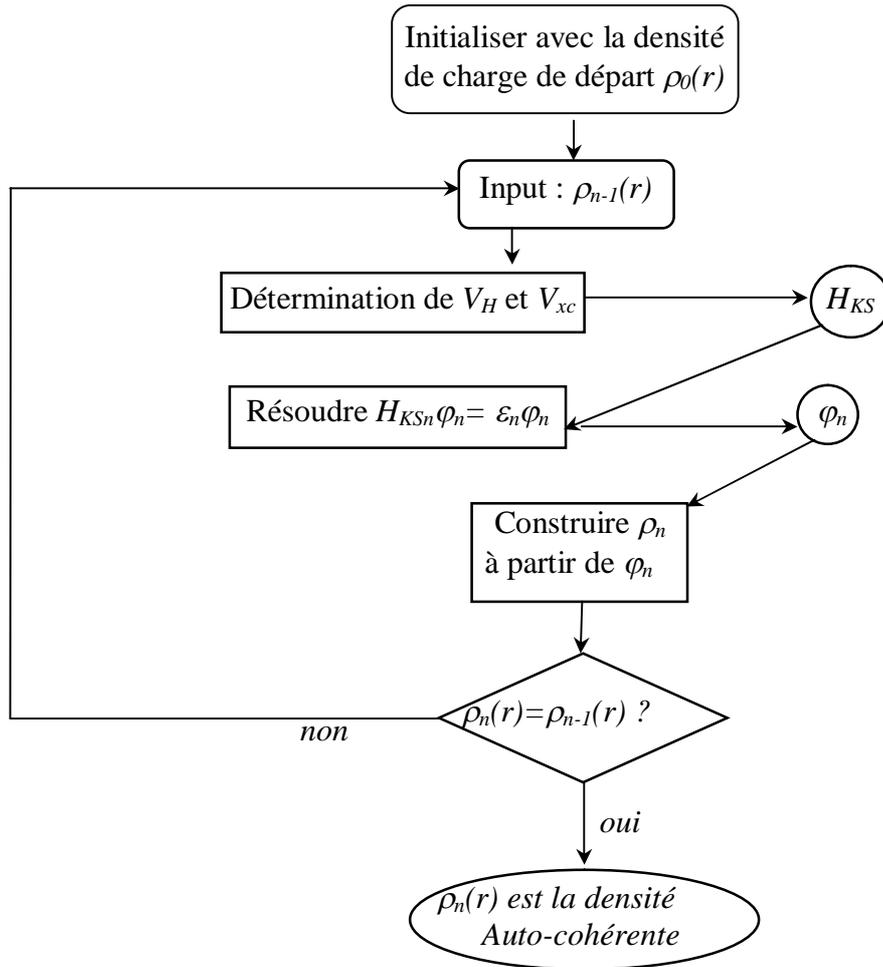


Figure 1.1 : Processus itératif « self consistant » permettant de résoudre les équations de Kohn et Sham [5].

1.2.4.3. Les approximations d'échange et corrélation :

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

Fondée sur le modèle du gaz d'électron, l'approximation de la densité locale (LDA Local Density Approximation) est considérée comme le premier degré d'approximation de l'énergie d'échange et corrélation.

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (1.14)$$

La méthode LDA a tendance à sous-estimer le terme d'échange alors qu'elle surestime le terme de corrélation, ce qui cause de la compensation entre ces deux termes donne au final d'assez bon résultats. Mais elle ne décrit pas bien le système où la densité varie brusquement.

b) L'approximation des gradients généralisée (GGA) :

La GGA considère comme le deuxième degré d'approximation tente de corriger les défauts de la LDA en implémentant une dépendance au gradient de $\rho(r)$ au terme d'échange-corrélation.

En effet, la LDA donne un bon résultat pour un système avec une densité lentement variable. Mais comme toute modélisation, cette approximation atteint ses limites lorsqu'il s'agit de traiter des systèmes dont la densité $\rho(\vec{r})$ varie localement à travers son gradient $\nabla\rho(\vec{r})$. On a recours à l'introduction du gradient de la densité dans la description des effets d'échange et de corrélation.

L'approximation du Gradient Généralisé (GGA Generalized Gradient Approximation) dans laquelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ se comporte, d'une manière générale, comme une fonction de la densité d'électrons et dépend de sa variation locale car le gradient permet de prendre en compte la variation de la densité au voisinage de chaque point.

La fonctionnelle de l'échange et corrélation est donnée par :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (1.15)$$

où f_{xc}^{GGA} dépend en particulier de la fonctionnelle utilisée.

1.3. Méthode des Ondes Planes Linéarisées Augmentées (FP- LAPW) :

Il existe plusieurs méthodes pour calculer les différentes propriétés des solides (structure de bande, l'énergie de cohésion de la densité de chargeetc.), on peut citer quelques une ci-après.

1.3.1. Le potentiel Muffin-Tin :

L'idée de cette approximation est que le cristal est divisé en deux régions, une région sphérique et une autre interstitielle, comme il est montré dans la figure. Cette approximation est simple et efficace pour résoudre l'équation de Schrödinger.

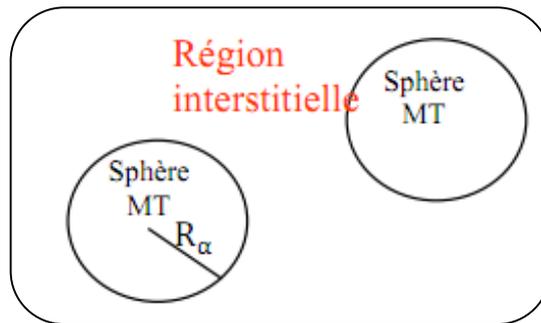


Figure 1.2 Schéma de la répartition de la maille élémentaire selon la méthode APW en sphères atomiques (sphère Muffin-Tin) et en région interstitielle.

1.3.2. La méthode des ondes planes augmentées APW :

La méthode " APW " est exposé par Slater en 1937 dans son article [7]. Elle utilise l'idée de potentiel Muffin-Tin. Le potentiel est développé sous la forme suivante :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} v(r) & r < r_{MT} \\ 0 & r > r_{MT} \end{cases} \quad (1.16)$$

Les fonctions d'onde du cristal sont développés dans des bases différentes selon la région considérée, solution radiale de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et des onde planes dans la région interstitielle.

Alors la fonction d'onde $\phi(r)$ est de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \phi^{(1)} = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > r_{MT} \\ \phi^{(2)} = \sum_{lm} A_{lm} \mu_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_{MT} \end{cases} \quad (1.17)$$

Ω : Le volume de la cellule élémentaire. C_G : Coefficient de développement onde plane.

A_{lm} : Le coefficient du développement en harmonique sphérique Y_{lm} .

La fonction $\mu_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r u_l(r) = 0 \quad (1.18)$$

$V(r)$: est le potentiel Muffin-Tin. E_l : est l'énergie de linéarisation.

Les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de la condition de continuité de la fonction d'onde $\phi(r)$ à la limite des sphères MT.

Pour vérifier cette condition on développe les ondes plane en fonction des harmonique sphérique, sachant que :

$$\text{Exp } i [\vec{k} + \vec{g}] \vec{r} = 4\pi \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{-l}^{+l} i^l j_l(|\vec{k} - \vec{g}|) Y_{lm}(\theta, \varphi) Y_{lm}^*(\theta_{\vec{g}}, \varphi_{\vec{g}}) \quad (1.19)$$

où :

$|\vec{k} + \vec{g}|, (\theta_{\vec{g}}, \varphi_{\vec{g}})$, sont les coordonnées sphérique du vecteur $(\vec{k}-\vec{g})$. j_l : sont les fonctions de

Bessel sphérique.

Par l'introduction l'équation (1.19) dans l'équation (1.17) en faisant $r=r_{MT}$ et $\phi^{(1)} = \phi^{(2)}$ on peut déterminer les coefficients A_{lm} :

$$A_{lm} = \frac{2\pi i^l}{\int_{\Omega} u_l(r)} \sum_G C_G j_l(|K + G|R) Y_{lm}^*(K + G) \quad (1.20)$$

$$\phi_g^{(2)}(\vec{r}) = \frac{4\pi}{\Omega_0^{1/2}} \sum_{l,m} i^l \frac{j_l(|\vec{k}+\vec{g}|\vec{r})}{u_l(\varepsilon,r)} u_l(\varepsilon,r) Y_{lm} Y_{lm}^*(\theta_{\vec{g}}, \varphi_{\vec{g}}) \quad (1.21)$$

La solution (1.17) est appelle l'onde augmentée, a l'intérieure des sphères, elle représente des solutions de l'équation de Schrödinger qui n'est pas le cas dans la région interstitielle, par conséquent la fonction ne représente pas une solution de celle équation pour le cristal entier.

La méthode APW présente des difficultés liée à la fonction $u_1(R_\alpha)$ qui apparait au dénominateur de l'équation (1.21).

Plusieurs modification ont été apporté a la méthode APW, notamment celles proposés par Koelling [8] et par Anderson [6].

Les modifications consiste a représenté la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieure des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $u_l(r)$ et leur dérivées par rapport à l'énergie $u(r)$. Ces modifications ont donné naissance à la méthode FP-LAPW.

1.3.3. La méthode des ondes planes linéarisées augmentées FP-LAPW :

La méthode des ondes planes linéarisées augmentées (FP-LAPW) [9] propose que pour résoudre les problèmes rencontrés dans la méthode APW, la modification des fonctions de base. En 1957 Anderson [6] à utiliser des combinaisons des fonctions radiales u_l et leurs dérivés, par rapport à l'énergie des sphères.

Les fonctions u_l sont définies comme dans la méthode APW par contre la fonction u_l doit satisfaire l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + v(r) - E_l \right\} r u_l(r) = r u_l(r) \quad (1.22)$$

Ces fonctions radiales u_l et u_l assurant à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes plane de l'extérieur. Alors les fonctions d'onde sont définies comme des ondes planes augmentées linéairement (LAPW) s'écrivent :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G \exp[i(K + G)]r & r > r_{MT} \\ \sum_{L,m} [A_{lm} u_l(r) + B_{lm} u(r)] Y_{lm} & r < r_{MT} \end{cases} \quad (1.23)$$

Les coefficients B_{lm} correspondant a la fonction u_l , ils sont de même nature que A_{ml} . Si E_l diffère un peu de l'énergie de bande, une combinaison linéaire produira mieux la fonction radiale. Alors, on peut écrire la fonction u_l en fonction de sa dérivée u_l et de l'énergie E_l .

$$u_l(r) = u_l(\varepsilon_l, r) + (\varepsilon - E_l) r u_l(r) + O((\varepsilon - E_l)^2) \quad (1.23)$$

Où $O((\varepsilon - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT, mais le calcul perd sa précision par rapport à la méthode APW, qui reproduit la fonction d'onde très correctement.

1.4. La structure du code WIEN2K :

La simulation numérique permet aujourd'hui la détermination des propriétés structurales et électroniques de la matière et des solides. Parmi ces méthodes ab initio on a la méthode des ondes planes linéarisées augmentées (FP-LAPW) qui est utilisé pour le calcul des structures électroniques, cette méthode est introduite dans le code WIEN2K développé par Blaha et ses collaborateurs [10].

Le calcul se fait en trois étapes :

• L'initialisation :

- La création du fichier case.struct qui contient le paramètre de réseau, les rayons Muffin-Tin et la structure cristalline
- **NN** : calcul de la distance entre les plus proche voisin jusqu'à une distance indiquée pour vérifier le non chevauchement des sphères Muffin-Tin.
- **LSTART** : pour le choix du potentiel d'échange et de corrélation.
- **SYMMETRY** : génération et vérification des opérations des symétries spatiales.
- **KGEN** : génère les points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin.

- **DSTART** : calcul de la densité de charge du cristal par la superposition des densités atomiques.

- **Le cycle auto-cohérent :**

Les étapes de l'initialisation sont établies pour la préparation de cycle auto-cohérent (SCF), qui se fait avec un script des programmes comme suit :

- **LAPW0** : calcule le potentiel à partir de la densité calculée par LSTART.
- **LAPW1** : calcule les valeurs et vecteurs propre.
- **LAPW2** : calcule la densité de charge de valence.
- **LCORE** : calcule les états du cœur.

- **Le calcul des propriétés :**

Le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes suivants :

- **OPTIMIZE** : ce programme détermine l'énergie totale en fonction du volume pour trouver le paramètre de réseau et le module de compressibilité
- **LAPW5** : ce programme génère la densité de charge
- **TETRA** : ce programme détermine la densité d'état totale et partielle.
- **SPAGHETTI** : ce programme calcule la structure de bande.
- **OPTIC** : calcule les propriétés optiques.

Références bibliographiques

- [1] M. Born and R. Oppenheimer, Ann. Phys, vol. 84, no. 4, pp. 457-484, 1927.
- [2] D. Hartree, Hartree, dr, 1928, proc. camb. philos. soc. 24, 89, vol. 24, p. 89, 1928.
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, Physical review, vol. 136, no. 3B, p. B864, 1964.
- [4] W. Kohn and L. J. Sham, Physical review, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965.
- [5] H.M.A Mazouz, Etude de premier principe de la structure électronique de composés Thallium-v ($v=N, P$ et As), thèse de doctorat, Université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf (2016).
- [6] O. K. Anderson, Phys, Rev. B 12, 3060 (1975).
- [7] C. Slater, Phys, Rev, 51, 846 (1937).
- [8] D. D. Koelling and B. N. Hormon, J. Phys. C 10, 3107 (1977).
- [9] D. Singh, planes waves, pseudo-potentials and the LAPW method, Klumar Academic Publishers (1994).
- [10] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Vienna University of Technology, Austria, 2010).

Chapitre 2 :
Spintronique et les semi-conducteurs
magnétiques dilués

2.1. L'électronique de spin ou Spintronique :

2.1.1. Introduction :

Les recherches permanentes sur les technologies actuelles en vue d'améliorer la miniaturisation ainsi que la rapidité des composants mettent aujourd'hui en évidence les limites de l'électronique classique. C'est pourquoi de plus en plus de projets étudient une nouvelle sorte d'électronique : la Spintronique ou électronique de spin, qui utilise le spin des électrons pour traiter ou stocker des informations.

En effet, la Spintronique se propose d'utiliser le spin de l'électron en plus sa charge pour guider les électrons et créer des courants. Dans les années 30 Sir Neville Mott, prix Nobel de physique a émis l'idée que le spin d'électron intervient dans la conduction électrique.

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

Mais les chercheurs se heurtaient à un problème dans tels matériaux ; le spin de l'électron ne reste stable que sur une distance de l'ordre de $0.1 \mu\text{m}$ en moyenne et au-delà il s'inverse. Cette distance est appelée distance de relaxation du spin.

Il a donc fallu attendre l'arrivée de technique de dépôt sous ultravide comme l'épitaxie par jet moléculaire (MBE) aux milieux des années 80 pour pouvoir mettre en évidence la Spintronique.

Albert Fert et ses collaborateurs ont ainsi pu mettre en évidence la magnétorésistance géante (GMR) en 1988. Son utilisation a permis d'augmenter les capacités de stockage des disques dur des ordinateurs. Albert Fert et Peter Grunberg se sont ainsi vu décerner le prix Nobel de physique en 2007 pour leur découverte.

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

La Spintronique possède des applications importantes, les plus répandues étant la lecture des disques durs par la GMR, TMR et l'écriture des mémoires magnétiques MRAM dans les ordinateurs.

2.1.2. La magnétorésistance géante GMR:

Le principe de fonctionnement de la GMR est basé sur un empilement de multicouches métalliques, ferromagnétiques et non magnétiques, par exemple de Fe et Cr [1,2]. Un

changement de résistance important est observé lorsque sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, les aimantations macroscopiques des couches magnétiques successives, basculent d'un état antiparallèle vers un état parallèle aligné.

Afin d'illustrer le principe de fonctionnement GMR, on considère deux configurations caractérisées par un empilement de deux couches ferromagnétiques à magnétisation parallèle (figure 2.1.a) et un antiparallèle (figure 2.1.b) séparées par une couche conductrice non-magnétique [3]. Les électrons de conduction électrique peuvent avoir un spin parallèle (majoritaire \uparrow) ou (minoritaire \downarrow) par rapport à l'aimantation des couches. Les trajectoires des électrons sont déterminées par leur spin car les phénomènes de diffusion sont forts dans le cas d'un spin opposé à la magnétisation et plus faible dans le cas contraire. Dans la configuration avec des couches magnétisation parallèle les électrons de spin majoritaire (e^{up}) passent à travers la structure presque sans diffusion (flèche verte), tandis que les électrons de spin minoritaire (e^{down}) sont plus fortement diffusés (flèche rouge). Dans la configuration antiparallèle les électrons sont tous diffusés et donc la résistance de la structure est plus élevée.

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

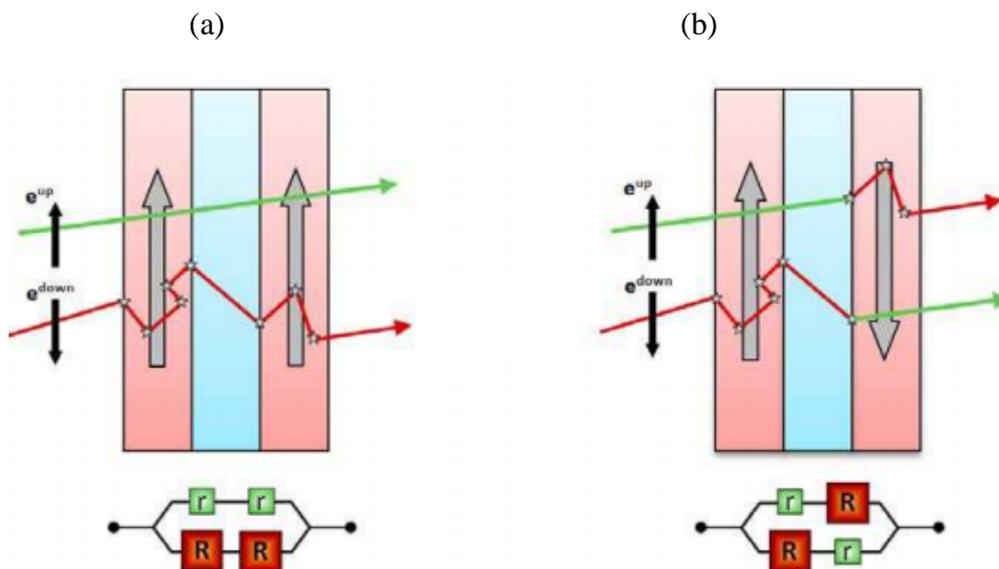


Figure 2.1 : Principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante.

(a) Magnétisation parallèle et (b) Magnétisation antiparallèle.

2.1.3. La magnétorésistance tunnel (TMR) :

Un effet similaire à la magnétorésistance géante appelé magnétorésistance tunnel (TMR) a été observé dans des systèmes constitués de deux électrodes ferromagnétiques (couche libre et couche piégée) séparées par une fine couche isolante (appelée barrière tunnel) dont l'épaisseur est de l'ordre du nanomètre. La couche piégée joue le rôle de couche de référence, son aimantation étant figée soit par couplage avec une couche fortement antiferromagnétique, soit du fait de son caractère magnétique plus dur. L'autre couche ferromagnétique conserve la possibilité de changer son orientation selon celle de champ magnétique appliqué.

En 1975 Jullière [4] a développé un modèle basé sur deux hypothèses pour rendre compte de cette TMR. La première hypothèse est que le spin de l'électron est conservé lors du transport tunnel. La seconde est que la probabilité de transmission des électrons à travers la barrière est proportionnelle à la densité d'états au niveau de Fermi dans l'électrode réceptrice. Le nombre d'électrons candidat au passage est proportionnel à la densité d'états au niveau de Fermi dans l'électrode émettrice. Le courant pour chaque canal de spin est donc proportionnel au produit des densités d'états au niveau de Fermi des deux électrodes.

La figure 2.1 est une représentation schématique du modèle de Jullière. Les densités d'états des électrons de spins majoritaires et minoritaires (n_{\uparrow} et n_{\downarrow}) sont représentées par des paraboles décalées en énergie. Ce décalage en énergie induit ce que Jullière définit comme la polarisation P des matériaux ferromagnétiques :

$$P = \frac{n_{\uparrow} - n_{\downarrow}}{n_{\uparrow} + n_{\downarrow}} \quad (2.1)$$

Dans une configuration parallèle des aimantations des deux matériaux ferromagnétiques, la densité d'états de Fermi des électrons de spin majoritaire est importante dans l'électrode émettrice F_1 et dans l'électrode réceptrice F_2 . La résistance correspondante est donc faible r_{\uparrow} pour ce canal de spin alors que la densité d'état au niveau de Fermi des électrons de spin minoritaire est faible dans les deux électrodes, la résistance tunnel R_{\downarrow} dans ce cas est importante. Par conséquent, le courant est principalement dû au canal de spin majoritaire. La résistance globale de la jonction tunnel magnétique dans l'état parallèle est donnée par :

$$R_{\uparrow\uparrow} = \frac{r_{\downarrow} R_{\uparrow}}{r_{\downarrow} + R_{\uparrow}} \quad (2.2)$$

Dans la configuration d'aimantation antiparallèle, la densité d'états au niveau de Fermi des électrons de spin majoritaire ou minoritaire est faible soit dans l'électrode émettrice ou bien l'électrode réceptrice. Les deux canaux conduisent de façon équivalente globalement plus faible que dans le cas d'aimantation parallèle. Par conséquent, les résistances tunnels des

électrons de spin majoritaire R_{\uparrow} et de spin minoritaire R_{\downarrow} sont moyennés. La résistance totale de la jonction tunnel magnétique dans l'état antiparallèle est :

$$R_{\uparrow\downarrow} = \frac{R_{\downarrow}R_{\uparrow}}{R_{\downarrow}+R_{\uparrow}} \quad (2.3)$$

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

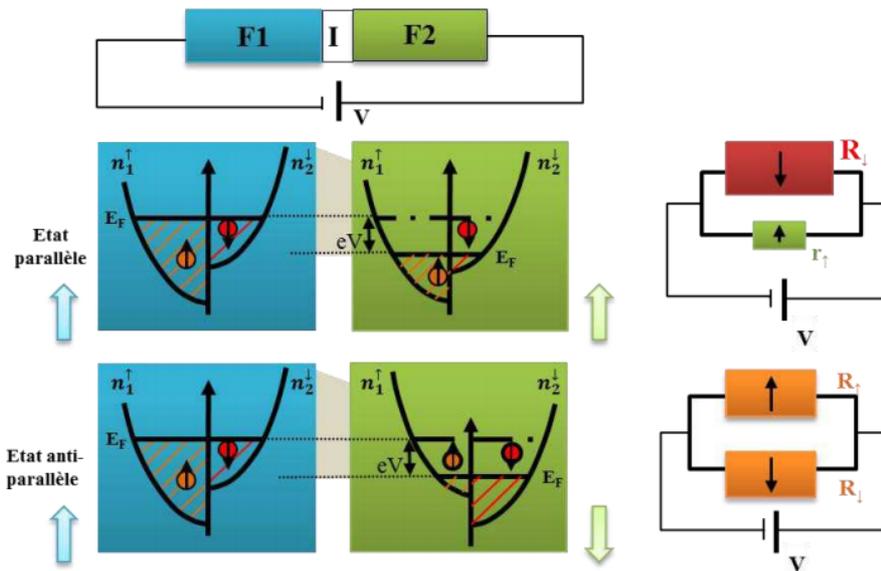


Figure 2.2 : Effet tunnel entre deux couches ferromagnétiques F1 et F2 séparé par une barrière isolante I du potentiel rectangulaire déformé par l'application d'une tension V.

La magnétorésistance tunnel est définie comme la variation relative de la résistance du système entre ses deux valeurs extrêmes :

$$TMR = \frac{R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\uparrow}} = \frac{G_P - G_{AP}}{G_{AP}} = \frac{n_1^{\uparrow}n_2^{\uparrow} + n_1^{\downarrow}n_2^{\downarrow}}{n_1^{\uparrow}n_2^{\downarrow} + n_1^{\downarrow}n_2^{\uparrow}} = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2} \quad (2.4)$$

2.1.4. Mémoire magnétique à accès aléatoire (MRAM) :

La magnétorésistance tunnel a rapidement trouvé des applications dans le stockage magnétique. Il est possible de fabriquer des matrices de jonctions (TMR) de taille submicronique pour coder l'information par une série de 0 à 1 : état « 0 » correspond à la configuration parallèle (résistance faible) et l'état « 1 » correspond à la configuration antiparallèle (résistance forte). En pratique, plus la différence entre les deux niveaux de résistance élevée plus la lecture des états est rapide. La non volatilité de ces systèmes

magnétiques et la démonstration d'écriture sub-nanoseconde permettent d'envisager leur utilisation en tant que mémoire de stockage d'une grande fiabilité et de support pour le traitement de données logiques. De tels systèmes sont appelés MRAM.

La figure 2.3 représente l'architecture des MRAM : une jonction tunnel magnétique connectée en série avec un transistor de sélection une ligne de bit et une ligne de mot. L'écriture est effectuée en fermant le transistor et en faisant passer des courants à travers la ligne de bit et la ligne de mot qui se croisent au niveau du point mémoire adressé. On crée ainsi deux champs magnétiques orthogonaux au niveau de la jonction. Ces deux champs magnétiques pris indépendamment ne permettent pas le renversement de l'aimantation de la couche libre car le champ magnétique créé à l'intersection des deux courants doit être supérieure au champ coercitif de la couche libre.

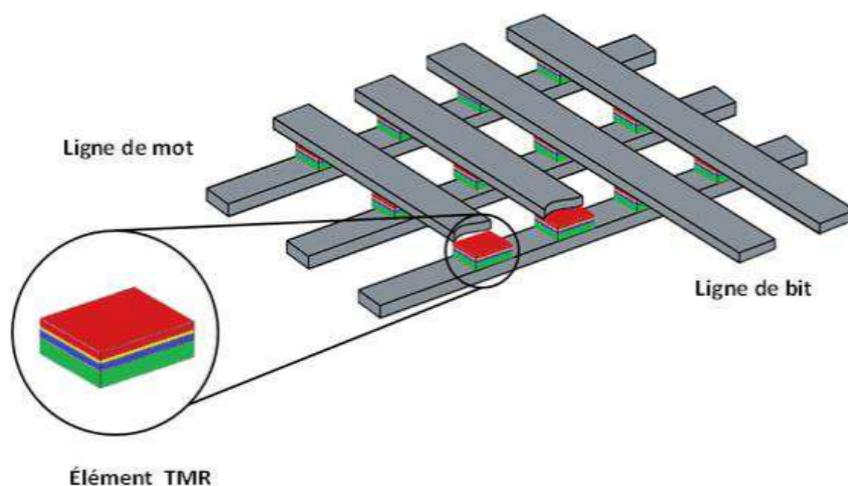


Figure 2.3 : Architecture d'une mémoire MRAM constitué d'une Matrice de jonctions tunnels magnétiques [5].

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

2.2. Les semi-conducteurs magnétiques dilués DMS :

Un semi-conducteur magnétique dilué est un semi-conducteur dans lequel une certaine quantité d'atomes du semi-conducteur hôte est substituée par des atomes portant un moment

magnétique. La combinaison des propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs avec les propriétés magnétiques d'un matériau ferromagnétique donne naissance à la possibilité d'intégrer dans un seul dispositif des fonctionnalités optiques, et électroniques et magnétiques. C'est une thématique en plein essor dans le domaine de l'électronique de spin.

2.2.1. Les famille des semi-conducteurs magnétiques :

Les semi-conducteurs magnétiques peuvent être divisés en deux familles distinctes : les semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique et les semi-conducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire.

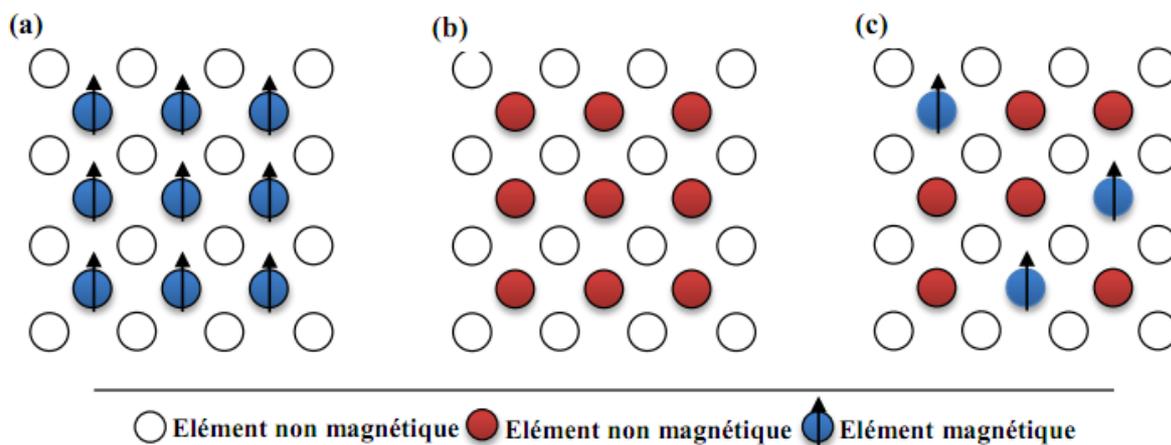


Figure 2.4 : (a) Semi-conducteur où les éléments magnétiques forment un réseau périodique.

(b) Semi-conducteur traditionnels sans éléments magnétiques.

(c) Semi-conducteur magnétique dilué où les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire.

2.2.2. Semi-conducteur où les éléments magnétiques substituent aléatoirement les cations (DMS) :

En fonction de la matrice semi-conductrice hôte nous distinguerons plusieurs types de DMS :

- Le Type III-V où l'on trouve entre autre le GaMnAs et l'InMnAs.
- Le Type IV à base de Si et ou de Ge dopé Cr, Mn, Ni ou Fe.
- Le type II-VI comme le ZnTMO et le CdTMTe (TM : ion de la série des métaux de transition).
- Les oxydes semiconducteurs TiO_2 , SnO_2 et HfO_2 .

Les DMS III-V (essentiellement dopé manganèse) font l'objet de nombreux travaux. Le premier composé étudié en couche mince fut l'arséniure d'indium dopé au Mn.

Le groupe H. Ohno a reporté en 1989 l'existence d'une phase homogène de l'arséniure d'indium dopé au manganèse « $In_{1-x}Mn_xAs$ » ferromagnétique [6], puis ils ont montré en 1992 que le ferromagnétisme était induit par les trous [7]. Ces deux publications ont encouragé de nombreux groupes à étudier les semi-conducteurs dopés en manganèse Mn et notamment le composé arséniure de gallium dopé au manganèse « $Ga_{1-x}Mn_xAs$ » qui fait l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques depuis 1996 [8]. Mais la température de Curie est la limitation majeure de ces DMS. En effet, la température observée la plus élevée qui est celle du GaMnAs élaboré par épitaxie par jet moléculaire (MBE) n'est que de l'ordre de 173K [9].

Dans les DMS III-V composés de manganèse, les ions magnétiques divalents Mn^{2+} sont accepteurs. Le couplage ferromagnétique véhiculé par les porteurs est dominant. Le caractère magnétique et le dopage sont totalement liés, ce qui constitue un inconvénient pour l'étude et la compréhension de ces systèmes.

2.3. Les interactions magnétiques :

Les mécanismes les plus utilisés pour décrire les interactions magnétiques qui se manifestent dans les DMS sont essentiellement le super-échange, le double échange de Zener. Ces interactions d'échange ont un caractère indirect ou l'échange pouvant mener à une interaction ferromagnétique se fait en absence d'un recouvrement direct des orbitales les plus proches voisines (échange directe).

2.3.1. Super-échange :

L'antiferromagnétisme par l'interaction de super-échange a été mis en évidence pour des cristaux de $LaMnO_3$ [10]. C'est un processus indirect où deux ions magnétiques (cations), les plus proches voisins, interagissent via un ion d'oxygène (anion). Les moments magnétiques des ions sont corrélés par une interaction d'échange entre eux et la bande de valence p. Il n'y a pas dans ce cas de recouvrement orbital entre les ions magnétiques les plus proches voisins. Le super-échange ne nécessite pas la présence des porteurs de charges délocalisés.

2.3.2. Double échange :

Le modèle de double échange a été introduit par Zener [11,12] en 1951 pour expliquer le ferromagnétisme dans les manganites (pérovskites de formule générale $A^{III}_x B^{II}_{1-x} MnO_{3-x}$)

comme $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\alpha}$. Ce modèle fait intervenir les ions d'oxygène pour assurer le transport des électrons entre les cations manganèse d'états de charges différents (charges (III) et (IV)), qui sont séparés par une distance trop grande et pour lesquels l'échange direct (cation-cation) est nul.

En utilisant les règles de Hund, Zener a considéré que l'état fondamental devrait être caractérisé par l'alignement parallèle des spins des électrons localisés. L'électron devrait donc se déplacer dans cet environnement de spins localisés parallèles conduisant ainsi à des interactions ferromagnétiques et, en même temps, à une délocalisation des électrons (figure 2.6). Cette interaction se distingue du super-échange par la présence des porteurs de charges libres. Ainsi, il est nécessaire que le composé soit métallique afin d'autoriser le transfert électronique d'un ion Mn vers l'autre.

La configuration du système, avant et après le transfert électronique, peut être décrite par les fonctions d'onde dégénérées :

$$\Psi_1: Mn^{3+}O^{-2}Mn^{+4}$$

$$\Psi_1: Mn^{4+}O^{-2}Mn^{+3}$$

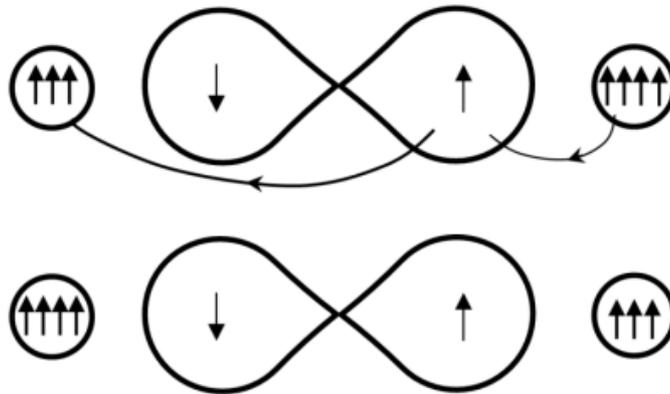


Figure 2.5 : Double échange : cas de deux ions Mn et séparé par un ion oxygène. Au même moment ou un électron de l'ion saute vers l'oxygène, celui-ci cède un électron vers l'autre ion Mn . Ceci n'est possible que si les deux ions de Mn ont leurs spins parallèles.

2.4. Composés demi-métalliques ferromagnétiques 'HFM' :

Un demi-métal est un matériau qui se comporte comme un métal pour une direction de spin (« spin up » ou bien « spin down ») et comme un isolant électrique ou un semi-conducteur pour la direction opposé [13]. Cette fonctionnalité est appelé le ferromagnétique de demi-métalliques [14.15]. Bien que les demi-métaux soient ferromagnétiques, par contre la plupart des substances ferromagnétiques ne sont pas des demi-métaux.

Le terme de demi-métallicité a été introduit pour la première fois par Groot et al [16] au début des années 1980 qui s'intéresse aux calculs de la structure de bande pour l'alliage demi-Heusler NiMnSb[17] ; seul les électrons d'une orientation de spin donnée (« up » et « down ») ont le caractère métallique, tandis que les électrons de l'autre orientation de spin ont un comportement isolant ou celui d'un semi-conducteur.

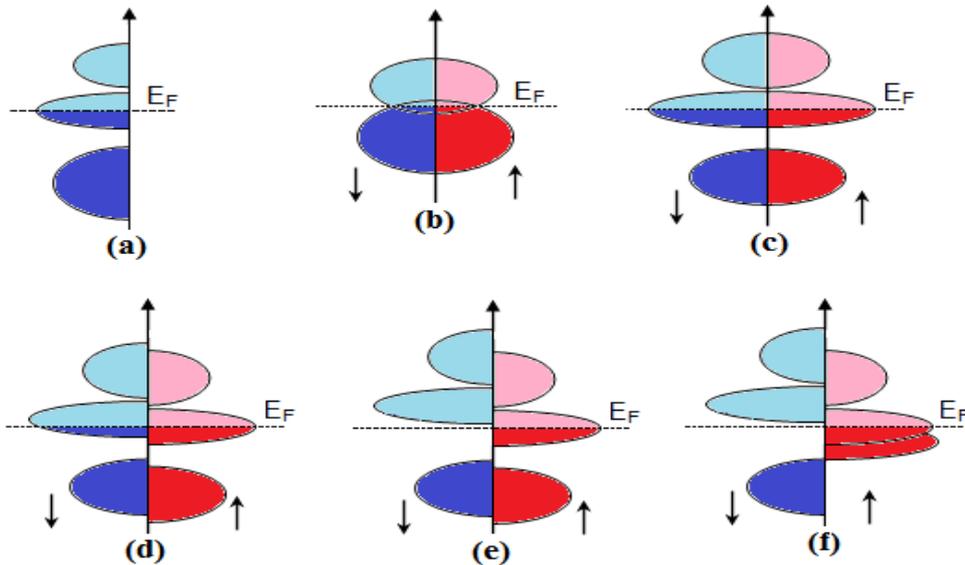


Figure 2.6 : Illustration schématique de la densité d'états pour: (a) un métal, (b) un semi-métal, (c) un métal (spin polarisé), (d) un composé ferromagnétique, (e) un composé ferromagnétique Demi-métalliques, et (f) un composé ferrimagnétique Semi-métallique. (↑) Spin majoritaire, (↓) Spin minoritaire.

La figure 2.6 représente la densité d'états (DOS) dans les cas suivants: (a) un métal avec une densité d'états localisée au niveau de Fermi, (b) un semi-métal avec un petit chevauchement des densités d'états autour du niveau de Fermi, (c) une représentation d'un métal tenant compte de la polarisation en spin de deux états sont identiques suivants les deux directions de spin, (d) montre la densité d'états d'un matériau ferromagnétique dans lequel les états majoritaires et les états minoritaires sont décalés les uns par rapport aux autres, cela est expliqué par la naissance d'une aimantation mesurable, et (e) le cas d'un demi-métal ferromagnétique (HMF) qui se comporte comme un isolant ou un semi-conducteur pour une direction privilégiée de spin et comme un métal pour la direction qui s'oppose; les matériaux HMF sont polarisés en spin à 100% , où ils ont un vaste potentiel d'application en Spintronique et optoélectronique. Enfin la (f) est le cas d'un demi-métal ferrimagnétique.

Autrement dit, les demi-métaux ont une polarisation en spin de 100 % puisque l'un de ses deux orientations de spin ne contribue pas à la conduction.

Les matériaux ferromagnétiques conventionnels présentent une densité d'état électronique ($N(E_F)$) au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaires ($N\uparrow(E_F)$) et de spin minoritaires ($N\downarrow(E_F)$). La définition de la polarisation en spin (P), est la mesure de l'asymétrie en spin, elle est donnée par la relation suivante [18] :

$$P = \frac{N\uparrow E_F - N\downarrow E_F}{N\uparrow E_F + N\downarrow E_F} \times 100 \quad (2.5)$$

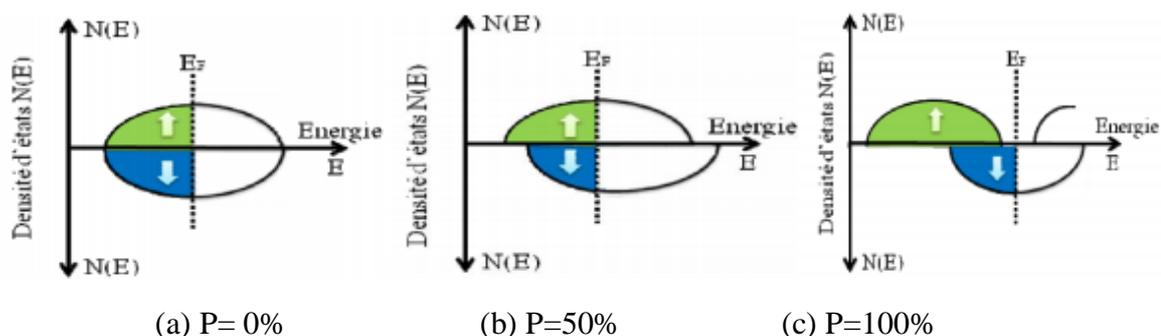


Figure 2.7: Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un matériau (a) non ferromagnétique, (b) ferromagnétique, (c) demi métallique.

2.5. Le champ cristallin octaédrique et tétraédrique :

2.5.1. Le champ cristallin tétraédrique :

Dans la coordination tétraédrique, les niveaux d'énergie des orbitales "d" éclatent à nouveau en deux niveaux d'énergie "e" et "t₂". Cette coordination est liée de près à la géométrie cubique qui constitue ainsi un point de départ commode pour obtenir le diagramme de dédoublement des orbitales par le champ cristallin pour le complexe ML₄.

Dans la disposition tétraédrique (on enlève un ligand sur deux des sommets du cube), les ligands ne s'approchent directement d'aucune des orbitales "d" du métal, mais ils viennent plus près des orbitales dirigées vers le milieu des arêtes du cube (d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}) que celles qui sont dirigées vers le centre des faces (d_{x^2} et $d_{x^2-y^2}$).

Les orbitales déstabilisées sont donc d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} appelées orbitales "t₂" et les orbitales stabilisées sont d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ appelées orbitales "e".

Le dédoublement "Δ_t" dû au champ cristallin tétraédrique est intrinsèquement plus faible que celui du champ octaédrique, parce qu'il n'y a que deux-tiers des ligandset que leur effet sur les orbitales "d" est moins direct. On montre que $\Delta t \cong 4/9 \Delta o$. Il en résulte que les énergies de dédoublement des orbitales des complexes tétraédriques ne sont en général pas assez élevées pour forcer les électrons à s'apparier, et de ce fait les configurations à spin faible sont rarement observées.

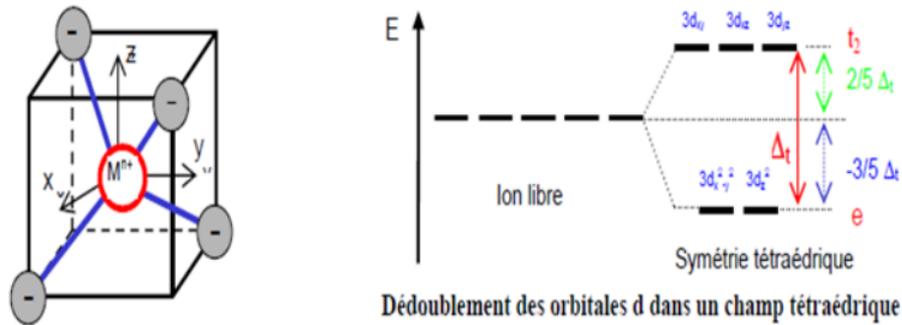


Figure 2.8 : Influence du champ cristallin tétraédrique sur les niveaux d'énergie des orbitales d.

2.5.2. Le champ cristallin Octaédrique :

Dans l'atome isolé, les niveaux d'énergie des cinq orbital 3d sont dégénéré (même énergie). Sous l'effet d'un champ électrique sphérique, les orbitales sont déstabilisé d'une quantité ΔE . maintenant, si le cation (atome central) est placé dans un environnement octaédrique, les six ligands vont créés un champ électrostatique dont l'influence sur les cinq orbital "d" du cation dépendra de l'orientation de celle-ci. Les cinq orbitales "d" ne sont donc pas plus équivalentes vis-à-vis des six ligands : il y a levé de dégénérescence.

- Les orbitales : d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} sont stabilisées , elle pointent entre les ligands. Un électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion moindre par les ligands donc l'énergie de ces orbitales est abaissé. Elles sont donc appelés t_{2g} .
- Les orbitales : $d_{x^2-y^2}$, d_{y^2} et d_{z^2} sont déstabilisées, elles sont dirigées directement vers les ligands. Un électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion plus forte des ligands donc l'énergie de ces orbitales est augmentée. Elles sont appelées e_g .

Δ_0 représente l'éclatement du champ cristallin octaédrique qui, en termes d'énergie, exprime la séparation des niveaux t_{2g} et e_g .

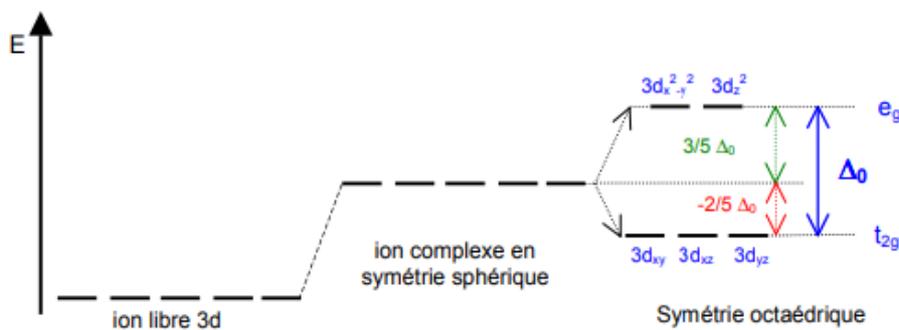


Figure 2.9 : Influence du champ cristallin octaédrique sur les niveaux d'énergie des orbitales d.

Références bibliographiques

- [1] M.N. Baibich, J. M. Broto , A. Fert , F. N.Vandau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet A. Friederich, J. Chazelas, Phys. Rev. Lett. 61 21 (1988), 2472-2475.
- [2] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn. Phys. Rev. B 39 7 (1989), 4828-4830.
- [3] Maria marins de castrosuza, Thèse de doctorat, Université de Grenoble (2011).
- [4] M. Julliere. Phys. Lett. A, 54 3 (1975), 225-226.
- [5] W.J. Gallagher and S. P. P. Parkin, IBM J. Res. & Dev. 50 (2006), 1-5.
- [6] H. Munekata, H. Ohno, S. Von Molnar, A. Segmuller, L.L. Chang, L. Esaki, Phys. Rev. Lett. 63 (1989), 1849-1852.
- [7] H. Ohno, H. Munekata, T. Penny, S. Von Molnar, L.L. Chang, Phys. Rev. Lett. 68 (1992), 2664- 2667.
- [8] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, Y. Iye, Appl. Phys. Lett. 69 (1996), 363-365.
- [9] T. Jungwirth, K.Y. Wang, J. Masek, K.W. Edmonds, JurgenKonig, JairoSinova, M. Polini, N.A. Goncharuk, A.H. MacDonald, M. Sawicki, R.P. Campion, L.X. Zhao, C.T.Foxon, B.L. Gallagher, Phys. Rev. B 72 (2005), 165204-165216.
- [10] G. Jonker et J. Van Santen, Physica 16 3 (1950), 337-349.
- [11] C. Zener, Phys. Rev. 82 (1951), 403-405
- [12] C. Zener, Phys. Rev. 81 (1951), 440-444.
- [13] C. Song, F. Zeng, K.W. Geng, X.B. Wang, Y.X. Shen, F. Pan, J. Magn. Mater. 309 (2007), 25–30.
- [14] R. Skomski, J. Zhou, J. Zhang, and D. J. Sellmyer. J. Appl. Phys. 99 (2006), 08D504.1-08D504.3.
- [15] P.G. Steeneken, L.H. Tjeng, I. Elfimov, G.A. Sawatzky, G. Ghiringhelli, N.B. Brookes, D.J. Huang, Phys. Rev.Lett. 88 (2002), 047201-047204
- [16] H. Ohno, H. Munekata, T. Penny, S. Von Molnar, L.L. Chang, Phys. Rev. Lett. 68 (1992), 2664- 2667.
- [17] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, Y. Iye, Appl. Phys. Lett. 69 (1996), 363-365.
- [18] M. Fonin, G. Mayer, E. Biegger, N. Janben, M. Beyer, T. Thomay, R. Bratschitsch, Y.S. Dedkov, U. Rudiger, Journal of Physics: Conference Series, 100 (2008) 042034.1-042034.4.

Chapitre 3 :
Résultats et interprétations

3.1. Méthode de calcul :

Nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques et demi-métalliques ferromagnétiques de $\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ aux différentes concentrations $x=0.25, 0.5, 0.75$ en employant l'approche des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) de la théorie de la fonctionnelle de la densité [1,2] et en utilisant l'approximation du gradient généralisé GGA-WC proposée par Wu et Cohen [3] pour l'estimation du potentiel d'échange et de corrélation tel qu'implémenté dans le code WIEN2 [4].

Dans la méthode FP-LAPW les équations de Kohn-Sham sont résolues dans le cadre de l'approche variationnelle par l'utilisation de l'idée de l'approximation dite Muffin-Tin (MT). Cette approximation consiste à diviser la maille unitaire en deux types de régions, les sphères (sans recouvrement) dites sphères de Muffin-Tin, centrées sur les différents sites atomiques et la région interstitielle. Dans chaque sphère le potentiel est remplacé par sa moyenne sphérique. Dans la zone interstitielle entre les sphères, le potentiel est supposé constant, égale à sa valeur moyenne. Ceci veut dire d'un point de vue physique, que tous les électrons de cœur et de valence sont considérés dans le calcul. Il s'agit donc d'une méthode « tous électrons » (potentiel complet ou total). C'est pour cette raison que cette approche est l'une des méthodes les plus précises à ce jour.

Les fonctions de base et les potentiels sont étendus dans des combinaisons d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire des sphères atomiques jusqu'à $l_{\max}=10$, et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure $R_{\text{MT}} \times K_{\text{MAX}}=7$ ($R_{\text{MT}} \times K_{\text{MAX}}$ détermine les fonctions de base ou la taille de la matrice avec R_{MT} le plus petit rayon muffin-tin et K_{MAX} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres) alors que la densité de charge est étendue jusqu'à $G_{\max}=12$ (a.u.)⁻¹ où G_{\max} est le plus grand vecteur de l'expansion de Fourier. Les rayons muffin tin sont choisis de manière à ce que les sphères MT ne chevauchent pas et l'énergie de coupure est égale à -6 Ry, ce qui détermine la séparation entre les états de valence et de ceux du cœur. Pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin, un maillage de Monkhorst-Pack [5,6] de $(12 \times 12 \times 12)$ k points a été utilisé pour les composés SrO et $\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ avec les concentrations $x=0.25, 0.50, 0.75$. La convergence du cycle auto-cohérent de l'énergie total a été fixée à 0.1 mRy.

3.2. Propriétés structurales des composés SrO, Sr_{1-x}Mn_xO (x=0.25, 0.50 et 0.75) :

3.2.1. Géométrie des structures:

Le SrO appartient à la famille des semi-conducteurs II-VI et cristallise dans la structure rocksalt du NaCl (B1) dans les conditions normales et à la pression 36 GPa il subit une transition de phase structurale de NaCl (B1) à (B2) du CsCl [7]. La maille primitive du composé SrO comporte un cation Sr situé à la position (0, 0, 0) et un anion O positionné en (1/2, 1/2, 1/2) tel que montré sur la figure 3.1. Dans cette structure chaque atome est entouré par six atomes voisins de l'autre espèce formant ainsi un octaèdre et vice versa ; on dit que la coordination est 6:6.

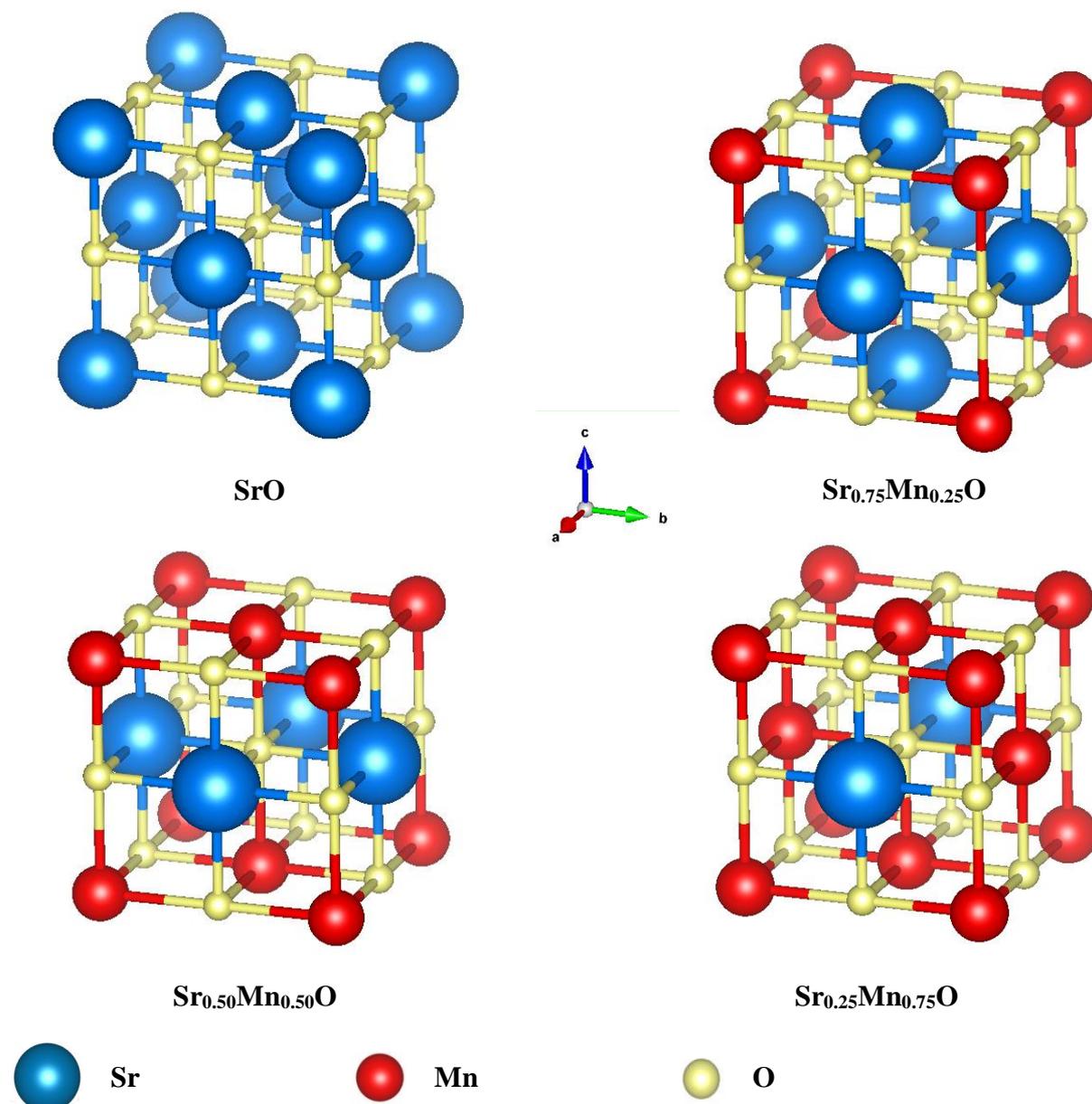


Figure 3.1 : Structures cristallines du matériau SrO et des composés ternaires Sr_{1-x}Mn_xO avec x = 0.25, 0.50 et 0.75.

Les composés ternaires $\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ avec les différentes concentrations $x = 0.25, 0.5, 0.75$ sont obtenus tout d'abord par la construction d'une supercellule de SrO de huit atomes et ensuite par la substitution d'un atome Sr (cation) par un atome de Mn. On obtient alors la supercellule qui permet la modélisation du composé ternaire $\text{Sr}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}$. De même, pour obtenir les composés $\text{Sr}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}$ et $\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}$, on substitue, respectivement, deux et trois cations par des atomes Mn pour construire finalement les structures illustrées sur la figure 3.1.

3.2.2. Paramètres structuraux à l'équilibre :

Les paramètres de réseau d'équilibre sont calculés par la variation de l'énergie totale en fonction de volume et ensuite par utilisation de l'équation de Murnaghan [8] donnée par :

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

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B} \right) \quad (3.2)$$

La constante du réseau d'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E_{\text{tot}}(a)$ et le module de compressibilité B est déterminé par :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (3.3)$$

La dérivée du module de compressibilité B' est déterminée par :

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (3.4)$$

Les variations des énergies totales en fonction des volumes pour SrO et $\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ aux concentrations $x=0.25, 0.5, 0.75$ sont représentées par les figures 3.2, 3.3, 3.4 et 3.5, respectivement. Ces courbes sont ajustées par l'équation de Murnaghan afin de calculer les paramètres structuraux tels que le paramètre de réseau (a_0), le module de compressibilité (B_0) et sa première dérivée (B'_0) de SrO pur et $\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$).

Le tableau 3.1 représente les résultats et ceux obtenus par l'expérimental et par d'autres calculs théoriques à des fins de comparaison. Nous remarquons que ces paramètres sont en très bon accord avec les valeurs reportées par les travaux antérieurs [10-13].

On constate que le paramètre de maille d'équilibre diminue avec l'augmentation de la concentration en atomes Mn. La dépendance du paramètre du réseau à la concentration s'explique par le fait que lorsque l'atome de Sr est substitué par l'atome Mn, qui présente un rayon ionique inférieur à celui de Sr, la constante de réseau diminue. Par conséquent, le module de compressibilité augmente avec l'augmentation de la concentration de Mn indiquant ainsi l'augmentation de la dureté avec la teneur en atomes Mn.

Pour un alliage, la variation de la constante du réseau en fonction de la concentration du dopants $a(x)$ est régit par l'équation de la loi de Vegard [9], donnée pour $Sr_{1-x}Mn_xO$ par :

$$a(x) = (1-x)a_{SrO} + xa_{MnO} \quad (3.5)$$

Le calcul de la constante de réseau de $Sr_{1-x}Mn_xO$ en fonction de la concentration x de Mn comparé à la loi de Vegard est représenté sur la figure 3.6 qui montre que les variations des constantes des réseaux des composés $Sr_{1-x}Mn_xO$ dévient légèrement de la loi de Vegard, et comme prévu pour ces composés.

Tableau 3.1 : Paramètres de réseau d'équilibre a_0 (Å), module de compressibilité B_0 (GPa) et sa première dérivée B'_0 pour SrO et $Sr_{1-x}Mn_xO$ avec $x=0.25, 0.5, 0.75$.

Composé	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'_0	Méthode
SrO	5.1250	92.9207	4.5107	GGA-WC
$Sr_{0.75}Mn_{0.25}O$	4.9818	104.1987	4.4055	GGA-WC
$Sr_{0.5}Mn_{0.5}O$	4.8252	118.9955	4.4129	GGA-WC
$Sr_{0.25}Mn_{0.25}O$	4.6359	122.7146	3.5377	GGA-WC
SrO	5.21 ^a	83.04 ^a	4.21 ^a	GGA-WC
Autres	5.127 ^b	92.04 ^b	4.46 ^b	
travaux	5.16 ^{c,d}	91.00 ^d	4.30 ^d	Expérimental

^a Réf. [10], ^b Réf. [11], ^c Réf. [12], ^d Réf. [13]

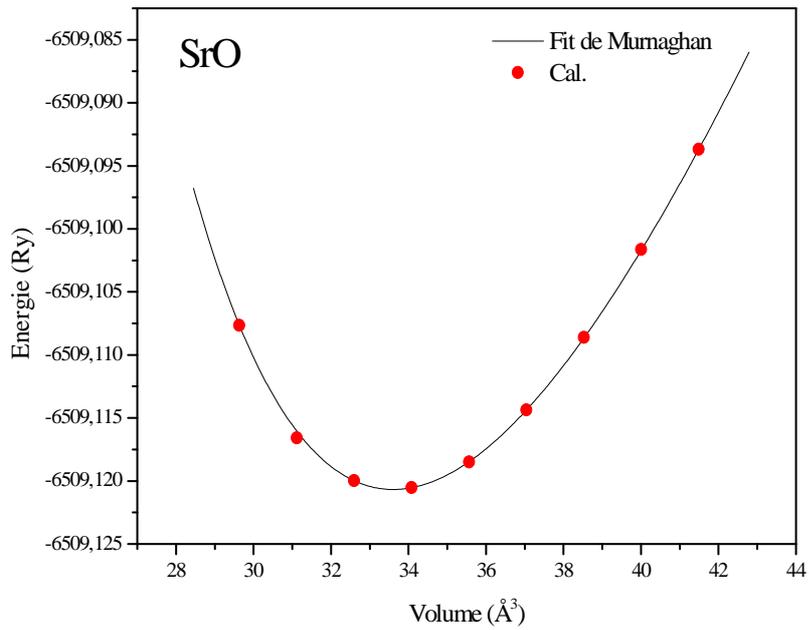


Figure 3.2 : Variation de l'énergie totale de SrO en fonction du volume.

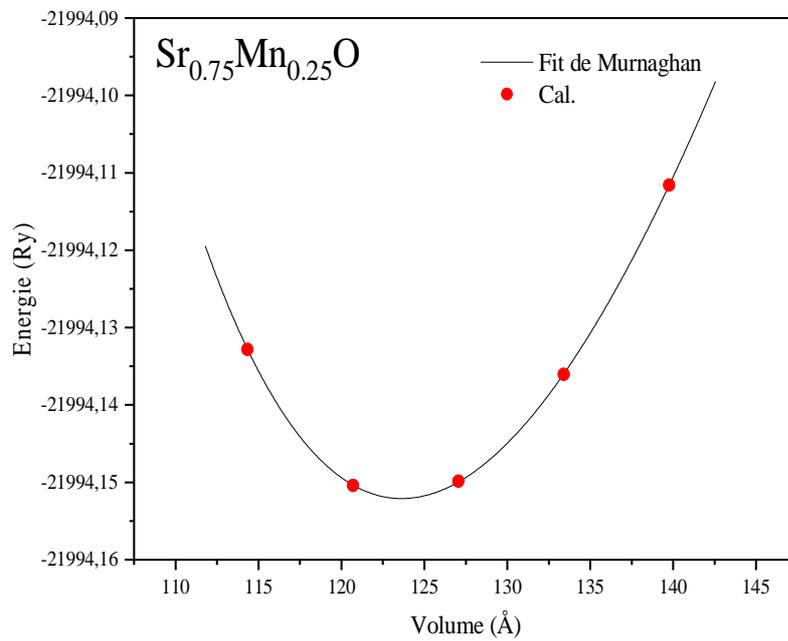


Figure 3.3: Variation de l'énergie totale de Sr_{0.75}Mn_{0.25}O en fonction du volume.

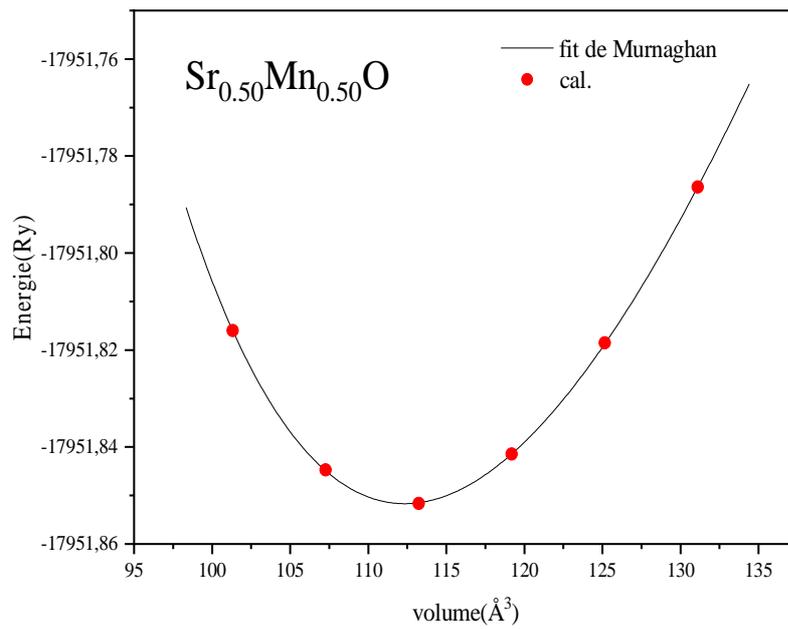


Figure 3.4 : variation de l'énergie totale de Sr_{0.50}Mn_{0.50}O en fonction du volume.

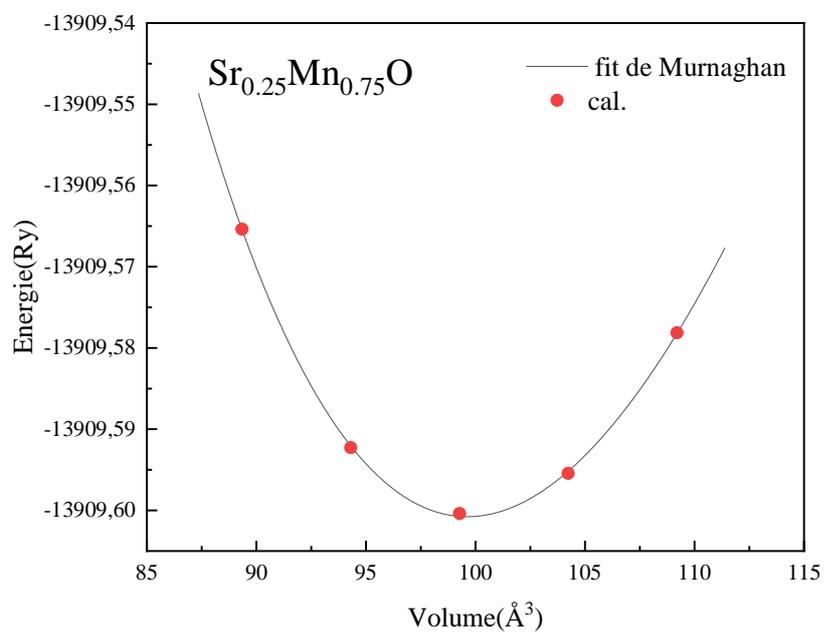


Figure 3.5 : Variation de l'énergie totale de Sr_{0.25}Mn_{0.75}O en fonction du volume.

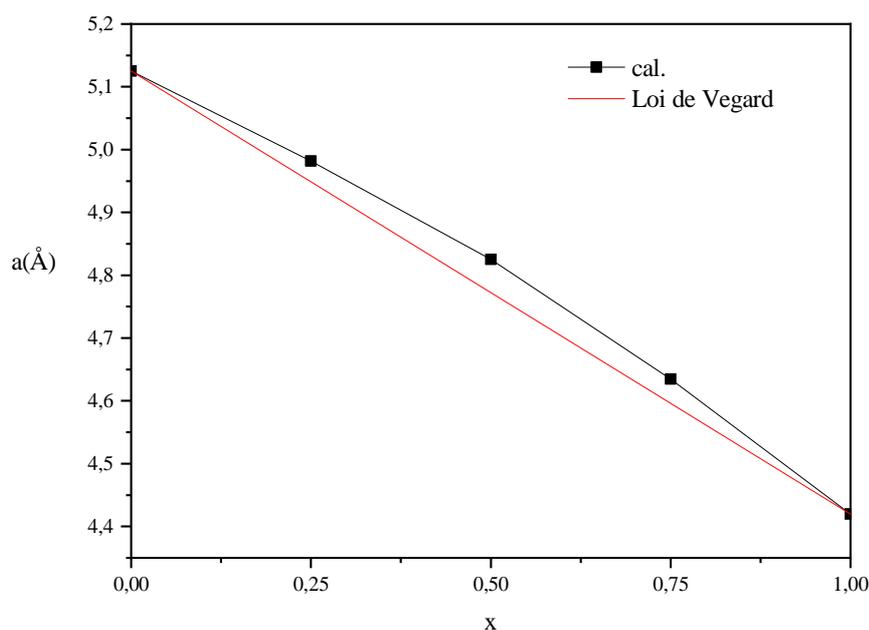


Figure 3.6 : Comparaison entre la loi de Vegard et la constante du réseau calculée en ajustant l'équation de Murnaghan de $\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1).

3.3. Propriétés électroniques :

3.3.1. Structures de bandes :

Les figures 3.7, 3.8, 3.9 et 3.10 montrent les structures de bandes en spins polarisés des matériaux SrO , $\text{Sr}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}$, $\text{Sr}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}$ et $\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}$, respectivement, le long des points de haute symétrie dans la zone de Brillouin.

On constate que les structures de bandes des spins majoritaires (up) et minoritaires (down) de SrO sont symétriques, ce qui confirme la nature non magnétique de ce composé semi-conducteur qui présente un large gap indirect $E_g(\Gamma-X)$ d'une valeur de 3.2097 eV. Pour le SrO dopé Mn aux différentes concentrations $x=0.25, 0.5, 0.75$, les structures de bandes des spins majoritaires et des spins minoritaires présentent un caractère asymétrique ce qui indique que l'introduction des atomes du métal de transition Mn, dans le semi-conducteur hôte SrO , donne lieu à l'apparition d'un ordre magnétique dans les différents composés, et par conséquent, ces matériaux sont magnétiques.

Les composés demi-métalliques ferromagnétiques, présentent un caractère métallique pour une orientation des spins et un comportement semi-conducteur ou isolant pour l'autre orientation [14]. A partir des figures 3.8 et 3.9, on constate que pour $\text{Sr}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}$ et $\text{Sr}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}$, la structure de bande des spins majoritaires présente un caractère métallique

résultant de la présence des états 3d du Mn au niveau de Fermi, tandis que celle des spins minoritaires exhibe un gap direct qui sépare le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence au point Γ indiquant son caractère semi-conducteur. Par conséquent, ces deux composés sont des matériaux demi-métalliques ferromagnétiques avec une polarisation en spin complète de 100%. Pour le composé $\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}$, les structures de bandes des spins majoritaires et minoritaires sont métalliques car le niveau de Fermi est situé dans les bandes permises ce qui indique que ce composé est de nature ferromagnétique métallique.

Les valeurs des gaps demi-métalliques ferromagnétiques E_{HMF} obtenues par la GGA-WC pour les composés demi-métalliques ferromagnétiques sont reportées sur le tableau 3.2 et représentent l'écart d'énergie le plus faible entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence.

Nous avons calculé et reporté également sur le tableau 3.2 les valeurs du gap demi-métallique noté G_{HM} (flip gap), qui est un paramètre très important pour les matériaux utilisés dans le domaine de la spintronique. Ce gap G_{HM} est défini comme étant le minimum entre l'énergie la plus basse des bandes de conduction des spins majoritaires(minoritaires) et les valeurs absolues de l'énergie la plus élevée des bandes de valence de spins majoritaires(minoritaires) par rapport au niveau de Fermi [15, 16].

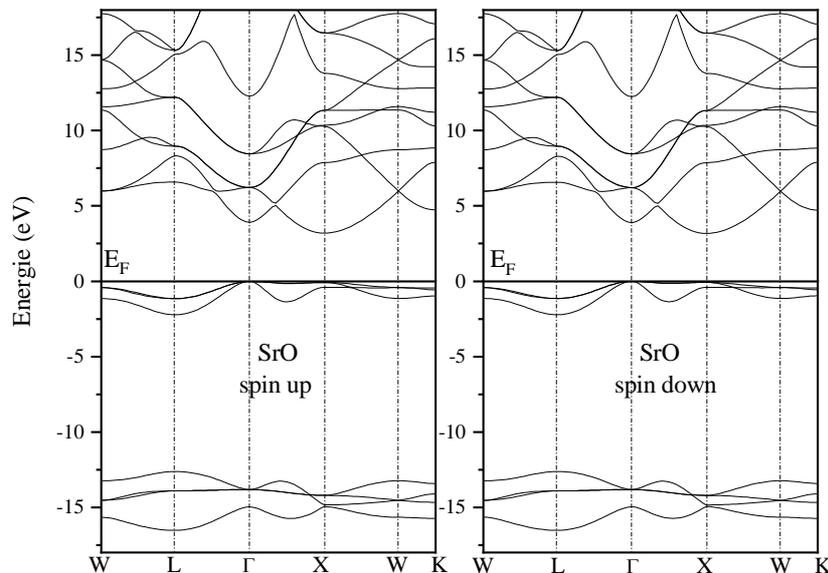


Figure 3.7. Structures de bandes en spin polarisé du composé SrO obtenues en utilisant GGA-WC. Le niveau de Fermi est situé au zéro

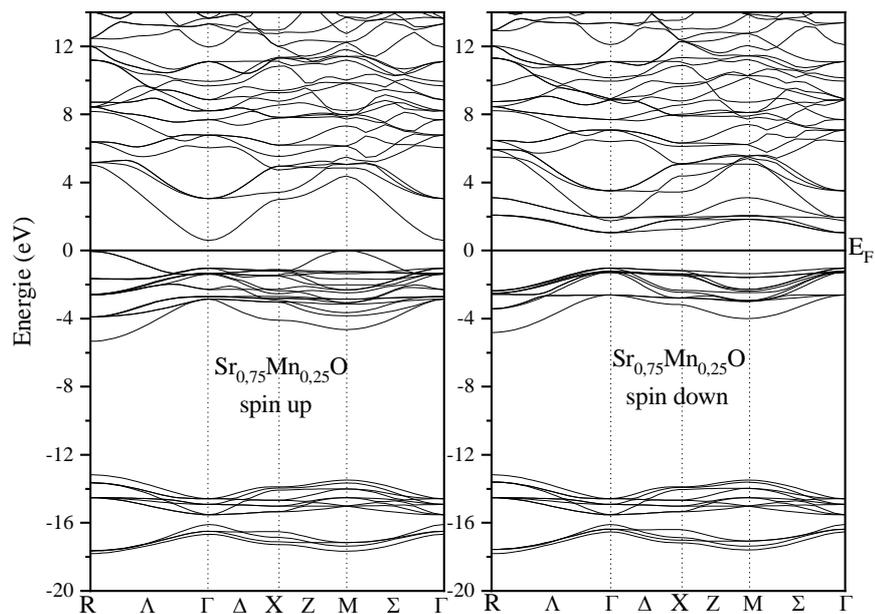


Figure 3.8. Structures de bandes en spin polarisé du composé $\text{Sr}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}$ obtenues en utilisant GGA-WC. Le niveau de Fermi est situé au zéro

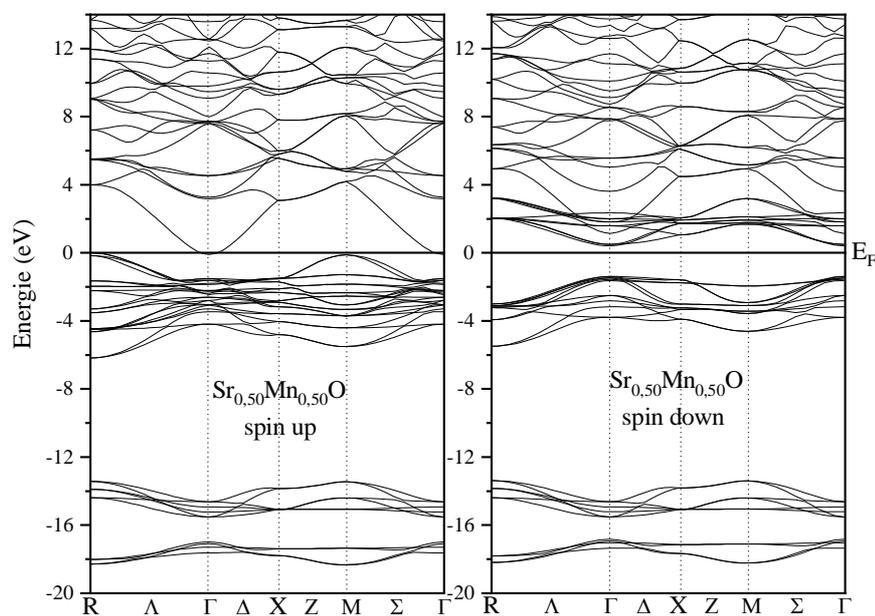


Figure 3.9. Structures de bandes en spin polarisé du composé $\text{Sr}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}$ obtenues en utilisant GGA-WC. Le niveau de Fermi est situé au zéro

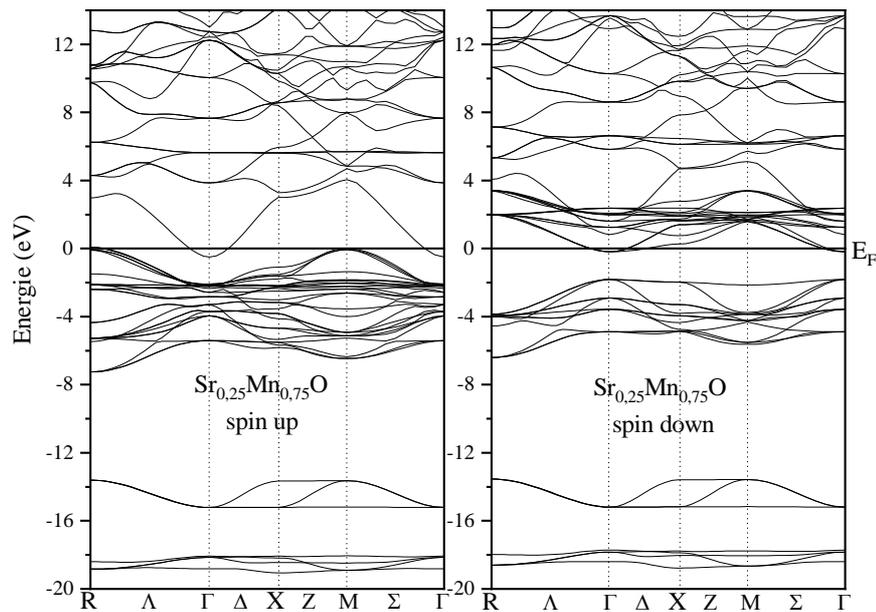


Figure 3.10. Structures de bandes en spin polarisé du composé $\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}$ obtenues en utilisant GGA-WC. Le niveau de Fermi est situé au zéro

Tableau 3.2 : Valeur du gap $E_g(\Gamma\text{-X})$ pour SrO et E_{HMF} et G_{HM} des composés $\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ pour différentes concentrations ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$). (MF : métallique ferromagnétique)

Composé	X	E_g (eV)	E_{HMF} (eV)	G_{HM} (eV)	Methode
$\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$	0	3.2097	-	-	GGA-WC
	0	3.335 ^a	-	-	GGA-PBE
	0	5.71 ^b	-	-	Experimental
	0.25	-	2.08082	1.03073	GGA-WC
	0.50	-	1.80016	0.41249	GGA-WC
	0.75	-	MF	MF	GGA-WC

^a Réf. [17], ^b Réf. [18]

3.3.2. Densité d'états électroniques (DOS) :

Pour clarifier la structure électronique des composés $\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$, aux concentrations $x = 0.25, 0.50$ et 0.75 , nous avons calculé les densités d'états électroniques en spin polarisé totales et les densités partielles ou locales correspondantes représentées sur les figures 3.11, 3.12 et 3.14, respectivement. Les valeurs positives pour la densité d'états électroniques représentent les états des spins majoritaires (spins up) et les valeurs négatives les spins minoritaires (spins down). Le niveau de Fermi est référencé sur l'axe des abscisses au zéro et est représenté par une ligne continue verticale.

Les densités d'états totales pour les composés $\text{Sr}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}$ et $\text{Sr}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}$ montrent un comportement demi-métallique ferromagnétique typique dans la mesure où celle des spins majoritaires est métallique tandis que celle des spins minoritaires est semi-conductrice menant ainsi à une polarisation complète au niveau de Fermi F_F . Cependant, pour le composé $\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}$ les deux densités d'états (des spins majoritaires et minoritaires) présentent un caractère métallique dû à la présence des états électroniques 3d du Mn au niveau de Fermi, ce qui confirme les résultats obtenus dans le calcul des structures de bandes électroniques pour ces composés.

La théorie du champ cristallin [19] prévoit que les six atome O plus proches voisins qui entourent l'atome du métal de transition Mn créent un champ cristallin octaédrique qui divise ses cinq orbitales 3d en des états triplement dégénérés t_{2g} (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}) et en des états doublement dégénérés e_g ($d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$) d'énergie supérieure tel que mentionné dans le chapitre 2. Pour les composés $\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$, les états e_g se situent à un niveau d'énergie supérieur à celui que les états t_{2g} confirmant ainsi que l'atome dopant Mn est positionné dans un environnement octaédrique ou bien soumis à un champ octaédrique. De plus, la majeure contribution dans les états électroniques au voisinage du niveau de Fermi est due au Mn.

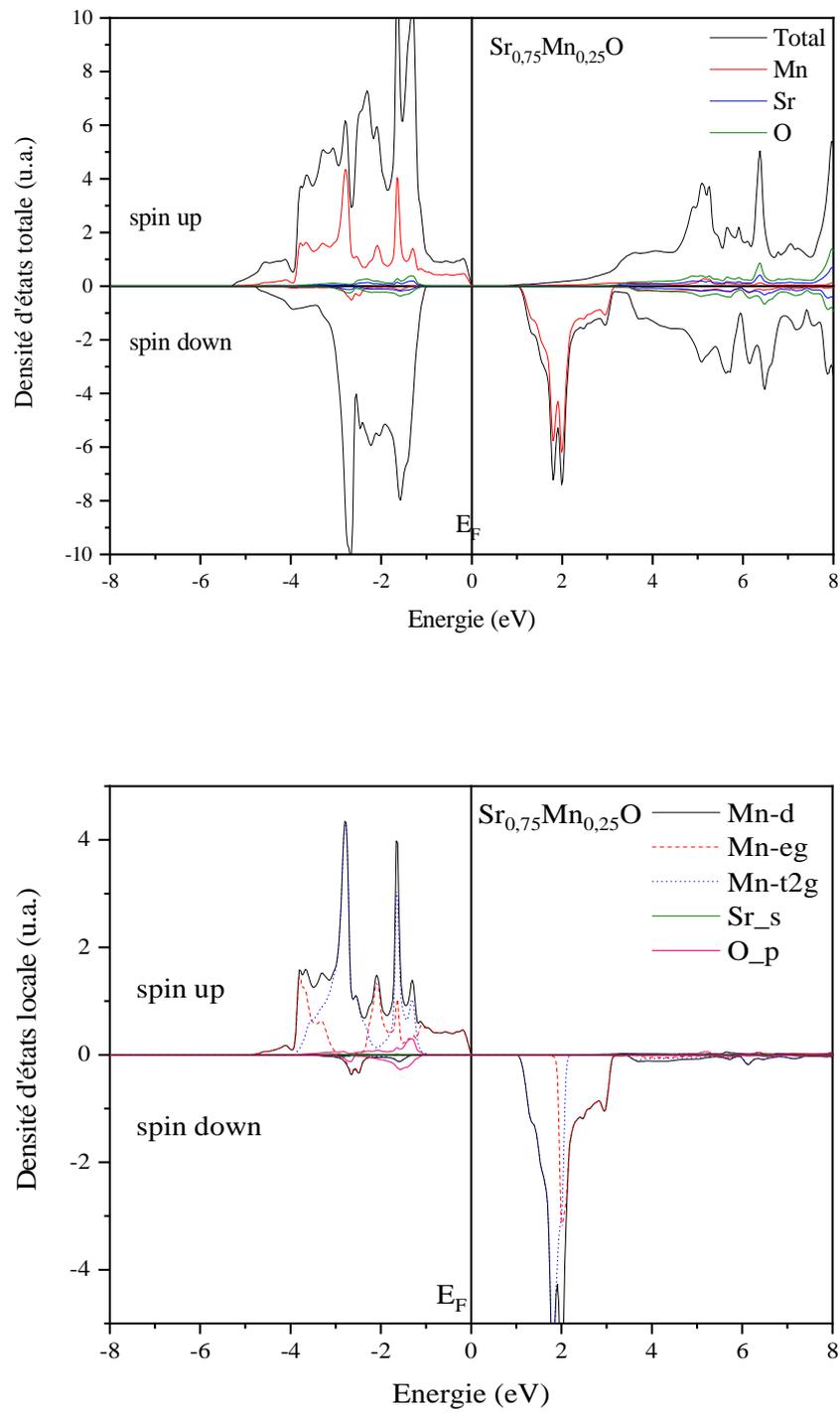


Figure 3.11 : Les densités d'états électroniques totales et locales (partielles) en spin polarisé pour $\text{Sr}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}$. Le niveau de Fermi est fixé au zéro.

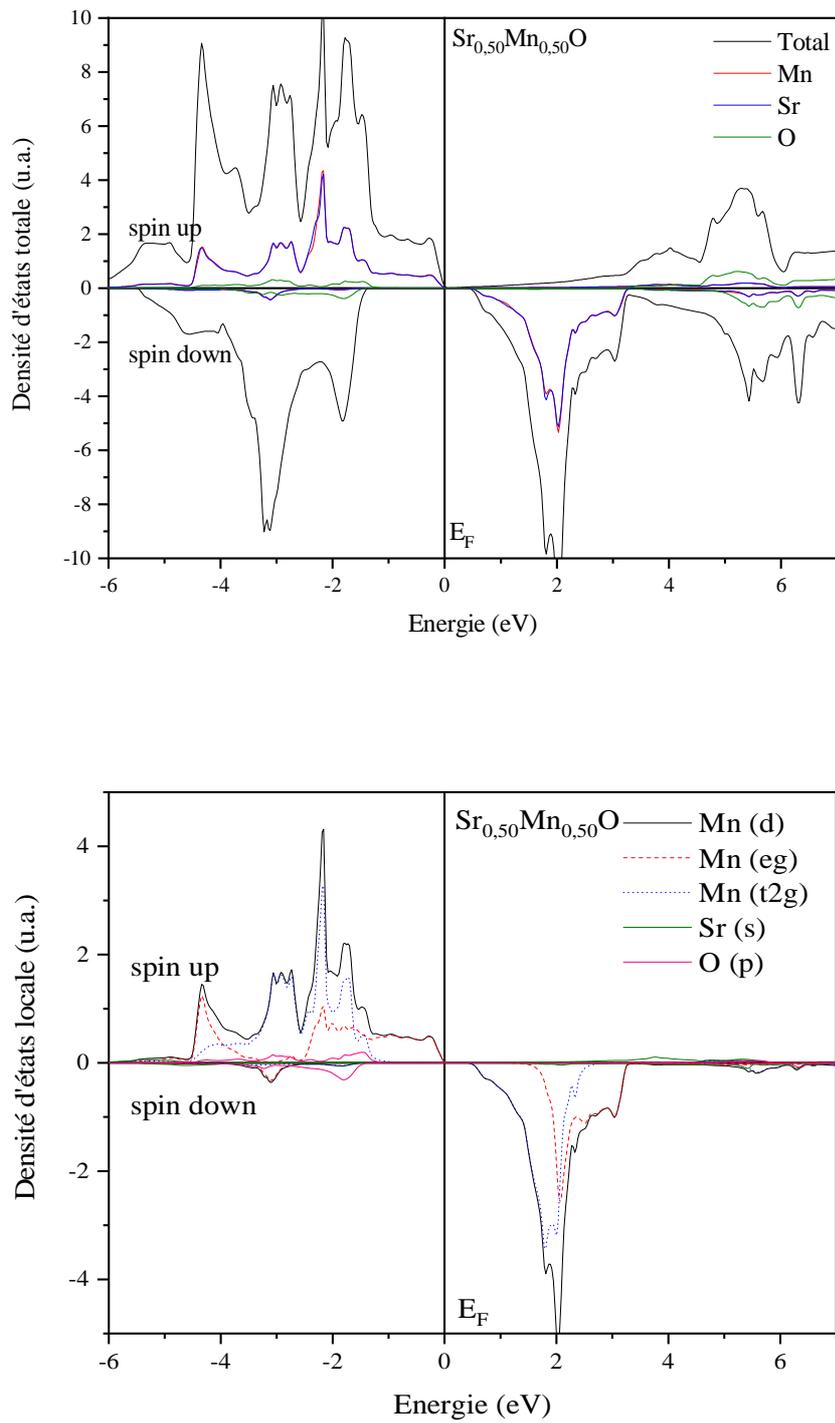


Figure 3.12 : Les densités d'états électroniques totales et locales (partielles) en spin polarisé pour $\text{Sr}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}$. Le niveau de Fermi est fixé au zéro.

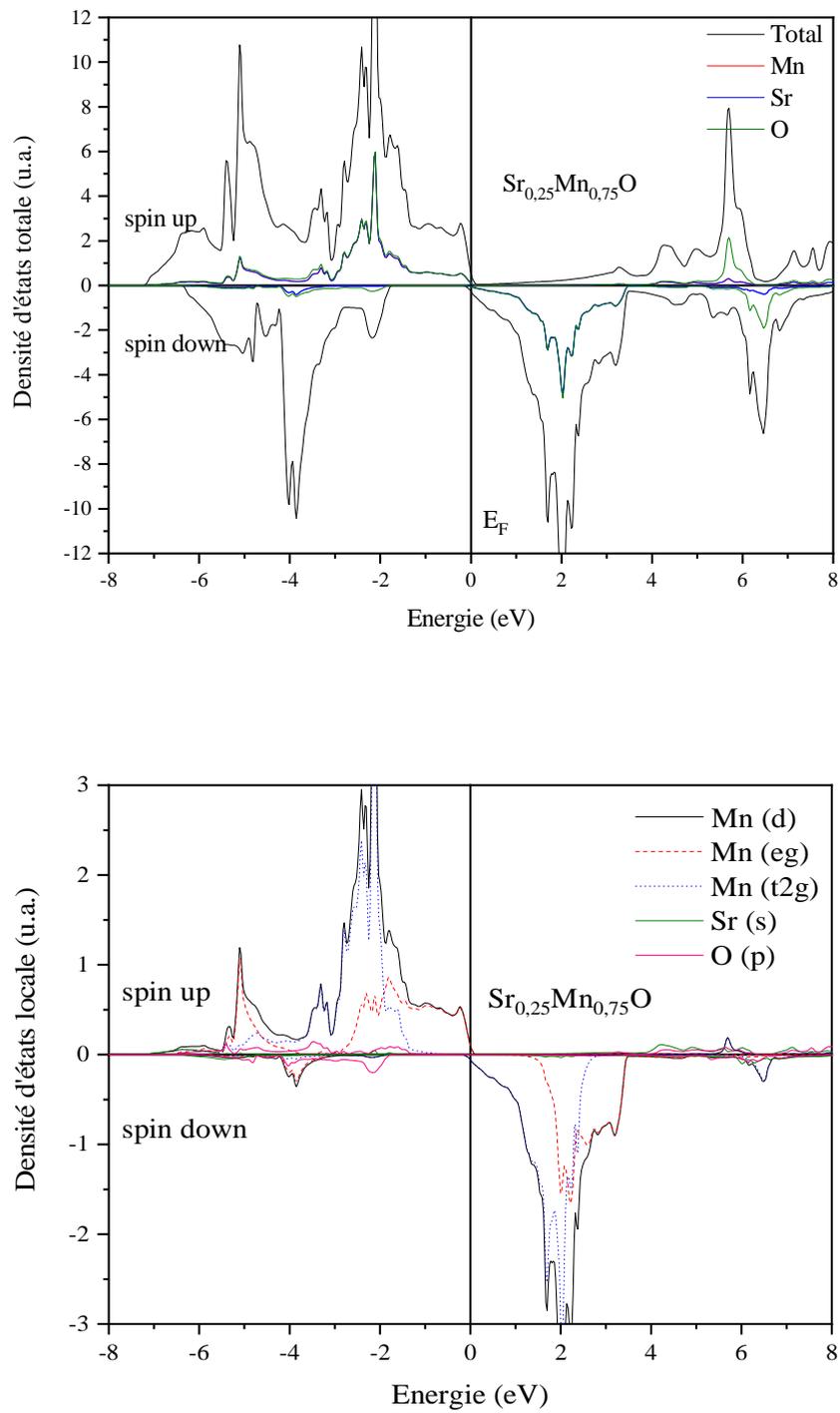


Figure 3.13 : Les densités d'états électroniques totales et locales (partielles) en spin polarisé pour $\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}$. Le niveau de Fermi est fixé au zéro.

3.4. Propriétés magnétiques :

Pour aller plus loin dans la description des propriétés physiques de nos composés, nous avons calculé les propriétés magnétiques de $\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ aux concentrations $x = 0.25, 0.50$ et 0.75 . Les moments magnétiques totaux et locaux par atome dans les sphères atomiques muffin-tin (Sr, Mn et O) et dans les sites interstitiels sont énumérés dans le tableau 3.

Les moments magnétiques totaux obtenus pour les composés $\text{Sr}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}$, $\text{Sr}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}$ qui présentent un caractère demi-métallique ferromagnétique sont $5 \mu_B$, et sont indépendants de la concentration. De plus, nous avons remarqué que la valeur du moment magnétique total par atome de Mn pour ces composés est une valeur entière ce qui est une caractéristique des composés HMF.

D'autre part, la règle de Hund, prédit un moment magnétique de $5 \mu_B$ par atome de Mn pour $\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$. En effet, dans le semi-conducteur hôte SrO à liaison octaédrique et selon la théorie du champ cristallin, l'atome Mn dans chaque composé ternaire contribue par deux électrons dans la liaison avec les atomes O environnants. Par conséquent, les configurations de valence électronique de Mn deviennent $\text{Mn}^{2+} (3s^0 3d^5)$.

Dans $\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$, les états 3d (Mn) occupent respectivement le spin splitting $(t_{2g}^{\uparrow})^3(e_g^{\uparrow})^2$ les états des spins majoritaires 3d- t_{2g} (Mn) et des spins minoritaires 3d- e_g (Mn) sont partiellement remplis par cinq électrons spin up dont trois sur les états t_{2g} triplement dégénérés et deux sur les états doublement dégénérés e_g , ce qui génère un moment magnétique de $5 \mu_B$ par atome de Mn dans les composés $\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$.

Le tableau 3.3 révèle que la contribution majeure dans le moment magnétique total est due à l'atome Mn. Cette contribution est inférieure $5 \mu_B$, ce qui est inférieur par rapport à la valeur prédite par la règle de Hund mentionnée ci-dessus. Cette réduction est due à la forte hybridation p-d entre les états 2p (O) et 3d (Mn). De plus, les atomes Sr et O, initialement non magnétiques, et les sites interstitiels montrent de faibles moments magnétiques locaux. Par rapport au moment magnétique local de l'atome Sr, les moments magnétiques locaux de l'atome O et dans les sites interstitiels sont légèrement plus grands, en raison à la grande interaction d'échange p-d entre les états 2s (O) et 3d (Mn).

Tableau 3.3 : Moment magnétique total et local (en magnéton de Bohr μ_B) à l'intérieur des sphères de muffin tin et dans les sites interstitiels des composés $Sr_{1-x}Mn_xO$ pour différentes concentrations ($x = 0.25, 0.50, 0.75$).

Composé	x	Total(μ_B)	Mn (μ_B)	Sr (μ_B)	O (μ_B)	Inters. (μ_B)
$Sr_{1-x}Mn_xO$	0.25	5.00000	4.40905	-0.00112	0.07016	0.38600
	0.50	5.00000	4.41234	-0.00076	0.11456	0.36414
	0.50	4.99047	4.40573	0.00136	0.17116	0.33109

Références bibliographiques

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A 140, 1133 (1965).
- [3] Wu, Z., Cohen, R. E. ;Phys.Rev.B73,235116 (2006).
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties Vienna University of Technology, Vienna, Austria, (2001).
- [5] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188 (1976).
- [6] J.D. Pack, H.J. Monkhorst, Phys. Rev. B 16, 1748 (1977).
- [7] L.G. Liu and W.A. Bassett, J. Geophys. Res. 77 (1972), pp. 4934-4937.
- [8] F.D. Muranghan, Proc. Natl. Acad. Sci. (USA) 3030, 244 (1944).
- [9] L. Vegard, Z. Phys.5, 17 (1921).
- [10] S. Berri, A. Kouriche, D. Maouche, F. Zerarga, and M. Attallah, Mater. Sci. Semicond. Process. 38, 101 (2015).
- [11] M. Berber, B. Doumi , A.Mokaddem, Y. Mogukoc, A.Sayede, and A. Tadjer, Journal of Electronic Materials, Vol. 47, No. 1, (2018).
- [12] Y. Sato and R. Jeanloz, Geophys. Res. 86, 11773 (1981).
- [13] L.G. Liu and W.A. Bassett, J. Geophys. Res. 78, 8470 (1973).
- [14] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen and K. H. Buschow, Phys. Rev. Lett. 50, 2024 (1983).
- [15] K. L. Yao, G. Y. Gao, Z. L. Liu and L. Zhu, Solid State Commun. 133, 301 (2005).
- [16] G. Y. Gao, K. L. Yao, E. Aolu, L. M. Sandratskii, Z. L. Liu and J. L. Jiang, Phys. Rev. B 75, 174442 (2007).
- [17] M. Labidi, S. Labidi, S. Ghemid, H. Meradji, and F. El Haj Hassan, Phys. Scr. 82, 045605 (2010).
- [18] R.J. Zollweg, Phys. Rev. 111, 113 (1958).
- [19] A. Zunger, Solid State Phys. 39, 275 (1986).

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le cadre de ce master, nous avons mené un travail qui a porté sur l'étude ab initio des propriétés structurales, électroniques et demi-métalliques ferromagnétiques du composé semi-conducteur SrO (oxyde de strontium) dans la structure rocksalt dopé au métal de transition Mn (manganèse) aux concentrations $x = 0, 0.25, 0.50$ et 0.75 et en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approximation du gradient généralisé de Wu et Cohen (GGA-WC) tel qu'implémenté dans le code Wien2k.

Les propriétés structurales de $\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ avec les différentes concentrations $x = 0, 0.25, 0.50$ et 0.75 ont été étudiées ou bien déterminées par le calcul de la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille. Les résultats obtenus pour les paramètres structuraux à l'équilibre sont en bon accord avec le peu de données expérimentales et théoriques antérieures disponibles dans la littérature.

Nous avons constaté que pour tous les composés étudiés, le paramètre de maille diminue avec l'augmentation de la concentration en raison de la taille ou au rayon ionique de l'atome du métal de transition Mn et que ce comportement est gouverné par la loi de Vegard.

Pour l'étude de la structure électronique, nous avons calculé les structures de bandes et les densités d'états électroniques qui ont révélé que les spins majoritaires de SrO dopé Mn aux concentrations 0.25 et 0.50 présentent un caractère métallique et les spins minoritaires exhibent un comportement semi-conducteur alors que pour la concentration 0.75 les deux chaînes de spins sont métalliques. Ce qui nous a permis de conclure que les composés $\text{Sr}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}$ et $\text{Sr}_{0.50}\text{Mn}_{0.25}\text{O}$ sont des composés demi-métalliques ferromagnétiques avec une polarisation en spin de 100% tandis que $\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}$ est métallique ferromagnétique.

Le moment magnétique total obtenu pour $\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ par atome de Mn est $5 \mu_B$ et la principale contribution dans le moment magnétique est apportée par l'atome du métal de transition Mn dans chaque composé. Cette valeur se trouve réduite par rapport à la valeur totale en raison de la forte hybridation entre les états $3d$ du Mn et les états $2p$ de l'atome O.

Le ferromagnétique dans les composés étudiés est stabilisé par les mécanismes d'échange p-d et par celui du double-échange.

Le dopage du SrO par le Mn permet d'obtenir des matériaux demi-métalliques ferromagnétiques avec des gaps demi-métalliques et une polarisation en spin de 100% faisant d'eux des candidats prometteurs pour une utilisation dans le domaine de la spintronique.