

N°d'ordre :

Université de Saida– Dr. Moulay Tahar

Faculté des Sciences

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat 3ème Cycle

Filière : Physique

Spécialité : Physique du rayonnement

Par :

Mohamed KETEB

Thème :

Prospection théorique de nouveaux matériaux pour la spintronique



Thèse soutenue le 10/11/2022 devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	AMARA Kadda	Prof	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Président
02	ZEMOULI Mostefa	MCA	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Rapporteur
03	BOUTALEB Habib	MCA	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Co-rapporteur
04	SAADAOUI Fatiha	MCA	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Examineur
05	MEBREK Moued	MCA	Centre Universitaire Nour Bachir El Bayadh	Examineur
06	BERBER Mohamed	MCA	Centre Universitaire Nour Bachir El Bayadh	Examineur

Remerciement

Ce modeste travail présenté dans cette thèse a été effectué au sein du laboratoire d'études physico-chimiques (LEPC) de l'Université Dr. T. Moulay de Saïda.

Tout d'abord, je remercie avant tous Allah le tout puissant, de m'avoir guidé durant toutes mes années d'études et m'avoir données la volonté, la patience et le courage pour terminer mener à bien et à terme mon travail.

Je souhaiterais exprimer ma plus grande gratitude envers le Pr. ELKEURTI Mohammed, Directeur du laboratoire d'études physico-chimiques, pour m'avoir donné l'opportunité d'effectuer mon doctorat dans les meilleures conditions possibles.

Mes premiers remerciements mon directeur de thèse Dr. ZEMOULI Mostefa et mon Co-directeur de thèse Dr. BOUTALEB Habib. Je tiens à leur rendre un respectueux hommage pour leurs encouragements, la confiance, leur patience et l'aide qu'ils n'ont cessé de m'accorder tout au long de ce travail.

Je remercie sincèrement le Pr. AMARA Kadda de l'Université Dr. T.Moulay de Saïda pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de thèse. Je remercie aussi les Docteurs SAADAOUI Fatiha de l'Université Dr. T.Moulay de Saïda, MEBREK Moued et BERBER Mohamed du Centre Universitaire Nour Bachir à El Bayadh d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je présente mes remerciements les plus sincères, mon respect le plus profond et ma reconnaissance au Dr. KHELFAOUI Friha qui a suivi avec intérêt mon sujet de recherche. Son aide permanente, ses conseils judicieux, sa rigueur scientifique et ses qualités humaines ont permis l'achèvement de ce travail. Je remercie aussi mon ami Dr. Akil Zoheir du laboratoire LEPC, pour son aide et soutien dans la réalisation de cette thèse. Enfin, je remercie toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Enfin, nos remerciements les plus chaleureux à tous les membres de nos familles et mes amis, qui nous ont toujours aidé et encouragé au cours de la réalisation de cette thèse.

Dédicace

Grâce à Dieu

Je dédie ce modeste travail en signe de reconnaissance
et de respect à :

Les plus chères personnes dans la vie : ma mère et mon
père.

Toute ma famille ; chacun par son nom.

Mohamed KETEB

Résumé

Ce travail présente les résultats des stabilités structurelle, électronique, magnétique et mécanique de XBe_3O_4 ($X=Li, Na$ et K) dans le groupe d'espace $Pm3m$, obtenus par la théorie de la fonctionnelle de la densité dans le cadre de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW). Les composés sont énergétiquement stables dans leur phase ferromagnétique, alors que seuls $LiBe_3O_4$ et $NaBe_3O_4$ sont mécaniquement stables. Les deux composés stables sont ductiles et anisotropes. Les structures de bande polarisées en spin et les densités d'états calculées montrent la nature semi-métallique, avec un gap [écart demi-métallique] de 7,73 eV [0,18 eV] et 5,57 eV [0,28 eV] pour les composés $LiBe_3O_4$ et $NaBe_3O_4$, respectivement. Le moment magnétique total est de 1,0 μB pour les deux systèmes, confirmant leur demi-métallicité. Les températures de Curie estimées sont respectivement de 403,5 K et 422,9 K pour les composés $LiBe_3O_4$ et $NaBe_3O_4$. Les propriétés obtenues, telles que la polarisation de spin à 100 % et la température de Curie élevée, requises dans les technologies de fabrication de matériaux pour les dispositifs de spintronique, font de $LiBe_3O_4$ et de $NaBe_3O_4$ de bons candidats pour ces applications.

Mots clés : Demi-métal, polarisation de spin, température de Curie, FP-LAPW.

Abstract

This work presents the results of the structural, electronic, magnetic, and mechanical stabilities of $X\text{Be}_3\text{O}_4$ ($X=\text{Li}$, Na , and K) with the space group $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, obtained by Density Functional Theory within the frame work of the Full-Potential Linearized Augmented Plane Waves method (FP-LAPW). The studied compounds are energetically stable in their ferromagnetic phase, while only LiBe_3O_4 and NaBe_3O_4 are mechanically stable. Both stable ones are ductile and anisotropic. The calculated spin-polarized band structures and densities of states show the half-metallic nature, with a gap [half-metallic gap] of 7.73 eV [0.18 eV] and 5.57 eV [0.28 eV] for LiBe_3O_4 and NaBe_3O_4 compounds, respectively. The total magnetic moment is $1.0 \mu_{\text{B}}$ for both systems, confirming their half-metallicity. The estimated Curie temperatures are 403.5 K and 422.9 K for LiBe_3O_4 and NaBe_3O_4 compounds, respectively. The obtained properties, such as 100% spin-polarization and high Curie temperature, required in technologies for fabricating materials for spintronic devices, make LiBe_3O_4 and NaBe_3O_4 as good candidates for these applications.

Keywords: Half-metal, Spin-polarization, Curie temperature, FP-LAPW.

ملخص

يقدم هذا العمل نتائج الثبات البنيوية والإلكترونية والمغناطيسية والميكانيكية لـ XBe_3O_4 ($X = Li$ و Na) مع مجموعة التناظر الفضائية $Pm3m$ ، التي تم الحصول عليها بواسطة نظرية الدالية للكثافة في إطار الكمون التام للموجات الخطية المتزايدة. تكون المركبات مستقرة من حيث الطاقة في طورها المغناطيسي الحديدي، في حين أن $LiBe_3O_4$ و $NaBe_3O_4$ فقط هما المستقران ميكانيكياً. كلا المركبين المستقرين مطيل و متباين الخواص. تُظهر عصابات الطاقة المستقطبة وكثافة الحالات الطبيعية نصف المعدنية، مع فجوة [فجوة طاقة نصف معدنية] تبلغ 7.73 eV [0.18 eV] و 5.57 eV [0.28 eV] لمركبات $LiBe_3O_4$ و $NaBe_3O_4$ ، على التوالي. إجمالي العزم المغناطيسي هو $1.0 \mu_B$ لكلا النظامين، مما يؤكد الطبيعة النصف المعدنية. درجات حرارة كوري المقدره هي 403.5 K و 422.9 K للمركبين $LiBe_3O_4$ و $NaBe_3O_4$ ، على التوالي. الخصائص التي تم الحصول عليها، مثل الاستقطاب الدوراني بنسبة 100% و درجة حرارة كوري العالية، المطلوبة في تقنيات تصنيع المواد للأجهزة spintronic، تجعل $LiBe_3O_4$ و $NaBe_3O_4$ مرشحين جيدين لهذه التطبيقات.

كلمات مفتاحية: الطابع نصف المعدني، استقطاب الدوران، درجة حرارة كوري، FP-LAPW.

Remerciments	02
Dédicace	03
Résumé	04
Abstract	05
ملخص	06
Table des matières	07
Liste des figures	11
Liste des tableaux	13
Introduction Générale.....	14
Références	17

Chapitre 1. Généralité et étude bibliographique

1.1. Introduction	20
1.2. Le magnétisme	20
1.3. Origine atomique du comportement magnétique	21
1.4. Le moment magnétique	21
1.5. Propriétés magnétiques des matériaux	22
1.5.1. Induction magnétique, perméabilité et susceptibilité	23
1.5.2. Phénomène hystérésis magnétique	24
1.5.3. La température de Curie	25
1.6. Transitions de phases	25
1.7. Classification des matériaux selon leurs propriétés magnétiques	27
1.7.1. Diamagnétique	28
1.7.2. Le paramagnétisme	29
1.7.3. Le ferromagnétisme.....	30
1.7.4. Le ferrimagnétisme	31
1.7.5. Antiferromagnétique	32
1.8. Classification des matériaux ferromagnétiques.....	32
1.8.1. Matériaux magnétiques doux	32
1.8.2. Matériaux magnétiques durs	33
1.9. Les matériaux demi-métalliques ferromagnétiques	34

1.10. Classes des demi-métaux	35
1.11. Quelques exemples de demi-métaux	36
1.12. La spintronique.....	37
1.13. La magnéto-résistance géante (GMR)	38
1.14. La magnéto-résistance tunnel (TMR).....	39
1.15. De nouveaux matériaux pour l'électronique de spin.....	41
1.16. Oxydes pour l'électronique de spin.....	41
1.17. Intérêt des oxydes.....	42
1.18. Beaucoup d'oxydes ont des propriétés intéressantes comme	43
1.19. Oxyde	43
1.20. Les oxydes métalliques	44
1.21. Oxyde de béryllium.....	44
1.22. Conclusion.....	45
Références	46

Chapitre 2. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

2.1. Introduction	49
2.2. Equation de Schrödinger	50
2.3. Approximation de Born Oppenheimer	51
2.4. Approximation de Hartree-Fock	52
2.5. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	55
2.6. Le modèle de Thomas et Fermi.....	55
2.7. Théorème de Hohenberg et Kohn	56
2.7.1. Premier théorème	56
2.7.2. Deuxième théorème.....	57
2.8. L'approche de Kohn et Sham.....	57
2.9. Résolution des équations de Kohn-Sham.....	59
2.10. La fonctionnelle d'échange et de corrélation	60
2.11. Approximations utilisées.....	61
2.11.1. L'approximation de la densité locale (LDA)	61
2.11.2. Approximation de la densité de spin locale (LSDA)	62

2.11.3. Approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	62
2.12. Conclusion.....	63
Références	64

Chapitre 3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)

3.1. Introduction	65
3.2. Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales locales à Potentiel Total [FP L/APW+lo].....	65
3.3. La méthode des ondes planes augmentées APW	66
3.4. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (Linearized Augmented Plane Waves ou LAPW)	67
3.5. La méthode APW+lo.....	68
3.6. Principe de la méthode FP-LAPW	68
3.7. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)	69
3.8. Développement de la LAPW en orbitales locales	69
3.9. Méthode LAPW+LO.....	69
3.10. Le code Wien2k	70
3.11. Applications	71
3.12. Les principales étapes du déroulement du code Wien2k	71
3.13. Les principaux programmes rencontrés dans le code Wien2k.....	72
3.14. Programmes pour exécuter un cycle SCF	75
3.15. Le programme	77
3.16. Conclusion.....	77
Références	78

Chapitre 4. Résultats et discussions

4.1. Introduction	79
4.2. La structure du type chlorure de sodium (rock-salt) ou NaCl.....	79
4.3. Généralités sur les oxydes a structuré	80
4.4. Structure Pérovskite idéale.....	80
4.5. Simulation numérique et paramètres de calcul	82
4.6. Résultats et discussions	82

4.6.1. Propriétés structurales	82
4.6.2. Propriétés mécaniques	84
4.6.3. Propriétés électroniques et magnétiques	87
4.6.4. Énergie de formation de défauts	89
4.6.5. Bader charge	90
4.7. Conclusion	92
Références	93
Conclusion générale	95

Liste des figures du chapitre 1

Figure .1.1. Le moment magnétique associé (a) le moment magnétique orbital, (b) le moment magnétique de spin.....	22
Figure .1.2. Cycles d'hystérésis correspondants aux différents types de matériaux magnétiques...	25
Figure .1.3. Classification des matériaux magnétiques	27
Figure .1.4. Résumé le comportement magnétique des éléments du tableau périodique.....	28
Figure .1.5. Diamagnétisme : schéma d'atomes sans spin d'un matériau.....	29
Figure .1.6. Moments magnétiques complètement désordonnés en absence du champ.....	30
Figure .1.7. Arrangement aléatoire (A gauche) et ordonné (A droite) respectivement en absence et en présence d'un champ magnétique externe d'une substance ferromagnétique.....	31
Figure .1.8. Réseau de spin d'un matériau ferrimagnétique.....	32
Figure .1.9. Cycles d'hystérésis des matériaux magnétiques dur et doux.....	32
Figure .1.10. Représentation schématique de la densité d'états pour un demi-métal par rapport aux métaux normaux et aux semi-conducteurs.	34
Figure .1.11. a) Représentation schématique d'une multicouche semblable à celle de la découverte de la magnétorésistance géante. b) Les données expérimentales de Albert Fert (1988) montrant une magnétorésistance qui s'élève à 80 %. c) Illustration de la conduction par deux canaux indépendants pour les électrons de spin-up et de spin-down, en configuration antiparallèle et parallèle, respectivement	38
Figure .1.12. Représentation des cellules mémoires constituées d'une jonction tunnel magnétique (JTM).....	40
Figure .1.13. Schéma d'une MRAM construite à partir des JTM connectées à un réseau de lignes conductrices appelées « bit » line et « word » line.....	40
Figure .1.14. Image en microscopie électronique haute résolution d'une hétérostructure d'oxydes, réalisée par ablation laser pulsée, composée d'une couche mince de 2,4 nm d'épaisseur de SrTiO ₃ prise en sandwich entre deux couches de LSMO.	42

Liste des figures du chapitre 2

Figure 2.1. Processus d'itération auto-cohérente utilisé pour résoudre les équations de Kohn-Sham.....	60
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Liste des figures du chapitre 3

Figure 3.1. Représentation cellule unité comprend Sphères MT et Région Interstitielle	66
Figure 3.2. L'organigramme des programmes du code wien2k.....	76

Liste des figures du chapitre 4

Figure .4.1. La structure du cristal de chlorure de sodium en plaçant les ions Na^+ et Cl^- alternativement sur les nœuds d'un réseau cubique simple	80
Figure .4.2. Structure cristalline de la pérovskite cubique idéale ABO_3	81
Figure .4.3. a : maille élémentaire de la pérovskite simple cubique la pérovskite simple cubique ABO_3 (origine en A). b : maille élémentaire de la pérovskite simple cubique la pérovskite simple cubique ABO_3 (origine en B).....	81
Figure .4.4. Énergie totale par unité de formule des phases ferromagnétiques (FM), non magnétiques (NM) et antiferromagnétiques (AFM) en fonction du volume pour XBe_3O_4 ($\text{X}=\text{Li}$, Na et K).....	84
Figure.4.5. Structures de bandes polarisées en spin pour le composé LiBe_3O_4	87
Figure.4.6. Structures de bandes polarisées en spin pour le composé NaBe_3O_4	88
Figure .4.7. Densité d'états polarisée en spin (DOS) pour le composé LiBe_3O_4	88
Figure .4. 8. Densité d'états polarisée en spin (DOS) pour le composé NaBe_3O_4	89
Figure .4. 9. Densité de spin de XBe_3O_4 ($\text{X} = \text{Li}, \text{Na}$) avec une isosurface de $0.01 / \text{Å}^3$	91

Liste des tableaux du chapitre 1

Tableau.1.1. Des éléments et alliages ferromagnétiques avec leur température de Curie.....	26
Tableau.1.2. Quelques exemples de demi-métaux avec leur structure, leur polarisation en spin mesurée et leur aimantation à saturation	36

Liste des tableaux du chapitre 4

Tableau.4.1. Paramètres de réseau calculés a_0 (en Bohr), le module de compressibilité B_0 (en GPa), leurs pressions dérivées B'_0 , énergies totales minimales E_0 (en Ry), volumes de cellule unitaire V_0 (en Bohr ³) et énergies de formation E_{for} (en eV) pour XBe_3O_4 (X=Li, Na et K).....	83
Tableau.4.2. Constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} (en GPa), bulk B, Young E (GPa), modules de cisaillement G (en GPa), B/G, et coefficients de Poisson ν , température de Debye θ (en K) de XBe_3O_4	86
Tableau.4.3. L'énergie de Fermi, l'énergie de formation du défaut et bader charge de XBe_3O_4 (X= Li, Na).....	91
Tableau.4.4. Moments atomiques (M_X , M_{Be} , M_{O1} , M_{O2}) et interstitiels ($M_{Intersti}$) et moment magnétique total (M_{tot}) (en μB) de XBe_3O_4 (X = Li, Na).....	91

Les premières mises en évidence de la spintronique ont vu le jour vers la fin des années quatre-vingt notamment après la découverte du phénomène de la magnétorésistance géante (GMR) en 1988 à Orsay par Albert Fert et Peter Grunberg [1-2]. Une des conséquences directes de la magnétorésistance est l'augmentation spectaculaire de la densité de stockage d'information sur les disques durs. Cette caractéristique a des implications importantes pour l'efficacité des dispositifs spintroniques et augmente leur magnétorésistance potentielle d'un facteur énorme. Par exemple, si l'on devait substituer un demi-métal tel que CrO_2 pour les couches ferromagnétiques dans un dispositif GMR à vanne de spin, la configuration antiparallèle aurait une résistance théoriquement infiniment élevée en raison d'une forte diffusion dépendante du spin, tandis que la configuration parallèle aurait maintenir une diffusion minimale et donc une petite résistance.

Les demi-métaux peuvent ainsi produire une magnétorésistance très élevée requise pour les dispositifs GMR. Ces valeurs de magnétorésistance élevées offrent une sensibilité considérablement accrue dans les appareils informatiques, en particulier la tête de lecture du disque dur de l'ordinateur. Après cela, un nouveau challenge s'est présenté et qui consiste à trouver de nouveaux matériaux, qui soient capables d'incorporer cette nouvelle technologie. Un développement récent majeur en spintronique a été l'introduction d'une classe spéciale de métaux appelés demi-métaux (HM).

En 1985, le résultat de calculs théoriques, sur le comportement électronique, d'un composé, appelé demi-métal, a été annoncé par De Groot et al. Les structures des bandes résultantes des alliages NiMnSb et PtMnSb à structure de type demi-Heusler (C1b) sont publiées [3], et la même année, Kublerä et al. ont étudié Co_2MnSn [4]. D'autres types de demi-métaux comprennent les oxydes de Mn [5], la pérovskite à base de La-Sr-Mn-O , les structures à double pérovskite telles que $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ [6], $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ [7] et $\text{Mn}_2\text{FeReO}_6$ [8], les structures de mélange de zinc telles que CrAs [9], et des matériaux magnétiques dilués tels que $(\text{Ga}, \text{Mn}) \text{As}$ [10] etc, sont étudiés. Une autre classe renommée de ferromagnétiques demi-métalliques se trouve dans la structure rutile comme l'oxyde magnétique Fe_3O_4 [11] et CrO_2 [12]. Galanakis et al montrent que les composés de mélange de zinc ont un comportement ferromagnétique demi-métallique pour une large gamme de constantes de réseau [13].

Les demi-métaux sont définis par une propriété appelée polarisation de spin (SP). Les métaux normaux, tels que le cuivre (Cu) ou l'aluminium (Al) n'ont pas de polarisation nette, ce qui signifie que la moitié des électrons sont spin up et l'autre moitié sont spin down au niveau de Fermi (E_F). Les ferromagnétiques, tels que le fer (Fe) et le cobalt (Co) ont un léger déséquilibre des électrons de spin up et spin down. Les demi-métaux, en revanche, produisent une polarisation de spin à 100 %, c'est-à-dire que tous les électrons au niveau de Fermi dans le demi-métal sont soit en spin up, soit en spin down.

Dans toutes les recherches mentionnées ci-dessus, le caractère demi-métallique provient de la polarisation de spin d des éléments de transition. Nos matériaux récemment étudiés, utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à plein potentiel (FP-LAPW), présentent la polarisation de spin complète, due à celle de l'orbitale O-p, tels que les composés pérovskites LiBeO_3 [14], KMgO_3 [15], et KO binaire [16]. Nous avons également conçu théoriquement de nouveaux oxydes ternaires demi-métalliques XMg_3O_4 ($X = \text{Li}, \text{Na}$ et K), en les dérivant par substitution de l'atome Mg par l'atome X dans la structure de rock-salt (RS) du composé MgO [17].

Parmi les matériaux prometteurs à caractère de demi-métallité et aux diverses applications potentielles, l'oxyde de béryllium (BeO) qui possède des propriétés remarquables telles que des propriétés thermiques, mécaniques, électroniques et de transport [18, 19]. De plus, étant un isolant non magnétique, l'oxyde de béryllium possède d'excellentes propriétés de luminescence, piézoélectriques, photochimiques et mécaniques [20, 21]. Le prometteur oxyde de béryllium est également utilisé dans différents domaines tels que la métallurgie, la thermodynamique, le nucléaire, l'astronomie, le laser, l'aviation, les télécommunications et l'électronique [22, 23]. BeO peut exister en trois phases différentes (rock salt, zinc blend, et wurtzite), mais la phase la plus stable est la phase wurtzite. Des travaux expérimentaux [24] ont montré que la liaison covalente dans Be-O joue un rôle important qui peut conduire à des caractéristiques remarquables. Plusieurs composés tels BeO_4 [25] BeO_2 , Be_2O_2 et $\text{Be}(\text{O}_3)_2$ [26] présentent cette liaison remarquable. Cependant, pour obtenir des résultats plus importants, des modifications peuvent être apportées à ces matériaux afin d'améliorer ses propriétés telles que les propriétés mécaniques, chimiques, catalytiques et optiques [27].

En effet, il a été constaté que le remplacement d'un atome étranger à l'intérieur de cette structure composée peut conduire à de nouvelles propriétés électroniques et magnétiques du matériau vierge [28, 29]. De nombreuses études expérimentales et théoriques ont été consacrées aux études du composé BeO dopé avec différentes impuretés pour améliorer sa fonctionnalité [30]. Ainsi, le BeO dopé au carbone et à l'azote a conduit à une diminution considérable de la valeur de la bande interdite [20]. Aussi, selon l'élément dopant, un composé BeO dopé peut se comporter comme un semi-conducteur demi-métallique ou magnétique. Il a également été rapporté que l'incorporation de cuivre dans BeO modifie le comportement magnétique de ce matériau conduisant à l'état ferromagnétique et à la diminution de la bande interdite en raison de l'interaction p-d significative de l'oxygène et du cuivre [31].

Dans ce travail, nous proposons de réaliser une étude théorique des impuretés Li, Na et K dans le composé BeO dérivé de la structure RS. Les composés résultants, à savoir XBe_3O_4 ($X = Li, Na$ et K), sont théoriquement étudiés pour découvrir l'influence des atomes Li, Na et K sur les propriétés structurelles, élastiques, électroniques et magnétiques de l'oxyde de béryllium en utilisant la densité basée sur les calculs de base théorie fonctionnelle. Néanmoins, à notre connaissance aucune étude expérimentale ou théorique n'est disponible et nous espérons que d'autres investigations viendront confirmer nos résultats.

Ce travail est organisé comme suit. Dans la section 1, nous avons choisi de rappeler les principes de base du magnétisme et de la spintronique. Dans la section 2, nous avons expliqué en détail la théorie de la densité, ainsi que formulé les équations mathématiques qui ont fondé cette théorie. Dans la section 3, nous avons exposé les méthodes du premier principe pour exprimer le potentiel et les fonctions d'ondes suivi par une description détaillée du code Wien2k. Enfin, dans la section 4, nous présentons et discutons les résultats théoriques pour les propriétés structurelles, élastiques, électroniques et magnétiques.

Références

- [1] A. Barthélémy, A. Fert, and F. Petroff. Giant magnetoresistance in magnetic multilayers. *Handbook of Magnetic materials*, 12 1 (1999).
- [2] Y. Evgeny, O. Tsymbal, N. Mryasov, and P. LeClair. Spin-dependent tunnelling in magnetic tunnel junctions. *J. Phys. Condens. Matter*, 15 R109 (2003).
- [3] R. De Groot, F. Mueller, P. Van Engen, and K. Buschow, "New class of materials: half metallic ferromagnets," *Physical Review Letters*, vol. 50, p. 2024, 1983.
- [4] J. Kübler, A. William, and C. Sommers, "Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys," *Physical Review B*, vol. 28, p. 1745, 1983.
- [5] J.-H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, and T. Venkatesan, "Direct evidence for a half-metallic ferromagnet," *Nature*, vol. 392, pp. 794-796, 1998.
- [6] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura, "Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure," *Nature*, vol. 395, pp. 677-680, 1998.
- [7] R. Soulen Jr, J. Byers, M. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S. Cheng, P. R. Broussard, C. Tanaka, J. Nowak, and J. Moodera, "Measuring the spin polarization of a metal with a superconducting point contact," *science*, vol. 282, pp. 85-88, 1998.
- [8] M. R. Li, M. Retuerto, Z. Deng, P. W. Stephens, M. Croft, Q. Huang, H. Wu, X. Deng, G. Kotliar, and J. Sánchez-Benítez, "Giant Magnetoresistance in the Half-Metallic Double-Perovskite Ferrimagnet Mn_2FeReO_6 ," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 54, pp. 12069-12073, 2015.
- [9] H. Akinaga, T. Manago, and M. Shirai, "Material design of half-metallic zinc-blende CrAs and the synthesis by molecular-beam epitaxy," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 39, p. L1118, 2000.
- [10] M. Jain, L. Kronik, J. R. Chelikowsky, and V. V. Godlevsky, "Electronic structure and spin polarization of Mn-containing dilute magnetic III-V semiconductors," *Physical Review B*, vol. 64, p. 245205, 2001.
- [11] I. Galanakis and P. Mavropoulos, "Zinc-blende compounds of transition elements with N, P, As, Sb, S, Se, and Te as half-metallic systems," *Physical Review B*, vol. 67, p. 104417, 2003.
- [12] K. Yao, G. Gao, Z. Liu, and L. Zhu, "Half-metallic ferromagnetism of zinc-blende CrS and CrP: a first-principles pseudopotential study," *Solid state communications*, vol. 133, pp. 301-304, 2005.
- [13] W.-H. Xie, Y.-Q. Xu, B.-G. Liu, and D. Pettifor, "Half-metallic ferromagnetism and structural stability of zincblende phases of the transition-metal chalcogenides," *Physical Review Letters*, vol. 91, p. 037204, 2003.
- [14] F. Khelifaoui, K. Amara, H. Boutaleb, M. Hamlat, K. Boudia, Y. S. Abderrahmane, and N. Marbouh, "First-principles study on structural, mechanical, and magneto-electronic

- properties in new half-metallic perovskite LiBeO₃," *Computational Condensed Matter*, vol. 21, p. e00399, 2019.
- [15] M. Hamlat, K. Boudia, K. Amara, F. Khelifaoui, and N. Marbouh, "Half-metallic stability of the cubic Perovskite KMgO₃," *Computational Condensed Matter*, vol. 23, p. e00456, 2020.
- [16] H. Boutaleb, F. Khelifaoui, K. Amara, M. Hamlat, and Z. Akil, "New stable half-metallic ferromagnetic structure of KO," *Phase Transitions*, vol. 93, pp. 217-227, 2020.
- [17] T. Nouri, F. Khelifaoui, Y. Benallou, H. Lakhdari, K. Amara, H. Boutaleb, and M. Dahmani, "Theoretical design of novel half-metallic alloys XMg₃O₄ (X= Li, Na, K, Rb)," *Applied Physics A*, vol. 127, pp. 1-9, 2021.
- [18] C. O. Bamba, R. Inakpenu, Y. I. Diakite, L. Franklin, Y. Malozovsky, A. D. Stewart, and D. Bagayoko, "Accurate electronic, transport, and related properties of wurtzite beryllium oxide (w-BeO)," *Journal of Modern Physics*, vol. 8, p. 1938, 2017.
- [19] X. Chen, X. Sun, J. Jiang, Q. Liang, Q. Yang, and R. Meng, "Electrical and optical properties of germanene on single-layer BeO substrate," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, pp. 20350-20356, 2016.
- [20] M. Gorbunova, I. Shein, Y. N. Makurin, V. Ivanovskaya, V. Kijko, and A. Ivanovskii, "Electronic structure and magnetism in BeO nanotubes induced by boron, carbon and nitrogen doping, and beryllium and oxygen vacancies inside tube walls," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 41, pp. 164-168, 2008.
- [21] M. Gorbunova, I. Shein, Y. N. Makurin, V. Kiiko, and A. Ivanovskii, "Electronic and magnetic properties of beryllium oxide with 3d impurities from first-principles calculations," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 400, pp. 47-52, 2007.
- [22] S. Duman, A. Sütü, S. Bağcı, H. Tütüncü, and G. Srivastava, "Structural, elastic, electronic, and phonon properties of zinc-blende and wurtzite BeO," *Journal of Applied Physics*, vol. 105, p. 033719, 2009.
- [23] A. Ivanovskii, I. Shein, Y. N. Makurin, V. Kiiko, and M. Gorbunova, "Electronic structure and properties of beryllium oxide," *Inorganic Materials*, vol. 45, pp. 223-234, 2009.
- [24] K. Joshi, R. Jain, R. Pandya, B. Ahuja, and B. Sharma, "Compton profile study of bonding in BeO," *The Journal of chemical physics*, vol. 111, pp. 163-167, 1999.
- [25] F. C. Hawthorne and D. M. Huminicki, "The crystal chemistry of beryllium," *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 50, pp. 333-403, 2002.
- [26] Q. Zhang, P. Jerabek, M. Chen, M. Zhou, and G. Frenking, "The Oxygen-Rich Beryllium Oxides BeO₄ and BeO₆," *Angewandte Chemie*, vol. 128, pp. 11021-11025, 2016.
- [27] J. Wan, S. D. Lacey, J. Dai, W. Bao, M. S. Fuhrer, and L. Hu, "Tuning two-dimensional nanomaterials by intercalation: materials, properties and applications," *Chemical Society Reviews*, vol. 45, pp. 6742-6765, 2016.
- [28] A. Bafekry, C. Stampfl, M. Ghergherehchi, and S. F. Shayesteh, "A first-principles study of the effects of atom impurities, defects, strain, electric field and layer thickness on the electronic and magnetic properties of the C₂N nanosheet," *Carbon*, vol. 157, pp. 371-384, 2020.

- [29] G. Wang, R. Pandey, and S. P. Karna, "Atomically thin group V elemental films: theoretical investigations of antimonene allotropes," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 7, pp. 11490-11496, 2015.
- [30] A. Emeline, G. Kataeva, V. Ryabchuk, and N. Serpone, "Photostimulated generation of defects and surface reactions on a series of wide band gap metal-oxide solids," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, pp. 9190-9199, 1999.
- [31] L. Kahal, "Half-metallic ferromagnetism and band gap reduction in Cu-doped zinc-blende BeO: First-principle study," *Physics of the Solid State*, vol. 59, pp. 851-854, 2017.

1.1. Introduction

La science des matériaux a fait un grand progrès au cours des dernières décennies grâce à la performance de l'outil informatique d'une part, et l'exploitation de nouveaux matériaux inconnus auparavant sans avoir besoin des données expérimentales d'autre part. Cette thèse se focalise principalement sur l'étude des matériaux magnétiques demi-métalliques, en raison de l'importance de la spintronique dans le développement de nouveaux composés magnétiques. L'électronique exploite la charge électrique de l'électron et le magnétisme utilise le spin de l'électron. La spintronique est la combinaison de l'électronique et du magnétisme, elle exploite à la fois la charge électrique et le spin de l'électron pour réaliser de nouvelles fonctions.

Dans ce chapitre, un bref aperçu des applications, des défis et des besoins de la spintronique est présenté. Les principales notions du magnétisme seront présentées avec la définition des trois types du magnétisme de base qui sont : le diamagnétisme, le paramagnétisme et le ferromagnétisme. Dans ce qui suit, on expliquera les différentes catégories des matériaux, en particulier les matériaux magnétiques doux et matériaux magnétiques durs. Des notions importantes pour la compréhension de la spintronique seront ensuite expliquées, et plus spécifiquement les effets quantiques de la magnétorésistance géante (GMR) et la magnétorésistance tunnel (TMR), en fin nous parlerons de la polarisation en spin et nous clôturons par des demi-métaux.

1.2. Le magnétisme

Le magnétisme est un phénomène physique important qui a fait une différence importante dans la vie quotidienne, mais ce phénomène n'a été étudié avec attention qu'à partir du 18^e siècle. Charles Augustin de Coulomb établit alors que les forces qui s'exercent entre deux charges magnétiques sont inversement proportionnelles au carré de la distance qui les sépare. Le magnétisme désigne aujourd'hui des réalités très diverses : il s'agit d'abord d'une science très ancienne et néanmoins toujours d'actualité dont le champ d'application ne cesse de s'étendre.

La principale source de ce phénomène est l'ensemble des charges en mouvement dans la matière. Ce phénomène met en évidence les forces, attractive ou répulsive exercées entre deux matériaux. L'intérêt de l'étude du magnétisme et des matériaux magnétiques fait croître leurs taux d'applications dans le domaine du génie électrique et de nombreuses applications allant de l'industrie lourde aux technologies du quotidien. L'explication de l'évolution de la structure magnétique d'un matériau, impose la nécessité de remonter à l'échelle atomique puis passer progressivement à l'échelle de l'arrangement d'atomes et enfin du cristal.

1.3. Origine atomique du comportement magnétique

Le magnétisme et les phénomènes associés aux champs magnétiques résultent du mouvement des charges électriques. La présence des courants électriques et des moments magnétiques des particules élémentaires est à l'origine du champ magnétique. Les propriétés magnétiques macroscopiques des matériaux sont la conséquence de moments magnétiques associés à des particules élémentaires, telles que l'électron, qui ont une propriété appelée spin. Plus explicitement, deux sources sont à l'origine du moment magnétique dans un atome :

- La première est liée à l'état quantique de spin des électrons où ces derniers tournent sur eux-mêmes et présentent un petit moment magnétique dit de spin : caractéristique intrinsèque d'un électron (en plus de la masse et de la charge électrique).
- Le deuxième moment magnétique provient de ces électrons est leur mouvement orbital autour du noyau.

En résumé le moment magnétique dans un matériau est lié, en grande partie, au mouvement orbital des électrons autour du noyau et à l'état quantique de spin du noyau. Dans un matériau magnétique, la contribution prédominante à son moment magnétique total, provient du spin et du mouvement orbital des électrons. Tous les matériaux sont influencés par la présence d'un champ magnétique. L'état magnétique d'un matériau dépend de sa température et d'autres variables telles que la pression et le champ magnétique extérieur, de sorte qu'un matériau peut présenter différentes formes de magnétisme selon sa température [1-2].

Pour comprendre l'origine du magnétisme de l'atome, il faut étudier le moment magnétique atomique résultant des électrons non appariés occupant les orbitales localisées des couches incomplètes.

1.4. Le moment magnétique

À l'échelle microscopique, un matériau est constitué d'un ensemble d'atomes auxquels sont associés des moments magnétiques issus du mouvement des électrons autour de l'atome. Chaque atome a un moment magnétique qui est considéré comme une grandeur vectorielle qui permet de caractériser l'intensité d'une source magnétique. Cette source peut être un courant électrique, ou bien un objet aimanté.

Le moment magnétique d'un atome est une propriété de celui-ci, il résulte de la rotation de ses électrons autour du noyau et le moment magnétique de spin de la rotation de ses électrons sur eux-mêmes.

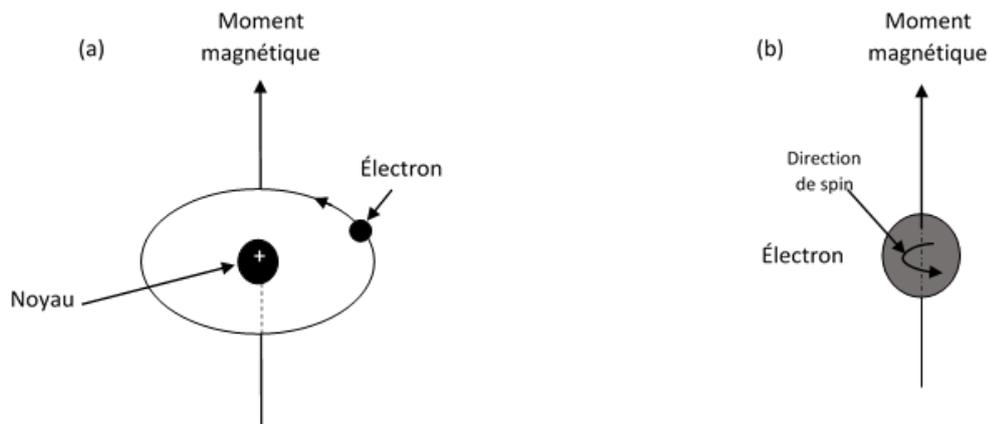


Figure .1.1. Le moment magnétique associé (a) le moment magnétique orbital, (b) le moment magnétique de spin.

D'une façon plus détaillée, un électron possède deux moments cinétiques différents : le moment cinétique orbital \vec{L} et le moment cinétique de spin \vec{S} auxquels sont associés respectivement des moments magnétiques. On définit ainsi le moment magnétique d'un atome comme la somme vectorielle de ces deux moments. À l'échelle macroscopique, l'aimantation M [A/m] d'un matériau est donnée par :

$$\vec{M} = \frac{\partial \vec{m}}{\partial V} \quad (1.1)$$

$\partial \vec{m}$ est la somme vectorielle des moments magnétiques atomiques, ∂V est l'élément de volume considéré.

L'aimantation est spécifique à tout matériau, elle traduit la réaction de celui-ci avec le champ magnétique. La connaissance de l'aimantation en tout point permet de définir l'état magnétique du matériau à l'échelle macroscopique. D'une manière générale, l'aimantation est induite dans le matériau lorsqu'il est soumis à un champ magnétique, et elle disparaît après le retrait de celui-ci. Il s'agit là d'une propriété générale de la matière. On note toutefois la présence d'une aimantation spontanée dans certains types de matériaux, même en l'absence d'un champ d'excitation magnétique. Cette propriété ne se manifeste très visiblement que dans certains matériaux appelés matériaux magnétiques.

1.5. Propriétés magnétiques des matériaux

Un matériau magnétique est caractérisé par ses propriétés intrinsèques (la température de Curie, l'aimantation à saturation et l'anisotropie magnéto-cristalline) qui dépendent de la composition chimique. Il a également ses propres caractéristiques externes (le champ coercitif et l'aimantation rémanente). Ces propriétés permettent de comprendre et d'étudier ces matériaux.

1.5.1. Induction magnétique, perméabilité et susceptibilité

En électromagnétisme, la perméabilité est la mesure de la résistance d'une substance à la formation d'un champ magnétique. Sous l'effet d'un champ magnétique extérieur \vec{H} , il se crée dans le vide un champ d'induction magnétique \vec{B}_0 , capable de susciter un comportement magnétique dans un matériau.

\vec{B}_0 est exprimée en tesla (T) et est proportionnelle au champ \vec{H} :

$$\vec{B}_0 = \mu_0 \vec{H} \quad (1.2)$$

μ_0 est la perméabilité magnétique du vide, en henry (H) par mètre ($\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} Hm^{-1}$)

Dans un milieu matériel, on observe l'induction \vec{B} et on peut définir μ la perméabilité magnétique du milieu telle que :

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad (1.3)$$

On définit plus souvent la perméabilité relative μ_r du milieu :

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (1.4)$$

Une autre approche consiste à introduire M , l'aimantation, et à dire que l'induction B dans la matière peut aussi s'écrire :

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (1.5)$$

L'aimantation représente le champ magnétique local induit par le champ magnétique extérieur \vec{H} .

L'aimantation est donc proportionnelle à \vec{H} , on peut alors écrire :

$$\vec{M} = \chi_r \vec{H} \quad \text{et} \quad \vec{B} = \mu_0 \vec{H} (1 + \chi_r) \quad (1.6)$$

En comparant cette expression à (1.3) on trouve que :

$$\mu = \mu_0 (1 + \chi_r) \quad (1.7)$$

χ_r est la susceptibilité magnétique relative du matériau. C'est une grandeur sans dimension, reliée à μ_r par :

$$\mu = 1 + \chi_r \quad (1.8)$$

- Les matériaux diamagnétiques ont une susceptibilité négative très petite (environ -10^{-6}).
- Les matériaux paramagnétiques ont un X_r positif compris entre 10^{-6} et 10^{-3} .
- Les matériaux ferromagnétiques ont un X_r positif très grand, compris entre 10^3 à 10^6

1.5.2. Phénomène hystérésis magnétique

Les propriétés magnétiques ne se résument pas à une seule quantité, en plus de la température de Curie, les matériaux ferromagnétiques peuvent conserver une certaine quantité de magnétisme, même après le retrait du champ magnétique appliqué. Ce comportement est appelé hystérésis et le graphique donnant la variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué est appelé une courbe d'hystérésis (**Figure .1.2**). Le champ magnétique inverse qui devrait être appliqué sur l'échantillon ferromagnétique pour réduire l'aimantation de saturation à zéro s'appelle la coercivité (H_C).

La relation entre l'intensité du champ \vec{H} et l'aimantation \vec{M} n'est pas linéaire dans de tels matériaux. Si un aimant est démagnétisé ($\vec{H} = \vec{M} = \vec{0}$) et que la relation entre \vec{H} et \vec{M} est tracée pour des niveaux croissants d'intensité du champ, \vec{M} suit la courbe de magnétisation initiale. Cette courbe augmente d'abord rapidement puis se rapproche d'une asymptote appelée saturation magnétique (M_s). Si le champ magnétique est maintenant réduit de manière monotone, M suit une courbe différente. À une intensité de champ nulle, l'aimantation est décalée de l'origine d'une quantité appelée rémanence (M_r), d'où le phénomène d'hystérésis.

Si la relation H-M est tracée pour toutes les forces du champ magnétique appliqué, le résultat est une boucle d'hystérésis appelée boucle principale. La largeur de la section médiane le long de l'axe H est le double de la coercivité du matériau. Un examen plus approfondi d'une courbe d'aimantation révèle généralement une série de petits sauts aléatoires d'aimantation appelés sauts de Barkhausen. Cet effet est dû à des défauts cristallographiques tels que des dislocations. Les boucles d'hystérésis magnétiques ne sont pas exclusives aux matériaux à ordre ferromagnétique. D'autres commandes magnétiques, telles que la commande de verre de spin, présentent également ce phénomène La **figure .1.2** montre les cycles d'hystérésis correspondants aux différents types de matériaux magnétiques. Les cycles d'hystérésis ne sont pas limités aux matériaux ferromagnétiques. Ainsi, d'autres matériaux tels les verres de spin présentent des caractéristiques similaires.

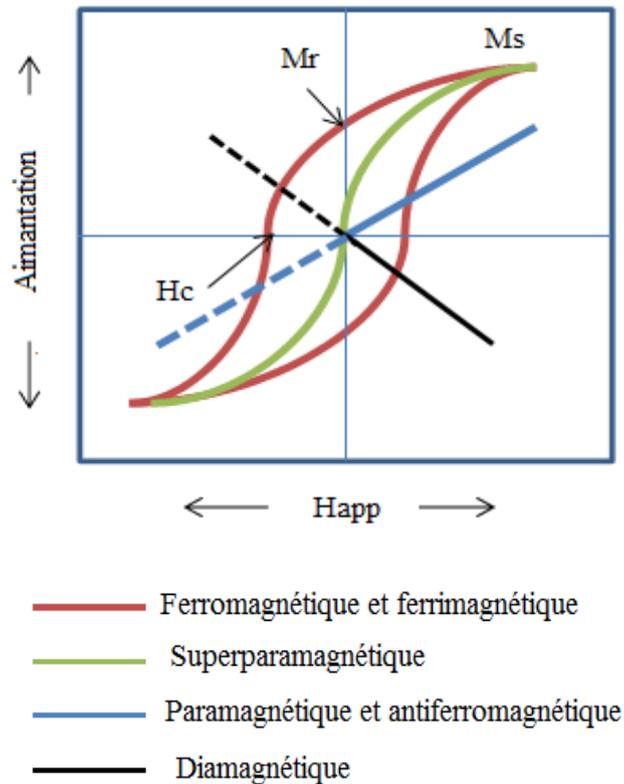


Figure .1.2. Cycles d'hystérésis correspondants aux différents types de matériaux magnétiques [3].

1.5.3. La température de Curie

Lorsqu'on chauffe un matériau aimanté au-delà d'une certaine température, l'ordre magnétique disparaît pour arriver à un état désordonné ou paramagnétique. En physique et en science des matériaux, la température de Curie T_C (ou point de Curie) d'un matériau ferromagnétique ou ferrimagnétique est la température à laquelle le matériau perd son aimantation permanente. Le matériau devient alors paramagnétique. C'est-à-dire que la température à laquelle une transition a lieu entre les phases ferromagnétique et paramagnétique. Ce phénomène a été découvert par le physicien français Pierre Curie en 1895 [4]. La température de Curie est une propriété intrinsèque et caractéristique d'une substance donnée, chaque matériau ferromagnétique a sa propre température, au-dessus de laquelle il perd ses propriétés ferromagnétiques. Le matériau retrouve ses propriétés ferromagnétiques quand la température redescend en-dessous de la température de Curie.

1.6. Transitions de phases

De par leurs propres moments magnétiques orbital et de spin, les électrons, tout comme le noyau de l'atome, contribuent au moment magnétique total d'un atome. Le moment magnétique μ_n du noyau est toutefois négligeable par rapport à la contribution électronique μ_r ,

avec $\mu_n \ll \mu_r$. L'agitation thermique entraîne une augmentation de l'énergie des électrons, causant un désordre par mouvement et la disparition de l'ordre magnétique.

En physique et en science des matériaux, les matériaux ferromagnétiques, paramagnétiques, ferrimagnétiques et antiferromagnétiques ont des moments magnétiques intrinsèques différents. C'est à une température de Curie T_C spécifique qu'un matériau change de propriétés magnétiques.

Les différentes transitions de phases possibles sont :

En-dessous de $T_C \leftrightarrow$ Au-dessus de T_C

Ferromagnétique \leftrightarrow Paramagnétique

Ferrimagnétique \leftrightarrow Paramagnétique

Le point de Curie caractérise donc la transition de phase entre deux états magnétiques. La transition entre les deux états est réversible.

- Au-dessous de T_C le matériau peut donc posséder une aimantation permanente ; cet état se caractérise par une interaction des moments magnétiques leur permettant de garder une même orientation à grande échelle.
- Au-dessus de T_C le matériau est paramagnétique et ne peut donc posséder qu'une aimantation temporaire, générée par un champ magnétique extérieur, cet état se caractérise par un désordre d'orientation en l'absence de champ extérieur, dû à l'agitation thermique.

Voici quelques éléments et alliages ferromagnétiques avec leur température de Curie [5] :

Matériau	Co	Fe	Fe ₃ O ₄	CuFe ₂ O ₄	MgFe ₂ O ₄
T_C (K)	1388	1043	858	728	713

Tableau.1.1. Des éléments et alliages ferromagnétiques avec leur température de Curie

1.7. Classification des matériaux selon leurs propriétés magnétiques

Il existe plusieurs formes de magnétisme, la meilleure façon d'introduire les différents types de magnétisme est de décrire comment les matériaux réagissent aux champs magnétiques, où certains matériaux sont beaucoup plus magnétiques que d'autres. La principale distinction est que dans certains matériaux il n'y a pas d'interaction collective des moments magnétiques atomiques, alors que dans d'autres matériaux, il y a une très forte interaction entre les moments atomiques. Ainsi, le comportement magnétique des matériaux peut être classé dans les deux groupes suivants [6-7].

Les matériaux magnétiques non ordonnés et les matériaux magnétiques ordonnés. Le premier groupe correspond au magnétisme non coopératif, catégorie dans laquelle on trouve les diamagnétiques et les paramagnétiques, le second groupe correspond au magnétisme coopératif où l'on trouve les ferromagnétiques, les antiferromagnétiques et les ferrimagnétiques (**Figure.1.3**). La **Figure.1.4** donne une classification des éléments du tableau périodique suivant leurs comportements magnétiques à la température ambiante.

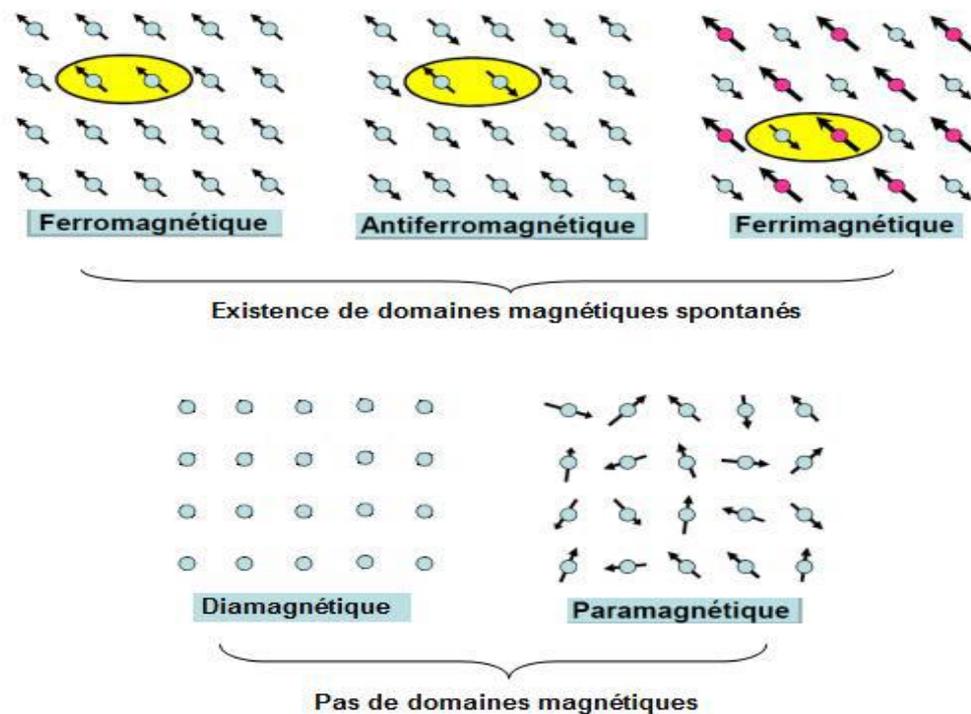


Figure.1.3. Classification des matériaux magnétiques.

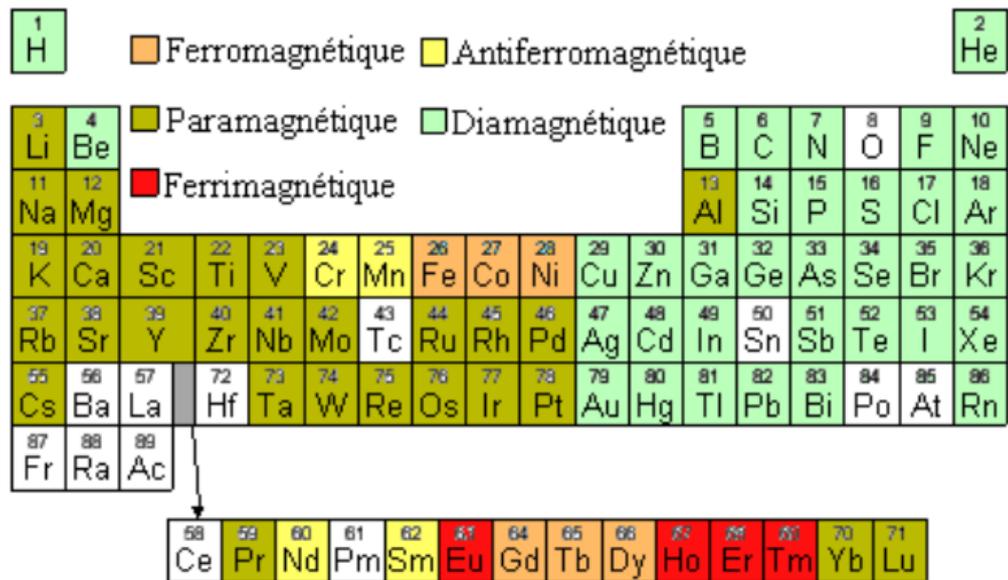


Figure.1.4. Comportement magnétique des éléments du tableau périodique [8].

1.7.1. Diamagnétique

Les matériaux diamagnétiques sont des matériaux dont les atomes n'ont pas de moment magnétique individuel en absence de champ magnétique. Lors de l'application d'un champ magnétique extérieur, le mouvement orbital des électrons est modifié. Il en résulte une polarisation magnétique (apparition d'une faible aimantation) de sens opposé à la direction du champ appliqué (**Figure.1.5**). C'est-à-dire que le diamagnétisme est une forme faible de magnétisme, il est négligeable par rapport aux autres phénomènes magnétiques mais présent dans tous les matériaux, et n'apparaît que lorsqu'un champ externe est appliqué.

Les matériaux diamagnétiques se caractérisent par une susceptibilité négative, comme dans le quartz, l'eau, l'acétone, le cuivre, le plomb, elle est également indépendante de la température. En vertu de la loi de Lenz, le vecteur aimantation \vec{M} est de sens opposé à celui du vecteur champ magnétique \vec{H} . Ce qui est en accord avec le fait que $\chi < 0$. Si χ (susceptibilité magnétique) est négatif, le matériau est diamagnétique.

La valeur typique de la susceptibilité magnétique est petite, de l'ordre de ($\chi_m \sim -10^{-6}$). Les gaz rares, certains métaux, la plupart des métalloïdes et un grand nombre de composés organiques sont diamagnétiques. Leurs susceptibilités relatives, est de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} . Cette forme du magnétisme n'a pas d'importance pratique.

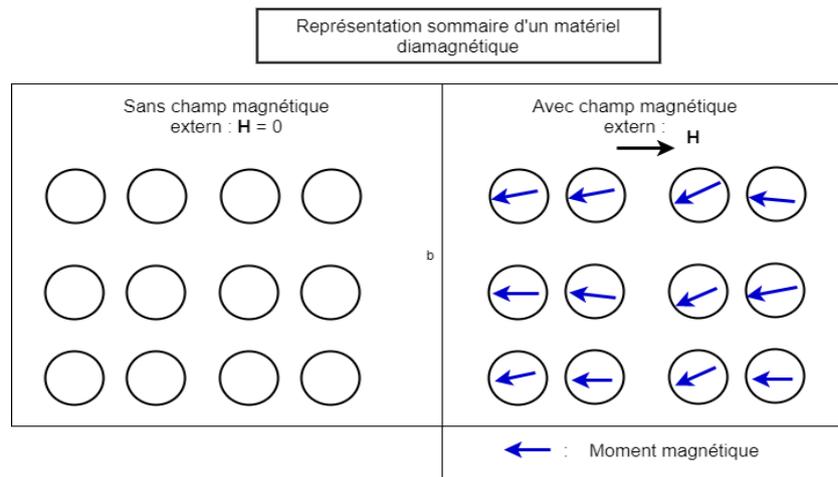


Figure.1.5. Diamagnétisme : schéma d'atomes sans spin d'un matériau [9].

1.7.2. Le paramagnétisme

À l'échelle microscopique, et à température ambiante les matériaux paramagnétiques sont des matériaux qui contiennent des atomes magnétiques dont les moments sont désordonnés dans toutes les directions à cause de leur agitation thermique (**Figure.1.6**). En absence du champ magnétique, les moments magnétiques sont disposés au hasard et se compensent en moyenne de telle sorte que l'aimantation totale soit nulle. Cette dernière est non nulle si on applique un champ magnétique \vec{H} , les moments magnétiques s'alignent avec la direction du champ. Ainsi, les matériaux paramagnétiques se caractérisent par une susceptibilité magnétique faible mais positive $\chi > 0$, comprise entre 10^{-6} et 10^{-3} .

Les matériaux paramagnétiques comprennent la plupart des éléments chimiques et certains composés. Ils ont une perméabilité magnétique relative légèrement supérieure à 1 et sont donc attirés par les champs magnétiques. Certains métaux sont paramagnétiques, quelques sels et les matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques lorsqu'ils sont chauffés au-dessus de leur température de Curie. Généralement, les matériaux diamagnétiques et paramagnétiques sont considérés comme non magnétiques car les magnétisations sont relativement faibles et ne persistent que lorsqu'un champ magnétique est appliqué ou présent.

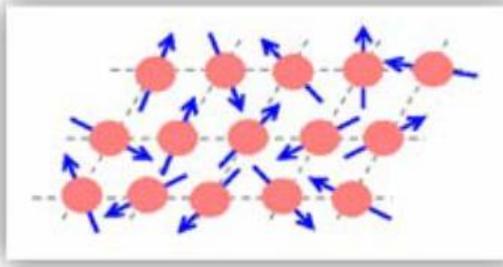


Figure.1.6. Moments magnétiques complètement désordonnés en absence du champ.

1.7.3. Le ferromagnétisme

Les matériaux ferromagnétiques sont des matériaux qui peuvent être magnétisés par un champ magnétique externe et rester magnétisés après la suppression du champ externe. Les moments magnétiques permanents dans les matériaux ferromagnétiques résultent de moments magnétiques atomiques dus aux spins des électrons non appariés en raison de la structure électronique. Il existe également une contribution du moment magnétique orbital qui est faible par rapport au moment de spin. Ainsi, même en l'absence de champ appliqué, les moments magnétiques des électrons dans le matériau s'alignent spontanément parallèlement les uns aux autres. Cette interaction des moments entre eux est appelée interaction d'échange d'Heisenberg [10-11], résulte du principe d'exclusion de Pauli. L'énergie d'échange entre les spins de deux atomes voisins (i,j) est exprimée par la relation suivante :

$$E_{ech} = -\sum_{i \neq j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (1.9)$$

J_{ij} est l'intégrale d'échange entre deux spins voisins et caractérise le degré de recouvrement des orbitales atomiques.

Les interactions d'échanges des matériaux ferromagnétiques entrent en compétition avec l'agitation thermique. À une température de Curie T_c , l'ordre magnétique dû aux interactions d'échanges disparaît, l'agitation thermique dans ce cas conduit à des matériaux paramagnétiques. En l'absence de champ appliqué, les moments s'arrangent dans des géométries complexes, appelées domaines magnétiques (**Figure.1.3**). L'énergie du système diminue en raison de cet arrangement. Lorsqu'un champ magnétique externe est appliqué sur un matériau ferromagnétique, les domaines magnétiques s'alignent progressivement avec la direction du champ (**Figure.1.7**).

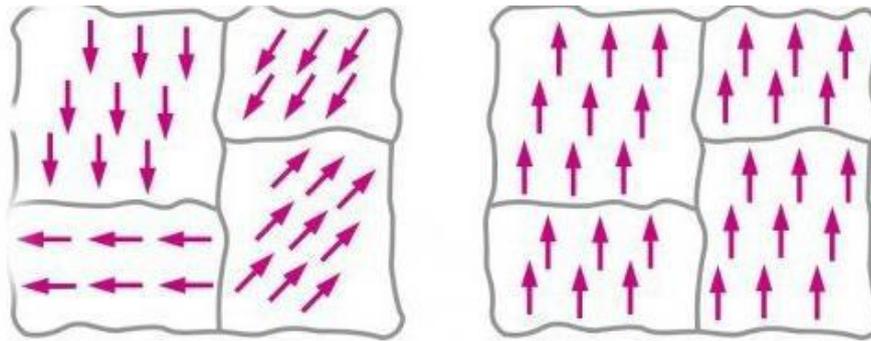


Figure.1.7. Arrangement aléatoire (A gauche) et ordonné (A droite) respectivement en absence et en présence d'un champ magnétique externe d'une substance ferromagnétique.

Le ferromagnétisme est très important dans l'industrie et la technologie moderne. Les matériaux ferromagnétiques peuvent être divisés, en matériaux magnétiquement doux qui peuvent être magnétisés mais n'ont pas tendance à rester magnétisés. Généralement, les matériaux doux possèdent des susceptibilités élevées du fait qu'ils réagissent facilement avec le champ. Et en matériaux magnétiquement durs, ces matériaux sont caractérisés par des cycles d'hystérésis larges et par des champs coercitifs élevés. Ils sont souvent utilisés pour faire des aimants permanents.

1.7.4. Le ferrimagnétisme

Un matériau ferrimagnétique est un matériau qui a des populations d'atomes avec des moments magnétiques opposés, comme dans l'antiferromagnétisme ; cependant, pour les substances ferrimagnétiques les moments sont parallèles de sens inverse et d'intensité différente. Il en résulte une aimantation spontanée du matériau, même en l'absence de champ magnétique extérieur appliqué [12-13-14] ; le moment résultant étant positif, ou négatif (**Figure.1.8**). Le ferrimagnétisme est le magnétisme d'une classe d'oxydes appelés ferrites. Dans la structure cristalline de ces matériaux, les moments magnétiques d'une substance ferrimagnétique sont antiparallèles dans un domaine particulier du matériau et de grandeurs différentes, le moment magnétique total est différent de zéro.

Au-dessus d'une température critique (température de Curie), le ferrimagnétisme disparaît et le matériau se comporte comme un paramagnétique. Les caractéristiques magnétiques macroscopiques des ferrimagnétiques et des ferromagnétiques sont similaires, une aimantation est toutefois généralement plus faible que dans le cas d'un matériau ferromagnétique. Les matériaux ferrimagnétiques, sont d'une grande importance pour l'ingénieur, comme les

ferrites qui sont largement utilisés dans les produits ménagers tels que les aimants de réfrigérateur et le $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [15].

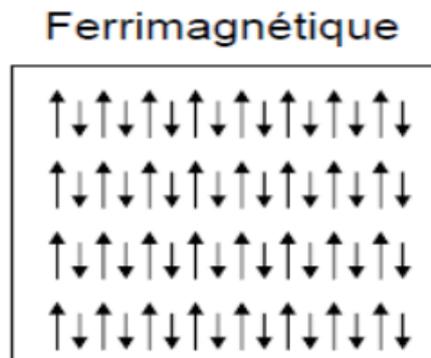


Figure.1.8. Réseau de spin d'un matériau ferrimagnétique.

1.7.5. Antiferromagnétique

La susceptibilité magnétique de ces matériaux est positive mais généralement plus faible que celle des matériaux ferromagnétiques. De manière similaire à ces derniers, pour des températures supérieures à une température critique, appelée température de Néel T_N , ces matériaux se comportent comme des paramagnétiques. Si le couplage des spins d'électrons aboutit à un alignement antiparallèle, les spins s'annuleront et aucun moment magnétique net ne se produira. C'est ce qu'on appelle l'antiferromagnétisme.

1.8. Classification des matériaux ferromagnétiques

À partir de la forme du cycle d'hystérésis qui représente la réponse d'un matériau à un champ appliqué et la valeur de champ coercitif (H_C), les matériaux magnétiques peuvent être groupés en deux grands types : matériaux magnétique doux et matériaux magnétiques durs.

1.8.1. Matériaux magnétiques doux

Les matériaux ferromagnétiques doux sont une classe de matériaux magnétiques qui se magnétisent et démagnétisent facilement, ils possèdent un faible champ coercitif ($< 10 \text{ A/m}$), et peuvent donc s'aimanter facilement sous l'action d'un champ magnétique faible. Cela s'accompagne généralement d'une perméabilité très élevée et des pertes magnétiques faibles. Pour ces matériaux, l'aimantation peut facilement inverser la direction de lignes de champs magnétique sans trop dissiper l'énergie. On utilise un matériau magnétique doux lorsque celui-ci doit canaliser un flux magnétique variable à de hautes fréquences, sans subir d'échauffement ou sans que sa réaction soit trop sensible à la fréquence du champ. Ces matériaux sont utilisés dans les transformateurs, électro-aimant, moteurs, transformateurs, relais et circuits de commutation.

etc. [15-16]. Parmi les matériaux magnétiques doux les plus utilisés, nous citons : le fer pur, les alliages Fe-Ni (permalloy), les alliages Fe-Si, les alliages Fe-Al, etc. [17]. Ces matériaux sont caractérisés par un cycle d'hystérésis étroit (**Figure.1.9**) et ont une perméabilité très grande, ils peuvent être aimantés et désaimantés facilement.

1.8.2. Matériaux magnétiques durs

À l'inverse d'un matériau doux, on qualifie de « dur » un matériau magnétique dont le champ coercitif est très élevé ($> 10 \text{ kA/m}$), donc qui s'aimante et se désaimante très difficilement. On distingue les ferromagnétiques durs des ferromagnétiques doux par leurs propriétés magnétiques, telles que la forme de leur cycle d'hystérésis.

Le cycle d'hystérésis des ferromagnétiques doux est fin et allongé vers le haut, alors que celui des ferromagnétiques durs est aplati et allongé sur l'axe des abscisses. On appelle matériaux magnétiques durs ceux caractérisés par un champ coercitif élevé et une induction rémanente élevée. Ces matériaux ont un cycle d'hystérésis large, après l'élimination du champ extérieur, ils ont une faible perméabilité. Les ferromagnétiques durs ont la particularité de s'aimanter fortement en présence d'un champ magnétique extérieur. En absence de champ magnétique extérieur ils possèdent une aimantation naturelle. La dureté magnétique est due aux fines particules ayant une forme et une anisotropie cristalline. Les ferromagnétiques durs sont utilisés dans les moteurs électriques de faible puissance, les supports d'enregistrement, mini-pompes, etc. [16-18]. La **Figure.1.9** montre les cycles d'hystérésis typiques pour les matériaux magnétiques durs et doux.

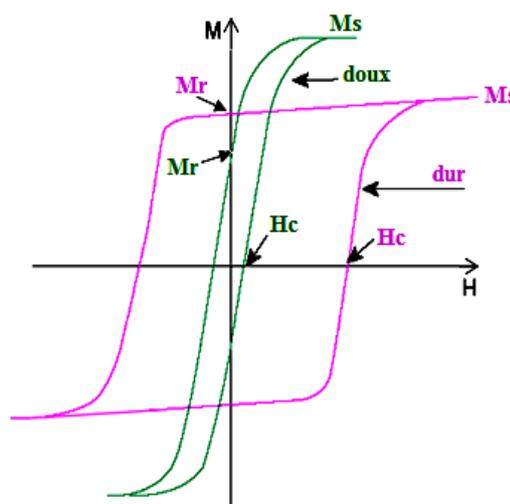


Figure.1.9. Cycles d'hystérésis des matériaux magnétiques durs et doux.

1.9. Les matériaux demi-métalliques ferromagnétiques

En l'absence de couplage spin-orbite, ou un couplage spin-orbite très faible, un solide peut être décrit par deux densités d'état distinctes, une pour chaque direction de spin. Si les densités d'états électroniques sont identiques, le solide est non magnétique, si elles sont différentes, le solide est magnétique. Les propriétés électriques sont déterminées par la position du niveau de Fermi. Pour les solides non magnétiques, il existe deux possibilités : un conducteur ou un isolant. Cependant, pour les solides magnétiques, il existe une troisième option. Le niveau de Fermi coupe une bande pour une seule direction de spin. Ces matériaux sont appelés demi-métaux, ils ont été découverts par De Groot en 1983 dans ses travaux sur le NiMnSb et ils ont une certaine propriété magnétique.

Les électrons d'une orientation de spin donnée (« up » ou « down ») sont métalliques, tandis que les électrons de l'autre orientation de spin ont un comportement isolant ou semi-conducteur. Autrement dit, les demi-métaux ont une polarisation en spin de 100 % puisque la contribution à la conduction provient soit des électrons de spin « up » soit des électrons de spin « down ». Puisque la direction de la cellule unité et la direction de spin isolante contiennent un nombre entier d'électrons, les demi-métaux ont nécessairement un moment magnétique entier par unité de cellule. [19]

Les demi-métaux présentent un très grand intérêt pour le développement des applications pratiques pour les dispositifs de mémoire et les processeurs informatiques - sont déjà étudiés, notamment dans le domaine naissant de la spintronique. En combinant les propriétés métalliques et isolantes dans un système unique et à un niveau microscopique dans chaque cellule unitaire, on peut considérer que les demi-métaux constituent un nouvel état de la matière.

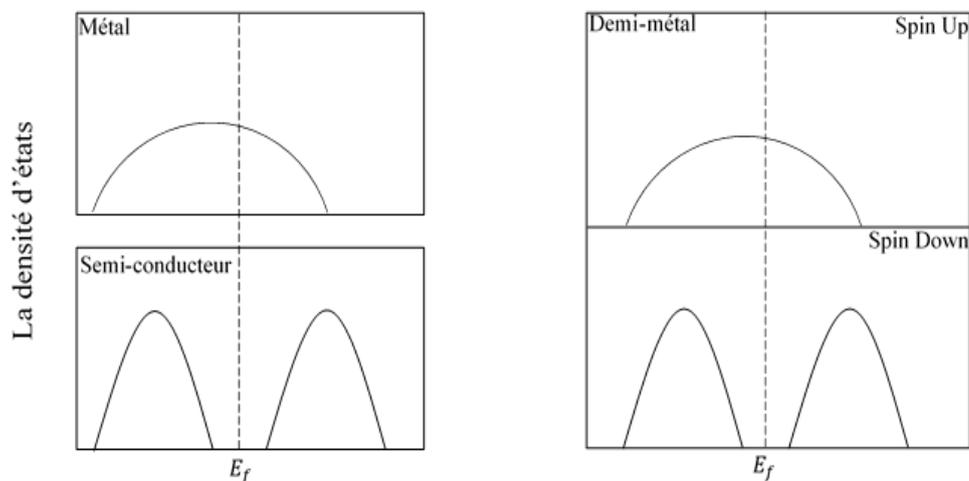


Figure .1.10. Représentation schématique de la densité d'états pour un demi-métal par rapport aux métaux normaux et aux semi-conducteurs.

1.10. Classes des demi-métaux

Pour obtenir une compréhension de base des propriétés demi-métalliques et les différences entre classes, nous donnons un aperçu en termes de la densité d'états (DOS) basé sur les propriétés d'un seul électron. Leurs orbitales « d » jouent un rôle clé dans la demi-métallicité. En tenant compte des interactions d-d et d-p, la demi-métallicité de composés peut être comprise en termes de champ cristallin, l'hybridation et l'interaction d'échange. Coey et Venkatesan en 2002 [20] ont classé la DOS des demi-métaux en cinq catégories.

Le type I : Dans ce cas, soit l'hybridation des niveaux 4s avec les états 2p de l'oxygène fait déplacer les niveaux 4s au-dessus du niveau de Fermi, soit l'hybridation p-d fait descendre le niveau de Fermi dans la bande d bien en-dessous de la bande 4s. Les demi-métaux de type I n'ont que des électrons « up » au niveau de Fermi, ce qui fait que la conduction est assurée par les électrons « up ».

Le type II : Dans ce type et contrairement au type I, la conduction se fait par les électrons « down ».

Le type III : Les électrons « up » au niveau de Fermi sont localisés et les électrons « down » délocalisés ou vice-versa. Les électrons d'une seule orientation de spin contribuent de manière significative à la conduction, du fait d'une grande différence de masses effectives entre les électrons « up » et « down ».

Le type IV : Il concerne les demi-métaux magnétiques avec une grande différence de masse effective entre, par exemple, les électrons de spin « down » et les trous de spin « up ». Les électrons de spin « up » sont ici itinérants tandis que ceux de spin « down » sont localisés.

Le type V : se référant aux semi-conducteurs magnétiques, pour lesquels les bandes de conduction pour les deux orientations de spin sont décalées l'une par rapport à l'autre, ce qui engendre des trous de spin « down ». Un semi-conducteur magnétique peut être un demi-métal si l'une de ces trois conditions est accomplie : les bandes de valence pour les deux orientations de spin sont décalées l'une par rapport à l'autre de telle sorte que le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour l'une des deux directions de spin, ou alors les bandes de conduction pour les deux orientations de spin sont décalées l'une par rapport à l'autre de telle sorte que le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour l'une des deux directions de spin, ou enfin le dopant crée une bande pour laquelle le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour l'une des deux directions de spin.

1.11. Quelques exemples de demi-métaux

Il existe de nombreux types de matériaux demi-métaux, le Tableau.1.2 en liste quelques-uns. On remarque que certains demi-métaux ont des températures de Curie plus élevées que d'autres. La polarisation en spin est proche de 100 % à basse température et l'on espère obtenir une forte polarisation en spin à température ambiante lorsque la température de Curie est très élevée. En effet, la perte de l'ordre ferromagnétique s'accompagne d'une décroissance de la polarisation [21].

Certains demi-métaux ont la particularité d'avoir une aimantation égale à un nombre entier de magnétons de Bohr. Les demi-métaux dont la température de Curie est supérieure à la température ambiante sont plus intéressants pour les applications.

Structure	Matériau	Polarisation en spin	Aimantation de saturation (μ_0 /formule unité)	Température de Curie (K)	Références
Rutile AO ₂	CrO ₂	96 %	2	390	[22]
Manganites ABMnB	La _{1-x} Sr _x MnO ₃	95 %		340	[23]
Heuslers A ₂ MnB	Co ₂ MnSi	89 %	5	985	[24]
Double pérovskite	Sr ₂ FeMoO ₆	85 %	4	415	[25]
Half Heuslers AMnB	NiMnSb		5	730	[26]

Tableau.1.2. Quelques exemples de demi-métaux avec leur structure, leur polarisation en spin mesurée et leur aimantation à saturation.

1.12. La spintronique

Les composants électroniques standards basés sur des semi-conducteurs et l'électronique conventionnelle sont exploités en utilisant la charge des électrons. L'électron possède également un moment magnétique approprié appelé moment de spin. Dans un matériau non magnétique, qu'il soit métallique, isolant ou semi-conducteur, le nombre d'électrons de spin up et de spin down est le même. Dans un matériau magnétique, par contre, le nombre d'électrons de spin up et de spin down est différent, puisque c'est justement cette différence qui donne lieu à l'apparition d'un moment magnétique. [27-28]

Nous savons que l'électron tourne autour de son axe. Le spin peut être parallèle ou antiparallèle. Ce degré de spin peut être utilisé pour changer la façon dont les données sont changées ou portées. Ce domaine qui utilise le spin des électrons est appelé la spintronique. L'utilisation du spin fournit des fonctionnalités supplémentaires avec une vitesse accrue. On montre que les propriétés de base des électrons sont utilisées pour la manipulation et le stockage des données. Dans l'électronique actuelle, chaque fonction requise est conçue et fabriquée en puces séparées et ces puces sont interconnectés pour obtenir les fonctionnalités souhaitées avec de nouvelles caractéristiques.

L'objectif principal de la spintronique est d'acquérir des connaissances sur les phénomènes dépendants du spin et de les exploiter pour de nouvelles fonctionnalités. La percée dans ce domaine était la découverte de la magnétorésistance géante (Giant Magnétorésistance ou GMR) par Albert Fert et Peter Grunberg. Elle est observée dans des multicouches métalliques par l'intermédiaire du transport dépendant du spin de l'électron. La découverte de l'effet de la magnétorésistance à effet de tunnel (TMR) était également une étape importante.

Les mémoires vives magnétiques à accès aléatoire (ou MRAM : Magnetic Random Access Memories) est une application de la magnétorésistance géante et la magnétorésistance tunnel. Elle est devenue de plus en plus intéressante. En fait, le MRAM est pour remplacer la mémoire vive dynamique (DRAM) dans la mémoire RAM des ordinateurs actuels avec des temps d'accès beaucoup plus courts. Contrairement aux DRAM, les informations ne sont plus stockées dans les MRAM sous la forme de charges électriques mais sous la forme de moments magnétiques grâce à la technologie de cintrage des tunnels magnétiques. Ce type de mémoire n'exige pas que les données soient continuellement mises à jour, donc consomme beaucoup moins d'énergie que dans les mémoires DRAM actuelles.

1.13. La magnéto-résistance géante (GMR)

La magnéto-résistance géante est un premier exemple de l'effet spintronique. En effet, la découverte en 1988 de la magnéto-résistance géante (GMR : Giant Magnetic Resistance) par les équipes d'Albert Fert en France [29] et de Peter Grünberg en Allemagne [30] a conduit à un bouleversement technologique important dans le domaine de la microélectronique.

Ces auteurs ont mis en évidence l'effet caractéristique du degré de liberté de spin observé dans des multicouches composées d'une alternance de couches ultrafines de fer et de chrome (**Figure.1.11. a**) dans lesquelles, ils ont observé un changement de résistance bien plus important que dans les conducteurs classiques (**Figure.1.11.b**). Cette découverte leur a valu le prix Nobel de physique qui leur a été attribué le 9 octobre 2007 [31-32].

En absence du champ magnétique, les couches de fer et de chrome sont en état antiparallèle. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, l'état antiparallèle bascule vers un état parallèle aligné. Ainsi, la résistance des multicouches est faible lorsque les moments magnétiques des couches magnétiques sont alignés et important lorsqu'ils sont opposés.

De ce fait, une meilleure conduction, à travers les couches ferromagnétiques, est obtenue par les électrons d'une direction de spin, connue sous le nom de direction des pin majoritaire (**Figure 1.11.c**).

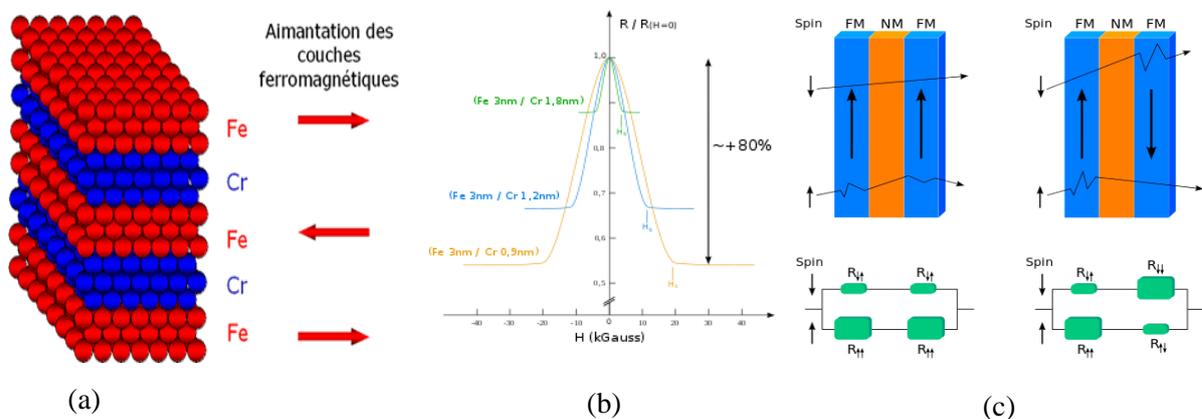


Figure.1.11. a) Représentation schématique d'une multicouche semblable à celle de la découverte de la magnéto-résistance géante. b) Les données expérimentales de Albert Fert (1988) montrant une magnéto-résistance qui s'élève à 80 %. c) Illustration de la conduction par deux canaux indépendants pour les électrons de spin-up et de spin-down, en configuration antiparallèle et parallèle, respectivement.

Quand le moment magnétique de toutes les couches est parallèle, la moitié des électrons sont de spin majoritaire dans toutes les couches magnétiques ce qui induit un effet de court-circuit par un canal de conduction de faible résistance électrique. Inversement, dans la configuration antiparallèle, les électrons des deux directions de spin sont ralentis dans une couche ferromagnétique sur deux, l'effet de court-circuit n'existe plus et la résistance est plus importante. Suite à ces circuits de résistances équivalentes, on peut obtenir la résistance totale du système dans des orientations parallèles et antiparallèles ainsi que le rapport GMR :

$$R_P = \frac{2R_{\uparrow\downarrow}r_{\uparrow\uparrow}}{r_{\uparrow\uparrow}+R_{\uparrow\downarrow}} \quad (1.10)$$

$$R_{AP} = \frac{R_{\uparrow\downarrow}r_{\uparrow\uparrow}}{2} \quad (1.11)$$

$$GMR = \frac{R_{AP}-R_P}{R_{AP}} \quad (1.12)$$

$$GMR = \frac{(R_{\uparrow\downarrow}-r_{\uparrow\uparrow})^2}{4R_{\uparrow\downarrow}r_{\uparrow\uparrow}} \quad (1.13)$$

Dès la découverte de la magnétorésistance géante, les industriels de l'enregistrement magnétique ont lancé des programmes de recherche très actifs pour voir s'il était possible d'utiliser ce nouveau phénomène dans les têtes de lecture des disques durs d'ordinateur.

C'est ainsi que les premières applications de la magnétorésistance ont vu le jour en introduisant des vannes de spin par IBM en 1998 [33]. Les vannes de spin sont des multicouches GMR, présentant une variation de résistance relativement forte (typiquement une dizaine de %) dans des champs magnétiques faibles (quelques mT) et sont composées de deux couches ferromagnétiques ayant de champs coercitifs différents, séparées par une couche non magnétique suffisamment épaisse pour éviter tout couplage antiferromagnétique entre les deux couches magnétiques.

1.14. La magnétorésistance tunnel (TMR)

Dans sa forme la plus simple, une jonction tunnel magnétique [34-35] est une triple couche qui comprend une très fine couche d'un matériau isolant ou semi-conducteur (environ 2 nm d'épaisseur) prise en sandwich entre deux couches ferromagnétiques. Si une différence de potentiel est appliquée entre les couches ferromagnétiques, ou électrodes, un courant circule à travers la couche isolante (**Figure.1.12**) également appelée barrière tunnel. L'existence de ce courant n'est pas triviale ; c'est une des conséquences surprenantes de la théorie quantique.

Généralement, la résistance est minimale lorsque les aimantations sont en configuration parallèle et atteignent une valeur maximale pour une configuration antiparallèle. Cet effet est nommé magnétorésistance tunnel (TMR), et est quantifié à partir de la variation relative de résistance observée entre ces deux valeurs extrêmes :

$$TMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} \quad (1.11)$$

Cet effet de magnétorésistance tunnel observé dans des MTJ ou JTM (Magnetic Tunnel Junction) est une conséquence de la polarisation du spin du transport des électrons par effet tunnel dans la barrière. Les JTM peuvent également être utilisées comme éléments de stockage d'informations binaires. En effet, il est possible d'obtenir une configuration parallèle ou antiparallèle des aimantations en champ nul qui conduit à deux états de résistance accessibles ; ceci permet alors d'enregistrer un état 0 ou un état 1 et de le conserver sans dépenser d'énergie.

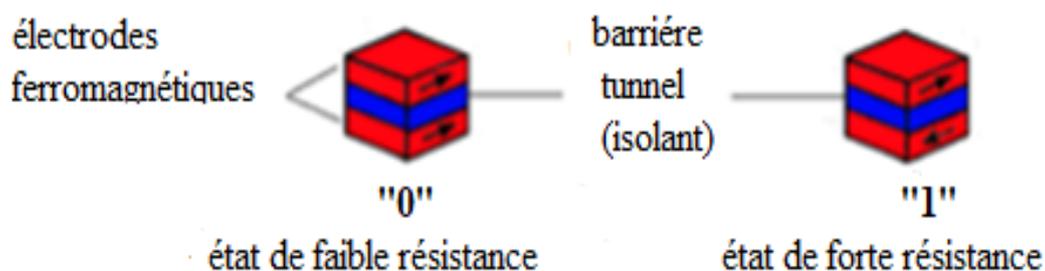


Figure.1.12. Représentation des cellules mémoires constituées d'une jonction tunnel magnétique (JTM).

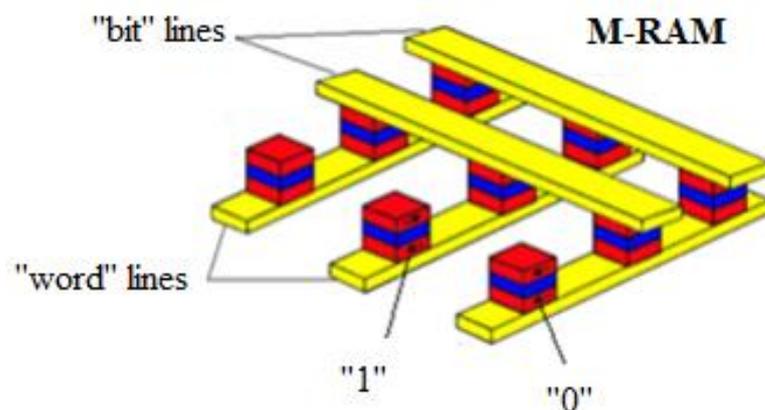


Figure .1.13. Schéma d'une MRAM construit à partir des JTM connectées à un réseau de lignes conductrices appelées « bit » line et « word » line.

Dans cette optique, l'aimantation d'une couche magnétique est bloquée tandis que l'aimantation de l'autre couche peut changer de sens. Les mémoires vives magnétiques à accès aléatoire (ou MRAM : Magnetic Random Access Memories) [36-37] présentent de nombreux avantages par rapport aux différents autres types de mémoires existantes sur le marché. Elles allient la propriété de non volatilité des mémoires Flash et ferroélectriques tout en ayant des densités de stockage et des temps d'accès comparables à ceux des mémoires vives volatiles de type SRAM et DRAM.

La **figure.1.13** représente l'architecture d'une MRAM où chaque point mémoire, constitué d'une MTJ, se trouve à l'intersection de lignes de « bit » et de lignes de « word ». L'écriture est effectuée en faisant passer un courant à travers ces lignes afin de créer deux champs magnétiques orthogonaux au niveau de la jonction qui vont changer à tour l'orientation de l'aimantations.

1.15. De nouveaux matériaux pour l'électronique de spin

La magnétorésistance géante a été mise en évidence sur des multicouches métalliques. Mais depuis quelques années, certains matériaux ont révélé des potentialités spintroniques remarquables. Il existe de nombreux matériaux candidats pour servir ce domaine scientifique. Parmi les contributions les plus importantes à cet effort : les semi-conducteurs magnétiques dilués [38] qui visent à conférer des propriétés magnétiques aux semi-conducteurs traditionnels, les oxydes fonctionnels [39] et notamment parmi eux les multiferroïques [40], et les semi-conducteurs organiques [41], dont les propriétés spintroniques émergentes ne cessent de surprendre.

1.16. Oxydes pour l'électronique de spin

Les avancées dans la maîtrise de la croissance des couches minces d'oxydes ont rendu possible l'obtention de films minces de très grande qualité cristalline et leur insertion dans des hétérostructures pour l'électronique de spin (**Figure .1.14**).

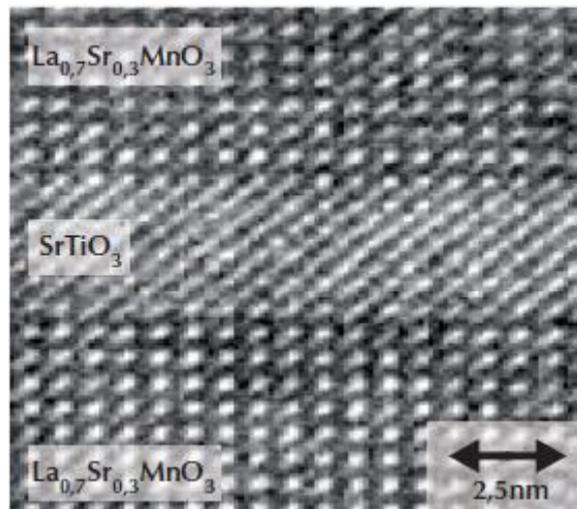


Figure .1.14. Image au microscopie électronique haute résolution d'une hétérostructure d'oxydes, réalisée par ablation laser pulsée, composée d'une couche mince de 2,4 nm d'épaisseur de SrTiO₃ prise en sandwich entre deux couches de LSMO. [42]

1.17. Intérêt des oxydes

Le rôle des oxydes dans l'électronique n'a cessé de croître ces dernières années. Ceci est dû à la grande diversité de propriétés physiques qu'ils présentent (ferroélectricité, magnétisme, caractère multiferroïque, comportement isolant, semi-conducteur, métallique, supraconductivité...) et à la possibilité de les moduler aisément par des facteurs extérieurs (contrainte, champs...). C'est donc tout naturellement que ces matériaux ont trouvé leur place dans des hétérostructures pour l'électronique de spin, pour y apporter des fonctionnalités optimisées ou nouvelles. Nous ne mentionnerons que brièvement deux domaines, pourtant très actifs.

- (i) La recherche d'oxydes magnétiques semi-conducteurs dilués rejoint en l'élargissant le domaine des semi-conducteurs à large bande interdite, comme GaN ou ZnO. Des comportements ferromagnétiques à température ambiante ont été observés après incorporation d'impuretés magnétiques dans différents oxydes comme ZnO, TiO₂, SnO₂, In₂O₃ ou HfO₂... Les résultats sont ambigus, et les mécanismes (intrinsèques, ou extrinsèques : défauts, inhomogénéités) à l'origine du magnétisme de ces matériaux restent à élucider.
- (ii) La famille des oxydes comporte également des matériaux ferro-ou ferrimagnétiques isolants pouvant être utilisés comme barrière tunnel magnétique pour filtrer selon leur spin les électrons venant d'une électrode non magnétique [43]. De tels filtres en spin ont été obtenus en utilisant EuO, NiFe₂O₄, CoFe₂O₄, BiMnO₃ et La_{0,1}Bi_{0,9}MnO₃ (LBMO)

comme barrière. Le devenir de cette thématique dépend de notre faculté à conserver dans des couches nanométriques le caractère ferromagnétique de ces matériaux complexes.

1.18. Des propriétés intéressantes d'oxydes

Semi-conducteurs : oxyde de fer(II) (FeO) ; supraconducteurs : oxydes mixte de baryum, de cuivre et d'yttrium (YBa₂Cu₃O_{7-δ}) réfractaires : oxyde de cérium (IV) (CeO₂ ; point de fusion de 2400 °C), alumine (Al₂O₃), oxyde de magnésium (MgO) ; colorants : dioxyde de titane (TiO₂), blanc pour la peinture, divers oxydes de chrome entre autres pour le verre ; catalyseurs : alumine, zéolithes à base de silice SiO₂, oxydes de platine (catalyseur d'Adams, etc.) ; matériaux composites, céramique, ciments et verres : surtout la silice dans les verres, le calcaire ou la calcite (CaCO₃) dans les ciments ; combustibles dans les centrales nucléaires (sous forme d'oxydes parce qu'ils sont plus maniables sous cette forme, l'uranium réagissant spontanément avec l'air au-delà d'une certaine température).

1.19. Oxyde

Un oxyde est un composé de l'oxygène avec un élément moins électronégatif que lui, c'est-à-dire tous sauf le fluor et lui-même. Le terme « oxyde » désigne également l'ion oxyde O²⁻. Un oxyde contenant une proportion d'oxygène moins élevée ou plus élevée qu'un oxyde normal est appelé respectivement sous-oxyde ou peroxyde.

De manière générale, on définit un oxyde comme un composé chimique constitué d'oxygène avec un autre élément chimique moins électronégatif que lui. Par exemple, la rouille est de l'oxyde de fer et le corindon est de l'oxyde d'aluminium. La plupart des minéraux connus sur terre sont en fait des oxydes et ils sont très répandus dans l'univers. Beaucoup d'oxydes ont une grande importance : le plus important d'entre eux est le monoxyde de dihydrogène, H₂O, qui n'est autre que l'eau. Selon le composé associé à l'oxygène et son degré d'oxydation, l'oxyde est moléculaire (eau, dioxyde de carbone) ou cristallin avec une structure qui varie d'une forte ionicité (Na₂O, CaO) à des solides semi-conducteurs (FeO).

Les oxydes ont une structure, en général, cristalline, bien que certains soient amorphes (comme le verre, forme amorphe du dioxyde de silicium). Dans les oxydes cristallisés, les liaisons entre les atomes sont partiellement ioniques, partiellement covalentes et partiellement métalliques (surtout pour les degrés d'oxydation faibles des métaux de transition). Par simplification, on considère souvent des liaisons purement ioniques.

Une propriété importante des oxydes est leur comportement vis-à-vis de l'eau. Beaucoup d'oxydes réagissent avec l'eau pour donner des acides (d'autant plus forts que l'élément associé à

l'oxygène est électronégatif ou fortement oxydé, le cas extrême étant représenté par l'acide perchlorique HClO_4 mais on trouve aussi l'acide sulfurique H_2SO_4), de l'autre côté on trouve des oxydes basiques avec en tête les oxydes alcalins, en particulier Na_2O qui réagit avec l'eau pour donner NaOH : la soude caustique fortement basique (ne pas confondre avec la soude Na_2CO_3) et, entre les deux, on trouve les oxydes amphotères comme CuO ou Al_2O_3 qui selon le contexte se comportent comme les oxydes acides ou comme les oxydes basiques.

En métallurgie, les oxydes (plus généralement des composés d'acide à base d'oxygène comme les carbonates, sulfates et autres) sont le point de départ de la production de métal par réduction pour la plupart des métaux à l'exception notable du sodium préparé à partir de son chlorure. Presque tous les métaux forment des oxydes au contact du dioxygène. Du fait de son agressivité, le dioxygène les recouvre d'une fine couche d'oxyde. Cette couverture peut avoir pour effet de protéger le métal sous-jacent et on parle alors de passivation, ou au contraire représenter une vulnérabilité comme dans le cas du fer. Enfin les oxydes font partie plus généralement de la famille des composés de l'oxygène au même titre que les peroxydes, les superoxydes et les ozonures.

1.20. Les oxydes métalliques

Les oxydes métalliques sont des matériaux composés d'anions oxyde et de cations métalliques. Le dioxyde d'étain, le dioxyde de titane et l'oxyde de zinc en sont des exemples. La plupart des métaux sont sous forme oxydée à l'état natif (minerai), et souvent sous forme d'oxydes (mais aussi d'hydroxydes, de sulfures et de chlorures). Les oxydes sont la forme « naturelle » des métaux, celle vers laquelle ils tendent « spontanément » à revenir (corrosion).

1.21. Oxyde de béryllium

L'oxyde de béryllium, également connu sous le nom de béryllium, est un composé inorganique de formule BeO . Ce solide incolore est un isolant électrique notable avec une conductivité thermique plus élevée que tout autre non-métal sauf le diamant, et dépasse celle de la plupart des métaux. En tant que solide amorphe, l'oxyde de béryllium est blanc. Son point de fusion élevé conduit à son utilisation comme matériau réfractaire. Il se produit dans la nature sous forme de bromélie minérale. Historiquement et dans la science des matériaux, l'oxyde de béryllium était appelé glucina ou oxyde de glucinium. Les avancées dans la maîtrise de la croissance des couches minces d'oxydes ont rendu possible l'obtention de films minces de très grande qualité cristalline et leur insertion dans des hétérostructures pour l'électronique de spin.

1.22. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté quelques généralités sur certains concepts liés à notre étude. Les demi-métaux sont des ferromagnétiques inhabituels qui ont des électrons au niveau de Fermi dans un seul état de spin, soit en spin up, soit en spin down. D'un intérêt potentiel en tant que sources et analyseurs d'électrons polarisés dans les dispositifs spintroniques. Nous avons aussi expliqué l'origine du magnétisme puis nous avons cité à ce titre les différents types des matériaux classés selon leur comportement magnétique. Nous avons également abordé la température de Curie. Ainsi que les matériaux magnétiques doux et durs. Ce chapitre nous a également rappelé les demi-métaux et la spintronique.

Références

- [1] J. Crangle, Solid-State Magnetism, Springer, 2012.
- [2] M. Dupeux, "Science des matériaux - Aide Memoire", (2004), ISBN : 2-10-005458-9.
- [3] Arati G. Kolhatkar, Andrew C. Jamison, Dmitri Litvinov, Richard C. Willson, and T. Randall Lee, Tuning the Magnetic Properties of Nanoparticles, International Journal of Molecular Sciences, 14(2013)15977-16009.
- [4] Curie, Pierre. Propriétés magnétiques des corps à diverses températures. No. 4. Gauthier Villars et fils, 1895.
- [5] V. Raghvan, "Material science and engineering: A First course", Fifth Edition.
- [6] Leszek Malkinski, "Advanced Magnetic Materials" Published by InTech (2012).
- [7] Pierre Gravereau "Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres ", ICMCB-CNRS, Université Bordeaux 1, 2012.
- [8] Respaud, M., Carrey, J., Cours de Nanomagnétisme et Spintronique, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, (2009).
- [9] M. Cyrot et al., "Magnétisme – Fondements I", EDP Sciences, 2000
- [10] W. Heisenberg, "Multi-body problem and resonance in quantum mechanics II," Zeitschr. f. Physik, vol. 38, p. 441, 1926.
- [11] P. Georges « Introduction à l'étude du magnétisme », Université de Paris. École Supérieur d'Électricité, (1966).
- [12] T.L. Etienne Magnétisme, Tome I : Fondements, Collection Grenoble sciences, (1999) 92 – 94.
- [13] R. Pierre Curie : deux couples radioactifs. Les génies de la science, novembre (2001-2002) 11.
- [14] A. Miouat, Identification-Optimisation Paramétrique et Quantification des Pertes dans les Matériaux Ferromagnétiques Doux, thèse doctorat, Université de Batna, 1996.
- [15] J. P. Bailon et J. M. Dorlot, "Des Matériaux", Presse Internationale Polytechnique, troisième édition, Canada, 2000
- [16] G. Lacroux, "Les Aimants Permanents", Edition Technique et Documentation, Lavoisier, Paris, France, 1989.
- [17] A. Ivanyi "Hysteresis models in electromagnetic computation", Academia Kiado, Budapest, Hungary, 1997.

- [18] C.Y. Fong, J E Pask, L H Yang, "Half-Metallic Materials and Their Properties", First Edition, (2013), ISBN: 978-1-908977-12-0.
- [19] Coey, J. M. D. and M. Venkatesan (2002). "Half-metallic ferromagnetism: Example of CrO₂ (invited)." *Journal of Applied Physics* 91(10): 8345-8350.
- [20] Choy, T. S., J. Chien, et al. (1999). "Correlation between spin polarization and magnetic moment in ferromagnetic alloys." *J. Appl. Phys.* 86: 562.
- [21] Ji, Y., G. J. Strijkers, et al. (2001). "Determination of the spin polarization of half-metallic CrO₂ by point contact Andreev reflection." *Physical Review Letters* 86(24): 5585- 5588.
- [22] Bowen, M., M. Bibes, et al. (2003). "Nearly total spin polarization in La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ from tunneling experiments." *Applied Physics Letters* 82(2): 233-235.
- [23] Sakuraba, Y., J. Nakata, et al. (2005). "Huge spin-polarization of L2(1)-ordered Co₂MnSi epitaxial Heusler alloy film." *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* 44: L1100.
- [24] Bibes, M., K. Bouzehouane, et al. (2003). "Tunnel magnetoresistance in nanojunctions based on Sr₂FeMoO₆." *Applied Physics Letters* 83(13): 2629-2631.
- [25] Soulen, R. J., J. M. Byers, et al. (1998). "Measuring the spin polarization of a metal with a superconducting point contact." *Science* 282: 85.
- [26] Marta Galbiati, "Molecular Spintronics: From Organic Semiconductors to Self-Assembled Monolayers", First Edition, (2016), ISBN: 978-3-319-22610-1.
- [27] Thomas Chanier, Thèse de doctorat, Université de Provence Aix-Marseille 1 (2008).
- [28] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas *Phys. Rev. Lett.* 61, 2472(1988).
- [29] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn *Phys. Rev. B* 39, 4828(R) (1989).
- [30] A. Fert, *Rev. Mod. Phys* 80 1517(2008).
- [31] P.A. Grünberg, *Phys. Today* 54, 31(2001).
- [32] B. Dieny, V. S. Speriosu, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, D. R. Wilhoit, and D. Mauri *Phys. Rev. B* 43, 1297(R) (1991).
- [33] M. Jullière, *Phys. Lett. A* 54 , 225(1975).
- [34] T.M. Kinder, R. Wong, Meservey, *Phys. Rev. Lett.* 74(16), 3273(1995).
- [35] S. S. P. Parkin, K. P. Roche, M. G. Samant, P. M. Rice et al (invited), *J. Appl. Phys* 85,5828(1999).

- [36] J.D. Boeck, W. Van Roy, J. Das, V. Motsnyi, Z. Liu, L. Lagae, H. Boeve, K. Dessen, G. Borghs, *Semicond. Sci. Tech.* 17,342. (2002).
- [37] Besombes, Lucien, et al. "Semi-conducteurs magnétiques dilués." *Bulletin de la Société française de physique* 153 (2006) : 5-9.
- [38] Bibes, Manuel, and Agns Barthelemy. "Oxide spintronics." *IEEE transactions on electron devices* 54.5 (2007) : 1003-1023.
- [39] Prellier, Wilfrid, et al. "Les matériaux multiferroïques-II-Des composés massifs aux couches minces." *Reflets de la Physique* 8 (2008) : 14-16.
- [40] Dediu, V. Alek, et al. "Spin routes in organic semiconductors." *Nature materials* 8.9 (20) : 707-716.
- [41] Fert, Albert. "Les débuts de la spintronique." *Spintronique* (2012): 8.
- [42] Moodera, Jagadeesh S., Tiffany S. Santos, and Taro Nagahama. "The phenomena of spin-filter tunnelling." *Journal of Physics: Condensed Matter* 19.16 (2007): 165202.

2.1. Introduction

Avec le développement de concepts théoriques sur la structure de la matière et grâce aux développements récents dans le domaine de la technologie informatique et simulation numérique, la modélisation des propriétés physico-chimiques et l'étude de la réactivité des espèces chimiques prend une part importante dans la recherche en science de la matière.

Un système physique est un ensemble de particules ponctuelles en interaction se déplaçant dans le champ de potentiel d'un ensemble de noyaux atomiques. Pour comprendre les différentes propriétés de ce système, il est nécessaire d'étudier le milieu dans lequel se déplacent ces particules où la mécanique quantique fournit le cadre idéal à cette étude. La description de la mécanique quantique d'un système à N électrons requiert le calcul de la fonction d'onde correspondante $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ (le spin est omis ici pour des raisons de simplicité). En principe ceci peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, $\hat{H}\Psi = E\Psi$, mais en pratique le potentiel subi par chaque électron est imposé par le mouvement, non seulement des plus proches voisins mais également par l'ensemble des autres électrons du système réel.

Ceci nécessiterait la solution d'une équation de Schrödinger avec $\sim 10^{23}$ équations différentielles simultanées. En général, il n'est pas possible de résoudre cette équation. Plusieurs méthodes ont été proposées afin de résoudre l'équation de Schrödinger. La solution de tels modèles nécessite généralement l'utilisation de schémas de diverses approximations telles que l'approximation de Born Oppenheimer et celle de Hartree-Fock. Cependant, il existe une autre approche - La théorie fonctionnelle de la densité (DFT pour Density Functional Theory en anglais), c'est l'une des méthodes les plus largement utilisées pour les calculs ab initio de la structure des atomes, des molécules et de leurs interactions. Cette méthode a l'avantage, tout en étant simple sur le plan informatique, de pouvoir traiter de nombreux problèmes avec une précision suffisamment élevée.

Dans cette section, nous donnerons une brève description des fondements théoriques des méthodes qui nous ont permis de réaliser l'étude structurale, électronique et élastique où nous expliquons brièvement l'approximation de Born Oppenheimer et de Hartree-Fock, par la suite

nous présentons le thème central de la DFT, c'est-à-dire la notion qui est possible et bénéfique de remplacer la dépendance au potentiel externe par une dépendance à la distribution de densité électronique. Dans la suite du chapitre, nous essayons de suivre l'évolution des différentes approches qui ont conduit à la formulation et à l'implémentation de la DFT.

2.2. Equation de Schrödinger

Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, la compréhension des propriétés des matériaux consiste à étudier le système des particules élémentaires qui constituent le matériau. Spécifiquement les solides sont constitués des particules : des noyaux positivement chargés et des électrons plus légers et négativement chargés.

En 1925 le physicien autrichien Erwin Schrödinger [1] proposa une équation très importante dans la mécanique quantique pour étudier les systèmes quantiques. Les interactions des particules du système sont décrites par une fonction d'onde où toute l'information de l'état du système est contenue, cette fonction d'onde n'est autre que la solution de l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}\Psi(r, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, t) \quad (2.1)$$

L'équation fondamentale que nous chercherons à résoudre ici est l'équation de Schrödinger indépendante du temps donnée par :

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) = E\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) \quad (2.2)$$

où \hat{H} est l'opérateur hamiltonien pour un système composé de N noyaux et n électrons, Ψ et E sont respectivement ses vecteurs propres (fonction d'onde du système) et valeurs propres (niveaux d'énergie). Ce Hamiltonien s'écrit comme

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_N + \hat{V}_{Nn} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{NN} \quad (2.3)$$

Les deux premiers termes de cette équation sont les énergies cinétiques de l'électron \hat{T}_n de position \vec{r}_i et du noyau \hat{T}_N de position \vec{R}_I , et les trois derniers termes sont les énergies potentiels noyau-électron \hat{V}_{Nn} , électron-électron \hat{V}_{nn} et noyau-noyau \hat{V}_{NN} .

Pour simplifier l'écriture de cette équation, il est commode d'utiliser le système d'unités atomiques, dans lequel :

$$\hbar = m_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$$

$\hbar = 1,055 \cdot 10^{-34}$ J·s est l'unité atomique d'action quantique appelée "constante de Planck réduite", $m_e = 9,109 \cdot 10^{-31}$ kg est l'unité atomique de masse (masse d'un électron) et $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C est l'unité atomique de charge (charge d'un proton).

L'équation 2.3 prend alors la forme suivante :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \vec{\nabla}_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N \vec{\nabla}_I^2 - \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^N \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2.4)$$

Le but ultime de la plupart des approches est de chercher la solution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps et non-relativiste. L'équation de Schrödinger est une équation différentielle du deuxième ordre avec un potentiel très complexe de N corps. Ceci rend impossible sa résolution sauf pour les atomes hydrogénoïdes.

Selon les règles de la mécanique quantique, les termes d'interaction électrons-noyaux \hat{V}_{Nn} et électrons-électrons \hat{V}_{nn} rendent extrêmement difficile la résolution exacte de ce problème. Afin de trouver des états propres approchés acceptables, il faut faire des approximations pour simplifier la forme du potentiel et permettre la résolution de cette équation. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer.

2.3. Approximation de Born Oppenheimer

La masse des électrons est beaucoup plus faible que celle des noyaux (masse du proton égale à 1836 fois celle de l'électron) et donc les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux. Ainsi, pendant que l'électron voyage plusieurs fois dans son orbite le noyau bouge à peine. Les électrons verront que les noyaux sont à peu près constants, tandis que les noyaux verront un nuage d'électrons moyen.

En partant de ce simple constat, Born et Oppenheimer [2] ont proposé une approximation (l'approximation adiabatique) qui permet de séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons. Ce qui permet de séparer l'étude du mouvement des électrons de celui des noyaux. L'énergie cinétique des noyaux est ainsi négligée et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante.

Ce découplage de la dynamique électronique de celle nucléaire est connu sous le nom d'approximation adiabatique ou approximation de Born-Oppenheimer, qui néglige les vibrations du réseau. La fonction d'onde totale du système s'écrit donc :

$$\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) = \Psi_R^{ele}(\vec{r}_i) \Psi^{nuc}(\vec{R}_I) \quad (2.5)$$

$\Psi^{nuc}(\vec{R}_I)$ étant la fonction d'onde nucléaire et $\Psi_R^{ele}(\vec{r}_i)$ la fonction d'onde électronique.

L'hamiltonien décrit dans l'équation (2.3) peut donc être simplifié, puisque l'énergie cinétique nucléaire devient nulle $\hat{T}_N = 0$ et l'énergie de répulsion noyau-noyau est considérée comme constante $\hat{V}_{NN} = cst$. L'hamiltonien du système se réduit à :

$$\hat{H}_{ele} = \hat{T}_n + \hat{V}_{Nn} + \hat{V}_{nn} \quad (2.6)$$

L'énergie totale du système est donnée par :

$$E_{tot} = E_{ele} + E_{nuc} \quad (2.7)$$

avec

$$E_{nuc} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^N \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2.8)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer permet de simplifier l'hamiltonien. Cependant, cette approximation ne suffit pas pour résoudre l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi d'autres approximations sont nécessaires tel que l'approximation de Hartree-Fock.

2.4. Approximation de Hartree-Fock

L'équation de Schrödinger à n électrons peut être décomposée en n équations chacune est à un seul électron. C'est-à-dire la considération que la fonction d'onde multiélectronique d'un système à n électrons s'écrit comme étant le produit des fonctions d'onde à une particule (mono-électronique). Ceci est valable pour un modèle de particules indépendantes où le terme de répulsion interélectronique de l'hamiltonien est omis. La répulsion coulombienne est considérée comme un effet moyen, d'où l'appellation du champ moyen, c'est-à-dire qu'on ne tient pas compte des interactions entre les électrons et les états de spins mais on considère l'interaction de coulomb d'un potentiel effectif (potentiel de Hartree) agissant sur chaque électron et traduisant l'effet moyen de l'ensemble des autres électrons [3]. L'hamiltonien s'écrit alors :

$$\hat{H}_{eff}^{(i)} \Psi(\vec{r}_i) = \left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{Hartree} + \hat{V}_{ext}\right) \Psi_i(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}_i) \quad (2.9)$$

Le potentiel de Hartree est défini par :

$$\hat{V}_{Hartree}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_j^n \int d\vec{r}_j \frac{|\Psi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.10)$$

où \hat{V}_{ext} représente l'interaction attractive entre l'électron et les noyaux. On écrit également la fonction d'onde comme le produit des fonctions d'onde mon-électroniques (produit de Hartree) :

$$\Psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^n \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (2.11)$$

Hartree a introduit ce qu'il avait appelé méthode du champ auto-cohérente comme moyen qualitatif pour résoudre l'équation de Schrödinger, on détermine, en premier lieu, l'énergie totale E qui se compose de deux parties :

$$E^{(1)} = \sum_{i=1}^n E_{ii} \quad (2.12)$$

$$E_{ii} = \int \Psi_i^*(\vec{r}_i) \left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{ext}(\vec{r}_i, \vec{R})\right) \Psi_i(\vec{r}_i) d\vec{r}_i \quad (2.13)$$

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n J_{ij} \quad (2.14)$$

$$J_{ij} = \iint \frac{|\Psi_i(\vec{r}_i)|^2 |\Psi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (2.15)$$

où $E^{(1)}$ est l'énergie due au mouvement d'une seule particule en interaction avec les noyaux du système et $E^{(2)}$ l'énergie totale incluant la contribution de deux électrons i et j (c'est l'énergie de Hartree). Le terme J_{ij} est appelée l'intégrale de coulomb.

Les électrons étant des fermions, le produit de Hartree ne satisfait pas au principe de Pauli car il n'y a pas de symétrie sous l'effet d'une permutation de deux électrons. Ce problème est levé en supposant que la fonction d'onde multiélectronique Ψ peut s'écrire sous la forme d'un déterminant de Slater à partir de « n » fonctions d'onde mon-électroniques Ψ_i [4]. La fonction d'onde totale s'écrit comme :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{bmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_n) \\ \Psi_2(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_n(\vec{r}_1) & \Psi_n(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_n(\vec{r}_n) \end{bmatrix} \quad (2.16)$$

Si on injecte la nouvelle fonction d'onde, on obtient une nouvelle valeur de l'énergie qui est donnée par :

$$E_{HF} = \langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.17)$$

$$\varepsilon_i = \int \Psi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) \right) \Psi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.18)$$

Avec ε_i est l'énergie monoélectronique. K_{ij} s'appellent les intégrales d'échange :

$$K_{ij} = \int \int \frac{\Psi_i^*(\vec{r}_i) \Psi_j^*(\vec{r}_j) \Psi_j(\vec{r}_i) \Psi_i(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (2.19)$$

Nous avons les propriétés : $J_{ij} \geq K_{ij} \geq 0$ et $J_{ij} = K_{ij}$

Pour déterminer les fonctions $\Psi_i(\vec{r})$, on utilise la minimisation de la fonctionnelle d'énergie avec les conditions de normalisation comme contrainte de normalisation des fonctions d'onde :

$$\int \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_j(\vec{r}) d\vec{r} = \delta_{ij} \quad (2.20)$$

On résout l'équation de Schrödinger en insérant $\Psi_{HF}(\vec{r})$ sous la forme d'un déterminant de Slater avec un Hamiltonien \hat{H} tel que :

$$\left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_X(\vec{r}) \right) \Psi_{HF}(\vec{r}) = E \Psi_{HF}(\vec{r}) \quad (2.21)$$

Avec $\hat{V}_X(\vec{r})$ est le potentiel d'échange :

$$\hat{V}_X(\vec{r}) = \sum_j^n \int \frac{\Psi_i^*(\vec{r}_i) \Psi_j^*(\vec{r}_j) \Psi_j(\vec{r}_i) \Psi_i(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_j \quad (2.22)$$

Dans la méthode Hartree-Fock, l'énergie totale du système est définie comme une fonctionnelle de la fonction d'onde. Cette méthode prend en compte l'échange électronique, mais ignore la corrélation existante entre le mouvement d'un électron et les mouvements des autres, car l'électron est placé dans un champ moyen. De plus cette méthode s'adresse à de petits

systèmes. Pour les systèmes de tailles plus importantes tels que les solides, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional theory) s'avère bien plus adaptée.

2.5. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La DFT est reconnue comme une méthode alternative des physiciens et elle a connu un grand succès avec l'arrivée des fonctionnelles hybrides dans les années 1990. C'est une approche utilisée pour la description des propriétés d'un système de particules interagissant entre-elles à l'état fondamental. On utilise la DFT pour étudier la réactivité et optimiser les géométries des molécules et pour simuler des spectres, etc.

L'idée de base de la DFT est l'approche de Thomas et Fermi qui, en 1927 [5-6], ont montré que l'énergie cinétique d'un gaz homogène d'électrons est une fonction de sa densité électronique. Mais la naissance de la DFT coïncide avec un manuscrit publié par Hohenberg et Kohn en 1964 dans la revue *Physical Review*, intitulée « Gaz à électrons inhomogènes », qui ont décrit l'énergie totale d'un système à N électrons en interaction dans son état fondamental en fonction uniquement de la densité électronique $\rho(\vec{r})$.

$$E = E[\rho] \quad (2.23)$$

Autrement dit, fonction d'onde électronique, qui dépend des $3N$ paramètres des N électrons, est défini à l'aide la densité électronique qui ne dépend que des 3 coordonnées espacées.

Le but de la méthode de la DFT est de déterminer, en appliquant le principe variationnel à une fonctionnelle (une fonction dépendante d'une fonction), l'énergie totale en fonction de la densité électronique. Cette méthode présente plusieurs avantages qui facilitent son utilisation dans différents domaines, surtout en chimie et en science des matériaux. Elle peut être appliquée à des systèmes aussi différents que les matériaux covalents et ioniques.

2.6. Le modèle de Thomas et Fermi

Comme indiqué dans le paragraphe précédent, la première tentative d'utilisation de la densité électronique plutôt que de la fonction d'onde pour obtenir une vision nouvelle du calcul de la structure électronique des systèmes chimiques remonte aux travaux de Thomas et Fermi en 1927 [5-6]. Cette méthode repose sur un modèle de statistique quantique qui prend seulement en

compte l'énergie cinétique, les électrons sont alors distribués uniformément dans l'espace des phases, avec une paire d'électrons par volume élémentaire. L'énergie cinétique obtenue dans ce formalisme est une fonctionnelle de la densité électronique :

$$T_{TF}[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int n\rho^{5/3}(\vec{r}) d^3r \quad (2.24)$$

On peut alors aboutir à l'énergie d'un atome en rajoutant les expressions classiques des interactions noyaux-électrons et électrons-électrons, qui peuvent elles aussi être exprimées en termes de densité électronique.

Basée sur un gaz uniforme d'électrons, l'expression de l'énergie d'un atome s'écrit avec la relation suivante :

$$E_{TF}[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(r) d^3r + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' \quad (2.25)$$

La précision de cette équation est quelque peu limitée car la fonctionnelle de l'énergie cinétique est approximée, et qu'elle ne tient pas compte des énergies d'échange et de corrélation électronique. En 1928, Dirac tenta d'affiner ce modèle en ajoutant un terme décrivant l'interaction d'échange qu'il exprima sous la forme d'une fonctionnelle de la densité électronique [7]. Malgré ces efforts, le modèle de Thomas-Fermi-Dirac n'a pas conduit à des résultats satisfaisants.

2.7. Théorème de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn en 1964 (ce qui leur a valu le prix Nobel en 1998) via deux théorèmes [8]. Ces théorèmes ont apporté une base théorique solide aux développements méthodologiques fondés sur la densité électronique. C'est grâce à ces développements que la DFT a acquis son statut actuel pour l'étude de la structure électronique.

La formulation proposée par Hohenberg et Kohn est applicable à tout système à plusieurs corps situé dans un potentiel externe $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$. Nous considérons que le potentiel extérieur est indépendant du temps et correspond au potentiel d'interaction électrons-noyaux.

2.7.1. Premier Théorème

Théorème d'existence : "Pour chaque système de particules N en interaction dans un potentiel externe $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$, le potentiel externe est une fonctionnelle unique de la densité $\rho(\vec{r})$."

La résolution de l'équation de Schrödinger $\Psi_i(\vec{r})$ où la connaissance du potentiel externe $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ va permettre de déterminer les différents états électroniques.

Il y a une relation entre le potentiel extérieur et la densité à l'état fondamental d'un système à plusieurs particules en interaction (atome, molécule, solide), pour déterminer l'énergie totale E d'un système à N électrons dans son état fondamental en présence d'un potentiel externe, il faut déterminer sa densité électronique. Celle-ci s'écrit sous la forme

$$E[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[\rho(\vec{r})] \quad (2.26)$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = \hat{T}[\rho(\vec{r})] + \hat{V}_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (2.27)$$

$E[\rho(\vec{r})]$ étant l'énergie totale, $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ une fonction universelle de la densité électronique, $\hat{T}[\rho(\vec{r})]$ l'énergie cinétique et $\hat{V}_{ee}[\rho(\vec{r})]$ l'énergie d'interaction électron-électron.

2.7.2. Deuxième théorème

Dans l'état fondamental, il est possible de remplacer la fonction d'onde du système par la densité électronique, le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn stipule que la densité de l'état fondamentale est la densité qui minimise l'énergie totale, c'est-à-dire l'énergie de l'état fondamental E , et toutes les autres propriétés sont également une fonctionnelle de cette densité.

$$E[\rho_0] = \min E[\rho] \quad (2.28)$$

Le problème réside donc maintenant dans les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn qui ne fournissent pas une expression bien définie de la fonctionnelle universelle et donc les équations correspondantes ne peuvent pas être résolues.

2.8. L'approche de Kohn et Sham

En 1965 Kohn et Sham proposent une méthode permettant de décrire la densité électronique comme une somme de densités à une particule indépendante [9]. En d'autres termes on remplace le système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ (impossible à résoudre analytiquement) par un système fictif d'électrons sans interaction dans un potentiel effectif $\hat{V}_{eff}(\vec{r})$ moins complexe, tout en ayant la même densité et le même nombre d'électrons.

La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons sans interaction ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange-corrélation $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$, avec :

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] = E_C[\rho(\vec{r})] + E_X[\rho(\vec{r})] \quad (2.29)$$

Kohn et Sham ont introduit le regroupement de tous les termes compliqués et difficiles à évaluer, dans une fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$:

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = \hat{T}[\rho(\vec{r})] + \hat{V}_{ee}[\rho(\vec{r})] + \hat{T}_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})] - \hat{T}_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})] \quad (2.30)$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = \hat{T}_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})] + \underbrace{\hat{V}_{ee}[\rho(\vec{r})] + \hat{T}_{cin}[\rho(\vec{r})]}_{E_C[\rho(\vec{r})]} - \hat{T}_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})]$$

$\hat{T}_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})]$: est la fonctionnelle de l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons indépendants et $\Psi_i(\vec{r})$ sont les orbitales de Kohn et Sham.

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = \hat{T}_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})] + \hat{V}_{ee}[\rho(\vec{r})] + E_C[\rho(\vec{r})] + \hat{V}_H[\rho(\vec{r})] - \hat{V}_H[\rho(\vec{r})] \quad (2.31)$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = \hat{T}_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})] + \hat{V}_H[\rho(\vec{r})] + \underbrace{E_C[\rho(\vec{r})] + (\hat{V}_{ee}[\rho(\vec{r})] - \hat{V}_H[\rho(\vec{r})])}_{E_X[\rho(\vec{r})]}$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = \hat{T}_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})] + \hat{V}_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (2.32)$$

$\hat{T}[\rho(\vec{r})]$ L'énergie cinétique du gaz électronique sans interaction

$E_H[\rho(\vec{r})]$ Le terme de Hartree des électrons

$E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ L'énergie d'échange-corrélation

La fonctionnelle de l'énergie totale du système peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = \hat{T}_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})] + \hat{V}_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(r)\hat{V}_{ext}(r) dr^3 \quad (2.33)$$

Après l'approche de Kohn-Sham, on obtient un système de « n » équations appelé les équations de Kohn-Sham, et l'hamiltonien de ce système est appelé l'hamiltonien de Kohn-Sham \hat{H}_{KS} :

$$\hat{H}_{KS}\Psi_i(\vec{r}) = E_i\Psi_i(\vec{r}) \quad (2.34)$$

$$\left(-\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_{XC}(\vec{r})\right)\Psi_i(\vec{r}) = E_i\Psi_i(\vec{r}) \quad (2.35)$$

$$\hat{V}_{eff}(r) = \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_{XC}(\vec{r}) \quad (2.36)$$

$$\hat{V}_{XC}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (2.37)$$

$\hat{V}_{eff}(r)$ est le potentiel effectif et $\hat{V}_{XC}[\rho(r)]$ le potentiel d'échange et de corrélation

2.9. Résolution des équations de Kohn-Sham

Les équations de Kohn-Sham doivent être résolues de façon auto-cohérente. La solution auto-cohérente est obtenue à l'aide d'un processus d'itérations où on introduit une certaine densité de départ ρ_0 pour construire un hamiltonien Kohn-Sham \hat{H}_{KS1} , le problème de la valeur propre est résolu, et par conséquent, la densité ρ_1 peut être dérivée. Généralement, ρ_0 diffère de ρ_1 . Maintenant ρ_1 est employée de nouveau pour construire \hat{H}_{KS2} , qui aboutira à son tour à une densité ρ_2 comme le montre la **Figure 2.1**. À la fin de chaque cycle, on réalise le test de convergence et qui consiste à vérifier si $\rho_n = \rho_{n-1}$ et auquel cas le processus d'itération est arrêté.

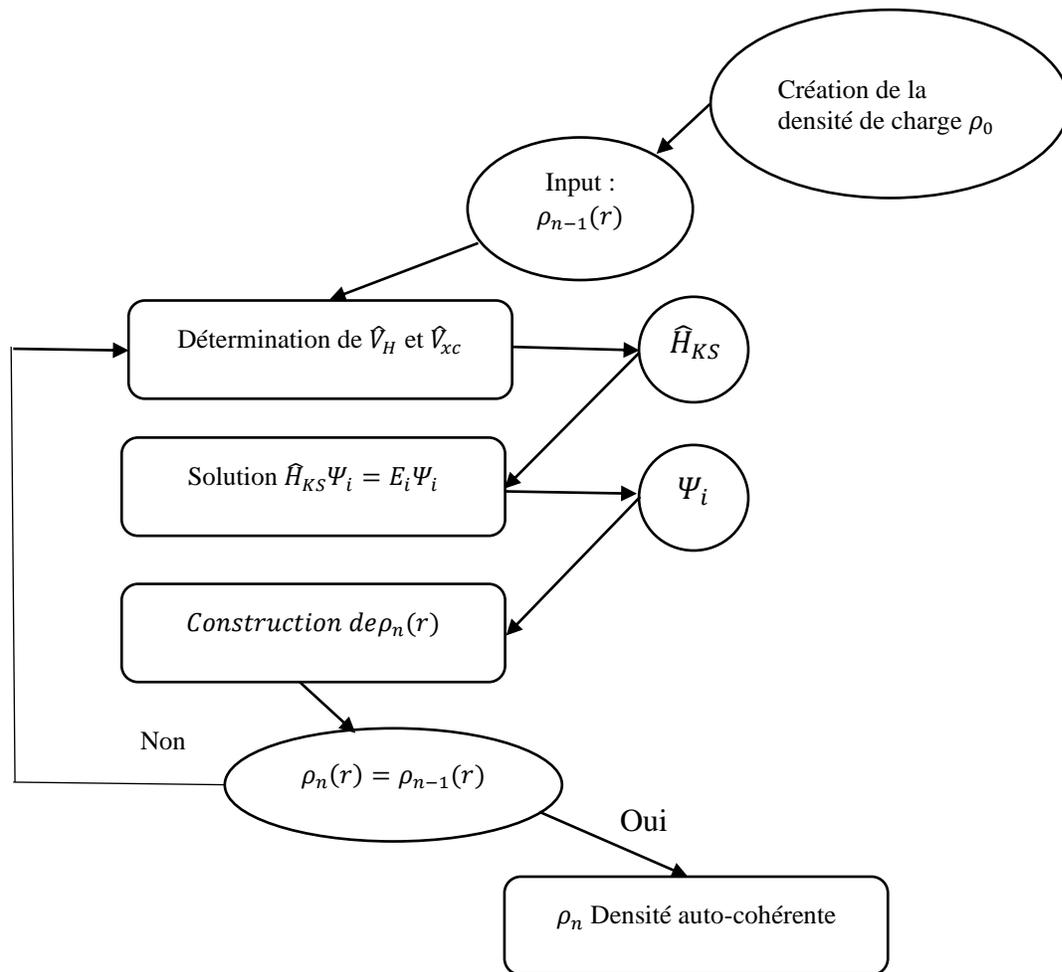


Figure 2.1 : Processus d'itération auto-cohérente utilisé pour résoudre les équations de Kohn-Sham.

2.10. La fonctionnelle d'échange et de corrélation

Pour pouvoir appliquer la DFT, il nous faut maintenant une approximation qui exprime le terme d'échange et de corrélation. L'énergie d'échange et corrélation totale peut être écrite sous la forme :

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}([\rho], r) d\vec{r} \quad (2.38)$$

$\varepsilon_{XC}([\rho], r)$ L'énergie d'échange et de corrélation et qui dépend uniquement de la densité électronique en un point \vec{r} . On remarque que l'expression de l'énergie d'échange et corrélation n'est pas encore précisée, on utilise alors des approximations appropriées telles que l'Approximation de la Densité locale (LDA) ou l'Approximation du gradient généralisé (GGA) selon le cas étudié.

2.11. Approximations utilisées

Il existe différents modes d'approximation de ce terme, qui est souvent décomposé en fonctionnelle d'échange E_X et fonctionnelle de corrélation E_C . Dans ce qui suit, nous pouvons discuter de quelques-uns des plus importants.

2.11.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

En 1965 Kohn et Sham proposèrent l'approximation de la densité locale [10-11], pour calculer le terme d'échange et de corrélation où la densité varie assez lentement. Ainsi, pour le cas d'un gaz d'électrons faiblement inhomogène, où la densité d'électrons varie peu de sa valeur dans le cas homogène, l'énergie totale d'échange-corrélation du gaz réel :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.39)$$

$\varepsilon_{xc}(\rho)$ est l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons homogène de densité $\rho(\vec{r})$. Cette énergie peut être écrite sous la forme d'une somme de deux termes :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (2.40)$$

où $\varepsilon_x(\rho)$ est l'énergie d'échange et $\varepsilon_c(\rho)$ est l'énergie de corrélation. $\varepsilon_{xc}(\rho)$ est donnée explicitement par la relation suivante [12]:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{3}{4}} \quad (2.41)$$

Pour calculer les effets de la polarisation de spin, le principe de la LDA a été généralisé pour prendre en compte les deux états de spin, ainsi on passe à l'approximation LSDA (Local Spin polarized Density Approximation) [13]

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int [\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] d\vec{r} \quad (2.42)$$

Cette approximation trouve son efficacité dans le traitement des systèmes covalents et des métaux simples, mais elle ne convient pas pour décrire des systèmes contenant de fortes délocalisations électroniques. Ces inconvénients sont la sous-estimation des paramètres de maille, de l'énergie de gap et des moments orbitaux de spin. En revanche, on peut introduire des approximations alternatives qui expriment différemment et beaucoup mieux l'énergie d'échange et de corrélation.

2.11.2. Approximation de la densité de spin locale (LSDA)

Dans l'approximation de la densité de spin locale, les modifications sont portées sur la fonctionnelle de la densité pour prendre en compte les deux états de spin

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) d\vec{r} \quad (2.43)$$

Bien qu'elle soit très performante, le problème de l'approximation de la densité locale est qu'elle ne convient pas pour décrire des systèmes contenant de fortes délocalisations électroniques. De plus, certaines erreurs du fait que les densités électroniques ne sont généralement pas uniformes localement, elles sont systématiques. Par exemple, dans le cas des cristaux, la LDA a tendance à sous-estimer les longueurs de liaison et à conduire à des énergies de cohésion trop importantes.

2.11.3. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation) est une approximation qui prend en compte les variations de la densité, c'est-à-dire son gradient, dans le but de prendre en compte l'inhomogénéité du système. Ainsi, la fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit [14-15] :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho, |\nabla \rho|) d\vec{r} \quad (2.44)$$

En général (en tenant compte de spin), la fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] = \int [\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow, \rho \downarrow, \vec{\nabla} \rho \uparrow, \vec{\nabla} \rho \downarrow] d\vec{r} \quad (2.45)$$

La résolution des équations de Khon et Sham ne peuvent être entamées sans le choix d'une base de fonction d'onde. Différentes méthodes de calcul ont été développées, basées sur le formalisme de la DFT, et parmi les méthodes, on compte la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW). Cette méthode est plus précise à l'heure actuelle pour l'étude des cristaux infinis et périodiques [16-17]. C'est ce que nous allons développer dans le chapitre suivant.

2.12. Conclusion

Dans ce chapitre, Nous avons montré que l'équation de Schrödinger générale sous sa forme initiale et sans aucune simplification demeure difficile à résoudre lorsqu'il s'agit d'un cristal c'est-à-dire un problème à N corps en interaction. Nous avons également montré que les approximations de Born-Oppenheimer et celle de Hartree-Fock ne suffissent pas pour résoudre ce problème. En revanche, la DFT semble apporter des réponses satisfaisantes au problème à N corps. Les approximations LDA et GGA employées dans le cadre de la DFT sont bien nécessaires pour compléter cette dernière.

Références

- [1] Schrodinger E, Quantisierung, Ann. D. Physik 79 (1926) 361-376.
- [2] Born M, Oppenheimer J R, Ann. d. Physik. 84 (1927) 457-484.
- [3] Hartree D R, Proc. Camb. Phil. Soc 24 (1928) 89-110.
- [4] Fock V, Z. Phys. 61 (1930) 126-148.
- [5] Thomas L H, Proc. Cambridge, Philos. Soc. 23 (1927) 542.
- [6] Fermi E, Z. Phys. 48 (1928) 73.
- [7] P. A. M. Dirac, Math. Proc. Cambridge Philos. Soc., 1930, 26, 376–385.
- [8] Hohenberg P and Kohn W, Phys. Rev. 136 (1964) 864-871
- [9] Kohn W and Sham L J Phys. Rev. A 140 (1965) 1133–1137.
- [10] R. M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics, (Plenum, NewYork), (1985).
- [11] P.H.T. Philipsen, E.J. Baerends, Cohesive energy of 3d transition metals: Density functional theory atomic and bulk calculations, Phys. Rev. B 54 (1996) 5326.
- [12] P. A. M. Dirac, Proc. Cam. Phil. Soc. 23, 542, (1927).
- [13] J.P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, Phys. Rev. B 23 (1981) 5048.
- [14] J.P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J.Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).
- [15] P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Let.77, 3865 (1996).
- [16] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [17] Singh D J and Nordstrom L, Plane Waves, Pseudopotentials and the LAPW method, 2nd ed. (Springer, New York, 2006), ISBN 10 :0-387-28780-9.

3.1. Introduction

Le calcul des propriétés électroniques, optiques, thermiques, mécaniques et magnétiques des matériaux peut être effectué avec une variété de méthodes, qui ont été élaborées et mises à la disponibilité de tout chercheur physicien, chimiste et biologiste. Ces techniques sont basées sur des méthodes de calcul qui appartiennent à trois catégories :

- Les méthodes empiriques utilisant les données expérimentales pour trouver les valeurs des paramètres, et qui peuvent être appliquées à des processus de formation des matériaux (écoulements, pulvérisation, cristallisation...).
- Les méthodes semi-empiriques qui nécessitent les paramètres et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement.
- Les méthodes ab-initio (de premier principe), utilisant seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

Ces méthodes nous permettent de faire un calcul de structure de bandes d'énergie, d'où la détermination des propriétés électroniques d'un matériau donné, parmi ces propriétés, la largeur du gap et la position du niveau de fermi. L'amélioration la plus importante qui a été faite dans les approches du premier principe, a été le récent développement dû à Andersen [1], de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), c'est l'une des plus précise en ce qui concerne le calcul de la structure électronique des solides, en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Afin de décrire la méthode FP-LAPW, nous allons remonter à ses origines en décrivant la méthode APW.

3.2. Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales locales à Potentiel Total [FP LAPW+lo]

La DFT nécessite l'utilisation d'une base pour exprimer le potentiel et les fonctions d'ondes, il y a plusieurs méthodes de calcul. Dans ce travail on s'intéresse à la méthode FP-LAPW (Full Potential-Linearized Augmented Plane Wave). Dans les solides les électrons de valence déterminent les propriétés chimiques et les électrons du cœur sont localisés autour des sites du réseau, et ils sont indépendants de l'environnement, alors on utilise une base d'ondes planes. La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave), développée par Andersen [1], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater.

3.3. La méthode des ondes planes augmentées APW

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave), est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater Slater [2]. Son principe consiste à séparer l'espace cristallin en deux régions pour décrire une région interne (près du noyau) appelée Muffin-Tin (MT) et une région interstitielle (**Figure .3.1**). Les ondes planes sont augmentées par les harmoniques sphériques pour décrire dans tout l'espace le potentiel cristallin ainsi que les fonctions d'ondes. Plus précisément, on utilise dans la première région sphérique de rayon R_{MT} centrée sur le noyau de chaque atome, communément appelée sphère muffin-tin, une combinaison d'orbitales de fonctions d'ondes harmoniques sphériques et dans de la deuxième région, qui l'espace complémentaire à l'extérieur des sphères, une base d'ondes planes.

$$\Psi_{\vec{K}}^{\vec{K}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{K}+\vec{K})\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha, \vec{K}+\vec{K}} U_l^\alpha(r, E) Y_{lm}(r) & \vec{r} \in S \end{cases} \quad (3.1)$$

où Ω est le volume de la cellule unitaire, $Y_{lm}(r)$ des harmoniques sphériques et $A_{lm}^{\alpha, \vec{K}+\vec{K}}$ les coefficients du développement. La base des fonctions est définie comme suit :

U_l^α Solutions de la partie radiale de l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (3.2)$$

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

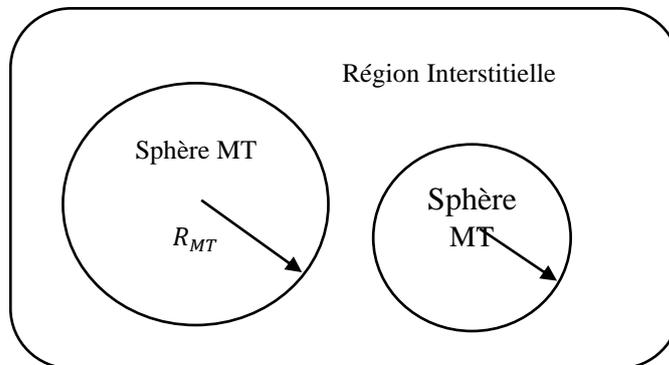


Figure .3.1. Représentation d'une cellule unitaire constituée de Sphères MT et Région Interstitielle. R_{MT} est le rayon de la sphère, et l'origine est prise au centre de la sphère.

Dans cette méthode, Slater montre que les ondes planes sont solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Tandis que les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique.[3]

Pour assurer la continuité aux limites des sphères dans la méthode APW, les coefficients A_{lm} ont été définis en termes des coefficients C_G des ondes planes existant dans la région interstitielle.

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega}U_l(R_{mt})} \sum_G C_G J_l (|K + G|R_{MT}) Y_{ml}(K + G) \quad (3.3)$$

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_{mt})$. En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_{mt})$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondeplane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportéesdonnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

3.4. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (Linearized Augmented Plane Waves ou LAPW)

La méthode LAPW (LinearizedAugmented plane Wave), développée par Andersen, est une modification par rapport à la méthode APW de la fonction de base à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin (MT) afin d'assurer la continuité de la fonction et de sa dérivée à la surface de la sphère atomique (pour une E_l énergie fixée). L'idée de base est d'augmenter la liberté variationnelle de la base à l'intérieur des sphères muffin-tins. Cela se fait en utilisant la dérivée par rapport à l'énergie [4-5]. Ainsi, u_l peut être développé en une série de Taylor autour E_l

$$u_l(r, E) = u_l(r, E_l) + (E - E_l)\dot{u}_l(r, E_l) + O(E - E_l)^2 \quad (3.4)$$

Où $O(E - E_l)^2$ représente l'erreur quadratique énergétique

$$\dot{u}_l(r, E_l) = \underbrace{\frac{\partial u_l(r, E_l)}{\partial E_l} \Big|_{E_l=E_0}}_{\dot{u}_l(r, E_0)} \quad (3.5)$$

Les fonctions de base sont alors données par :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G} + \vec{K})\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & \vec{r} \in S \end{cases} \quad (3.6)$$

Les fonctions radiales satisfont l'équation :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dU_l}{dr} \right] + \left[\varepsilon - \frac{l(l+1)}{r^2} - V(r) \right] U_l(\varepsilon, r) \quad (3.7)$$

tandis que leurs dérivées satisfont l'équation suivante :

$$\left[-\frac{d}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) + E_l \right] r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (3.8)$$

3.5. La méthode APW+lo

La méthode des Ondes Planes Augmentées + Orbitales Locales (APW+lo, Augmentées + Orbitales Locales) est une base indépendante de l'énergie. La taille de cette base est la même que celle de la méthode APW mais qui a l'avantage d'un calcul qui converge rapidement. Cette nouvelle base contient deux types de fonctions d'ondes, le premier étant les ondes planes augmentées APW, avec un ensemble des énergies E_l fixées.[6]

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r, E_l) Y_{lm}(r) & \vec{r} \in S \end{cases} \quad (3.9)$$

Le deuxième type est formée par des orbitales locales

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \in I \\ \left(A_{lm}^{lo} U_l(r, E_l) + B_{lm}^{lo} \dot{U}_l(r, E_l) \right) Y_{lm}(r) & \vec{r} \in S \end{cases} \quad (3.10)$$

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \in I \\ \left(A_{lm}^{lo} U_l(r, E_l) + B_{lm}^{lo} \dot{U}_l(r, E_l) \right) Y_{lm}(r) & \vec{r} \in S \end{cases} \quad (3.11)$$

Les deux coefficients sont déterminés par normalisation en considérant que l'orbitale locale est nulle à la surface de la sphère muffin-tin (mais sa dérivée est non nulle).

3.6. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total "Full Potential Linearized Augmented Plane Waves" (FP-LAPW, (1993)) est basée sur la résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham dans deux régions arbitrairement définies dans la maille élémentaire. Les fonctions radiales à l'intérieur de la sphère MT sont continue avec les ondes planes de l'extérieur.[7] La base LAPW et la base APW+lo sont utilisées en fonction de la nature des états électroniques du système étudié. Le potentiel est développé en harmoniques sphériques et en séries de Fourier selon la région.

$$U(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_K U_K e^{iK\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} U_{lm} Y_{lm}(\vec{r}) & \vec{r} \in S \end{cases} \quad (3.12)$$

L'introduction d'un potentiel de ce type donne lieu à la méthode FP-LAPW avec la caractéristique « full potentiel » car elle prend en compte la dépendance angulaire dans tout l'espace.

3.7. Le rôle des énergies de linéarisation (E_l)

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , et par conséquent, on prend le risque de confondre les états semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l . La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les E_l devraient être définies indépendamment les unes des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisie le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

3.8. Développement de LAPW en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [3]. Pour la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes, ce qui n'est pas toujours possible car il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [8-9] et les métaux de transition [10-11]. C'est le problème fondamental de l'état semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir résoudre ce problème, on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

3.9. Method de LAPW+LO

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [12] a exprimé les orbitales locales sous forme d'une combinaison

linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{MT} \\ [A_{l,m}U_l(r, E_{l,1}) + B_{l,m}U_l'(r, E_{l,1}) + C_{lm}U_l(r, E_{l,2})]Y_{l,m}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (3.13)$$

tels que les coefficients C_{lm} sont de même nature que les coefficients $A_{l,m}$ et $B_{l,m}$ définis précédemment.

Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et aussi pour un atome donné car dans la cellule unitaire, tous les atomes doivent être pris en considération et non seulement les atomes inéquivalents. Les orbitales locales peuvent également être utilisées, en plus du traitement des états de semi-cœur, pour améliorer la base des bandes de conduction. Cette amélioration qu'a subie la méthode LAPW est à l'origine du grand succès de la méthode de linéarisation dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode à une catégorie de composés beaucoup plus large.

Maintenant que nous avons exposé un bref aperçu du formalisme mathématique de la DFT ainsi que la méthode FP-LAPW, nous allons présenter dans le paragraphe suivant le programme Wien2k qui utilise point par point ce développement mathématique.

3.10. Le code Wien2k

Le code Wien2k est un programme informatique écrit en Fortran permettant d'effectuer des calculs quantiques sur les solides périodiques. Il a été développé à l'institut de Chimie des Matériaux à l'université Technique de Vienne et publié par le groupe Blaha P., Schwarz K., Sorintin P. et Trickey S. B. dans *Comput. Phys. Commun.* [13] Le code Wien2k permet d'effectuer des calculs de structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la DFT introduite par Kohn-Sham et utilisant la méthode FP-LAPW.

Depuis son introduction, une multitude de versions ont été développées en commençant par le code WIEN93 puis le WIEN95 ensuite le WIEN97, et tout récemment le code WIEN2k (Wien pour le nom de la ville de Wien (Vienne) et 2K pour l'année 2000). Cette évolution a permis une amélioration croissante et significative, notamment en termes de rapidité, d'universalité, de convivialité et de nouvelles fonctionnalités. L'installation du code s'effectue seulement dans le système d'exploitation Unix et il s'exécute en utilisant n'importe quel navigateur Web.

3.11. Applications

Parmi les propriétés physico-chimiques des matériaux que le code Wien2k est capable d'effectuer, on peut citer [14] :

- Structure de bandes d'énergies.
- Densités d'états électroniques et les densités de spin.
- Énergie totale, les forces, les géométries d'équilibre, ... etc.
- Gradients du champ électrique, déplacements d'isomères, les champs hyperfins.
- Polarisation de spin (structures Ferro- ou antiferromagnétiques), couplage spin-orbite.
- Spectres d'émission et d'absorption des rayons X, spectres de perte d'énergie des électrons.
- Les propriétés optiques.
- Surface de Fermi.

3.12. Les principales étapes du déroulement du code Wien2k

L'utilisation de ce code peut être amorcée en suivant généralement les principales étapes suivantes :

Génération de la structure

C'est la définition de la structure étudiée par l'importation de fichier *.cif ou bien par l'introduction directe des paramètres comme le groupe d'espace du matériau choisi, le paramètre du réseau, les coordonnées des atomes, la sélection de R_{MT} d'atomes convenablement ajustés dans la structure de la cellule unitaire.

L'initialisation

Globalement, c'est la génération des entrées guidées et semi-automatiques au code. En plus de ça, on doit introduire certains paramètres relatifs la méthode DFT-FP-LAPW, tels que : Sélection des points k générés dans la première zone de Brillouin irréductible et l'énergie de séparation minimale requise pour stabiliser la structure de la cellule unitaire.

Calculs SCF (Self-Consistent Field), champ auto-cohérent

Nous connaissons maintenant comment calculer l'hamiltonien du système, cependant nous ne savons toujours pas quelle est la fonction d'onde qui correspond au minimum d'énergie. Pour la trouver, nous utilisons une méthode itérative dite "méthode du champ auto-cohérent". Au cours du cycle de calcul, nous devons choisir les paramètres en fonction de la nature des matériaux choisis. Par exemple, pour un matériau non magnétique, il n'est pas nécessaire de

choisir l'option « spin-polarized ». Dans le cas où le matériau est magnétique, les étapes suivantes doivent nécessairement être considérées.

- Spin-polarisation
- Couplage Spin-orbite (système électronique fortement localisé)
- Choix de la matrice diagonale dans les systèmes fortement corrélés
- Limite de convergence sur l'énergie et la charge électrique.

Calcul des propriétés physiques

Une fois le cycle SCF complété, c'est-à-dire l'énergie totale du système à l'équilibre est calculée ainsi que le volume correspondant, on peut envisager l'étude des propriétés qu'on souhaite obtenir comme la structure électronique, les densités d'états, la réponse optique, etc. Certains programmes supplémentaires sont également disponibles afin d'analyser le comportement élastique et thermique des matériaux dans une large plage de pression et de température.

A présent, nous allons expliquer brièvement certains programmes qui sont implémentés dans les différentes étapes qu'on vient de décrire.

3.13. Les principaux programmes rencontrés dans le code Wien2k

On peut distinguer deux parties : la partie « initialisation » et la partie concernant le cycle SCF. Parmi les principaux programmes qui s'exécutent durant la partie « initialisation » on trouve :

- *NN (nearest neighbor distances - distances des plus proches voisins)*

Ce programme utilise le fichier *case.Struct* dans lequel sont spécifiées les positions atomiques dans la cellule unitaire. Il calcule les distances des proches voisins de tous les atomes et vérifie que les sphères atomiques correspondantes (rayons) ne se chevauchent pas. Si un chevauchement se produit, un message d'erreur s'affiche à l'écran. De plus, les distances les plus proches voisins jusqu'à « f » fois la distance du plus proche voisin (f doit être spécifié de manière interactive) sont écrites dans un fichier de sortie nommé *case.Outputnn*. Pour les valeurs « f » négatives, seules les distances des atomes non-équivalents sont imprimées, mais les équivalents ne sont pas répertoriés à nouveau. En option, on peut aussi spécifier un paramètre "*dlimit*", qui aide nn à trouver des atomes équivalents dans le cas de données structurales "*inexactes*".

Exécution

Le programme nn est exécuté en utilisant la commande :

nn nn.def or x nn

➤ **SGROUP**

Ce programme utilise les informations de *case.Struct* (constantes de réseau, positions atomiques) et détermine le groupe d'espace ainsi que tous les groupes de points de sites non équivalents. Il utilise les charges nucléaires *Z* ou le "*label*" à la 3ème place du nom atomique (*Si1*, *Si2*) pour distinguer différents atomes de façon unique. Il est capable de trouver des cellules unitaires les plus petits possibles, de décaler l'origine de la cellule et peut même produire un nouveau groupe de structure.

Exécution

Le groupe de programme est exécuté en utilisant la commande :

sgroup -wi case. struct [-wo case. struct sgroup] case. Outputsgenor x sgroup

➤ **SYMMETRY**

Ce programme utilise les informations de *case.struct* (type de motif, positions atomiques). Si *NSYM* a été mis à zéro, il génère les opérations de symétrie du groupe d'espace et les écrit dans *case.structst* pour compléter ce fichier. Sinon (*NSYM* > 0) il compare les opérations de symétrie générées avec celles déjà présentes. Si elles ne sont pas en accord, un avertissement est donné dans la sortie. De plus, le groupe de points de chaque site atomique est déterminé ainsi que les opérations de symétrie respectives et les valeurs *LM* de la représentation des harmoniques de réseau sont imprimées. Cette dernière information est écrite dans *case.in2 sy*, tandis que la matrice de rotation locale, les valeurs *IATNR* positives ou négatives et les paramètres *ISPLIT* appropriés sont écrits dans *case.structst*.

Exécution

La symétrie du programme est exécutée en utilisant la commande :

symmetry symmetry.def or x symmetry

➤ **LSTART (atomic LSDA program)**

Le programme utilise des unités atomiques Hartree, mais toutes les sorties sont converties en unités *Rydberg*. Le *Lstart* génère des densités atomiques qui sont utilisées par *dstart* pour générer une densité de départ pour un calcul *scf* et tous les fichiers d'entrées pour l'exécution du cycle *scf:in0*, *in1*, *in2*, *inc* et *inm* (en fonction des valeurs propres atomiques). En outre, il crée des potentiels atomiques (qui sont tronqués à leurs rayons atomiques correspondants et pourraient être utilisés pour exécuter *LAPW1*) et des densités de valence atomique optionnelle, qui peuvent être utilisées dans *LAPW5* pour un tracé de densité de différence. Les énergies totales atomiques sont également imprimées, mais elles ne peuvent être utilisées que pour les

calculs d'énergie de cohésion d'éléments légers. Déjà pour les éléments de deuxième période, le traitement différent des effets relativistes dans *start* et *Lawson* donne des données incohérentes et on doit calculer l'énergie atomique totale de façon cohérente par l'utilisation des super mailles (supercell) via un "calcul de structure de bande (Mettre un seul atome dans une cellule unitaire de type CFC).

Exécution

Le programme *lstart* est exécuté en utilisant la commande :

```
lstart lstart.def or x lstart [-sigma]
```

➤ ***KGEN (generates k mesh)***

Ce programme génère le *k-mesh* dans l'irréductible zone de Brillouin (IBZ) sur une grille de points spéciale, *kgen* a besoin comme entrée interactive du nombre total de *k-points* dans la zone de Brillouin. Si ce paramètre est défini sur zéro, on doit spécifier les divisions des vecteurs de cellules unitaires réciproques (3 nombres, on doit veiller à ne pas "briser" la symétrie et à les choisir correctement en fonction de la longueur inverse des vecteurs de réseau réciproques. Si la symétrie d'inversion n'est pas présente, elle serait ajoutée automatiquement sauf si on avait spécifié le commutateur "-so" (pour les cas magnétiques avec couplage spin-orbite). Le *k-mesh* est alors créé avec cette symétrie supplémentaire. Si la symétrie le permet, elle demande en outre si le maillage *k* doit être déplacé ou non des directions de haute symétrie. Le fichier *case.klist* est utilisé dans *LAPWI* et *case.kgen* est utilisé dans *tetra* et *LAPW2*, si le commutateur EF est réglé sur *TETRA*, c'est-à-dire la méthode du tétraèdre est utilisée pour l'intégration de l'espace *k*.

Exécution

Le programme *kgen* est exécuté en utilisant la commande :

```
kgen kgen.def or x kgen [-so -fbz -hf]
```

➤ ***DSTART (superposition of atomic densities)***

Ce programme génère une densité de charges cristalline initiale *case.clmsum* par une superposition de densités atomiques (*case.rsp*) générées avec *lstart*. Les informations sur les valeurs *LM* de la représentation harmonique du réseau et le nombre de coefficients de Fourier de la densité de charge interstitielle sont tirées de *case.in1* et *case.in2*. Vous pouvez également spécifier une valeur *LUSE* plus grande dans *case.in0* (*LUSE* = 7 par défaut) pour l'intégration angulaire. Dans le cas d'un calcul de spin polarisé, *case.clmup* et *case.clmdn* doivent également être exécutés pour la densité de charge spin-up et spin-down respectivement.

Exécution

Le programme *dstart* est exécuté par la commande :

dstart dstart.def or x dstart [-up/dn -c -fft -super -lcore -p]

3.14. Programmes pour exécuter un cycle SCF

Une fois la partie initialisation est achevée, le cycle SCF débute par l'utilisation des programmes suivants :

- **Le programme LAPW0 (POTENTIEL)** génère le potentiel à partir de la densité.
- **Le programme LAPW1 (BANDS)** calcule les bandes de valence (valeurs propres et vecteurs propres).
- **Le programme LAPW2 (RHO)** calcule les densités de valence à partir de vecteurs propres.
- **Le programme LCORE** calcule les états et les densités de base.
- **Le programme MIXER** mélange les densités d'entrée et de sortie.

La figure 3.2 illustre le schéma représentatif des différentes étapes qu'on vient de décrire.

Une fois le cycle SCF achevé, c'est-à-dire que l'énergie du système est calculée ainsi que les paramètres structuraux, on peut utiliser ces paramètres pour le calcul des propriétés physiques de nos matériaux. Ceci est possible en utilisant les programmes suivants :

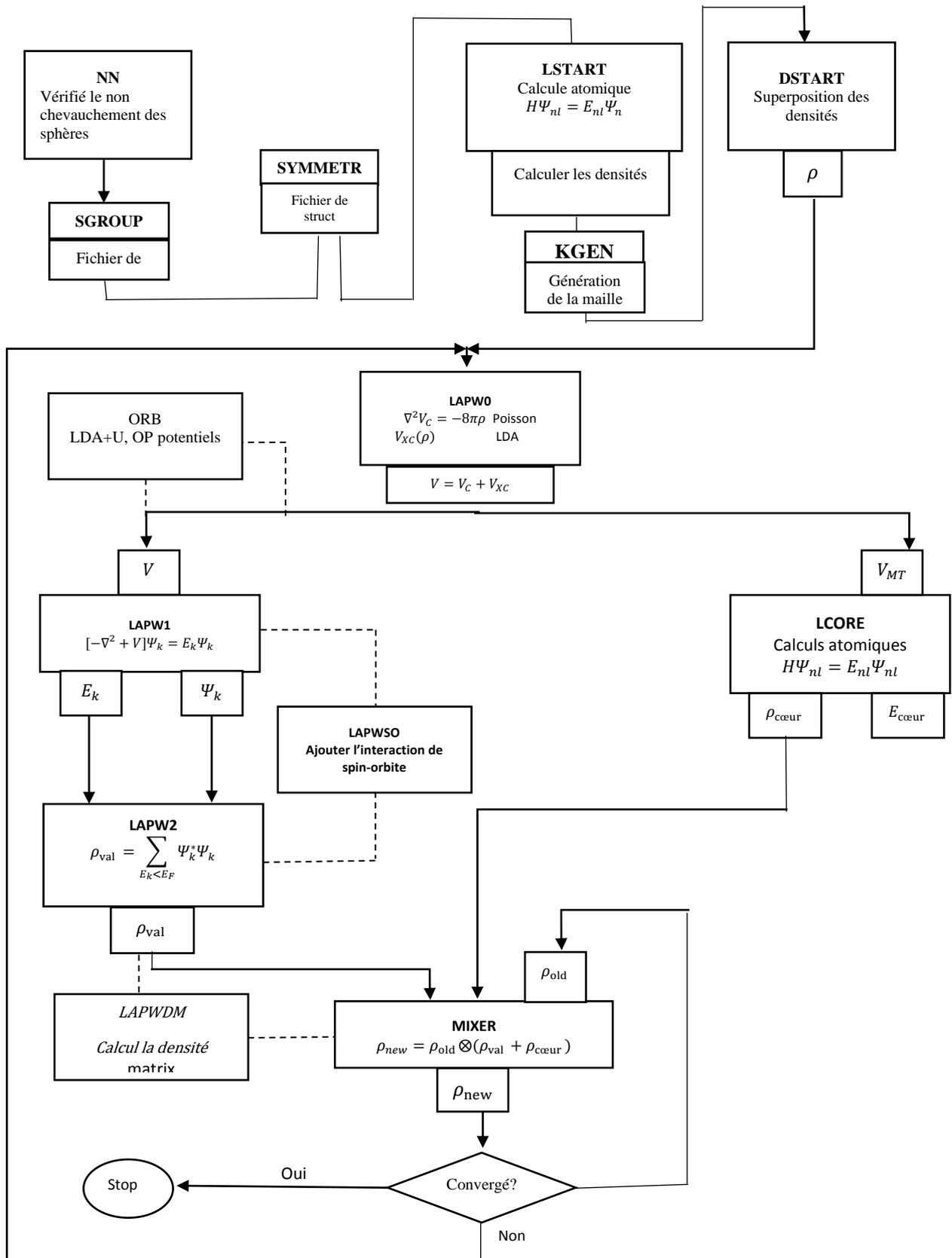


Figure .3.2. L'organigramme des programmes du code wien2k.

3.15. Le programme

- *Le programme TETRA* calcule la densité d'état DOS et LDOS (densité d'états locale).
- *Le programme SPAGHETTI* calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW1.
- *Le programme OPTIC* calcule les propriétés optiques.
- *Le programme XSPEC* calcule les structures des spectres d'absorption et d'émission des rayons X.

Maintenant que nous avons expliqué l'outil primordial pour la résolution numérique de l'équation de Schrödinger pour un solide cristallin, nous allons appliquer dans le chapitre suivant.

3.16. Conclusion

Il existe différentes méthodes pour la résolution des équations de Kohn-Sham. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. Une des procédures les plus performantes pour effectuer de tels calculs correspond à la méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) qui a été présentée dans ce chapitre.

Cette méthode repose sur le développement des fonctions d'ondes sur une base d'ondes planes. La manière standard de choisir la base des ondes planes est de considérer toutes les ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à une certaine limite qui est l'énergie de coupure. En fin nous avons vu qu'il existe bien un code informatique appelé Wien2k qui reprend point par point tout ce formalisme mathématique et il est prêt à être appliqué à l'étude des matériaux.

Références

- [1] H. C. Hwang, and J. Henkel, Phys. Rev. B 17,4100 (1978).
- [2] J. C. Slater, Phys. Rev. 51 (1937) 846.
- [3] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12 (1975) 3060.
- [4] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [5] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [6] E. Sjöstedt, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [7] T.L. Loucks, ((The Augmented Plane Wave Method », Benjamin, New York (1967).
- [8] Singh, D., DJ Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991). Phys. Rev. B, 1991. 44: p. 7451.
- [9] Goedecker, S., S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990). Phys. Rev. B, 1990. 42: p. 8858.
- [10] Singh, D. and H. Krakauer, H-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented-plane-wave calculations. Physical Review B, 1991. 43(2): p. 1441.
- [11] Blaha, P., et al., Electric-field-gradient calculations for systems with large extended-core-state contributions. Physical Review B, 1992. 46(3): p. 1321.
- [12] Singh, David. "Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states." Physical Review B 43.8 (1991): 6388.
- [13] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [14] E. Sjostedt, L. Nordstrom and D. J. Singh, Solid State Comm. 114 15 (2000).

4.1. Introduction

Jusqu'à présent, nous avons appris que la théorie de la DFT dans le cadre de la méthode FP-LAPW est un outil bien approprié pour la détermination des propriétés physiques des matériaux cristallins. Notre étude vise à déterminer les propriétés physiques et chimiques de nos matériaux et pour cela, nous avons effectués des calculs des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques des composés XBe_3O_4 ($X=Li, Na$ et K), en utilisant le code Wien2k. Ce code dont l'algorithme est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et qui est une application directe de la méthode FP-LAPW. Nos calculs ont été basés sur l'approximation du gradient généralisé (GGA) paramétrées par Perdew, Burk et Ernzerhof.

En fonction de ces données, nous allons débiter ce chapitre par une partie optimisation des paramètres numériques relatifs à la méthode de calcul. Ces paramètres sont l'énergie de coupure qui est contrôlée par le paramètre $R_{MT} \times K_{MAX}$ et le maillage dans la zone de Brillouin contrôlé par le paramètre k-point. En fonction de paramètres optimisés, nous entamerons l'étude de la stabilité de notre matériaux dans les phases ferromagnétique, antiferromagnétiques et non magnétiques. Nous poursuivons, dans la phase où notre matériau serait stable, notre étude par l'examen des propriétés électroniques et magnétiques de ces composés.

4.2. La structure du type chlorure de sodium (rock-salt) ou NaCl

Les composé XBe_3O_4 ($X=Li, Na$ et K), étudiés cristallisent dans la structure rock-salt. Cette structure du chlorure de sodium NaCl, est illustrée dans le **Figure .4.1**. Le réseau de Bravais est un cubique à faces centrées où la base comporte un atome de Na et un atome de Cl séparés par une demi-diagonale du cube. On retrouve quatre fois cette base dans chaque cube élémentaire, les atomes ayant les positions [1] :

$$Na : (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) ; (0, 0, \frac{1}{2}) ; (0, \frac{1}{2}, 0) ; (\frac{1}{2}, 0, 0).$$

$$Cl : (0, 0, 0) ; (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) ; (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}) ; (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}).$$

On peut également définir cette structure autrement, en effet, si x représente le rapport entre rayon du cation au rayon de l'anion ($x = r^+/r^-$), un solide ionique de type AB présente une maille cubique à faces centrées de type NaCl si $0,41 < x < 0,73$.

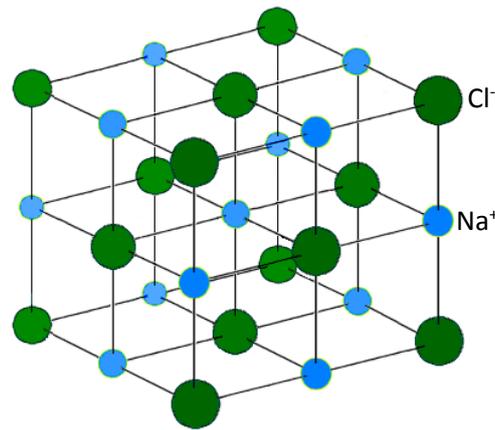


Figure 4.1 : Nous pouvons construire la structure du cristal de chlorure de sodium en plaçant les ions Na^+ et Cl^- alternativement sur les nœuds d'un réseau cubique simple. Dans ce cristal, chaque ion est entouré de six ions de signe opposé. Le réseau spatial est CFC et la base comprend un ion Cl^- en $(0\ 0\ 0)$ et un ion Na^+ en $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$. La figure montre une maille cubique conventionnelle. Le diamètre des ions a été réduit par rapport à la maille afin de montrer plus clairement l'arrangement des ions dans l'espace.

A titre d'exemples, on donne quelques composés qui ont une structure de type NaCl, KBr, AgCl, AgBr, HgO, CaO, FeO, NiO et SnAs.

4.3. Généralités sur les oxydes a structure Pérovskite

La pérovskite a été décrite pour la première fois vers 1830 par le géologue Gustave Rose, son nom provient de celui de Lev Aleksevich Von Pérovski, un minéralogiste russe. Initialement, la pérovskite était un minéral précieux, un titanate de calcium CaTiO_3 avec une structure cubique simple, mais le terme pérovskite désigne, aujourd'hui, un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique ABX_3 , où A étant le cation le plus gros, B le plus petit et X l'anion. Cet anion peut être de l'oxygène, le fluorure et, en quelques cas, le chlorure, le bromure, l'iode, ou le soufre.

La structure type pérovskite, occupe une place très majoritaire dans les systèmes ternaires connus sous la composition ABX_3 , cela est dû non seulement à son occurrence large, mais également à une série de propriétés intéressantes et utiles liées à ce type structural.

4.4. Structure Pérovskite idéale

Pour cette structure Pérovskite idéale, de formule générique ABO_3 (CaTiO_3 , CaMnO_3 , SrTiO_3), le réseau de Bravais est cubique simple de groupe d'espace centrosymétrique $m\bar{3}Pm(N^\circ 221)$. Dans le réseau de Bravais de la structure Pérovskite idéale, les gros cations A

(comptant chacun pour $1/8$) sont aux sommets du cube, le cation B au centre du cube et les anions oxygène O^{2-} (comptant chacun pour $1/2$) aux centres des faces. Le cation B est dans un site octaédrique avec un environnement de 6 anions d'oxygène. La maille est constituée d'un motif ABO_3 et une formule unité ($Z=1$) comprenant cinq atomes. L'arrangement périodique des octaèdres BO_6 est selon les directions cristallographiques $\langle 100 \rangle$. Une autre description équivalente fait que les cations B (comptant pour $1/8$ chacun) sont situés aux sommets des cubes, les anions oxygènes occupent les milieux des arêtes et le gros cation A est au centre du cube dans un site cubo-octaédrique constitué de 12 premiers voisins oxygènes (coordination 12).

En fonction des types d'atomes qui occupent les sites A et B, on distingue :

- 1- Les structures ABO_3 dont les sites A et B sont occupés par un seul type d'atome : elles constituent les pérovskites simples : $PbTiO_3$, $BaMnO_3$, $KNbO_3$, ...
- 2- Celles dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes : elles constituent les pérovskites complexes : $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$, $PbMg_{0.33}Nb_{0.67}O_3$, ...

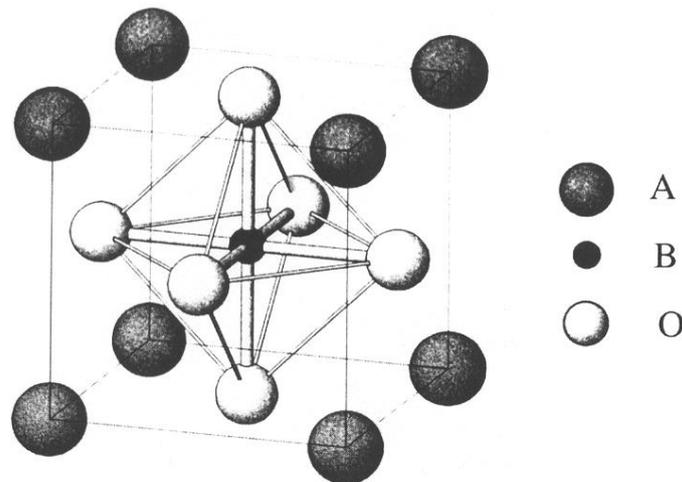


Figure .4.2. Structure cristalline de la pérovskite cubique idéale ABO_3

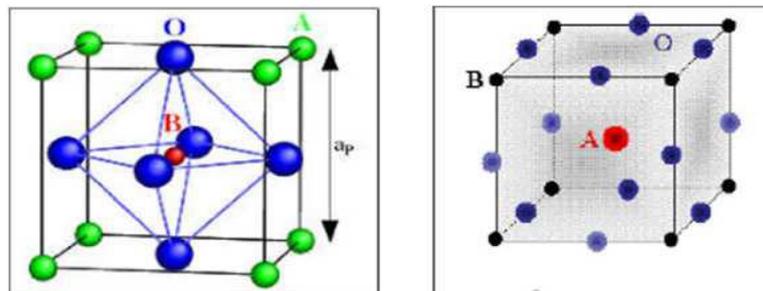


Figure .4.3. a : Maille élémentaire de la pérovskite simple cubique ABO_3 (origine en A). b : maille élémentaire de la pérovskite simple cubique ABO_3 (origine en B).

4.5. Simulation numérique et paramètres de calcul

Les résultats de calcul des propriétés structurales, mécaniques, électroniques et magnétiques des composés d'oxydes ternaires. XBe_3O_4 ($X=Li, Na$ et K) sont obtenus en utilisant la méthode FP-LAPW [2] dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité, implémenté dans le code Wien2k [3]. Le potentiel d'échange et corrélation est traité par Approximation du Gradient Généralisé (GGA) paramétrisée par Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) [4]. Une phase d'initialisation est indispensable et qui consiste en une série de programmes générant des fichiers d'entrées dans le but de définir une densité de départ pour la détermination du potentiel, et permettre ainsi la résolution de l'équation de Schrödinger. Ensuite, ce cycle est répété jusqu'à ce que les résultats se stabilisent, c'est ce qu'on appelle la convergence. Dans ces calculs, les rayons des sphères muffin-étain des atomes de Li, Na, K, Be et O sont respectivement de 1,46, 1,71, 1,83, 1,5 et 1,71 (au). Le paramètre de convergence $R_{MT} \times K_{max}$, qui contrôle la taille de l'ensemble des fonctions de base, est pris égal à 8, où R_{MT} est le rayon minimum de la sphère atomique, et K_{max} est le vecteur maximum K dans l'espace du réseau réciproque [5]. A l'intérieur des sphères atomiques, la valeur maximale du moment cinétique (l_{max}) est prise égale à 10 et la condition de coupure de du développement de Fourier de la densité de charge est $G_{max} = 12 \text{ Ry}^{1/2}$. La grille de d'échantillonnage la première zone de Brillouin est $14 \times 14 \times 14$, correspondant à 2000 points k , et les convergences d'énergie et de charge sont prises comme 10^{-6} Ry et $10^{-5} e$, respectivement.

Une supercellule de $1 \times 1 \times 1$ fois la répétition périodique de la cellule primitive, contenant 8 atomes au total, est utilisée. Dans la supercellule $(BeO)_4$, un atome de béryllium est remplacé par des atomes X ($X = Li, Na$ et K), suivi d'une optimisation de la structure de chaque système dopé. L'énergie de l'état fondamental pour les états non magnétiques, ferromagnétiques et antiferromagnétiques a été réalisée et comparée pour trouver la phase magnétique la plus stable pour chacun de $LiBe_3O_4$, $NaBe_3O_4$ et KBe_3O_4 . Les transferts de charge électroniques ont été analysés au moyen de la méthode de la charge de Bader en configuration polarisée en spin.

4.6. Résultats et discussions

4.6.1. Propriétés structurales

Les composés XBe_3O_4 ($X = Li, Na, K$) cristallisent dans une structure cubique, et leur groupe spatial est $Pm\bar{3}m$ ($N^\circ 221$). Les positions des coordonnées fractionnaires de Wyckoff

des atomes sont : X 1a (0, 0, 0), Be 3c [(0,1/2,1/2), (1/ 2, 0,1/2), (1/ 2, 1/2, 0)] et O₁ 3d [(1/2, 0, 0), (0, 1/2,0), (0, 0,1/2)] et O₂ 1 b (1 /2,1/2,1/2). Afin de déterminer les constantes de réseau d'équilibre des matériaux XBe₃O₄ (X = Li, Na et K), l'énergie totale est calculée en fonction du volume de la cellule unitaire dans les configurations ferromagnétiques, antiferromagnétiques et non magnétiques. Les résultats des paramètres structuraux calculés sont obtenus en ajustant l'équation d'état de Birch-Murnaghan pour obtenir la relation entre l'énergie E et le volume V, comme suit [6] :

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right\} B_0 + \left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{3/2} - 1 \right)^2 (6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right))^{2/3} \quad (4.1)$$

où E₀ est l'énergie totale minimale de l'état fondamental du système, B₀ est le module de compressibilité, B₀' est la dérivée première en pression du module de compressibilité, V₀ est le volume d'équilibre correspondant à l'énergie totale minimale. Comme le montre la figure .4.4, on peut voir que XBe₃O₄ (X = Li, Na et K) sont ferromagnétiques lorsque le réseau est équilibré, et leurs constantes de réseau d'équilibre sont respectivement de 7.45, 7.86 et 8.41Bohr. Les paramètres structurels sont présentés dans le tableau .4.1.

Pour vérifier la possibilité de synthétiser les matériaux XBe₃O₄ (X=Li, Na et K), l'énergie de calculée, en utilisant la relation [7-8] :

$$E_{form}(XBe_3O_4) = E(XBe_3O_4) - (E(X) + 3E(Be) + 2E(O_2)) \quad (4.2)$$

où E(XBe₃O₄), E(X), E(Be), E(O₂) sont les énergies totales de l'état fondamental de XBe₃O₄ (X= Li, Na, K), les énergies des atomes X, Be et de la molécule O₂ dans le solide, respectivement. Les énergies de formation négatives calculées de nos matériaux considérés et illustrées dans le tableau .4.1, indiquent la stabilité thermodynamique de nos composés.

X	a ₀	B ₀	B' ₀	E ₀	V ₀	E _{for}
Li	7.01	197.0521	3.8930	-706.260302	345.7452	-15.39
Na	7.40	170.0932	4.0329	-1015.805184	405.3180	-11.59
K	7.91	136.1232	3.9420	-1894.830975	496.0791	-6.36

Table .4.1. Paramètres de réseau calculés a₀ (en Bohr), le module de compressibilité B₀ (en GPa), leurs dérivées B'₀ par rapport à la pression, énergies totales minimales E₀ (en Ry), volumes de la cellule unitaire V₀ (en Bohr³) et énergies de formation E_{for}(en eV) pour XBe₃O₄ (X=Li, Na et K).

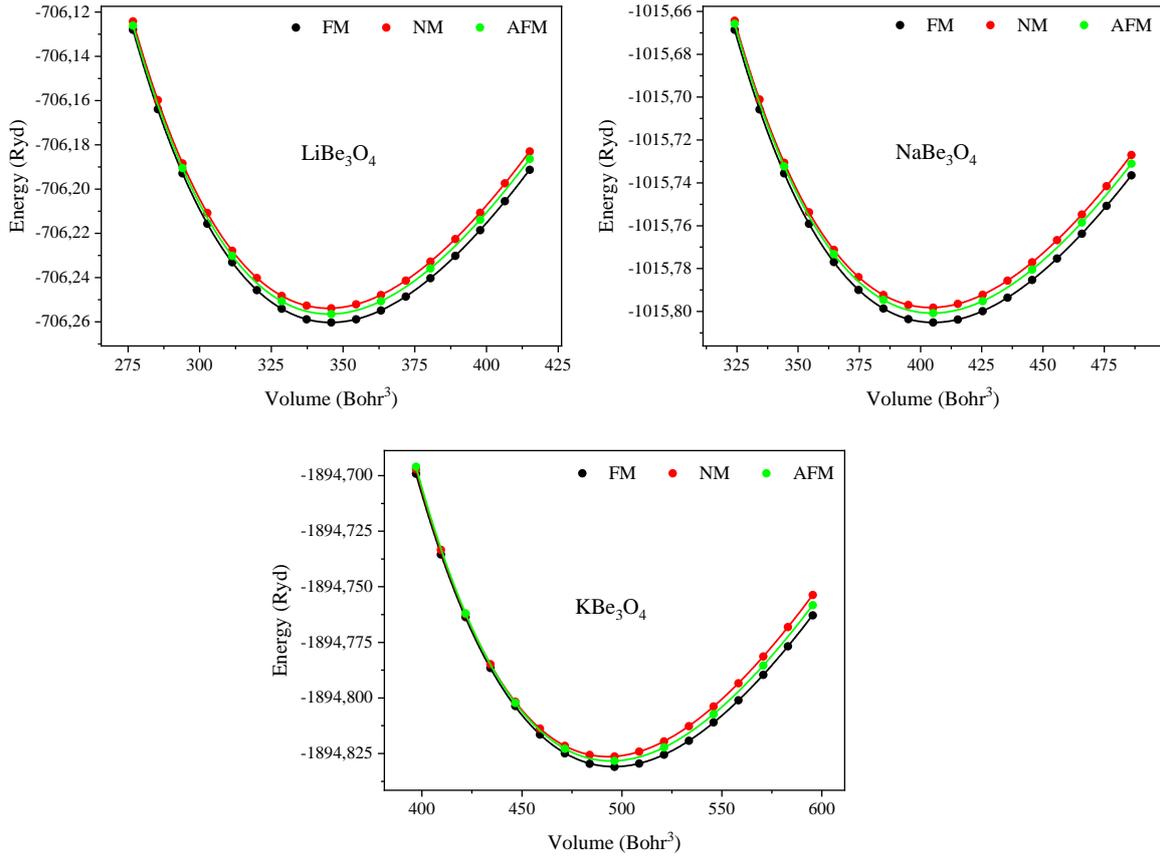


Figure .4.4. Énergie totale par formule unité des phases ferromagnétiques (FM), non magnétiques (NM) et antiferromagnétiques (AFM) en fonction du volume pour XBe_3O_4 ($X=Li, Na$ et K).

4.6.2. Propriétés mécaniques

Wien2k permet la détermination des constantes élastiques qui caractérisent les propriétés mécaniques des cristaux sous déformation élémentaire :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{21} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}$$

À la suite de l'approximation des courbes obtenues de la dépendance de l'énergie à la déformation relative, les constantes élastiques des cristaux sont déterminées.

Pour un réseau cubique simple, il n'y a que trois composantes indépendantes du tenseur de constante élastique, à savoir C_{11} , C_{12} et C_{44} . Il est trouvé, comme on présenté dans le tableau .4.2, que $LiBe_3O_4$ et $NaBe_3O_4$ satisfont aux conditions de stabilité mécanique de Born [9-10] :

$$C_{11} > 0, C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0 \text{ and } C_{44} > 0$$

Par conséquent, les composés LiBe_3O_4 et NaBe_3O_4 sont mécaniquement stables, alors que, comme le montre le tableau 4.2, KBe_3O_4 ne l'est pas et ne sera pas pris en considération dans la suite du travail. Dans ce cas, pour le système cubique, il convient d'utiliser une combinaison de constantes élastiques. A partir des valeurs obtenues des modules élastiques, on peut également estimer les valeurs de la température de Debye θ pour la structure cubique de XBe_3O_4 ($\text{X}=\text{Li}, \text{Na}$), en utilisant l'expression suivante :

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{\rho N_A}{M} \right) \right]^{2/3} \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_l^3} + \frac{1}{v_t^3} \right) \right]^{-2/3} \quad (4.3)$$

où N_A est le nombre d'Avogadro, M est la masse molaire, n est le nombre total d'atomes par formule unité, ρ est la densité, h et k sont les constantes de Planck et Boltzmann, respectivement, v_l et v_t sont les valeurs moyennes des vitesses longitudinale et transversale du son, défini par : $v_l = \sqrt{(3B + 4G)/3\rho}$ et $v_t = \sqrt{G/\rho}$. Pour obtenir les valeurs moyennes des vitesses du son, il est nécessaire de calculer les valeurs moyennes des modules élastiques B et G . Ces valeurs moyennes caractérisent les matériaux polycristallins dans lesquels l'anisotropie est moyennée en raison de l'orientation aléatoire des grains monocristallins individuels. Le module de masse B est déterminé par la formule [11] :

$$B = \frac{c_{11} + 2c_{12}}{3} \quad (4.4)$$

Le module de cisaillement G est exprimé par :

$$G = \frac{1}{5} (3c_{44} + c_{11} - c_{12}) \quad (4.5)$$

et le paramètre d'anisotropie (A) est défini comme :

$$A = \frac{2c_{44}}{c_{11} - c_{12}} \quad (4.6)$$

Le reste des constantes élastiques du matériau polycristallin (module d'Young E , coefficient de Poisson ν) sont estimées à partir des grandeurs G et B selon les relations suivantes pour les milieux isotropes :

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (4.7)$$

Une caractéristique importante de l'élasticité d'un matériau est le coefficient de Poisson ν , qui est le rapport de la quantité de compression transversale à l'allongement dans le cas de la traction pure, il s'exprime par :

$$\nu = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E}{3B} \right) \quad (4.8)$$

Selon la théorie classique de l'élasticité, la valeur théorique du coefficient de Poisson se situe dans la plage $-1,0 < \nu < 0,5$ [12]. La limite supérieure correspond à un matériau incompressible, dont le volume est conservé lors de la déformation, tandis que la forme change sensiblement. La limite inférieure correspond à un matériau dont la forme géométrique est conservée lors de la déformation, mais dont le volume change.

Les calculs des propriétés élastiques sont effectués pour les paramètres de réseau d'équilibre et obtenus en minimisant l'énergie totale pour chaque matériau considéré (voir tableau .4.2). Selon le critère de Pugh S.F. [13], un système est ductile si le $B/G > 1.75$. Selon nos calculs, les deux composés stables peuvent être classés comme matériaux ductiles, comme l'indique le tableau .4.2. On sait que pour les cristaux covalents, le coefficient de Poisson est généralement faible et s'élève à $\nu \sim 0,1$. Comme on peut le voir dans le tableau .4.2, les valeurs ν sont respectivement de 0,29 et 0,32 pour LiBe_3O_4 et NaBe_3O_4 , c'est-à-dire que la contribution maximale du caractère covalent au système global d'interactions interatomiques se trouve dans le cristal le plus fragile, NaBe_3O_4 .

Les coefficients de Poisson de XBe_3O_4 se révèlent inversement proportionnels aux valeurs de leurs modules de cisaillement réduits (G/B , Tableau .4.2), qui, à leur tour, varient de 0,29 (LiBe_3O_4) à 0,32 (NaBe_3O_4). Loin d'un cristal isotrope B/G (1,75), $B/G = 2,46$ pour NaBe_3O_4 . Pour ce matériau, le coefficient de Poisson ($\nu = 0,32$) s'avère également éloigné de celui du milieu élastiquement isotrope ($\nu = 0,25$).

X	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	E	G	B/G	A	ν	θ
Li	267.27	162.80	136.09	197.62	240.52	92.71	2.13	2.6	0.29	967.2
Na	229.59	140.80	93.20	170.40	182.86	69.20	2.46	2.09	0.32	797.9
K	105.21	153.37	111.72	-	-	-	-	-	-	-

Table .4.2. Constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} (en GPa), modules de compressibilités B, modules de Young E (GPa), modules de cisaillement G (en GPa), B/G, les facteurs d'anisotropies (A) et coefficients de Poisson ν , température de Debye θ (en K) de XBe_3O_4 .

Pour la structure cubique, le facteur d'anisotropie (A) peut être utilisé pour estimer l'isotropie mécanique ; pour un matériau isotrope, $A=1$. Les valeurs obtenues de A montrent que LiBe_3O_4 et NaBe_3O_4 sont des composés anisotropes.

4.6.3. Propriétés électroniques et magnétiques

Les structures de bandes polarisées en spin et les densités d'états (DOS) obtenues dans le cadre de la méthode FP-LAPW pour les deux composés étudiés présentent une forme similaire. Par souci de brièveté, nous présentons les données graphiques de leurs structures électroniques. Les structures de bande des cristaux considérés, dans la gamme d'énergie de $[-10 \text{ eV}, 14 \text{ eV}]$, sont représentées sur la figure .4.5, les densités d'états sont également présentées sur la figure .4.7.

Ces figures représentent les structures de bande polarisées en spin de LiBe_3O_4 et NaBe_3O_4 , où l'on peut en déduire que LiBe_3O_4 et NaBe_3O_4 se comportent comme des métaux dans le sens du spin-down. Alors que dans la direction de spin-up, les deux composés présentent un comportement isolant avec des gaps d'énergie indirects ($\Sigma \rightarrow \Gamma$) et directs ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) de 7,73 eV et 5,57 eV, pour LiBe_3O_4 et NaBe_3O_4 , respectivement. Par conséquent, ces résultats montrent un caractère demi-métallique pour les deux composés considérés. Les gaps d'énergie demi-métalliques estimés sont de 0,18 eV et 0,28 eV pour LiBe_3O_4 et NaBe_3O_4 , respectivement.

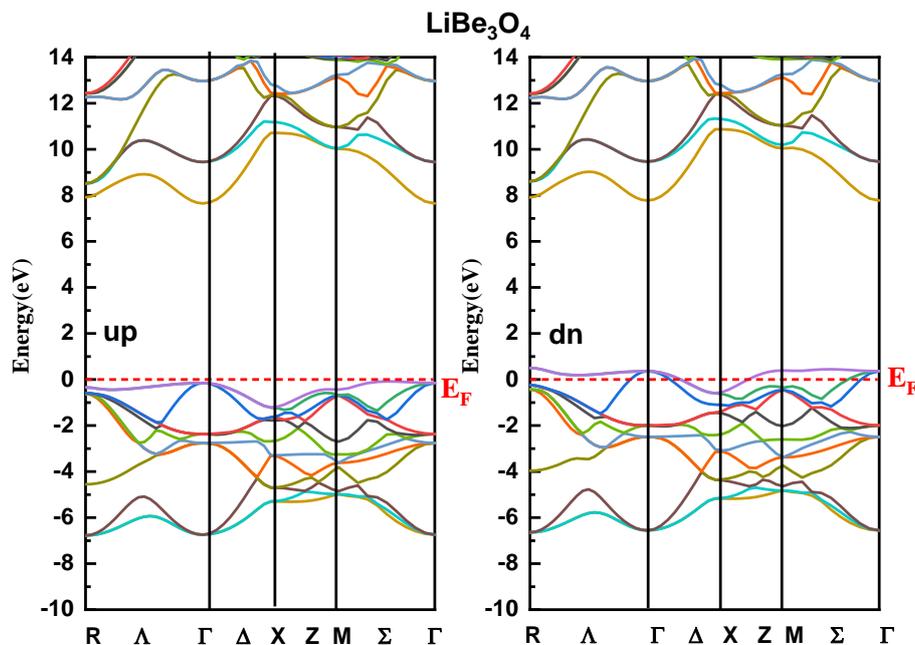


Figure.4.5. Structures de bandes polarisées en spin pour le composé LiBe_3O_4 .

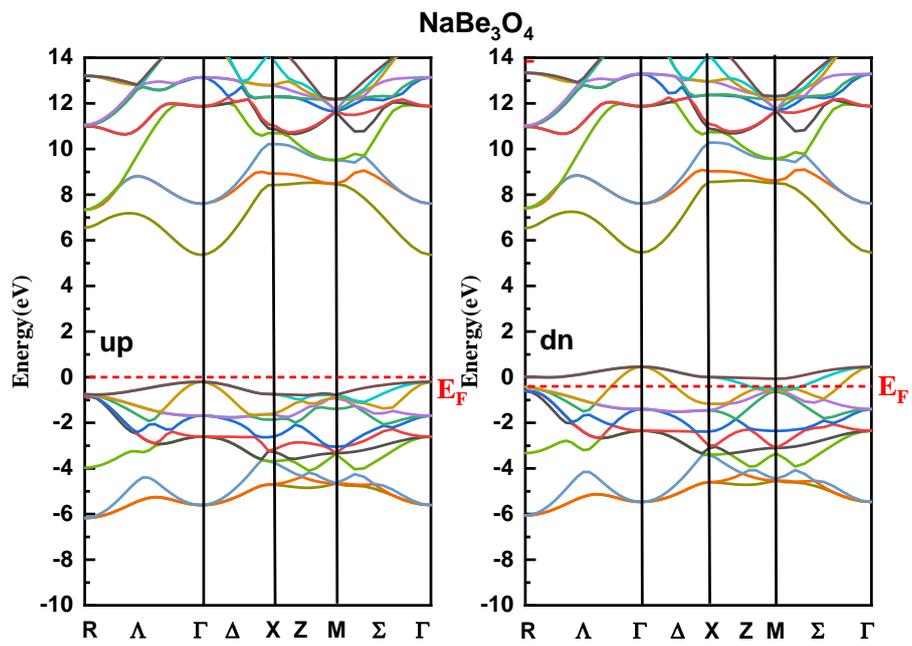


Figure.4.6. Structures de bandes polarisées en spin pour le composé NaBe_3O_4

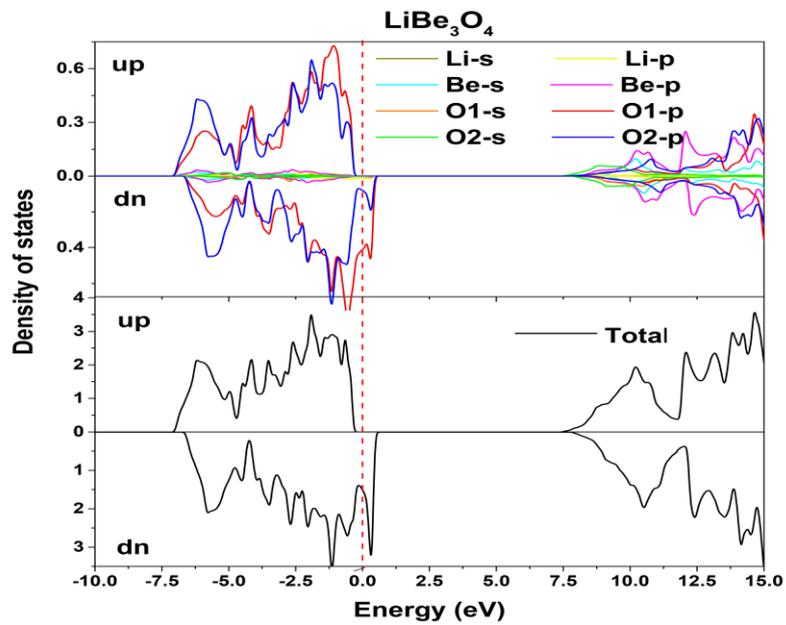


Figure.4.7. Densité d'états polarisée en spin (DOS) pour le composé LiBe_3O_4 .

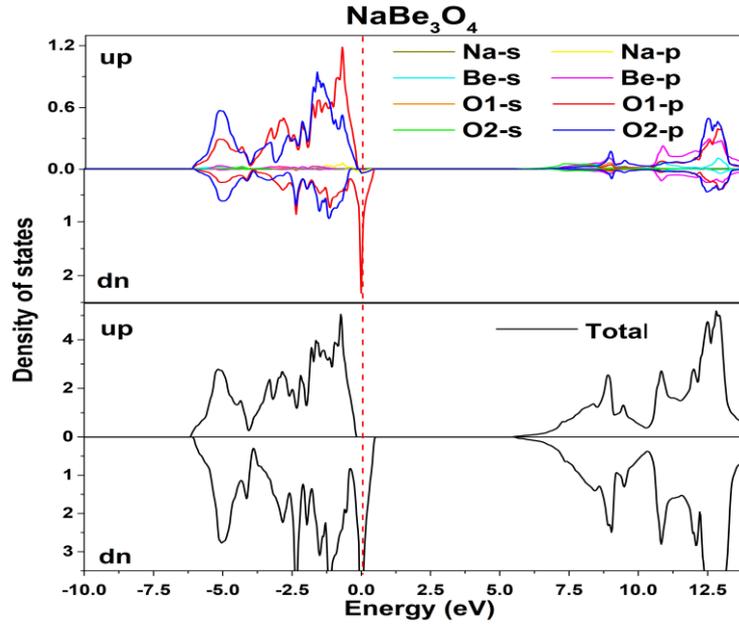


Figure. 4.8. Densité d'états polarisée en spin (DOS) pour le composé NaBe_3O_4 .

De même, à partir de la densité d'états calculée, comme le montre la figure .4.7 et la figure .4.8, les directions de spin ont des densités d'états différentes. Les électrons spin-down présentent un comportement métallique et les électrons spin-up présentent une nature isolante, confirmant que LiBe_3O_4 et NaBe_3O_4 sont des demi-métalliques ferromagnétiques. Il ressort clairement des densités d'états partielles polarisées en spin (SDOS) de LiBe_3O_4 et NaBe_3O_4 , telles que présentées dans cette figure, que les SDOS des atomes d'oxygène O_1 et O_2 ont de grandes proportions de la DOS totale autour du niveau de Fermi E_F .

4.6.4. Énergie de formation de défauts

Les énergies de formation de défauts E_{df} sont calculées à l'aide de la formule suivante [14-15].

$$E_{df} = E(\text{XBe}_3\text{O}_4) - E(\text{Be}_4\text{O}_4) - \sum n_i \mu_i + q(E_f + E_v + \Delta V) \quad (4.9)$$

où $E(\text{XBe}_3\text{O}_4)$ et $E(\text{Be}_4\text{O}_4)$ sont l'énergie libre à l'état fondamental d'un système avec et sans le défaut ; n_i désigne le nombre d'atomes de type i présents dans l'hôte ou les atomes d'impureté. n_i prend une valeur négative si les atomes ont été ajoutés dans la supercellule et vice-versa. μ_i est le potentiel chimique de l'atome correspondant, q est la charge sur le défaut, E_f est le niveau de l'énergie de Fermi, E_v est le maximum de la bande de valence dans le solide pour chaque système non dopé, et ΔV est le terme de correction pour aligner le potentiel de référence dans le défaut dans la supercellule avec celui du solide.

Les valeurs des énergies de formation de défauts pour les systèmes LiBe_3O_4 et NaBe_3O_4 sont respectivement de 0,47 eV et 3,54 eV. L'énergie de formation de défauts pour LiBe_3O_4 est inférieure à celle de NaBe_3O_4 . Ainsi, on peut facilement comprendre que la formation de défaut de LiBe_3O_4 est énergétiquement moins exigeante et plus probable dans les systèmes XBe_3O_4 . L'énergie de Fermi pour le système BeO vierge est de 6,3 eV. En outre, le niveau de Fermi dans les systèmes étudiés est inférieur à celui de BeO et se déplace vers la bande de valence comme indiqué dans le tableau .4.3. Cela rend les systèmes LiBe_3O_4 et NaBe_3O_4 plus semi-conducteurs de type p par rapport au système vierge.

4.6.5. Charge de Bader

Afin d'évaluer la quantité de charge transférée dans les atomes de Na et Li lorsqu'ils sont dopés au site Be, l'analyse de charge de Bader pour LiBe_3O_4 et NaBe_3O_4 a été réalisée aux états polarisés en spin. Le transfert de charge dans les atomes Li et Na est respectivement de +0,79e et +0,64e (tableau .4.3), qui agissent comme des atomes donneurs tels que l'atome Be où les électrons sont transférés du lithium (sodium) à l'adsorbat LiBe_3O_4 (NaBe_3O_4).

Ce résultat est clairement visible sur le tracé de la densité de spin de XBe_3O_4 ($X = \text{Li}, \text{Na}$) (Figure .4.9) où une forte accumulation d'électrons autour des atomes d'oxygène de la molécule XBe_3O_4 est observée, alors qu'une déplétion électronique apparaît autour du Li (Na). Ce fait est cohérent avec les résultats de la densité d'états tracées sur la figure .4.7 et la figure .4.8. Le transfert de charges des atomes Li et Na est dû à son électronégativité qui est considérablement inférieure à celle de l'atome d'oxygène. D'autre part, le transfert de charge dans les atomes de Be au BeO vierge est de +1,65e, ce qui est comparable à celui de Be présent dans XBe_3O_4 ($X = \text{Li}, \text{Na}$), ce qui suggère que ces Li, Na substitués au site Be présentent un comportement chimique similaire. Mais avec un apport différent.

De plus, le caractère ferromagnétique de nos systèmes étudiés provient de la grande division d'énergie d'échange des états p des canaux spin-up et spin-down des atomes O_1 . Par conséquent, le moment magnétique total de 1,0 μB , pour les deux systèmes, est dominé par le moment magnétique local de MO_1 de 0,294 μB et 0,299 μB pour LiBe_3O_4 et NaBe_3O_4 respectivement. De plus, comme on peut le voir sur ce tableau, il existe de petites contributions des autres atomes (Li/Na, Be et O_2) au moment magnétique total.

L'accumulation de spin autour des atomes peut être représentée et examinée en traçant la densité de spin, qui est la différence entre les densités de charge de spin-up et spin-down. La figure .4.9 montre la densité de spin tracée de XBe_3O_4 . On peut voir, pour chaque

composé, que les atomes d'oxygène, situés au centre de l'arête du cube, présentent une densité de spin élevée, suggérant que la densité de spin s'accumule autour d'eux et donc que les moments magnétiques sont très importants, mais pour X, Les atomes Be et O₂ (placés au centre du cube) n'accumulent pas de spin, ce qui signifie que leurs moments magnétiques sont négligeables. Ces résultats concordent avec les moments magnétiques atomiques calculés, comme indiqué dans le tableau .4.4.

	L'énergie de Fermi (eV)	L'énergie de formation du défaut (eV)	Charge de Bader (e)	
			X	Be
LiBe ₃ O ₄	5.046	0.47	+0.79 (Li)	+1.66
NaBe ₃ O ₄	4.338	3.54	+0.64 (Na)	+1.68

Table .4.3. L'énergie de Fermi, l'énergie de formation du défaut et bader charge de XBe₃O₄ (X= Li, Na)

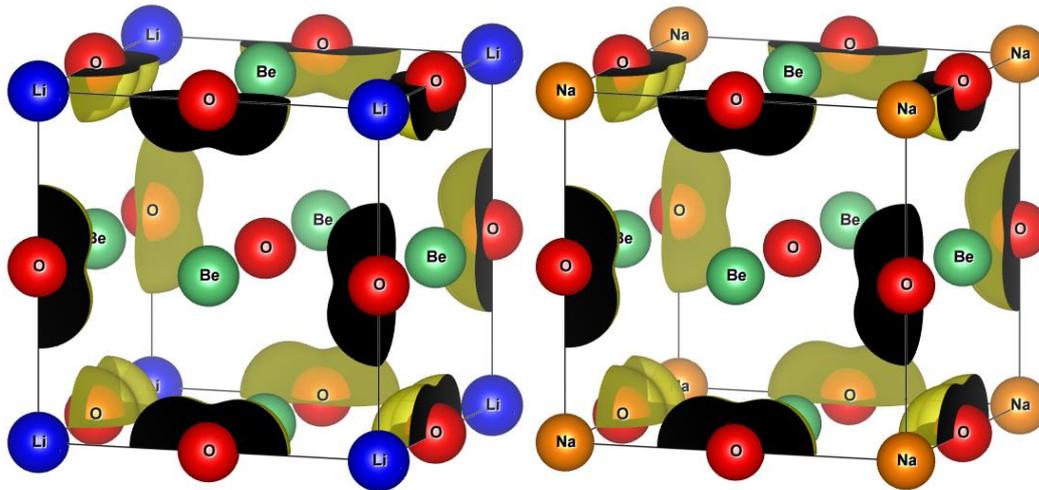


Figure.4.9. Densité de spin de XBe₃O₄(X = Li, Na) avec une isosurface de 0.01 /Å³

	M _X	M _{Be}	M _{O1}	M _{O2}	M _{Intersti}	M _{tot}
LiBe ₃ O ₄	0.00380	-0.00347	0.29403	0.06074	0.06393	1.00014
NaBe ₃ O ₄	0.01808	-0.00458	0.29974	0.02799	0.06859	1.00014

Table .4.4. Moments atomiques (M_X, M_{Be}, M_{O1}, M_{O2}) et interstitiels (M_{Intersti}) et moment magnétique total (M_{tot}) (en μ_B) de XBe₃O₄ (X = Li, Na).

Tout matériau ferromagnétique ne peut être magnétisé qu'en dessous d'une certaine température spécifique au matériau. Si le matériau est chauffé au-dessus de cette température dite de Curie, l'ordre à longue portée des spins et donc l'aimantation mesurable est perdue. Un matériau magnétique qui doit être utilisé pour le stockage de données magnétiques doit avoir une température de Curie aussi élevée que possible - bien au-dessus de la température ambiante - afin que les données soient protégées contre la perte. La température de Curie théoriquement (T_C) est exprimée, en utilisant l'approximation du champ moyen (MFA) par [16] :

$$T_C = \frac{2\Delta E}{3k_B} \quad (4.10)$$

où ΔE est la différence d'énergie de l'état fondamental entre les phases FM et AFM, c'est-à-dire $\Delta E = (E_{AFM} - E_{FM})$. Pour LiBe_3O_4 et NaBe_3O_4 , T_C est égal à 403,5 K et 422,9 K, respectivement, qui sont suffisamment supérieurs à la température ambiante pour résister à la transition magnétique.

4.7. Conclusion

Les calculs de l'état fondamental structural, élastiques, électronique et magnétique des composés XBe_3O_4 ($X=\text{Li}, \text{Na}$ et K), dans leur structure $\text{Pm}3\text{m}$, réalisés avec le logiciel Wien2k, basés sur la méthode fonctionnelle de la densité électronique ; montrent que ces composés sont ferromagnétiques. Il est également montré que LiBe_3O_4 et NaBe_3O_4 sont mécaniquement stables alors que KBe_3O_4 ne l'est pas. De plus, les deux systèmes stables sont ductiles et mécaniquement anisotropes. La nature demi-métallique a été démontrée avec des gaps demi-métalliques de 0,18 eV et 0,28 eV pour LiBe_3O_4 et NaBe_3O_4 , respectivement, et un moment magnétique entier total de 1,0 μB . Le caractère électronique résultant et les températures de Curie élevées font des deux systèmes de bons candidats pour les applications spintroniques.

Références

- [1] Kittel C, "Introduction to Solid State Physics", 7th Edition, (1986), ISBN: 0-471-11181-3.
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. Trickey, "Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems," *Computer physics communications*, vol. 59, pp. 399-415, 1990.
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, "wien2k," *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*, vol. 60, 2001.
- [4] J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, "Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system," *Physical review B*, vol. 54, p. 16533, 1996.
- [5] S. Al-Qaisi, M. Abu-Jafar, G. Gopir, and R. J. P. T. Khenata, "Electronic, structural and magnetic properties of TbO under pressure: FP-LAPW study," vol. 89, pp. 1155-1164, 2016.
- [6] F. Murnaghan, "The compressibility of media under extreme pressures," *Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America*, vol. 30, p. 244, 1944.
- [7] N. Karimian and F. Ahmadian, "Electronic structure and half-metallicity of new quaternary Heusler alloys NiFeTiZ (Z= Si, P, Ge, and As)," *Solid state communications*, vol. 223, pp. 60-66, 2015.
- [8] X.-H. Kang and J.-M. Zhang, "The structural, electronic and magnetic properties of a novel quaternary Heusler alloy TiZrCoSn," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 105, pp. 9-15, 2017.
- [9] R. Hill, "On the elasticity and stability of perfect crystals at finite strain," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1975, pp. 225-240.
- [10] G. Alers and J. Neighbours, "Crystal stability and elastic constants," *Journal of Applied Physics*, vol. 28, pp. 1514-1514, 1957.
- [11] V. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, M. Causa, N. Harrison, R. Orlando, and C. Zicovich-Wilson, "CRYSTAL98 user's manual," *University of Torino, Torino*, vol. 230, 1998.
- [12] P. Mott and C. Roland, "Limits to Poisson's ratio in isotropic materials," *Physical review B*, vol. 80, p. 132104, 2009.

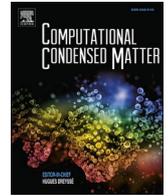
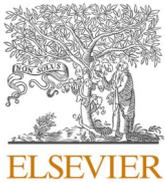
- [13] S. Pugh, "XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals," *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 45, pp. 823-843, 1954.
- [14] J. P. Perdew, K. Burke, and M. J. P. r. l. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," vol. 77, p. 3865, 1996.
- [15] C. G. Van de Walle and J. J. J. o. a. p. Neugebauer, "First-principles calculations for defects and impurities: Applications to III-nitrides," vol. 95, pp. 3851-3879, 2004.
- [16] N. Kervan, S. Kervan, O. Canko, M. Atiş, and F. Taşkın, "Half-metallic ferrimagnetism in the Mn₂NbAl full-Heusler compound: a first-principles study," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 29, pp. 187-192, 2016.

Le but de ce travail concerne l'étude ab initio des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques des composés XBe_3O_4 ($X=Li, Na$ et K), dans leur structure $Pm3m$. Ce travail a été effectué en utilisant la méthode des Ondes Planes Linéairement Augmentées avec Potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) intégré dans le code Wien2k. Le calcul a été effectué en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le potentiel d'échange-corrélation.

Nous avons expliqué dans la premier chapitre quelques concepts qui concerne des études que nous ferons, comme le magnétisme, les demi-métaux et la spintronique. Le deuxième chapitre de notre travail a été consacré à la présentation des méthodes de calcul permettent le calcul des propriétés des matériaux. Où nous avons fait étudier l'équation de Schrödinger et les approximations utilisées pour la résoudre, la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et ses approximations LDA et GGA.

Comme nous avons étudié dans le chapitre trois les méthodes de base telle que FP-LAPW, et nous avons donné des informations concernant le code Wien2k. Dans la dernière partie nous avons étudié des propriétés structurales de nos composés où les calculs de l'état fondamental structural et magnétique des composés XBe_3O_4 ($X=Li, Na$ et K) ont montré que les composés étudiés sont ferromagnétiques. Nous avons calculé l'énergie de formation de ces composés où il s'avère que nos composés peuvent être fabriqués.

Il est également montré que $LiBe_3O_4$ et $NaBe_3O_4$ sont mécaniquement stables alors que KBe_3O_4 ne l'est pas. De plus, les deux systèmes stables sont ductiles et mécaniquement anisotropes. Les propriétés électroniques de nos composés montrent que nos composés sont des demi-métalliques, avec des gaps demi-métalliques de 0,18 eV et 0,28 eV pour $LiBe_3O_4$ et $NaBe_3O_4$, respectivement, où la canal spin-down est métallique tandis que le canal de spin-up est isolant. Le calcul des propriétés magnétiques donne un moment magnétique égal à $1\mu B$ pour les deux composés étudiés. Le caractère électronique résultant et les températures de Curie élevées font des deux systèmes de bons candidats pour les applications en spintronique.



New half-metallic ferromagnetic oxides XBe_3O_4 ($X=Li$ and Na)

Mohamed Keteb^{b,*}, Habib Boutaleb^b, Mostefa Zemouli^b, Friha Khelifaoui^a, Kadda Amara^a, Zoheir Akil^b, Mama Hamlat^a, Mohammed Elkeurti^b

^a Department of Physics, Faculty of Sciences, Dr. Moulay Tahar University of Saida, 20000, Saida, Algeria

^b Laboratoire d'études physico-chimiques, Université Dr Moulay Tahar, Saida, 20000, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:

Half-metal
Spin-polarization
Curie temperature
FP-LAPW

ABSTRACT

The paper presents the results of the structural, electronic, magnetic, and mechanical stabilities of XBe_3O_4 ($X = Li, Na, \text{ and } K$) with the space group $Pm\bar{3}m$, obtained by Density Functional Theory within the frame work of the Full-Potential Linearized Augmented Plane Waves method. The compounds are energetically stable in their ferromagnetic phase, while only $LiBe_3O_4$ and $NaBe_3O_4$ are mechanically stable. Both stable ones are ductile and anisotropic. The calculated spin-polarized band structures and densities of states show the half-metallic nature, with gap [half-metallic gap] of 7.73 eV [0.18 eV] and 5.57 eV [0.28 eV] for $LiBe_3O_4$ and $NaBe_3O_4$ compounds, respectively. The total magnetic moment is $1.0 \mu_B$ for both systems, confirming their half-metallicity. The estimated Curie temperatures are 403.5 K and 422.9 K for $LiBe_3O_4$ and $NaBe_3O_4$ compounds, respectively. The obtained properties, such as 100% spin-polarization and high Curie temperature, required in technologies for fabricating materials for spintronic devices, make $LiBe_3O_4$ and $NaBe_3O_4$ as good candidates for these applications.

1. Introduction

In 1985, the result of theoretical calculations, on the electronic compartment, of a compound, called half metal, was announced by De Groot et al. The resulted band structures of the alloys $NiMnSb$ and $PtMnSb$ with half-Heusler-type structure (C1b) are published [1], and in the same year, Kublerä et al. investigated Co_2MnSn [2]. Other types of half metals include Mn oxides [3], La–Sr–Mn–O-based perovskite, double perovskite structures such as Sr_2FeMoO_6 [4], Sr_2CrReO_6 [5], and Mn_2FeReO_6 [6], zinc blende structures such as CrAs [7], and dilute magnetic materials such as (Ga, Mn)As [8] etc, are studied. Another renowned class of half-metallic ferromagnets is found in the rutile structure like, the magnetic oxide Fe_3O_4 [9] and CrO_2 [10]. Galanakis et al. show that zinc blende compounds have a ferromagnetic half-metallic behavior for a wide range of lattice constants [11].

The electronic character of these half-metals originates from that the spin band, on one side, is metallic, while it is semiconductor or insulator on the other side. Assuming that the electronic densities of states of the spin-up and spin-down directions on the Fermi surface are: $\rho_1(E_F)$, $\rho_1(E_F)$. The spin-polarizability is defined by the following equation:

$$P(\%) = \frac{|\rho_1(E_F) - \rho_2(E_F)|}{\rho_1(E_F) + \rho_2(E_F)} \times 100 \quad (1)$$

Therefore, in the case of a half metal, the spin polarization of the density of states on the Fermi surface is 100%. Thus, the spin directions of the electrons that contribute to conduction are completely aligned.

In all mentioned researches above, the half-metallic character originates from the d-spin-polarization of the transition elements. Our recently investigated materials, using full-potential linearized augmented plane waves method (FP-LAPW), exhibit the complete spin-polarization, due to that of the O-p-orbital such as the perovskite compounds $LiBeO_3$ [12], $KMgO_3$ [13], and binary KO [14]. We also theoretically designed new half-metallic ternary oxides XMg_3O_4 ($X = Li, Na, K$), deriving them by substitution of the Mg atom by the X atom in the rock-salt (RS) structure of MgO compound [15].

Among the promising materials with half metallicity character and various potential applications, the beryllium oxide (BeO) which has remarkable proprieties such as thermal, mechanical, electronic, and transport properties [16,17]. In addition, being a non-magnetic insulator, beryllium oxide possesses excellent luminescence, piezoelectric, photochemical, and mechanical properties [18,19]. The promising beryllium oxide is also used in different fields such as metallurgy,

* Corresponding author.

E-mail address: drketebmohamed@gmail.com (M. Keteb).

thermodynamics, nuclear, astronomy, laser, aviation, telecommunications and electronics [20,21]. BeO can exist in three different phases (rock salt, zinc blende, and wurtzite) but the most stable phase is the wurtzite phase. Experimental works [22] have shown that the covalent bond in Be–O plays an important role which can lead to remarkable characteristics. Several compounds such BeO₄ [23] BeO₂, Be₂O₂, and Be (O₃)₂ [24] exhibit this remarkable bond. However, to obtain more important results, modifications can be brought to these materials in order to improve its properties such as mechanical, chemical, catalytic, and optical properties [25]. Indeed, it has been found that, replacing a foreign atom inside this compound structure may lead to new electronic and magnetic properties of the pristine material [26,27].

Many experimental and theoretical studies have been devoted to the studies of BeO compound doped with different impurities to improve its functional feature [28]. Thus, the carbon and nitrogen doped BeO led to a considerable decrease of the band gap value [18]. Also, according to the dopant element, a doped BeO compound can behave as a half metallic or magnetic semiconductor. It was also reported that the incorporation of copper into BeO modify the magnetic behavior of this material leading to the ferromagnetic state and decrease of bandgap because of significant p-d interaction of oxygen and copper [29].

In this work, we propose to perform a theoretical study of Li, Na and K impurity in the BeO compound derived from the RS structure. The resulting compounds namely XBe₃O₄ (X = Li, Na and K), are theoretically investigated to find out the influence of Li and Na and K atoms on structural, elastic, electronic and magnetic properties of beryllium oxide utilizing first-principles calculations-based density functional theory. Nevertheless, to our knowledge no experimental or theoretical study are available and we hope that further investigations come to confirm our results.

This paper is organized as follows. In section 2 we give the theoretical approach used. In section 3 we present and discuss the theoretical results for structural, elastic, electronic and magnetic properties. Finally, in section 4, we present a conclusion summarizing all our finding.

2. Computational method

In this paper, the material simulation software WIEN2k [30], based on the Full Potential Linearized Augmented Plane waves (FP-LAPW) method [31], is used to study the structural, mechanical, electronic and magnetic properties of the ternary oxide compounds XBe₃O₄ (X = Li, Na and K) by mean of the Density Functional Theory (DFT) [32]. The exchange correlation potential is treated by GGA-PBE approximation proposed by Perdew et al. [33,34]. In these calculations, the radii of the muffin-tin spheres of Li, Na, K, Be and O atoms are taken as 1.46, 1.71, 1.83, 1.5, and 1.71 (a.u.), respectively. The convergence parameter R_{mt}. K_{max}, which controls the size of the basis set, is taken as 8, where R_{mt} is the minimum radius of the atomic sphere, and K_{max} is the maximum K vector in the reciprocal lattice space [35]. Inside the atomic spheres, the maximum angular momentum (l_{max}) value is taken to be 10 and the cut-off condition of the charge density Fourier expansion is G_{max} = 12 Ry^{1/2}. The first Brillouin area grid is selected as 14 × 14 × 14, corresponding to 2000 k points, and the energy and charge convergences are taken as 10⁻⁶ Ry and 10⁻⁵ e, respectively.

A supercell of 1 × 1 × 1 times periodic repetition of the primitive cell, containing 8 atoms in total, is used. In the pristine supercell, one beryllium atom is substituted by X (X = Li, Na and K) atoms followed by structure optimization of each doped system. The ground state energy for non-magnetic, ferromagnetic and antiferromagnetic states has been performed and compared to find out the most stable magnetic phase for LiBe₃O₄, NaBe₃O₄ and KBe₃O₄. The electronic charge transfers were analyzed by mean of the Bader charge method in spin polarized configuration.

3. Results and discussions

3.1. Structural properties

XBe₃O₄ (X = Li, Na, K) compounds crystallize in a cubic structure, and their space group is Pm3 m (N^o 221). The Wyckoff fractional coordinate positions of the atoms are: X 1a (0, 0, 0), Be 3c [(0,1/2,1/2), (1/2, 0,1/2), (1/2, 1/2, 0)] et O1 3d [(1/2, 0, 0), (0, 1/2,0), (0, 0,1/2)] et O2 1b (1/2,1/2,1/2). In order to determine the equilibrium lattice constants of the XBe₃O₄ (X = Li, Na and K) materials, this paper uses the ferromagnetic, antiferromagnetic and non-magnetic configurations to calculate the total energy as functions of the formula unit volume. As shown in Fig. 1, it can be seen that XBe₃O₄ (X = Li, Na and K) are ferromagnetic when the lattice is balanced, and their equilibrium lattice constants are 7.01, 7.40 and 7.91 Bohr, respectively.

The calculated structural parameters results are obtained by fitting the equation of state of Birch-Murnaghan to get the relationship between energy E and volume V , as follows [36]:

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left((V_0/V)^{2/3} - 1 \right) B_0 + \left((V_0/V)^{3/2} - 1 \right)^2 (6 - 4(V_0/V))^{2/3} \right\} \quad (2)$$

where E_0 is the minimum total energy of the ground state of the system, B_0 is the bulk modulus, B'_0 is the first pressure derivative of the bulk modulus, V_0 is the volume corresponding to the minimum total energy. These structural parameters are presented in Table 1.

To show the synthesizable possibility of XBe₃O₄ (X = Li, Na and K), we calculate their formation energies, using the relation [37,38]:

$$E_{form}(XBe_3O_4) = E(XBe_3O_4) - (E(X) + 3E(Be) + 2E(O_2)) \quad (3)$$

Where $E(XBe_3O_4)$, $E(X)$, $E(Be)$, $E(O_2)$ are the ground total energies of XBe₃O₄ (X = Li, Na, K), bulk energies of X, Be atoms, and O₂ molecule, respectively. The calculated negative formation energies of our considered materials, as reported in Table 1, indicate their thermodynamic stabilities.

3.2. Mechanical properties

Wien2k allows the determination of the elastic constants that characterize the mechanical properties of crystals under elementary deformation:

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{21} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (4)$$

As a result of the approximation of the obtained curves of the dependence of energy on the relative deformation, the elastic constants of the crystals are determined.

For a simple cubic lattice, there are only three independent components of the elastic constant tensor namely C_{11} , C_{12} , and C_{44} . It was found, as presented in Table 2, that LiBe₃O₄ and NaBe₃O₄ satisfy the well-known Born conditions for mechanically stable cubic [39,40]:

$$C_{11} > 0, C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0 \text{ and } C_{44} > 0 \quad (5)$$

Therefore, both LiBe₃O₄ and NaBe₃O₄ compounds are mechanically stable, whereas, as shown in Table 2, KBe₃O₄ do not verify these conditions and it will not be taken in consideration in the rest of the paper. In this case, for the cubic system, it is convenient to use a combination of elastic constants. From the obtained values of the elastic moduli, one can also estimate the values of the Debye temperature θ for cubic structure of XBe₃O₄ (X = Li, Na), using the well-known expression:

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{\rho N_A}{M} \right) \right]^{2/3} \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_l^3} + \frac{1}{v_t^3} \right) \right]^{-2/3} \quad (6)$$

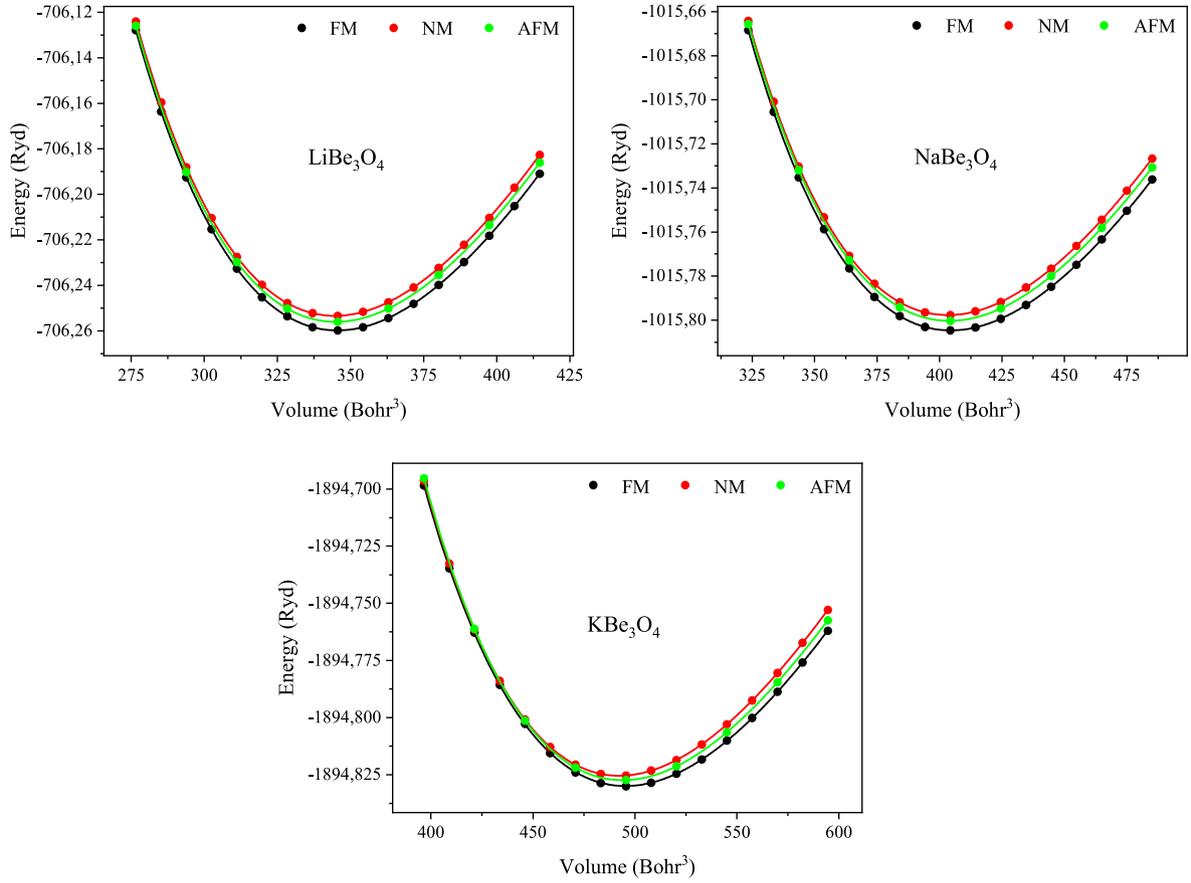


Fig. 1. Total energy per formula unit of ferromagnetic (FM), non-magnetic (NM) and antiferromagnetic (AFM) phases as functions of the volume for XBe_3O_4 ($X = Li, Na$ and K).

Table 1

Calculated lattice parameters a_0 (in Bohr), bulk moduli B_0 (in GPa), their derivative pressures B'_0 , minimum total energies E_0 (in Ry), Volumes of unit cell V_0 (in Bohr³) and formation energies E_{for} (in eV) for XBe_3O_4 ($X = Li, Na$ and K).

X	a_0	B_0	B'_0	E_0	V_0	E_{for}
Li	7.01	197.0521	3.8930	-706.260302	345.7452	-15.39
Na	7.40	170.0932	4.0329	-1015.805184	405.3180	-11.59
K	7.91	136.1232	3.9420	-1894.830975	496.0791	-6.36

where N_A is Avogadro's number, M is molar mass, n is the total number of atoms per formula unit, ρ is the density, h and k are the Planck and Boltzmann constants, v_l and v_t are the average values of the longitudinal and transverse velocities of sound, defined by: $v_l = \sqrt{(3B + 4G)/3\rho}$ and $v_t = \sqrt{G/\rho}$. To obtain the average values of the speeds of sound, it is necessary to calculate the average values of the elastic moduli B and G . These average values characterize polycrystalline materials in which the anisotropy is averaged due to the random orientation of individual single crystal grains. By the averaging, the bulk modulus B was determined by the formula [41]:

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (7)$$

the shear modulus G is expressed by:

$$G = \frac{1}{5}(3C_{44} + C_{11} - C_{12}) \quad (8)$$

and the anisotropy parameter (A) is defined as:

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (9)$$

The rest of the elastic constants of the polycrystalline material (Young's modulus E , Poisson's ratio ν) were estimated from the quantities G and B according to the following relations for isotropic media:

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (10)$$

An important characteristic of the elasticity of a material is Poisson's ratio ν , which is the ratio of the amount of transverse compression to elongation in the case of pure tension, it is expressed by:

$$\nu = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E}{3B} \right) \quad (11)$$

Table 2

Elastic constants C_{11} , C_{12} , C_{44} (in GPa), bulk B , Young E (GPa), Shear G moduli (in GPa), B/G , and Poisson's coefficients ν , Debye temperature θ (in K) of XBe_3O_4 .

X	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	E	G	B/G	A	ν	θ
Li	267.27	162.80	136.09	197.62	240.52	92.71	2.13	2.6	0.29	967.2
Na	229.59	140.80	93.20	170.40	182.86	69.20	2.46	2.09	0.32	797.9
K	105.21	153.37	111.72	-	-	-	-	-	-	-

According to the classic theory of elasticity, theoretically substantiated value of Poisson's ratio lies in the range $-1.0 < \nu < 0.5$ [42]. The upper limit corresponds to an incompressible material, whose volume is retained during deformation, while the shape changes significantly. The lower limit corresponds to a material whose geometric shape is preserved during deformation, but the volume changes.

Calculations of the elastic properties were carried out for the equilibrium lattice parameters and obtained by minimizing the total energy for each considered material (see Table 2). According to the well-known Pugh S.F. criterion [43], a system is ductile if the $B/G > 1.75$. Then, according to our calculations, both stable compounds can be classified as ductile materials, as shown in Table 2. It is known that for covalently bonded crystals, the Poisson ratio is usually small and amounts to $\nu \sim 0.1$. As it can be seen from Table 2, the ν values are 0.29, and 0.32 for LiBe_3O_4 and NaBe_3O_4 , respectively, i.e. the maximum contribution of the covalent character to the overall system of interatomic interactions is in the most fragile crystal, NaBe_3O_4 .

The Poisson ratios of XBe_3O_4 is found to be inversely proportional to the values of their reduced shear moduli (G/B , Table 2), which, in turn, vary from 0.29 (LiBe_3O_4) to 0.32 (NaBe_3O_4). Far from an isotropic crystal B/G (1.75), $B/G = 2.46$ for NaBe_3O_4 . For this material, the Poisson ratio ($\nu = 0.32$) also turns out to be away from that of elastically isotropic medium ($\nu = 0.25$).

For the cubic structure, the so-called anisotropic factor (A) can be used to estimate the mechanical isotropy; for isotropic material, $A = 1$. The obtained values of A show that LiBe_3O_4 and NaBe_3O_4 are anisotropic compounds.

3.3. Electronic and magnetic properties

The spin-polarized band structures and densities of states (DOS) obtained within the framework of the FP-LAPW method for both investigated compounds present similar shape. For the sake of brevity, we present graphical data of their electronic structures. The band structures of the crystals under consideration, in the energy range of $[-10 \text{ eV}, 14 \text{ eV}]$, are shown in Fig. 2, the densities of states are also presented in Fig. 3.

Fig. 2 depicts the spin-polarized band structures of LiBe_3O_4 and NaBe_3O_4 where it can be deduced that LiBe_3O_4 and NaBe_3O_4 behave as metals in the spin-down direction. Whereas in the spin-up direction, the two compound present an insulator behavior with indirect ($\Sigma \rightarrow \Gamma$) and direct ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) gaps of 7.73 eV and 5.57 eV, for LiBe_3O_4 and NaBe_3O_4 , respectively. Therefore, these results show a half-metallic character for both considered compounds. The estimated half-metallic gaps, as shown in Figs. 2–3, are 0.18 eV and 0.28 eV for LiBe_3O_4 and NaBe_3O_4 , respectively.

Similarly, from the computed DOS, as shown in Fig. 3, the spin directions have different densities of states. The spin-down electrons show

metallic behavior and the spin-up electrons exhibit an insulator nature, confirming that LiBe_3O_4 and NaBe_3O_4 are half-metallic ferromagnets. It is clear from the spin-polarized partial densities of states (SDOS) of LiBe_3O_4 and NaBe_3O_4 , as presented in this Figure, that the SDOS of Oxygen atoms O1 and O2 have large proportions of the total DOS around Fermi level E_F .

3.3.1. Defect formation energy

The defect formation energies E_{df} have been calculated using the following formula, [44,45].

$$E_{df} = E(\text{XBe}_3\text{O}_4) - E(\text{Be}_4\text{O}_4) - \sum n_i \mu_i + q(E_f + E_v + \Delta V) \quad (12)$$

where $E(\text{XBe}_3\text{O}_4)$ and $E(\text{Be}_4\text{O}_4)$ are the ground state free energy of a system with and without the defect; n_i denotes the number of atoms of type i present in the host or the impurity atoms. n_i takes negative value if the atoms have been added in the supercell and vice-versa. μ_i is the chemical potential of corresponding atom, q is the charge on the defect, E_f is the Fermi energy level, E_v is the valence-band maximum in the bulk for each undoped system, and ΔV is the correction term to align the reference potential in the defect reach supercell with that in bulk.

The values of defect formation for LiBe_3O_4 and NaBe_3O_4 systems are found to be 0.47 eV and 3.54 eV respectively. The defect formation energy for LiBe_3O_4 is smaller than that of NaBe_3O_4 . Thus, it can be easily understood that the formation of LiBe_3O_4 is energetically less demanding and more probable defect in XBe_3O_4 systems. The Fermi energy for pristine BeO system is obtained as 6.3 eV. Also, the Fermi level in the studied systems is less as compared to BeO and found to shift toward the valence band as given in Table 3. It makes the LiBe_3O_4 and NaBe_3O_4 systems more p-type semiconductors with respect to the pristine system.

3.3.2. The bader charge

In order to evaluate the amount of the transferred charge in Na and Li atoms when doped at Be-site, the Bader charge analysis for LiBe_3O_4 and NaBe_3O_4 has been performed at the spin polarized states. The charge transfer in Li and Na atoms is found to be +0.79e and +0.64e respectively (Table 3), which acts like donor atoms such as Be atom where electrons are transferred from lithium (sodium) to the LiBe_3O_4 (NaBe_3O_4) adsorbate. This result can be clearly seen from the plot of the spin density of XBe_3O_4 ($X = \text{Li}, \text{Na}$) (Fig. 4) where a strong electron accumulation around the oxygen atoms of the XBe_3O_4 molecule is observed, whereas electron depletion appears around the Li (Na) atoms. This fact is consistent with the results of the density of states plotted in Fig. 3. The charge transfer from the Li and Na atoms is due to its electronegativity which is considerably less than that of oxygen atom. On the other hand, the charge transfer in Be atoms at pristine BeO is +1.65e which is comparable to that of Be present in XBe_3O_4 ($X = \text{Li}, \text{Na}$)

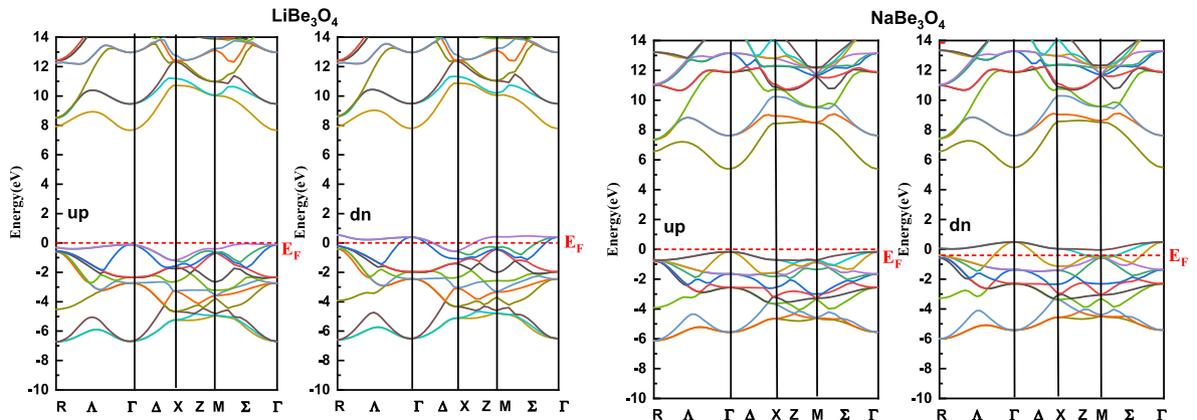


Fig. 2. Spin-polarized band structures for LiBe_3O_4 and NaBe_3O_4 compounds.

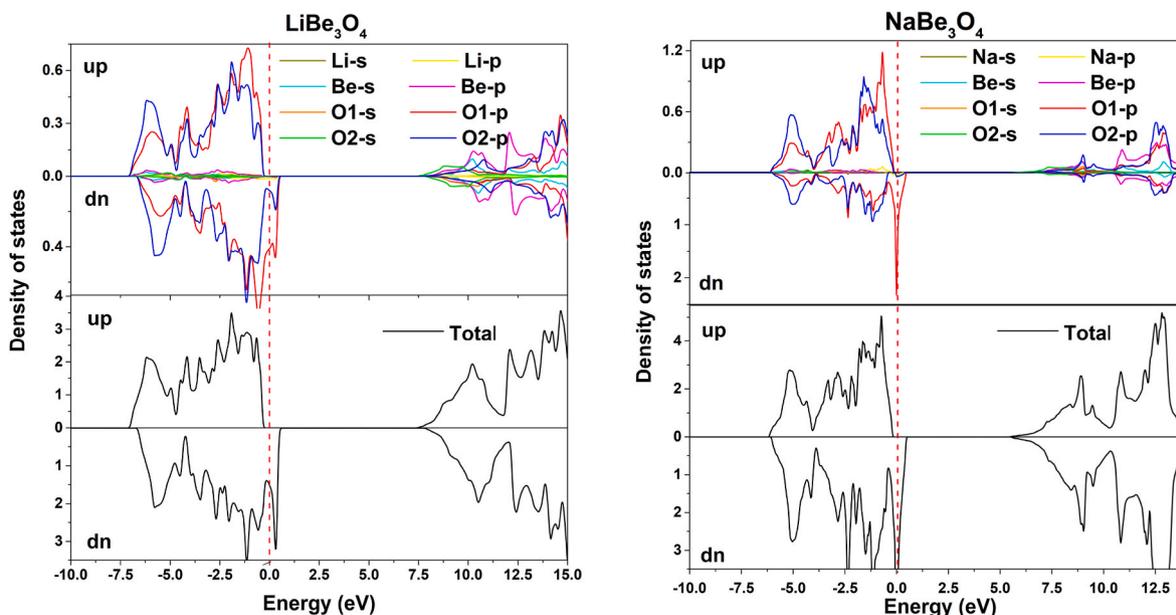


Fig. 3. Spin-polarized density of states (DOS) for LiBe_3O_4 and NaBe_3O_4 compounds.

Table 3

The Fermi energy, the defect formation energy and the bader charge of XBe_3O_4 ($\text{X} = \text{Li}, \text{Na}$).

	Fermi energy (eV)	Defect energy formation (eV)	Bader charge (e)	
			X	Be
LiBe_3O_4	5.046	0.47	+0.79 (Li)	+1.66
NaBe_3O_4	4.338	3.54	+0.64 (Na)	+1.68

suggesting that these substituted Li, Na at Be-site exhibits similar chemical behavior but with a difference of amount.

In addition, the ferromagnetic character of our investigated systems originates from the large energy exchange division of p states of the spin-up and spin-down channels of O1 atoms. Therefore, the total magnetic moment of $1.0 \mu_B$, for both systems, is dominated by the local magnetic moment of M_{O1} of $0.294 \mu_B$ and $0.299 \mu_B$ for LiBe_3O_4 and NaBe_3O_4 respectively. Furthermore, as can be seen from this Table, there are small contributions of the other atoms (Li/Na, Be, and O2) to the total magnetic moment.

The accretion of spin around the atoms can be pictured and examined by plotting the spin density, which is the difference between the

spin-up and spin-down charge densities. Fig. 4 shows the plotted spin density of XBe_3O_4 . One can see, for each compound, that the oxygen atoms, located at the center of the cube edge, are show a high spin density, suggesting that spin density is accumulated around them and therefore the magnetic moments are very important, but for X, Be and O2 atoms (placed in the center of the cube) no spin accumulation, which means that their magnetic moments are negligible. These results agree with the calculated atomic magnetic moments, as shown in Table 4.

Any ferromagnetic material can only be magnetized below a certain, material-specific temperature. If the material is heated above this so-called Curie temperature, the long-range order of the spins and thus the measurable magnetization is lost. A magnetic material that is to be used for magnetic data storage must have a Curie temperature that is as high as possible-well above room temperature - so that the data is protected from loss. The theoretically estimated Curie temperature (T_c) is expressed, using the mean field approximation (MFA) by Ref. [46]:

$$T_c = \frac{2\Delta E}{3k_B} \quad (13)$$

Where ΔE is the ground state energy difference between the FM and AFM phases i.e. $\Delta E = (E_{\text{AFM}} - E_{\text{FM}})$. For LiBe_3O_4 and NaBe_3O_4 , T_c is equal to 403.5 K and 422.9 K, respectively, which are larger enough than room

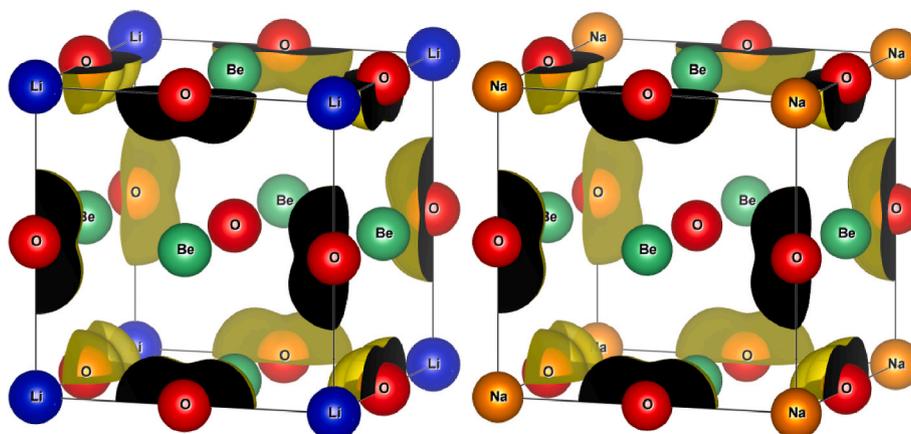


Fig. 4. Spin density of XBe_3O_4 ($\text{X} = \text{Li}, \text{Na}$) with an isosurface of $0.01/\text{\AA}^3$.

Table 4

Atomic (M_X , M_{Be} , M_{O1} , M_{O2}) and Interstitial ($M_{Intersti}$) and total magnetic (M_{tot}) moments (in μ_B) of XBe_3O_4 .

	M_X	M_{Be}	M_{O1}	M_{O2}	$M_{Intersti}$	M_{tot}
$LiBe_3O_4$	0.00380	-0.00347	0.29403	0.06074	0.06393	1.00014
$NaBe_3O_4$	0.01808	-0.00458	0.29974	0.02799	0.06859	1.00014

temperature to resist the magnetic transition.

4. Conclusion

Calculations of the structural and magnetic ground state of XBe_3O_4 ($X = Li, Na$ and K) compounds, in their Pm3 m structure, performed with the software package Wien2k, based on the electron density functional method; show that they are ferromagnetic. It is also shown that $LiBe_3O_4$ and $NaBe_3O_4$ are mechanically stable while KBe_3O_4 is not. In addition, both stable systems are ductile and mechanically anisotropic. The half-metallic nature was demonstrated with half-metallic gaps of 0.18 eV and 0.28 eV for $LiBe_3O_4$ and $NaBe_3O_4$, respectively, and a total integer magnetic moment of 1.0 μ_B . The resulted electronic character and high Curie temperatures make both systems good candidates for spintronics applications.

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.

Data availability

No data was used for the research described in the article.

References

- [1] R. De Groot, F. Mueller, P. Van Engen, K. Buschow, New class of materials: half-metallic ferromagnets, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 2024.
- [2] J. Kübler, A. Williams, C. Sommers, Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys, *Phys. Rev. B* 28 (1983) 1745.
- [3] J.-H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, T. Venkatesan, Direct evidence for a half-metallic ferromagnet, *Nature* 392 (1998) 794–796.
- [4] 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 (1998) 677–680.
- [5] R. Soulen Jr., J. Byers, M. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S. Cheng, P. R. Broussard, C. Tanaka, J. Nowak, J. Moodera, Measuring the spin polarization of a metal with a superconducting point contact, *Science* 282 (1998) 85–88.
- [6] M.R. Li, M. Retuerto, Z. Deng, P.W. Stephens, M. Croft, Q. Huang, H. Wu, X. Deng, G. Kotliar, J. Sánchez-Benítez, Giant magnetoresistance in the half-metallic double-perovskite ferrimagnet Mn_2FeReO_6 , *Angew. Chem. Int. Ed.* 54 (2015) 12069–12073.
- [7] H. Akinaga, T. Manago, M. Shirai, Material design of half-metallic zinc-blende CrAs and the synthesis by molecular-beam epitaxy, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000) L1118.
- [8] M. Jain, L. Kronik, J.R. Chelikowsky, V.V. Godlevsky, Electronic structure and spin polarization of Mn-containing dilute magnetic III-V semiconductors, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 245205.
- [9] I. Galanakis, P. Mavropoulos, Zinc-blende compounds of transition elements with N, P, As, Sb, S, Se, and Te as half-metallic systems, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 104417.
- [10] K. Yao, G. Gao, Z. Liu, L. Zhu, Half-metallic ferromagnetism of zinc-blende CrS and CrP: a first-principles pseudopotential study, *Solid State Commun.* 133 (2005) 301–304.
- [11] W.-H. Xie, Y.-Q. Xu, B.-G. Liu, D. Pettifor, Half-metallic ferromagnetism and structural stability of zincblende phases of the transition-metal chalcogenides, *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 37204.
- [12] F. Khelifaoui, K. Amara, H. Boutaleb, M. Hamlat, K. Boudia, Y.S. Abderrahmane, N. Marbough, First-principles study on structural, mechanical, and magneto-electronic properties in new half-metallic perovskite $LiBeO_3$, *Computational Condensed Matter* 21 (2019), e00399.
- [13] M. Hamlat, K. Boudia, K. Amara, F. Khelifaoui, N. Marbough, Half-metallic stability of the cubic Perovskite $KMgO_3$, *Computational Condensed Matter* 23 (2020), e00456.
- [14] H. Boutaleb, F. Khelifaoui, K. Amara, M. Hamlat, Z. Akil, New stable half-metallic ferromagnetic structure of KO, *Phase Transitions* 93 (2020) 217–227.
- [15] T. Nouri, F. Khelifaoui, Y. Benallou, H. Lakhdari, K. Amara, H. Boutaleb, M. Dahmani, Theoretical design of novel half-metallic alloys XMg_3O_4 ($X = Li, Na, K, Rb$), *Appl. Phys. A* 127 (2021) 1–9.
- [16] C.O. Bamba, R. Inakpenu, Y.I. Diakite, L. Franklin, Y. Malozovsky, A.D. Stewart, D. Bagayoko, Accurate electronic, transport, and related properties of wurtzite beryllium oxide (w-BeO), *J. Mod. Phys.* 8 (2017) 1938.
- [17] X. Chen, X. Sun, J. Jiang, Q. Liang, Q. Yang, R. Meng, Electrical and optical properties of germanene on single-layer BeO substrate, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 20350–20356.
- [18] M. Gorbunova, I. Shein, Y.N. Makurin, V. Ivanovskaya, V. Kijko, A. Ivanovskii, Electronic structure and magnetism in BeO nanotubes induced by boron, carbon and nitrogen doping, and beryllium and oxygen vacancies inside tube walls, *Phys. E Low-dimens. Syst. Nanostruct.* 41 (2008) 164–168.
- [19] M. Gorbunova, I. Shein, Y.N. Makurin, V. Kijko, A. Ivanovskii, Electronic and magnetic properties of beryllium oxide with 3d impurities from first-principles calculations, *Phys. B Condens. Matter* 400 (2007) 47–52.
- [20] S. Duman, A. Sütüü, S. Bağcı, H. Tütüncü, G. Srivastava, Structural, elastic, electronic, and phonon properties of zinc-blende and wurtzite BeO, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 33719.
- [21] A. Ivanovskii, I. Shein, Y.N. Makurin, V. Kijko, M. Gorbunova, Electronic structure and properties of beryllium oxide, *Inorg. Mater.* 45 (2009) 223–234.
- [22] K. Joshi, R. Jain, R. Pandya, B. Ahuja, B. Sharma, Compton profile study of bonding in BeO, *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 163–167.
- [23] F.C. Hawthorne, D.M. Huminicki, The crystal chemistry of beryllium, *Rev. Mineral. Geochem.* 50 (2002) 333–403.
- [24] Q. Zhang, P. Jerabek, M. Chen, M. Zhou, G. Frenking, The oxygen-rich beryllium oxides BeO4 and BeO6, *Angew. Chem.* 128 (2016) 11021–11025.
- [25] J. Wan, S.D. Lacey, J. Dai, W. Bao, M.S. Fuhrer, L. Hu, Tuning two-dimensional nanomaterials by intercalation: materials, properties and applications, *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 6742–6765.
- [26] A. Bafekry, C. Stampfl, M. Ghergherehchi, S.F. Shayesteh, A first-principles study of the effects of atom impurities, defects, strain, electric field and layer thickness on the electronic and magnetic properties of the C2N nanosheet, *Carbon* 157 (2020) 371–384.
- [27] G. Wang, R. Pandey, S.P. Karna, Atomically thin group V elemental films: theoretical investigations of antimonene allotropes, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 11490–11496.
- [28] A. Emeline, G. Kataeva, V. Ryabchuk, N. Serpone, Photostimulated generation of defects and surface reactions on a series of wide band gap metal-oxide solids, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 9190–9199.
- [29] L. Kahal, Half-metallic ferromagnetism and band gap reduction in Cu-doped zinc-blende BeO: first-principle study, *Phys. Solid State* 59 (2017) 851–854.
- [30] P. Blaha, K. Schwarz, G.K. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, "wien2k," an Augmented Plane Wave+ Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, vol. 60, 2001.
- [31] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S. Trickey, Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems, *Comput. Phys. Commun.* 59 (1990) 399–415.
- [32] P. Blaha, K. Schwarz, G.K. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, wien2k, Augmented Plane Wave+ Local Orbitals Program Calculating Crystal Properties 60 (2001).
- [33] J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 16533.
- [34] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [35] S. Al-Qaisi, M. Abu-Jafar, G. Gopir, R.J.P.T. Khenata, Electronic, Structural and Magnetic Properties of TbO under Pressure: FP-LAPW Study, vol. 89, 2016, pp. 1155–1164.
- [36] F. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 30 (1944) 244.
- [37] N. Karimian, F. Ahmadian, Electronic structure and half-metallicity of new quaternary Heusler alloys $NiFeTiZ$ ($Z = Si, P, Ge, \text{ and } As$), *Solid State Commun.* 223 (2015) 60–66.
- [38] X.-H. Kang, J.-M. Zhang, The structural, electronic and magnetic properties of a novel quaternary Heusler alloy $TiZrCoSn$, *J. Phys. Chem. Solid.* 105 (2017) 9–15.
- [39] R. Hill, On the elasticity and stability of perfect crystals at finite strain, in: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1975, pp. 225–240.
- [40] G. Alers, J. Neighbours, Crystal stability and elastic constants, *J. Appl. Phys.* 28 (1957), 1514–1514.
- [41] V. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, M. Causa, N. Harrison, R. Orlando, C. Zicovich-Wilson, CRYSTAL98 User's Manual, vol. 230, University of Torino, Torino, 1998.
- [42] P. Mott, C. Roland, Limits to Poisson's ratio in isotropic materials, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 132104.
- [43] S. Pugh, XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, *London Edinburgh Dublin Philosoph. Mag. J. Sci.* 45 (1954) 823–843.

- [44] J.P. Perdew, K. Burke, M.J. P. r. I. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, vol. 77, 1996, p. 3865.
- [45] C.G. Van de Walle, J. Neugebauer, First-principles calculations for defects and impurities: Applications to III-nitrides,, J. Appl. Phys. vol. 95 (2004) 3851–3879.
- [46] N. Kervan, S. Kervan, O. Canko, M. Atiş, F. Taşkın, Half-metallic ferrimagnetism in the Mn₂NbAl full-Heusler compound: a first-principles study, J. Supercond. Nov. Magnetism 29 (2016) 187–192.