

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université 08 Mai 1945 de Guelma



Faculté des Mathématiques, Informatique et des Sciences de la Matière
Département des Sciences de la Matière

THÈSE de Doctorat en Sciences

Option: **Physique**

Présentée par

MERIKHI Razika

THÈME

Etude Théorique des Effets Magnéto-Optiques

Devant le jury:

| | | | |
|-------------|-----------------------|--------|----------------------|
| Président: | Hafid BELKHIR | Prof. | Université de Annaba |
| Rapporteur: | Badis BENNECER | Prof. | Université de Guelma |
| Examineurs: | Hocine MERADJI | Prof. | Université de Annaba |
| | Kamel ZANAT | M.C.A. | Université de Guelma |

Guelma, le 28 Février 2018



Remerciements

En préambule à ce travail je remercie ALLAH qui m'aide et me donne la patience et le courage durant ces longues années d'étude.

Ce travail à été réalisé au laboratoire de Physique (LPG) de l'université 08 Mai 1945 de Guelma, que dirige par Monsieur A. Boufelfel Professeur à l'Université de Guelma, je le remercie vivement de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur le professeur B. Bennecer à l'Université 08 Mai 1945 de Guelma, le directeur de cette thèse pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée et pour les conseils toujours judicieux de mener ce travail à bon port, pour sa grande disponibilité et ses encouragements tout au long de la rédaction de cette thèse. Je tiens à le remercier et lui exprimer toute ma gratitude pour l'honneur qu'il me fait et pour le temps qu'il m'a consacré.

Je tiens à exprimer ma très grande gratitude à Monsieur H. Belkhir, Professeur à l'Université de Annaba de l'honneur qu'il me fait d'avoir accepté de présider le jury de ce travail.

Monsieurs H. Meradji, Professeur à l'Université de Annaba et K. Zanat Maître de Conférences Classe A à l'Université de Guelma m'ont fait l'honneur de participer au Jury de soutenance, pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette recherche en acceptant d'examiner ce travail et de l'enrichir par leurs propositions, je les en remercie profondément.

Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciements à mes parents, pour leur amour, leurs conseils, qui m'ont permis de réaliser les études que je voulais et par conséquent ce travail. A mes frères, mes sœurs et à toute ma famille. A tous membres de laboratoire, qui m'ont accompagné, aidé, soutenu et encouragé tout au long de la réalisation de cette thèse. De même, je suis particulièrement reconnaissante à Monsieur A. Hamidani et M^{elle} L. Kalarasse de l'intérêt qu'ils ont manifesté à l'égard de cette recherche en s'engageant à être rapporteur. Egalement, je veux adresser tous mes remerciements à mes meilleurs amies R. Kihal et H. Rahal ainsi à tous personnes avec lesquelles j'ai pu échanger et qui m'ont aidé pour la rédaction de cette thèse.

A mes parents;
A la mémoire de mes frères Hocine et Fatima
A tous mes frères, sœurs et leurs enfants
A toute ma famille.

ملخص

قمنا بدراسة نظرية للخصائص البنيوية، المغناطيسية، الإلكترونية والمغناطيسية البصرية لمفعول كير (MOKE) لمركبات الكالكوبريت $ZnTMO_2$, (TM = Cr, Mn, Fe, Co et Ni) وذلك باستعمال طريقة الأمواج المستوية الخطية (FP-LAPW) في إطار التقريب GGA، بإدراج و بدون إدراج التأثير سبين-مدار (spin-orbite). تم إجراء حساباتنا للتنبؤ بالخصائص الضوئية والضوئية-المغناطيسية (MO) لمركبات الكالكوبريت $ZnTMO_2$, (TM = Cr, Mn, Fe, Co et Ni) بحيث تمت دراسة مفصلة لبنية عصابات الطاقة الإلكترونية وكثافة الحالات. كما تم تحليل الخصائص البصرية في حدود قيم الطاقة 0-8 إلكترون-فولت من حيث الانتقالات الإلكترونية. وفيما يتعلق بالخصائص الضوئية-المغناطيسية، تظهر نتائجنا أن أطيف زوايا كير (angles Kerr) تكون بارزة في مجال الأشعة تحت الحمراء (IR) والأشعة فوق البنفسجية (UV). كما أنه نلاحظ بالنسبة للمركب $ZnFeO_2$ وجود زاوية كير أعلى في حدود (10°) و $(-8,46^\circ)$ عند المجالين 0,35 و 4,59 إلكترون-فولت، على التوالي. على أساس المساهمات الضوئية والضوئية-المغناطيسية، تم تعيين أطيف كير. في الأخير، وجدنا أن عامل الجدارة (FOM) لهذه المركبات يشير بأنه يمكن أن تكون مفيدة للتطبيقات التكنولوجية ذات تخزين عالي الكثافة.

الكلمات المفتاحية: طريقة المبدأ الأول، الخصائص المغناطيسية البصرية، نظرية دالية الكثافة الإلكترونية.

Résumé

Dans ce travail, nous présentons une étude théorique des propriétés structurales, électroniques, optiques et magnéto-optiques de Kerr (MOKE) des composés chalcopyrites ZnTMO_2 (TM = Cr, Mn, Fe, Co et Ni) en utilisant la méthode linéaire des ondes planes augmentées (FP-LAPW) basée sur l'approximation du gradient généralisé (GGA) avec et sans couplage spin-orbite.

Nos calculs ont été effectués pour prédire les propriétés optiques et magnéto-optiques (MO) des composés chalcopyrites ZnTMO_2 , (TM = Cr, Mn, Fe, Co et Ni). Une étude détaillée de la structure de bande électronique et de la densité des états est signalée. Les propriétés optiques dans la gamme d'énergie 0-8 eV sont analysées en termes de transitions de structure de bande. En ce qui concerne les propriétés magnéto-optiques, nos résultats montrent que les spectres de l'angle Kerr ont des pics dominant dans le rayonnement infrarouge (IR) et ultraviolet (UV), ainsi que le composé ZnFeO_2 ayant l'angle de rotation Kerr le plus élevé de 10° et $-8,46^\circ$ à 0,35 eV et 4,59 eV, respectivement. Les pics des spectres Kerr ont été affectés aux contributions optiques et magnéto-optiques. Notre figure de mérite (FOM) calculée pour ces composés indique que ces composés pourraient être utiles pour une application technologique dans le stockage à haute densité.

Mots Clés: Méthode ab-initio; propriétés magnéto-optiques; théorie de la fonctionnelle de la densité.

Abstract

In this work we present a theoretical study of structural, electronic, and optical magneto-optical Kerr effect (MOKE) properties of the chalcopyrite compounds ZnTMO_2 , (TM = Cr, Mn, Fe, Co and Ni) using the linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) based on the generalized gradient approximation (GGA) with and without spin-orbit interaction.

Our calculations were performed to predict the optical and magneto-optical (MO) properties of the chalcopyrite compounds ZnTMO_2 , (TM = Cr, Mn, Fe, Co and Ni). Detailed investigation of the electronic band structure and density of states is reported. The optical properties in the 0 - 8 eV energy range are analyzed in terms of band structure transitions. As for the magneto-optical properties, our results show that the studied compounds have peaks in the Kerr rotation ranging from infrared (IR) to ultraviolet radiation (UV), with ZnFeO_2 having the highest Kerr rotation angle of 10° and -8.46° at 0.35 eV and 4.59 eV, respectively. The peaks in the Kerr spectra were assigned to the optical and magneto-optic contributions. Our calculated function of merit (FOM) for these compounds indicates that these compounds might be useful for technological application in high density storage.

Keywords: Ab initio method; magneto-optical properties; density functional theory.

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Introduction générale..... | 1 |
| Références..... | 6 |
| Chapitre 1. Optique classique et magnéto-optique..... | 10 |
| 1.1. Introduction..... | 10 |
| 1.2. Equations de Maxwell..... | 10 |
| 1.3. Constantes optiques..... | 12 |
| 1.4. Relations de Kramers-Kronig et les règles de sommation..... | 13 |
| 1.5. Polarisation de la lumière..... | 15 |
| 1.5.1. Polarisation linéaire..... | 15 |
| 1.5.2. Polarisation circulaire..... | 16 |
| 1.5.3. Polarisation elliptique..... | 16 |
| 1.6. Effet Kerr magnéto-optique (MOKE)..... | 17 |
| 1.6.1. Géométries de l'effet Kerr..... | 20 |
| 1.6.2. Effet Kerr polaire..... | 20 |
| 1.7. Origine microscopique de l'effet Kerr magnéto-optique..... | 22 |
| 1.8. Demi-métallicité..... | 24 |
| Références..... | 25 |
| Chapitre 2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)..... | 28 |
| 2.1. Introduction..... | 28 |
| 2.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)..... | 28 |
| 2.2.1. Approximation Thomas-Fermi..... | 28 |
| 2.2.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)..... | 28 |
| 2.3. Approximations d'échange et de corrélation..... | 30 |
| 2.3.1. Approximation de la densité locale (LDA)..... | 30 |
| 2.3.2. Approximation de la densité locale de spin (LSDA)..... | 32 |
| 2.3.3. Approximation du gradient généralisé (GGA)..... | 32 |
| Références..... | 35 |
| Chapitre 3. Méthode de calcul des ondes planes augmentées linéaire (FP- LAPW)..... | 37 |
| 3.1. Introduction..... | 37 |
| 3.2. Méthode APW..... | 37 |

| | |
|---|-----------|
| 3.3. Principe de la méthode FP-LAPW..... | 39 |
| 3.4. Rôles des énergies de linéarisation E_l | 40 |
| 3.5. Représentation de la densité de charge et du potentiel..... | 41 |
| 3.5.1. Construction des étoiles..... | 41 |
| 3.5.2. Construction des harmoniques du réseau..... | 43 |
| 3.6. Construction des fonctions radiales..... | 45 |
| 3.6.1. Fonctions radiales non relativistes..... | 45 |
| 3.6.2. Fonctions radiales relativistes..... | 46 |
| 3.6.3. Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} | 50 |
| 3.7. Détermination des potentiels..... | 51 |
| 3.7.1. Résolution de l'équation de Poisson..... | 51 |
| 3.7.2. Potentiel d'échange et de corrélation..... | 53 |
| 3.8. Amélioration de la méthode FP-LAPW..... | 54 |
| 3.9. Densité de charge de valence..... | 54 |
| 3.10. Théorie de réponse linéaire..... | 56 |
| 3.10.1. Théorie de Drude-Sommerfeld (Contribution intra-bande)..... | 56 |
| 3.10.2. Contribution inter-bande..... | 57 |
| 3.10.3. Conductivité non-diagonale..... | 58 |
| 3.11. Structure du code WIEN2K..... | 58 |
| 3.11.1. Mots clés..... | 58 |
| 3.11.2. Nature du problème physique..... | 59 |
| 3.11.3. Méthode de la solution..... | 59 |
| 3.11.4. Sommaire de la structure du programme..... | 59 |
| 3.11.5. Définition des programmes..... | 60 |
| Références..... | 62 |

| | |
|--|-----------|
| Chapitre. 4. Résultats et discussion: Propriétés Optiques et Magnéto Optiques des Composés Chalcopyrites $ZnTMO_2$, (TM = Cr, Mn, Fe, Co et Ni)..... | 65 |
| 4.1. Introduction..... | 65 |
| 4.2. Structure chalcopyrite et détails de calcul..... | 66 |
| 4.2.1. Structure chalcopyrite..... | 66 |
| 4.2.2. Détails de calcul..... | 67 |

| | |
|---|-----------|
| 4.3. Propriétés structurales..... | 68 |
| 4.4. Propriétés électroniques et magnétiques..... | 70 |
| 4.5. Propriétés optiques..... | 76 |
| 4.5.1. Tenseur diélectrique, tenseur de conductivité, réflectivité et fonction de perte..... | 78 |
| 4.5.2. Conductivité optique..... | 83 |
| 4.6. Propriétés magnéto-optiques (MO)..... | 84 |
| 4.7. Conclusion..... | 91 |
| Références | 93 |
| Conclusion générale..... | 96 |

Table des Figures

| | |
|--|----|
| 1.1. Champ électrique d'une onde polarisée elliptiquement..... | 17 |
| 1.2. Configurations de l'effet Kerr..... | 20 |
| 1.3. Effet Kerr polaire..... | 22 |
| 1.4. Représentation simplifié des transitions électronique entre deux états d (d_{xz} , d_{yz}) et p avec l'interaction spin-orbite..... | 23 |
| 2.1. Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)..... | 34 |
| 3.1. Potentiel muffin-tin (MT)..... | 38 |
| 3.2. Construction des étoiles..... | 42 |
| 3.3. Construction des harmoniques sphériques..... | 44 |
| 3.4. Solution de l'équation de poisson en utilisant l'approche de pseudo-charge..... | 52 |
| 3.5. Calcul du potentiel d'échange et de corrélation..... | 55 |
| 3.6. Programme de structure Wien2k..... | 61 |
| 4.1. Structure chalcopryrite des composés $ZnTMO_2$, (TM = Cr, Mn, Fe, Co et Ni)..... | 67 |
| 4.2. Variation d'énergie totale en fonction du volume des composés chalcopryrite $ZnTMO_2$, (TM = Cr, Mn, Fe, Co et Ni)..... | 69 |
| 4.3. Structure de bandes de spin (\uparrow) sans le SOC des composés $ZnTMO_2$, (TM = Cr, Mn, Fe, Co et Ni)..... | 72 |
| 4.4. Structure de bandes de spin (\downarrow) sans le SOC des composés $Zn(TM)O_2$, (TM = Cr, Mn, Fe, Co et Ni)..... | 73 |
| 4.5. Structure de bandes de spin polarisé avec le SOC des composés $ZnTMO_2$, (TM = Cr, Mn, Fe, Co et Ni). | 74 |
| 4.6. Densités d'états totales de spin haut (\uparrow) et spin bas (\downarrow) des composés $ZnTMO_2$, (TM = Cr, Mn, Fe, Co et Ni)..... | 74 |
| 4.7. Densités d'états partielles de spin haut (\uparrow) et spin bas (\downarrow) des composés $ZnTMO_2$ (TM = Cr, Mn, Fe, Co et Ni)..... | 75 |
| 4.8. Etats d calculés des atomes Cr, Mn, Fe, Co, et Ni..... | 76 |
| 4.9. Décomposition de la contribution inter-bande de la partie imaginaire du tenseur diélectrique, ϵ_{2xx} , sans SOC des composés $ZnTMO_2$, (TM = Cr, Mn, Fe, Co et Ni)..... | 79 |
| 4.10. Décomposition de la partie réelle de la conductivité optique, σ_{1xx} , sans SOC | |

| | |
|--|----|
| des composés $Zn(TM)O_2$, (TM = Cr, Mn, Fe, Co et Ni)..... | 80 |
| 4.11. Spectres de la réflectivité $R(\omega)$ des composés $Zn(TM)O_2$, (TM = Cr, Mn, Fe, Co et Ni)..... | 81 |
| 4.12. Fonction perte d'énergie $L(\omega)$ avec la contribution inter-bande des composés $Zn(TM)O_2$, (TM = Cr, Mn, Fe, Co et Ni)..... | 82 |
| 4.13. Parties réelle, σ_{1xx} , et imaginaire, σ_{2xx} , des éléments diagonales de la conductivité optique des composés $ZnTMO_2$ (TM = Cr, Mn, Fe, Co et Ni)..... | 85 |
| 4.14. Parties réelle, σ_{1xx} , et imaginaire, σ_{2xx} , des éléments diagonales de la conductivité optique avec la contribution intra-bande des composés $Zn(TM)O_2$, (TM = Cr, Mn, Fe, Co et Ni)..... | 86 |
| 4.15. Spectres Kerr des composés $Zn(TM)O_2$, (TM = Cr, Mn, Fe, Co et Ni)..... | 87 |
| 4.16. Parties réelle et imaginaire de l'inverse de $(\omega D)^{-1}$ | 88 |
| 4.17. Parties réelle, σ_{1xy} , et imaginaire, σ_{2xy} , des éléments non diagonales de la conductivité optique des composés $Zn(TM)O_2$, (TM = Cr, Mn, Fe, Co et Ni)..... | 89 |
| 4.18. Figure de mérite (FOM) des composés $Zn(TM)O_2$, (TM = Cr, Mn, Fe, Co et Ni)..... | 91 |

Liste des tableaux

| | |
|--|----|
| 4.1. Paramètre de réseau a , le rapport c/a , le paramètre interne u , le module de compression B et sa dérivée B' des composés $Zn(TM)O_2$, ($TM = Cr, Mn, Fe, Co$ et Ni)..... | 69 |
| 4.2. Moment magnétique calculé en μ_B dans Zn, Cr, Mn, Fe, Co, Ni et O | 74 |
| 4.3. Fréquences de plasma calculées, $\omega_{p_{xx}}$, avec le SOC des composés $Zn(TM)O_2$, ($TM = Cr, Mn, Fe, Co$ et Ni)..... | 77 |
| 4.4. Positions des pics dans $L(\omega)$ et fréquences de plasma, $\omega_{p_{xx}}$, dans les composés $Zn(TM)O_2$, ($TM = Cr, Mn, Fe, Co$ et Ni)..... | 82 |
| 4.5. Pics et leurs positions de l'angle Kerr et de FOM pour les composés $Zn(TM)O_2$, ($TM = Cr, Mn, Fe, Co$ et Ni)..... | 90 |

Liste des abréviations

- ab initio:** Premier Principe
- BZ:** Brillouin Zone
- DMS:** Diluted magnetic semiconductors
- DFT:** Density Functional Theory
- DOS:** Density of State
- EM:** Onde Electromagnétique
- FP-LAPW:** Full Potentiel Linear Augmented Plane Wave Method
- FOM:** Figure of Merit
- GGA:** Generalized Gradient Approximation
- HM:** Half-Metal
- IR:** Interstitial region.
- IR:** Infrared light
- KK:** Kramers-Kronig
- LDA:** local density approximation
- LCP:** Left Circularly Polarized Light
- L-MOKE:** Longitudinal MOKE
- LSDA:** Local spin density approximation
- MCD:** magnetic circular dichroism
- MO:** Magneto-Optic
- MOKE:** Magneto-Optic Kerr Effect
- MT:** Muffin-Tin
- P-MOKE:** Polar MOKE
- PDOS:** Partial Density of State
- RCP:** Right Circularly Polarized Light
- SOC:** Spin-Orbit Coupling
- TDOS:** Total Density of State
- TM:** Transition Metal
- T-MOKE:** Transversal MOKE
- UV:** Ultraviolet light
- XC:** Exchange-Correlation

Introduction Générale

Le magnétisme et l'optique sont des sujets larges, chacun avec de nombreuses applications dans la science moderne et la technologie. L'enregistrement magnéto-optique est un mode important de stockage des données optiques, actuellement, il est également la technique la plus applicable pour l'enregistrement optique effaçable. Les informations enregistrées sur un support magnétisé perpendiculairement peuvent être lu à l'aide de l'effet Kerr magnéto-optique polaire (P-MOKE) qui se traduit par la rotation du plan de polarisation après la réflexion de la lumière sur un milieu aimanté. Cette rotation, dont le sens dépend de la direction de l'aimantation dans ce milieu, est connue sous le nom de l'effet Kerr polaire. Le milieu magnéto-optique caractérisé en termes de réflectivité R et l'angle de rotation θ_K , ces deux dernières jouent un rôle important sur la performance du système de lecture, c'est ce que l'on appelle figure de mérite (FOM) [1].

Magnéto-optique (MO) utilisée comme spectroscopie est un outil très puissant pour étudier la structure électronique des matériaux magnétiques. Les efforts de recherche de ce sujet dépendent de la base physique de cet intérêt et du potentiel d'utilisation de MO pour des mémoires optiques. Alors, que le but de la spectroscopie MO est de relier les spectres MO déterminés expérimentalement à des transitions électroniques et donc de fournir des directions pour la recherche des matériaux MO améliorés. Pour cette raison, la spectroscopie MO dans ses diverses formes est largement utilisée dans la recherche fondamentale et appliquée au magnétisme.

Comme nous l'avons mentionnée, le principe de l'effet Kerr magnéto-optique (MOKE) dans l'application technologique est le stockage des données [1]. Il y a une autre application, par exemple, la spectroscopie de MOKE a été utilisée pour étudier le magnétisme superficiel [2,3], aussi pour visualiser le mouvement des domaines magnétiques [4,5].

Les phénomènes MO sont connus depuis plus d'un siècle. Faraday fut le premier à décrire les changements apportés à la lumière transmise par un matériau magnétique [6]. Sa découverte a attiré une grande attention, parce qu'elle est la première observation d'une interaction entre la lumière et le magnétisme. Relié à l'effet de Faraday, Kerr a observé la rotation du plan de polarisation de la lumière polarisée linéairement lors de la réflexion à partir de la surface d'une pièce magnétique de fer [7]; ce phénomène MO appelé effet Kerr polar (P-MOKE). En 1878, Kerr a découvert un phénomène MO similaire dans la réflexion de la lumière polarisée linéairement, lorsque le plan d'incidence est parallèle à la magnétisation de surface d'un morceau

de fer. Il est connu aujourd'hui sous le nom de l'effet Kerr magnéto-optique longitudinal (L-MOKE).

Les effets MO ont joué un rôle central dans le développement de la théorie électromagnétique de Maxwell. Une première application de l'effet de Faraday a été proposée par Faraday lui-même est la mesure de l'intensité d'un champ magnétique [8]. L'effet Kerr a été étudié par Righi [9], qui a observé que plus de rotation du plan de polarisation après la réflexion de la lumière, il devient polarisé elliptiquement, cette quantité est nommée l'ellipticité de Kerr [10], Zeeman était l'un des scientifiques travaillant sur l'effet Kerr dans le Fe, Co, Ni [11,12]. Dans la suite de ses études, Zeeman [13] a découvert l'effet transversal de MO Kerr (T-MOKE), qui est la troisième configuration de l'effet Kerr, après ça, ce phénomène a été prédit théoriquement par Wind [14].

En début du 20 siècle, les phénomènes MO sont devenus plus importants comme sujets de recherche. Mais la théorie de ce phénomène était absente sachant que la mécanique quantique n'a pas encore apparue. Certains modèles théoriques ont été proposés par Lorentz [15] et Drude [16, 17]. La compréhension de base des effets MO a augmenté avec le développement de la mécanique quantique. Hulme [18] et Halpern [19] ont été les premiers à proposer d'introduire l'interaction spin-orbite (SO) dans l'effet de Faraday. La contribution des bandes dans les effets magnéto-optique a été donnée par Kittel [20], et après c'était l'apparition d'une formule complète de Argyres [21], dans laquelle l'interaction SO et la polarisation de spin a été traitée.

Donc, l'origine de ces effets MO a été comprise. Dans la même période du début du siècle jusqu'à la cinquantaine, les techniques expérimentales ont continué à être améliorées, mais aucune nouvelle découverte n'a été signalée, sauf une exception de l'effet Kerr dans les métaux paramagnétiques dans un champ magnétique appliqué par Majorana [22].

L'intérêt de la recherche en MO était stimulé dans les années cinquante par deux découvertes différentes. La première était la découverte que les domaines magnétiques pouvaient être observés en utilisant le MOKE [23, 24]. En conséquence cette découverte a été développée par [25, 26, 27], Ainsi pouvait être utilisé pour l'enregistrement MO, qui s'est depuis développé en une application technologique MOKE [1]. L'autre découverte a été celle de l'effet de Faraday dans les semi-conducteurs [28]. Des travaux théoriques et expérimentaux sur cet effet ont été suivis

[29]. A ce moment, il est devenu habituel de relier les phénomènes MO à la structure de bandes des matériaux.

Les mesures MO ont continué de se transformer en un outil spectroscopique attrayant et largement utilisé dans la recherche sur l'état solide. En conséquence, de nombreuses publications sur les spectres MO mesurés de nombreux matériaux sont apparus au cours des trois dernières décennies. On constate que la grande majorité des recherches MO utilisent aujourd'hui l'effet Kerr polaire [30, 31]. Dans le but de trouver des matériaux qui pourraient être appliqués dans des dispositifs d'enregistrement MO. En outre, un autre objectif de la recherche sur la magnéto-optique qui a été intensément poursuivi dans les années quatre vingt était d'extraire des informations sur la structure électronique de ces matériaux [32, 33].

La description théorique des spectres MO n'ont pas progressé dans la seconde moitié du siècle dernier. La plupart des données expérimentales ont donc été analysées en utilisant les modèles classiques de Lorentz et Drude. Cooper et Ehrenreich [34] et Cooper [35] ont proposé une première théorie inter-bande de l'effet Kerr dans Ni, qui a permis une comparaison à l'expérimentation. Ensuite tout a changé avec l'apparition de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et de l'approximation spin-densité locale (LSDA) [36, 37], cette approche consiste de calculer la structure de bande précise, et en utilisant une expression de la conductivité optique par la théorie de la réponse linéaire [38]. Ainsi que, Callaway et ses collègues ont calculé les parties absorbantes de la conductivité optique diagonale et non-diagonale des métaux de transitions Ni et Fe [39, 40].

À la fin des années quatre vingt, plusieurs groupes ont repris le sujet du calcul des spectres magnéto-optiques [41, 42] et Uspenskii et Khalilov [43] ont calculé les parties absorbantes des conductivités diagonales et non diagonales des éléments ferromagnétiques 3d, qui comparaient de façon similaire à l'expérience comme les spectres calculés par Callaway et ces collègues.

Un accord satisfaisant entre la théorie et l'expérience, cependant, n'a été atteint que récemment, En 1992, Oppeneer et al. [44, 45] qui ont développé une technique de calcul pour résoudre les difficultés inhérentes à l'évaluation des spectres MO. Ainsi, que l'effet Kerr calculé de Fe donne une description comparable avec expérimentale, aussi que la rotation de Kerr de Ni calculée compare de façon raisonnable avec les données à basse température [46]. Ces résultats ont montré que les spectres MO peuvent être calculés avec précision sur la base de la théorie de la structure de bande

relativiste. Depuis, des calculs *ab initio* des spectres de Kerr de nombreux composés ont été rapportés [47]. Totalemment, ces recherches permettent de déduire des spectres de MOKE précis à partir des méthodes de structure de bande de premiers principes [48, 49].

Au cours des deux dernières décennies, la recherche technologique était motivée initialement par l'obtention des bons matériaux MO qui pourraient être utilisés comme support de stockage de l'information. Dans le cadre de cette recherche, les spectres de Kerr de nombreux matériaux ferromagnétiques ont été étudiés, ainsi que les calculs *ab initio* des propriétés électroniques, optiques et magnéto-optiques des solides sont en accord quantitatif entre les spectres théoriques et expérimentaux [50]. Un aperçu des études de MOKE a été présenté par Buschow [49], Riems et Schoenes [51], Ebert [52], Antonov et al. [53], et Oppeneer [54].

Depuis les années dernières, une large classe des matériaux magnétiques a été étudiée, l'existence des matériaux MO peut être divisée en deux groupes. Le premier groupe comprend les métaux et les alliages, pour ces matériaux l'effet P-MOKE est le plus important car il implique la réflexion de la lumière à partir des surfaces des milieux magnétiques, en plus les alliages des métaux de transition-terre rare sont un groupe des matériaux très important car ont été largement utilisés dans le domaine d'application technologie pour le stockage de données. Le deuxième groupe est les matériaux ferromagnétiques semi-conducteurs. Ces matériaux comprennent des cristaux semi-conducteurs dopés avec des ions 3d des métaux de transition [55].

Il y a quelques décennies, les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) ou (Diluted Magnetic Semiconductors) ont attiré beaucoup d'attention à cause de leur intérêt magnétique, électronique et optique [56]. Ils sont définis comme des alliages semi-conducteurs dans lesquels leurs cations sont remplacés par des éléments magnétiques Mn, Fe, et Co, résultant en un couplage de moment magnétique d'ions de métal de transition et de spin des porteurs des charges. Ce couplage dit interaction d'échange sp-d qui induit des effets MO.

En suite, des travaux considérables ont été réalisés sur cette nouvelle classe de DMS. Dietl et al. [57] prédisent l'existence de ferromagnétique à température ambiante des oxydes magnétiques dilués, comme ZnMnO, ZnCoO. Il y a beaucoup de travaux des groupes expérimentateur disponibles sur les propriétés magnétiques (ferromagnétique, paramagnétique, et antiferromagnétique) de ZnO dopé par TM à différentes températures critiques T_c [58]. Parmi cette classe des matériaux, les

chalcopyrites qui sont reliés aux matériaux zinc blende de coordonnée tétraédrique, elles forment une nouvelle classe de semi-conducteurs ferromagnétiques synthétisés par Cho et al. [59], ils ont observé la phase ferromagnétique à température ambiante (312K). Ces propriétés ont montré que ces matériaux sont attractifs pour les applications technologiques dans le domaine spintronique. Les semi-conducteurs magnétiques et les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) [60, 56] ont attiré beaucoup d'intérêt pour des applications potentielles dans les dispositifs électroniques et optiques. L'interaction entre les porteurs de charge et les spins nous donne plus de liberté pour concevoir de nouveaux dispositifs [56].

Dans ce travail on va étudier les effets MO des matériaux chalcopyrites ZnTMO_2 , (TM = Cr, Mn, Fe, Co et Ni). En utilisant la méthode linéaire des ondes planes augmentées FP-LAPW (Full Potential Linear Augmented Plane Wave Method) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory) pour étudier les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, et magnéto-optiques des composés ZnTMO_2 , (TM = Cr, Mn, Fe, Co et Ni).

Cette thèse est composée, premièrement d'une introduction générale qui donne une vue générale des effets magnéto-optiques des matériaux, le premier chapitre a été consacré à la description de l'optique classique, les relations de Kramers-Kronig, et l'effet magnéto-optique de Kerr (MOKE). Le deuxième chapitre contient la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les méthodes de calcul. Dans le troisième chapitre, nous avons détaillés la méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) utilisée dans ce travail, et dans le dernier chapitre on va présenter les résultats obtenus des propriétés électroniques, magnétiques, et magnéto-optiques des matériaux étudiés, à savoir les chalcopyrites ZnTMO_2 , (TM = Cr, Mn, Fe, Co et Ni). Finalement nous terminerons ce travail par une conclusion générale.

Références

- [1] M. Mansuripur, *The Physical Principles of Magneto-Optical Recording*, Cambridge University Press, Cambridge, England, 1995.
- [2] C. Liu, E.R. Moog, S.D. Bader, *Phys. Rev. Lett.* 60 (1988) 2422.
- [3] C. Liu, S.D. Bader, *Magn. Magn. Mater.* 93 (1991) 307.
- [4] S. D. Bader, *Magn. Magn. Mater.* 100 (1991) 440.
- [5] R. Schäfer, A. Hubert, *Phys. Status. Solidi (a)*. 118 (1990) 271.
- [6] M. Faraday, *Phil. Trans. Roy. Soc.* 136 (1846) 1
- [7] J. Kerr, *Phil. Mag.* 314 (1877) 321.
- [8] W. Voigt, *Magneto- and Elektrooptik* (Teubner, Leipzig 1908).
- [9] A. Righi, *Ann. Chim. Phys.* 9 (1886) 120.
- [10] P. Zeeman, *Leiden. Commun.* 15 (1895).
- [11] P. Zeeman, *Verslag Koningkl. Akad. Wetensch. Amsterdam* 2 (1894) 175.
- [12] P. Zeeman, *Verslag Koningkl. Akad. Wetensch. Amsterdam* 3 (1895) 221.
- [13] P. Zeeman, *Leiden. Cornmun.* 29 (1896).
- [14] C.H. Wind, *Verhandl. Amsterdam. Acad.* 5 (1896) 91.
- [15] H.A. Lorentz, *Arch. Néerl.* 19 (1884) 123.
- [16] P. Drude, *Ann. Physik.* 1 (1900) 566.
- [17] P. Drude, *Ann. Physik.* 3 (1900) 369.
- [18] H.R. Hulme, *Proc. Roy. Soc. (London)*. A135 (1932) 237.
- [19] O. Halpern, *Ann. Physik.* 12 (1932) 181.
- [20] C. Kittel, *Phys. Rev.* 83 (1951) 208A.
- [21] E.N. Argyres, *Phys. Rev.* 97 (1955) 334.
- [22] Q. Majorana, *Nuovo. Cimento.* 2 (1944) 1.
- [23] H.J. Williams, F.G. Foster, E.A. Wood, *Phys. Rev.* 82 (1951) 119.
- [24] C.A. Fowler, E.M. Fryer, *Phys. Rev.* 86 (1952) 426.
- [25] H.J. Williams, R.C. Sherwood, E.G. Foster, E.M. Kelley, *Appl. Phys.* 28 (1957) 1181.
- [26] R.L. Conger, J.L. Tomlinson, *Appl. Phys.* 33 (1962) S-1059.
- [27] E.J. Superuowicz, *Appl. Phys.* 34 (1963) 1110.
- [28] G. Dresselhaus, A.F. Kip, C. Kittel, *Phys. Rev.* 98 (1955) 368.
- [29] H.S. Bennett, E.A. Stern, *Phys. Rev.* 137 (1965) A448.
- [30] K.H.J. Buschow, *Ferromagnetic Materials*, (eds), E.P. Wohlfarth, K.H.J. Buschow Vol. 4, Elsevier, 1988, p. 558.

- [31] K.H.J. Buschow, *Ferromagnetic Materials*, eds E.P, Vol. 4, 1988.
- [32] J. Schoenes, B. Frick, O. Vogt, Phys. Rev. B 30 (1984) 6578,
- [33] W. Reim, J. Schoenes, *Ferromagnetic Materials*, (eds)K.H.J. Buschow, E.P. Wohlfarth. Vol. 5, Elsevier, 1990, p. 133.
- [34] B.R. Cooper, H. Ehrenreich, Solid. State. Commun. 2 (1964) 171.
- [35] B.R. Cooper, Phys. Rev.139 (1965) A1504.
- [36] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) B864.
- [37] W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A1133
- [38] R. Kubo, Phys. Soc. Jpn. 12 (1957) 570.
- [39] C.S, Wang, J. Callaway, Phys. Rev. B 9(1974) 4897.
- [40] M, C.S. Wang, J. Callaway, Phys. Rev. B 11 (1975) 287.
- [41] H. Ebert, Physica. B 161(1989) 175.
- [42] H. Ebert, Habilitations schrift, University of Munich (1990).
- [43] Y.A. Uspenskii, S.V. Khalilov, Sov. Phys. JETP. 68 (1989) 588.
- [44] P.M. Oppeneer, J. Sticht, F. Herman, J. Magn. Soc. Jpn. 15, S1 (1991) 73.
- [45] P.M. Oppeneer, T. Maurer, J. Sticht, J. Ktibler, Phys. Rev. B 45(1992) 10924.
- [46] G.Q. Di, S. Uchiyama, Appl. Phys. 75 (1994) 4270.
- [47] E.M. Oppeneer, V.N. Antonov, *Spin-Orbit-Influenced Spectroscopies of Magnetic Solids*, (eds) H. Ebert, G. Schtitz, Springer, 1996, p. 29.
- [48] M. Kharoubi, Thèse de doctorat de l'université de Setif (2013).
- [49] K.H.J. Buschow, *in: Ferromagnetic Materials*, (eds) E. P. Wohlfarth, K.H.J. Buschow. Vol. 4, Elsevier, 1988, p. 558.
- [50] V. Antonov, B. Harmon, A. Yaresko, *Electronic structure and magneto-optical properties of solids*, Kluwer Academic publishers, 2004.
- [51] W. Reim, J. Schoenes, *in Ferromagnetic Materials*, (eds) K.H.J. Buschow, E.P. Wohlfarth. Vol. 5, Elsevier, 1990, p. 133.
- [52] H. Ebert, Rep. Prog. Phys. 59 (1996) 1665.
- [53] V. N. Antonov, A. N. Yaresko, A. Y. Perlov, V. V. Nemoshkalkenko, P. M. Oppeneer, H. Eschrig, Low Temp .Phys. 25 (1999) 527.
- [54] P. M. Oppenner, *Handbook of Magnetic Materials*, (eds) E. P. Wohlfarth, K. H. J. Buschow. Vol. 13, Elsevier, 2001, p. 229
- [55] A.K. Zvezdin, V.A. Kotov, *Modern Magnetooptics and Magneto-optical Materials, part 2; magneto optical materials*, 1997.

- [56] K. Ando, *Magneto-Optics of Diluted Magnetic Semiconductors: New Materials and Applications*, S. Sugano, N. Kojima, Springer, 2000, p. 211.
- [57] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, *Science*. 287 (2000) 1019.
- [58] J. Kumar, S. Ramasubramanian, R. Thangavel, M. Rajagopalan, *On the Optical and Magnetic Properties of Doped-ZnO*, Springer, 2014, p. 309.
- [59] S. Cho, S. Choi, G.B. Cha, S.C. Hong, Y. Kim, A.j. Freeman, J.B. Ketterson, Y. Park, H.M. Park, *Solid. State. Commun.* 129 (2004) 609.
- [60] J. A. Gaj, R. R. Galazka, M. Nawrocki, *Solid. State. Commun.* 25 (1978) 193.

Chapitre 1

Optique Classique et Magnéto-Optique

1.1. Introduction

L'interaction du rayonnement électromagnétique avec un milieu matériel est décrite classiquement par les équations de Maxwell. La description des phénomènes électromagnétiques passent par la résolution des équations de Maxwell. Elles décrivent comment une onde électromagnétique (EM) se propage, interagisse et comment elle est influencé par le milieu matériel.

1.2. Equations de Maxwell

La réponse d'un milieu à l'onde électromagnétique est décrite par les équations de Maxwell [1, 2].

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 4\pi\rho \quad (1.1)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (1.2)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0 \quad (1.3)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \frac{4\pi}{c} \vec{J} \quad (1.4)$$

où \vec{E} le champ électrique, \vec{B} l'induction magnétique, \vec{H} le champ magnétique, \vec{D} le champ de déplacement électrique, et ρ et \vec{J} sont la charge macroscopique et la densité du courant, respectivement.

Les équations de Maxwell ne sont pas suffisantes pour étudier les phénomènes électromagnétiques dans les milieux matériels, il faut ajouter les relations auxiliaires qui caractérisent les propriétés du milieu; la polarisation \vec{P} , l'aimantation \vec{M} , la conductivité électrique $\hat{\sigma}$, la fonction diélectrique $\hat{\epsilon}$, et la perméabilité magnétique $\hat{\mu}$

$$\vec{D} = \hat{\epsilon} \vec{E} \quad (1.5)$$

$$\vec{B} = \hat{\mu} \vec{H} \quad (1.6)$$

$$\vec{J} = \hat{\sigma} \cdot \vec{E} \quad (1.7)$$

tel que la fonction diélectrique complexe $\hat{\epsilon}$ et la conductivité optique $\hat{\sigma}$ sont reliées par la relation [3]

$$\hat{\epsilon} = 1 + \frac{4\pi i}{\omega} \hat{\sigma} \quad (1.8)$$

La fonction diélectrique $\hat{\epsilon}$ dans l'équation (1.8) est complexe et une fonction de deux variables spatiale et temporelle, à cause de la représentation des équations de Maxwell. La fonction diélectrique est une fonction de réponse, ou un opérateur linéaire qui relie le champ de déplacement $\vec{D}(\vec{r}, t)$ par le champ électrique $\vec{E}(\vec{r}', t')$ existant à toutes les autres positions \vec{r}' et le temps t'

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \int \int_{-\infty}^t \hat{\varepsilon}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') \vec{E}(\vec{r}', t') dt' d\vec{r}' = \vec{\varepsilon}(\vec{r}, t) \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (1.9)$$

L'équation qui gouverne la propagation des ondes électromagnétique peut être aussi dérivée directement des équations de Maxwell [1, 2]. En absence des charges libre ($\rho_{ext} = 0$) et les courants extérieurs ($J_{ext} = 0$). Les deux équations (1.1) et (1.4) peut être simplifiées. Ainsi que les équations de Maxwell deviennent

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\hat{\mu}}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (1.10)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \frac{\hat{\varepsilon}}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{4\pi\hat{\sigma}}{c} \vec{E} \quad (1.11)$$

En utilisant l'équation d'identité

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}) = \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E} \quad (1.12)$$

et l'équations (1.3) et (1.4) on obtient l'équation d'onde

$$\vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E} = -\frac{\hat{\varepsilon}\hat{\mu}}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} - \frac{4\pi\hat{\sigma}\hat{\mu}}{c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (1.13)$$

Dans un milieu isotopique, l'équation d'onde peut être résolue en supposant une onde plane pour l'onde électromagnétique selon la direction du vecteur d'onde \vec{k}

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = E_0 \exp[i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)] \quad (1.14)$$

E_0 et ω représentent l'amplitude du champ électrique et la fréquence de la lumière, respectivement.

$$k^2 = \mu \frac{\omega^2}{c^2} \left(\varepsilon + i \frac{4\pi\sigma}{\omega} \right) \quad (1.15)$$

Nous définissons l'indice de réfraction complexe \hat{n} , tel que

$$(\omega/c)\hat{n} = (\omega/c)(n + ik) \quad (1.16)$$

où n et k sont l'indice de réfraction et coefficient d'extinction, respectivement.

Les deux dernières équations peuvent être utilisées pour obtenir les expressions de ε et σ en fonctions de n et k . La fonction diélectrique complexe $\hat{\varepsilon}$ est reliée à l'indice de réfraction par

$$\hat{\varepsilon} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = \hat{n}^2/\mu \quad (1.17)$$

où,

$$\varepsilon_1 = (n^2 - k^2)/\mu \quad (1.18)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk/\mu = 4\pi\sigma/\omega \quad (1.19)$$

Il est clair de ces équations que les deux quantités ε_1 et ε_2 ne sont pas indépendantes, comme n et k sont reliés d'une façon générale et fondamentale aux relations de dispersion Kramers-Kronig.

1.3. Constantes optiques

La fonction diélectrique ε_1 , la conductivité σ_1 , et la perméabilité μ_1 sont des fonctions qui caractérisent les milieux matériels en présence des champs magnétiques. Dû à la commodité et raisons historiques, les constantes optiques telles que l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k sont utilisées pour la propagation et la dissipation des ondes électromagnétiques dans le milieu. Pour décrire les propriétés optiques d'un milieu, l'indice de réfraction complexe est défini comme une nouvelle fonction de réponse:

$$\hat{N} = n + ik = \left[\varepsilon_1 \mu_1 + i \frac{4\pi \mu_1 \sigma_1}{\omega} \right]^{1/2} = [\hat{\varepsilon} \mu_1]^{1/2} \quad (1.20)$$

La valeur du vecteur d'onde complexe $\vec{q} = \hat{q} \vec{n}_q$, où $\vec{n}_q = \vec{q}/q$ est un vecteur unitaire, devient:

$$\hat{q} = \frac{\omega}{c} \hat{N} = \frac{n\omega}{c} + i \frac{k\omega}{c} \quad (1.21)$$

où l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k sont complètement déterminés par la conductivité σ_1 , la perméabilité μ_1 et la constante diélectrique ε_1 [1]

$$\hat{n}^2 = \frac{\mu_1}{2} \left\{ \left[\varepsilon_1^2 + \left(\frac{4\pi \sigma_1}{\omega} \right)^2 \right]^{1/2} + \varepsilon_1 \right\} \quad (1.22)$$

$$\hat{k}^2 = \frac{\mu_1}{2} \left\{ \left[\varepsilon_1^2 + \left(\frac{4\pi \sigma_1}{\omega} \right)^2 \right]^{1/2} - \varepsilon_1 \right\} \quad (1.23)$$

Ces deux relations importantes contiennent toute l'information sur la propagation de l'onde électromagnétique dans la matière. Pour $\omega = 0$ seulement σ_1 , ε_1 et μ_1 sont définis. Ces fonctions sont données en termes de n et k

$$n^2 - k^2 = \varepsilon_1 \mu_1 \quad (1.24)$$

$$2nk = \frac{4\pi \mu_1 \sigma_1}{\omega} \quad (1.25)$$

et l'équation (1.20) devient:

$$\hat{N}^2 = \mu_1 \left[\varepsilon_1 + i \frac{4\pi \sigma_1}{\omega} \right] = \mu_1 \hat{\varepsilon} \approx \frac{4\pi i \mu_1 \hat{\sigma}}{\omega} \quad (1.26)$$

on a supposé que $|\varepsilon_1| \gg 1$, si on écrit $\hat{N} = |\hat{N}| e^{i\phi} = (n^2 + k^2)^{1/2} e^{i\phi}$, alors la différence de phase ϕ entre les vecteurs du champ électromagnétique est donnée par

$$\tan \phi = \frac{k}{n} \quad (1.27)$$

Dans un isolant parfait ou espace libre, par exemple, les champs électriques et magnétiques sont en phase et $\phi = 0$, puis que $k = 0$. Par contre, dans un métal typique et pour les petites fréquences $\sigma_1 \gg |\sigma_2|$, conduit à $n \approx k$, donc $\phi = 45^\circ$.

La réflectivité optique $R(\omega)$ dans la configuration spatiale de l'incidence normale peut être exprimée comme suit:

$$R(\omega) = \left| \frac{1 - \hat{N}}{1 + \hat{N}} \right|^2 = \frac{(1-n)^2 + k^2}{(1+n)^2 + k^2} \quad (1.28)$$

Pour un matériau diélectrique sans pertes ($k \rightarrow 0$), la réflectivité est déterminée uniquement par l'indice de réfraction

$$R = \left(\frac{1-n}{1+n} \right)^2 \quad (1.29)$$

Cette relation s'approche de l'unité lorsque n est grand. La réflectivité optique peut être exprimée en terme de conductivité complexe de la manière suivante:

$$R = \frac{1 + \frac{4\pi}{\omega} (\sigma_1^2 + \sigma_2^2)^{1/2} - \left(\frac{8\pi}{\omega} \right)^{1/2} \left[(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)^{1/2} + \sigma_2 \right]^{1/2}}{1 + \frac{4\pi}{\omega} (\sigma_1^2 + \sigma_2^2)^{1/2} + \left(\frac{8\pi}{\omega} \right)^{1/2} \left[(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)^{1/2} + \sigma_2 \right]^{1/2}} \quad (1.30)$$

si $\sigma_1 \gg |\sigma_2|$, la réflectivité $R \rightarrow 1$

Fonction de la perte d'énergie $L(\omega)$ est donnée par:

$$L(\omega) = \text{Im}[-1/\varepsilon(\omega)] = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (1.31)$$

qui prend la valeur maximale "résonance" pour $\omega = \omega_p$ (fréquence de plasma).

1.4. Relations de Kramers-Kronig et les règles de sommation

Généralement, la causalité, relation entre cause et effet, peut être utilisée pour dériver des relations importantes entre les parties réelles et imaginaires des fonctions complexes de réponse qui ont été données premièrement par Kramers [4, 5] et Kronig [6, 7], elles s'appellent les relations de Kramers-Kronig (KK). Ces relations permettent d'évaluer les composants de la fonction diélectrique complexe $\hat{\varepsilon}$ ou de la conductivité complexe $\hat{\sigma}$ ou toute autre constante optique, tel que l'indice de réfraction. En effet, la réponse à une perturbation externe est donnée par:

$$\hat{X}(\vec{r}, t) = \int \int_{-\infty}^{\infty} \hat{G}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') \hat{f}(\vec{r}', t') dr' dt' \quad (1.32)$$

où $\hat{G}(\vec{r}, \vec{r}', t, t')$ est la fonction de la réponse, qui peut être la conductivité, la fonction diélectrique, la susceptibilité, ou toute autre constante optique, tel que l'indice de réfraction.

La fonction de réponse complexe $\hat{G}(\omega)$ peut être écrite comme $\hat{G}(\omega) = \hat{G}_1(\omega) + i\hat{G}_2(\omega)$, conduisant aux relations de dispersion suivantes entre les parties réelles et imaginaires de la fonction de réponse [3]

$$G_1(\omega) = \frac{1}{\pi} p \int_{-\infty}^{\infty} \frac{G_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (1.33)$$

$$G_2(\omega) = -\frac{1}{\pi} p \int_{-\infty}^{\infty} \frac{G_1(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (1.34)$$

G_1 et G_2 sont des transformations de Hilbert. Pour utiliser ces relations générales nous pouvons dériver des expressions qui relient les parties réelles et imaginaires différents des paramètres optiques et la fonction de réponse. Les relations de Kramers-Kronig pour les deux composants de la fonction diélectrique complexe sont:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} p \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (1.35)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2}{\pi\omega} p \int_0^{\infty} \frac{\omega'^2 [\varepsilon_1(\omega') - 1]}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (1.36)$$

où ω' est une variable d'intégration, p représente la valeur principale de Cauchy de l'intégrale.

Similairement on peut relier les parties réelles et imaginaires de l'indice de réfraction complexe, $\hat{n} = n(\omega) + ik(\omega)$

$$n(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} p \int_0^{\infty} \frac{\omega' k(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (1.37)$$

$$k(\omega) = -\frac{2}{\pi\omega} p \int_0^{\infty} \frac{\omega'^2 [n(\omega') - 1]}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (1.38)$$

on peut appliquer ce qu'on appelle les règles de somme à des conditions physiques sur l'intégrale de la fonction de réponse [3]

$$\lim_{\omega \gg \omega_0 > 1/\tau} \varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{4\pi N e^2}{m\omega^2} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (1.39)$$

où, N est la densité d'électron dans le métal, e et m sont la charge électronique et la masse respectivement, $1/\tau$ est une constante phénoménologique, ω_p est la fréquence plasma définit par:

$$\omega_p = \left(\frac{4\pi N e^2}{m} \right)^{1/2} \quad (1.40)$$

pour les hautes fréquence $\omega > \omega_p$, la partie réelle de la fonction diélectrique ε_1 dans l'équation (1.40) approche toujours de l'unité.

Les règles de somme pour la partie imaginaire ε_2 de la fonction diélectrique peuvent être écrites comme suit

$$\int_0^\infty \omega \varepsilon_2(\omega) d\omega = \frac{\pi}{2} \omega_p^2 \quad (1.41)$$

pour la conductivité optique $\sigma_1(\omega) = (\omega/4\pi)\varepsilon_2(\omega)$, on obtient

$$\int_0^\infty \sigma_1(\omega) d\omega = \frac{\omega_p^2}{8} = \frac{\pi N e^2}{2m} \quad (1.42)$$

et la fonction de la perte d'énergie $L(\omega)$ qui donnée dans l'équation (1.31)

$$\text{électrique } \vec{E} \text{ et magnétique } \vec{B} \text{ orthogonaux } \int_0^\infty \omega \text{Im} \left\{ \frac{1}{\hat{\varepsilon}(\omega)} \right\} d\omega = -\frac{\pi}{2} \omega_p^2 \quad (1.43)$$

Nous pouvons établir aussi les règles de somme pour les autres paramètres optiques. Par exemple, les composantes de l'indice de réfraction complexe [3], $n(\omega)$ et $k(\omega)$ et on a:

$$\int_0^\infty \omega n(\omega) k(\omega) d\omega = \frac{\pi}{2} \omega_p^2 \quad (1.44)$$

$$\int_0^\infty \omega k(\omega) d\omega = \frac{\pi}{4} \omega_p^2 \quad (1.45)$$

$$\int_0^\infty [n(\omega) - 1] d\omega = 0 \quad (1.46)$$

1.5. Polarisation de la lumière

Nous avons vu que la lumière est une onde électromagnétique de deux champs, cette onde est perpendiculaire au plan de la direction de propagation. A chaque instant t le champ électrique \vec{E} vibre dans un plan normal à la direction de propagation de l'onde, et la courbe décrite par le mouvement de son extrémité dans le plan d'onde, traduit l'état de polarisation de l'onde lumineuse.

1.5.1. Polarisation linéaire

Une onde électromagnétique est composée d'un champ électrique \vec{E} et champ magnétique \vec{B} , elle possède une fréquence ω et un vecteur d'onde $\lambda = 2\pi/|\vec{k}|$ se déplace dans la direction du vecteur d'onde $\vec{k} = (\omega/c)\vec{k}_0$ est donnée par [8]

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = E_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (1.47)$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \frac{1}{c} (\vec{k}_0 \times \vec{e}_p) E_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (1.48)$$

où \vec{e}_p est un vecteur de la polarisation, ce vecteur est réel pour le cas de la polarisation linéaire et complexe tant que la polarisation est circulaire. Les composantes d'un champ électrique sont s'écrivent

$$\vec{E}_x(z, t) = \vec{e}_x E_{0x} e^{i(kz - \omega t) + i\phi_{0x}} \quad (1.49)$$

$$\vec{E}_y(z, t) = \vec{e}_y E_{0y} e^{i(kz - \omega t) + i\phi_{0y}} \quad (1.50)$$

tel que les vecteurs unitaires \vec{e}_x et \vec{e}_y sont réels, et les phases ϕ_{0x} et ϕ_{0y} définissent les facteurs de phase pour $t = z = 0$

1.5.2. Polarisation circulaire

Pour la lumière polarisée circulairement, \vec{E} tourne dans un plan perpendiculaire à leur direction de propagation et son extrémité décrit un cercle. L'onde sera une superposition de deux ondes orthogonales polarisée linéairement

$$\vec{E}_x(z, t) = E_0 (\vec{e}_x \pm i\vec{e}_y) e^{i(kz - \omega t) + i\phi_{0x}} \quad (1.51)$$

E_0 est l'amplitude réelle commune, \vec{e}_x et \vec{e}_y les vecteurs unitaires selon les axes x et y . La différence de phase est exprimée mathématiquement par construire de nouveaux vecteurs unitaires complexes de la polarisation pour les ondes polarisées circulairement sous la forme suivante

$$\vec{e}_x \pm i\vec{e}_y = \vec{e}_x + e^{\pm i\pi/2} \vec{e}_y \quad (1.52)$$

Les deux combinaisons linéaires différentes sont rapportées communément comme polarisation circulaire à droite et à gauche. La lumière est polarisée linéairement à droite (RCP), si l'observateur qui en face à source de la lumière, voit le plan de polarisation tourne dans le sens des aiguilles d'une montre, inversement elle sera gauche (LCP)

Les deux ondes peuvent être définies par LCP et RCP, respectivement. Mathématiquement, cette définition correspond à la polarisation circulaire des états de base suivants

$$\vec{E}_D(z, t) = -\sqrt{\frac{1}{2}} (\vec{e}_x + i\vec{e}_y) E_0 e^{i(kz - \omega t) + i\phi_0} \quad (1.53)$$

$$\vec{E}_G(z, t) = \sqrt{\frac{1}{2}} (\vec{e}_x - i\vec{e}_y) E_0 e^{i(kz - \omega t) + i\phi_0} \quad (1.54)$$

où ϕ_0 est une phase réelle définit la phase de l'onde à $kz = \omega t = 0$

1.5.3. Polarisation elliptique

Le champ électrique d'une onde polarisée elliptiquement peut être écrit comme:

$$\vec{E}_{ell}(z, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{e}_x E_{0x} e^{i(kz - \omega t) + i\phi_x} + \vec{e}_y E_{0y} e^{i(kz - \omega t) + i\phi_y}) \quad (1.55)$$

Elle peut être caractérisée comme une combinaison linéaire des ondes polarisées linéairement ou circulairement. Si la lumière polarisée linéairement traverse un milieu magnétique, aimanté selon la direction x , et le rayon réfléchi a une polarisation elliptique comme il est montré dans la Figure. 1.1 et pour illustrer le mouvement du vecteur \vec{E} d'une onde elliptique, on l'exprime seulement en termes des facteurs de phase pour $z = t = 0$, alors l'onde dans (1.55) est une fonction de la différence de phase $\phi = \phi_y - \phi_x$. Pour simplifier, on pose $\phi_x = 0$ et $\phi_y = \phi_0$, alors on obtient

$$\vec{E}_{ell}(z, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{e}_x E_{0x} e^{i(kz - \omega t)} + \vec{e}_y E_{0y} e^{i(kz - \omega t) + i\phi_0}) \quad (1.56)$$

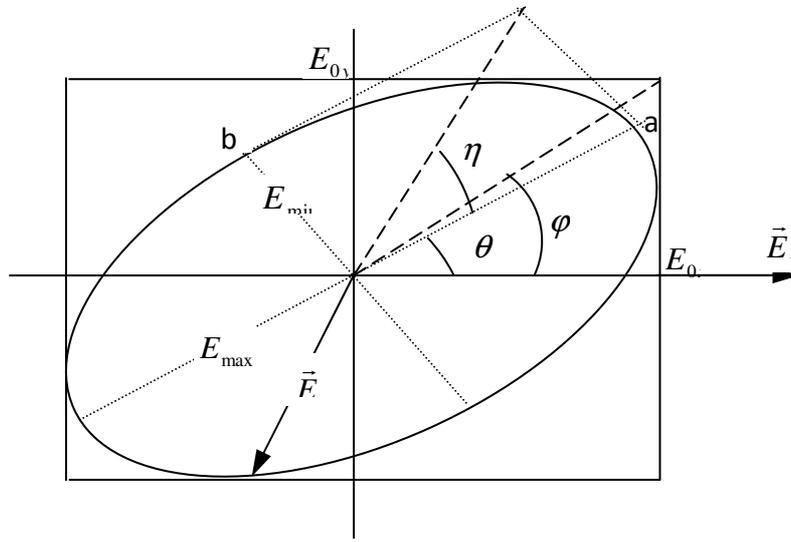


Figure. 1.1. Champ électrique d'une onde polarisée elliptiquement.

Cet angle η est représenté par sa tangente qui est donnée par le rapport des axes de l'ellipse

$$\operatorname{tg} \eta = \frac{E_{\min}}{E_{\max}} = \frac{b}{a} \quad (1.57)$$

Dans le cas particulier où θ et η sont très petits, l'équation se simplifie beaucoup et nous donne:

$$\xi = \theta + i\eta \quad (1.58)$$

1.6. Effet Kerr magnéto-optique (MOKE)

Kerr découvrit en 1877 que la polarisation de la lumière pouvait également être modifiée lors de la réflexion sur un matériau magnétique, sa polarisation plane devient elliptique avec une ellipticité η_K , et un axe principale qui fait un angle θ_K petit qu'on l'appelle angle de rotation Kerr relativement à l'axe de polarisation du rayon incident [9].

Considérons le cas simple où la lumière polarisée linéairement se propage en incidence normale sur la surface (selon z ou parallèle au vecteur \vec{M}). Ce cas correspond à la configuration Kerr polaire en incidence normale. Si N_+ et N_- sont les indices complexes de réfraction de la polarisation circulaire à droite et à gauche, les coefficients de réflexion en amplitude sont donnés par la relation de Fresnel [10]

$$r_- = |r_-| e^{i\phi_-} = \frac{N_- - 1}{N_- + 1} \quad \text{et} \quad r_+ = |r_+| e^{i\phi_+} = \frac{N_+ - 1}{N_+ + 1} \quad (1.59)$$

où r_+ et r_- sont les coefficients de réflexion de la lumière polarisée circulairement à droite et à gauche. Alors la relation entre l'amplitude des champs de la lumière réfléchie E_r et incidente E_i est donnée par:

$$r = \frac{E_r}{E_i} \quad (1.60)$$

La lumière incidente polarisée linéairement est décomposée en deux états circulaires à droite et à gauche de phase et d'amplitudes égales, la lumière réfléchie sera polarisée elliptiquement avec des amplitudes différentes résultant en une ellipticité de Kerr η_K . En plus une différence de phase entre les deux états de polarisation car l'axe principal fait un angle de rotation Kerr θ_K depuis la direction de polarisation, cet angle est défini [10]:

$$\theta_K = -\frac{1}{2}(\phi_+ - \phi_-) \quad (1.61)$$

L'angle d'ellipticité Kerr η_K

$$\eta_K = -\frac{|r_+| - |r_-|}{|r_+| + |r_-|} \quad (1.62)$$

D'après la relation (1.59), on peut réécrire comme phase et amplitude

$$\phi_{\pm} = \arctan\left(-\frac{2k_{\pm}}{n_{\pm}^2 + k_{\pm}^2 - 1}\right) \quad (1.63)$$

$$|r_{\pm}| = \frac{\sqrt{(n_{\pm}^2 + k_{\pm}^2 - 1)^2 + (2k_{\pm})^2}}{(n_{\pm} + 1)^2 + k_{\pm}^2} \quad (1.64)$$

L'angle de rotation complexe ϕ_K est défini comme:

$$\phi_K = \theta_K - i\eta_K \quad (1.65)$$

Après la réflexion cet angle peut être écrit [11]:

$$\phi_K = i \frac{r_+ - r_-}{r_+ + r_-} = i \frac{N_+ - N_-}{N_+ N_- - 1} \quad (1.66)$$

A partir des relations (1.66) l'angle Kerr θ_K et l'ellipticité Kerr η_K deviennent:

$$\theta_K = -\text{Im} \frac{N_+ - N_-}{N_+ N_- - 1} \quad (1.67)$$

$$\eta_K = -Re \frac{N_+ - N_-}{N_+ N_- - 1} \quad (1.68)$$

Dans le cas général où la lumière est incidente avec un angle ϕ_0 et le vecteur d'aimantation \vec{M} de l'échantillon a une orientation quelconque et parallèle au vecteur unitaire $m = (m_x, m_y, m_z)$, les coefficients r_{ij} sont exprimés par [12, 13]:

$$r_{pp} = \frac{N \cos \phi_0 - \gamma}{N \cos \phi_0 + \gamma} + \frac{2im_x \cos \phi_0 \sin \phi_0}{N \cos \phi_0 + \gamma} \quad (1.69)$$

$$r_{ss} = \frac{\cos \phi_0 - N\gamma}{\cos \phi_0 + N\gamma} \quad (1.70)$$

$$r_{ps} = \frac{iQ \cos \phi_0 (m_y \sin \phi_0 + m_z N\gamma)}{\gamma(N \cos \phi_0 + \gamma)(\cos \phi_0 + N\gamma)} \quad (1.71)$$

$$r_{sp} = \frac{iQ \cos \phi_0 (m_y \sin \phi_0 - m_z N\gamma)}{\gamma(N \cos \phi_0 + \gamma)(\cos \phi_0 + N\gamma)} \quad (1.72)$$

où

$$\gamma = \sqrt{1 - \frac{\sin^2 \phi_0}{N}}$$

$Q = Q(\vec{M})$ est une constante magnéto-optique complexe qui relie les termes non-diagonaux du tenseur diélectrique ε aux termes diagonaux:

$$Q = \frac{i\varepsilon_{xy}}{\varepsilon_{xx}}$$

Maintenant que nous avons les coefficients de Fresnel r_{ij} , nous allons trouver une relation entre les grandeurs (θ, η) et r_{ij} . Avant de trouver cette relation, on va supposer que l'onde incidente est purement p ou s . Dans cette situation, nous pouvons écrire la relation suivante pour une onde j .

$$\frac{r_{j^*j}}{r_{jj}} = \frac{E_{j^*}^r}{E_j^r} \quad (1.73)$$

Ce rapport des amplitudes du champ électrique est aussi la définition du nombre caractérisant de façon univoque l'ellipticité de l'onde réfléchi. D'après l'équation (1.58), et à condition que les grandeurs de Kerr θ et η soient petites, nous pouvons conclure:

$$\frac{r_{sp}}{r_{pp}} = K_p \approx \theta_p + i\eta_p \quad (1.74)$$

$$\frac{r_{ps}}{r_{ss}} = K_s \approx \theta_s + i\eta_s \quad (1.75)$$

où θ_j l'angle de rotation du plan de polarisation et η_j l'ellipticité induite sur l'onde j , ($j = s$ ou p).

1.6.1. Géométries de l'effet Kerr

On distingue 3 types de l'effet Kerr suivant l'orientation de l'aimantation \vec{M} par rapport au plan d'incidence et au plan de réflexion, ces différentes configurations sont représentées dans la **Figure 1.2**.

- Effet Kerr polaire: l'aimantation est perpendiculaire à la surface de l'échantillon et dans le plan d'incidence.
- Effet Kerr longitudinal: l'aimantation est dans le plan de l'échantillon et dans le plan d'incidence.
- Effet Kerr transversal: l'aimantation est dans le plan de l'échantillon et perpendiculaire au plan d'incidence.

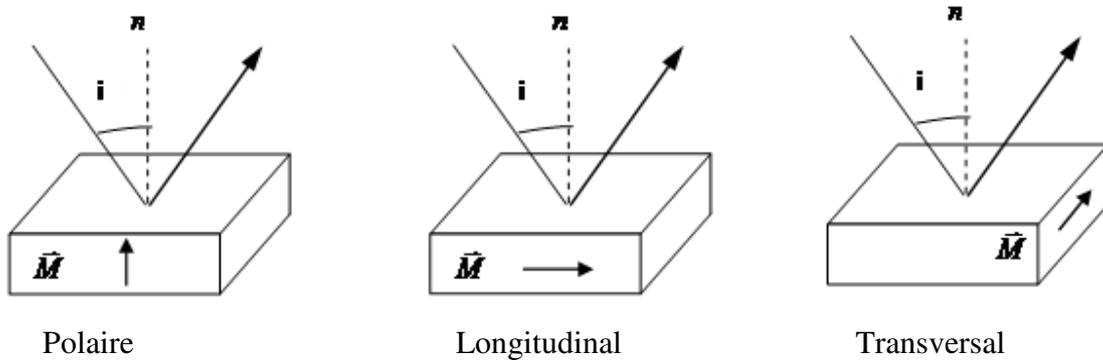


Figure 1.2. Configurations de l'effet Kerr.

1.6.2. Effet Kerr polaire

Dans cette géométrie de l'effet Kerr, le cristal est d'une symétrie tétragonale et la direction de la magnétisation \vec{M} est perpendiculaire à la surface d'échantillon, le tenseur diélectrique est anti-symétrique et se met donc sous la forme:

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & 0 \\ -\varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (1.76)$$

avec, $\hat{\varepsilon}_{\alpha\beta}$ sont des composés complexes [1]: $\varepsilon_{\alpha\beta} = \varepsilon_{\alpha\beta}^{(1)} + i\varepsilon_{\alpha\beta}^{(2)}$, où,

$\alpha, \beta \equiv x, y, z, \epsilon_{xx} = (n + ik)^2$, et n et k sont des indices de réfraction et les coefficients d'extinction, respectivement. En outre le tenseur diélectrique $\epsilon_{\alpha\beta}$ est relié avec la conductivité optique, $\hat{\sigma}_{\alpha\beta} = \sigma_{\alpha\beta}^{(1)} + i\sigma_{\alpha\beta}^{(2)}$ par:

$$\hat{\epsilon}_{\alpha\beta}(\omega) = \delta_{\alpha\beta} + \frac{4\pi i}{\omega} \hat{\sigma}_{\alpha\beta}(\omega) \quad (1.77)$$

Cette dernière relation donne une description complète des effets MO pour des éléments non diagonaux du tenseur diélectrique, ou par l'équation des indices de réfraction complexes $\hat{N}(\omega)$

$$\hat{N}(\omega) \equiv \sqrt{\hat{\epsilon}(\omega)} = n(\omega) + ik(\omega) \quad (1.78)$$

La solution des équations de Maxwell donne des modes de propagation normaux [10]. Une de ces modes est pour les composants circulaires d'élécité (\pm) avec le vecteur d'onde $\vec{k} \parallel \vec{M}$ ayant les indices

$$\hat{N}_{\pm} = n_{\pm} + ik_{\pm} = \sqrt{\epsilon_{xx} \pm i\epsilon_{xy}} \quad (1.79)$$

Dans le cas des configurations polaire et longitudinale, l'onde électromagnétique polarisée linéairement se transforme en une onde elliptique après réflexion sur le milieu aimanté. On décrit cette onde réfléchie elliptique par la rotation complexe θ_K qu'est l'angle de rotation de l'axe principal de l'ellipse par rapport à la direction initiale de polarisation et l'angle d'ellipticité de cette ellipse η_K (**Figure. 1.3**). L'effet Kerr transversal entraîne non pas une modification de polarisation de l'onde incidente, mais un changement de sa réflectivité, ces grandeurs sont proportionnelles à l'aimantation, et les composants du tenseur diélectrique sont donnés par [14].

La relation reliant θ et η et N_{\pm} est

$$\frac{1 + \tan \eta}{1 - \tan \eta} e^{2i\theta} = \frac{1 + \hat{N}_+}{1 + \hat{N}_-} \frac{1 - \hat{N}_-}{1 + \hat{N}_+} \quad (1.80)$$

avec, $\hat{N}_{\pm} = (\epsilon_{xx} \pm i\epsilon_{xy})^{1/2}$, les indices complexes de réfraction, θ et η sont la rotation et ellipticité Kerr polaire, respectivement, la valeur maximale observable de θ est ± 90 et celle de l'ellipticité η est ± 45 .

L'expression pour les petits angles et l'ellipticité Kerr ($|\epsilon_{xy}| \ll |\epsilon_{xx}|$) peut être simplifiée à [15]:

$$\theta + i\eta \approx \frac{-\epsilon_{xy}}{(\epsilon_{xx} - 1)\sqrt{\epsilon_{xx}}} \quad (1.81)$$

on utilise la relation (1.78), donc l'effet Kerr est donné par:

$$\theta_K(\omega) + i\eta_K(\omega) = -\frac{\sigma_{xy}(\omega)}{\sigma_{xx}(\omega)\sqrt{1 + (4\pi/\omega)\sigma_{xx}(\omega)}} = \sigma_{xy}(\omega)D \quad (1.82)$$

où σ_{xx} et σ_{xy} représentent les éléments diagonaux et non diagonaux de la conductivité complexe optique, respectivement. La convention du signe est choisie que θ_K est positive dans le sens des aiguilles d'une montre de la polarisation elliptique.

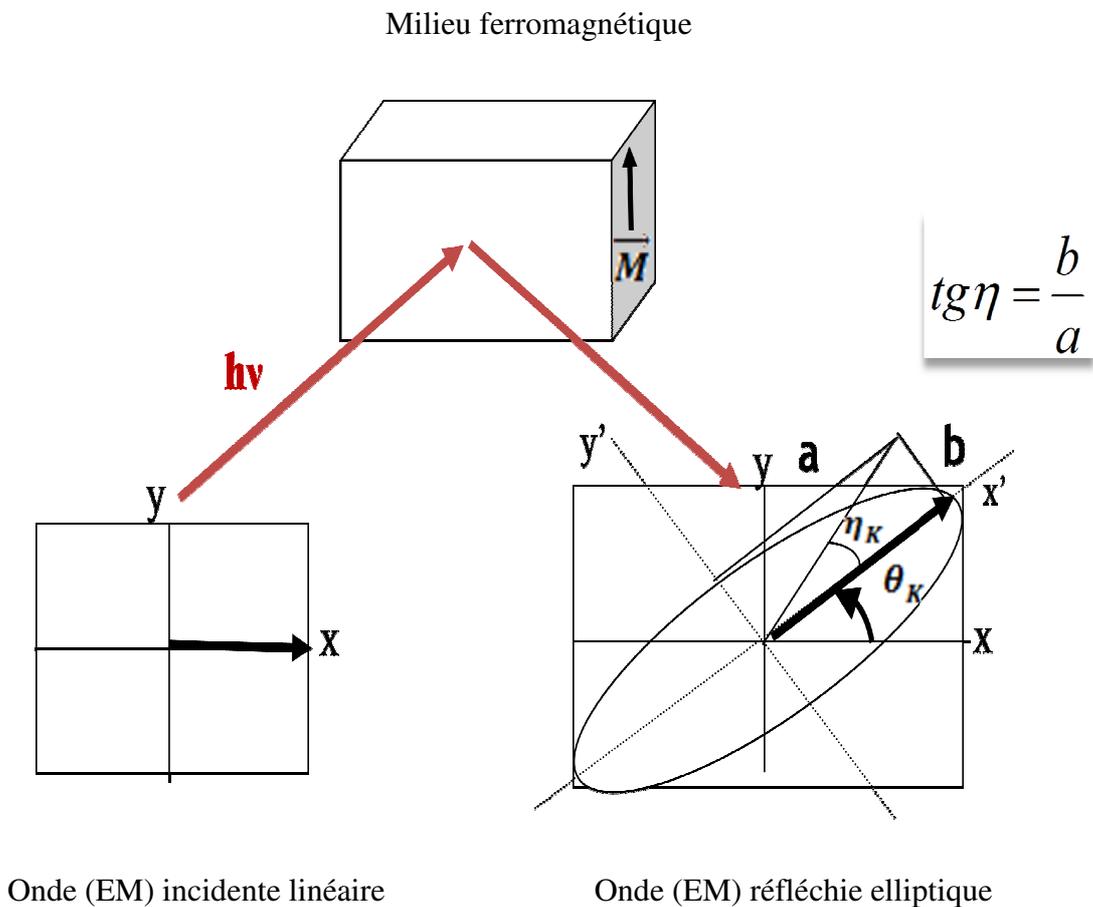


Figure.1.3. L'effet de Kerr polaire

1.7. Origine microscopique de l'effet Kerr magnéto-optique

Jusqu'à présent, nous avons discuté de la phénoménologie des effets MO classiques de Kerr basés sur la théorie macroscopique, dans lequel toutes les propriétés du matériau sont incluses dans le tenseur diélectrique $\epsilon(\omega)$. L'origine microscopique des effets MO peuvent être liés aux transitions optiques dans les niveaux d'énergie de la

bande de valence qu'il nécessite la présence simultanément d'interaction d'échange et de spin-orbite. En considérant le cas de l'effet Kerr polaire et l'incidence normale de la lumière polarisée circulairement. La théorie microscopique est basée sur la règle de sélection pour étudier les transitions optiques (absorption) entre un état initial occupé, i et un état final non-occupé, f . Dans un matériau ferromagnétique, la règle de sélection m qui est le nombre magnétique quantique pour les transitions excitées avec $\Delta m = -1$, $\Delta m = +1$ correspond de la lumière polarisée circulairement gauche et droite, respectivement [16, 17].

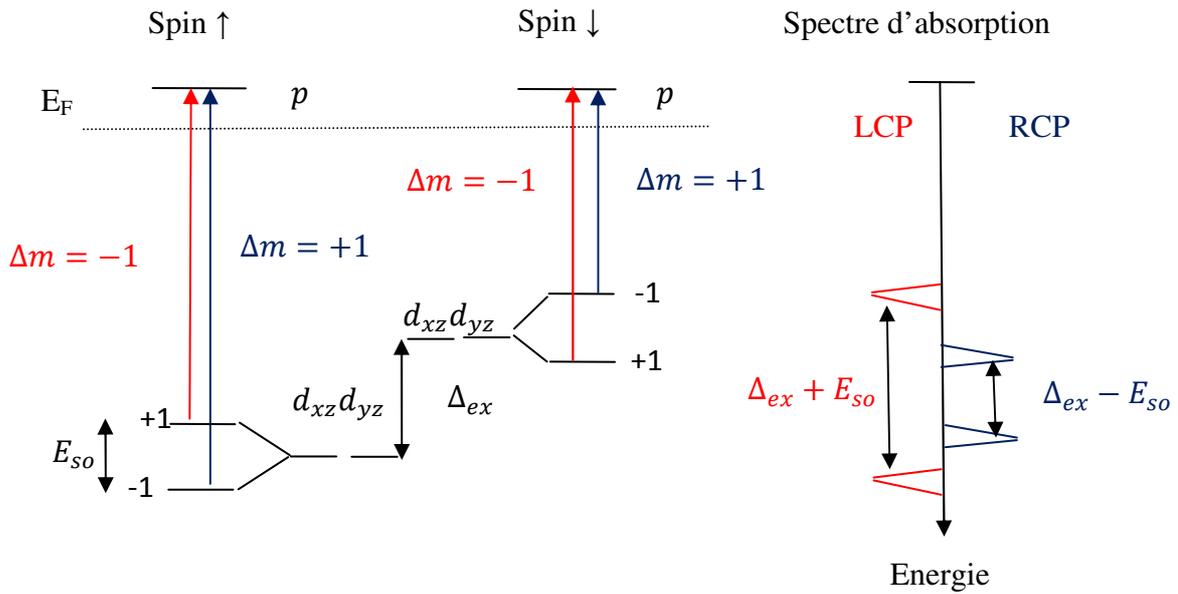


Figure. 1.4. Représentation simplifiée des transitions électroniques entre deux états d (d_{xz} , d_{yz}) et p avec l'interaction spin-orbite.

Comme un exemple, la Figure. 1.4. explique le cas de transition optique entre un état d à double dégénérescence t_{2g} et l'autre état p , tandis que la majorité spin(\uparrow) et minorité spin(\downarrow) dans l'état d sont séparés par le fractionnement d'échange Δ_{ex} . En présence de l'interaction spin-orbite, les niveaux dégénérés t_{2g} sont levés avec m différent, pour le spin(\uparrow) et le niveau avec $m = +1$ a une énergie plus élevée, alors que pour le spin (\downarrow) est l'inverse.

Il est clair depuis cette figure, que l'effet Kerr magnéto-optique provient de l'apparition simultanément de fractionnement d'échange Δ_{ex} et le couplage spin-orbite. Comme il est directement lié à la différence d'absorption de la lumière polarisée circulairement à gauche et à droite (LCP et RCP) qui due à cet couplage spin-orbite dans le matériau magnétique.

1.8. Demi-métallicité

Ferromagnétiques demi-métalliques sont des matériaux dont une direction de spin est métal mais l'autre est semi-conducteur ce qui signifie qu'il ya un gap dans la structure de bande de cette dernière. Cette nouvelle classe de matériaux est prédite théoriquement par de Groot et al. [18] dans certain alliages de Heusler à base-Mn. Ils ont remarqué que les électrons de conduction au niveau de Fermi sont polarisés 100%. Ainsi que cette asymétrie de la majorité ou minorité de spin dans la structure de bande donne des propriétés physiques importantes reliées aux applications de la spintronique et l'effet Kerr magnéto-optique [19]. Le degré de la polarisation est défini par:

$$P_0 = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}} \quad (1.83)$$

où N est la densité d'état au niveau de Fermi E_F .

Bien que les demi-métaux soient ferromagnétiques, alors que la plupart des substances ferromagnétiques ne sont pas des demi-métaux. Plusieurs type de matériaux ferromagnétiques ou leurs structures électroniques complètement polarisées comme semi-métaux et semi-conducteurs ont été classifiés et présentés par Coey et Sanvito [20], ainsi qu'une simple notation des ces structures a été proposée. Ici nous présentons une brève classification de ces matériaux selon Coey [20]. Alors, les ferromagnétiques demi-métalliques avec des électrons majoritaires (\uparrow) au niveau de Fermi comme les oxydes ferromagnétiques CrO_2 [21], $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{S}_2$ [22], et demi-Heusler NiMnSb [18], et l'autre pour les électrons à spin minoritaires (\downarrow) qui contient le double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ [23] et l'alliage de Heusler NiMnV_2 [24] sont classés dans le type demi-métal M_{α} et M_{β} ; tel que α et β indiquent que ce soit les électrons de conduction sont spin (\uparrow) ou spin (\downarrow). En outre, il existe un autre type de semi-métal ferromagnétique M_{α} ou M_{β} , où le fractionnement de l'échange crée des électrons (\downarrow) et des trous au niveau de Fermi comme $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ [25, 26]. En plus, le DMS à base de semi-conducteurs III-V dopé avec Mn à basse température de Curie (125K), comme (Ga, Mn, As) [27], sa structure de bande calculée par LSDA [28] contient un comportement demi-métal avec un moment magnétique de Mn localisé est élevé $4.15\mu_B$. Similairement, le ZnO qui est un semi-conducteur à large gap $E_g = 3.2 \text{ eV}$ devient un ferromagnétique avec une température de Curie plus élevée lorsque il est dopé par V, Mn, Fe, et Co [29, 30], est un demi-métal de type $S_{\beta i}$ d'une bande d'impuretés complètement polarisée.

Références

- [1] V. Antonov, B. Harmon et A. Yaresko, *Electronic structure and Magneto-Optical Properties of Solids* (Kluwer Academic Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, 2004, p. 40.
- [2] J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, J. Willey, New York, 1975.
- [3] M. Dressel, G. Griner. *Electrodynamics of Solids*, Cambridge University Press, Cambridge, 2001.
- [4] H.A. Kramers, Nature.117 (1926) 775.
- [5] H.A. Kramers, Collected Scientific Papers, North-Holland, Amsterdam, 1956, p. 545.
- [6] R. de L. Kronig, J. Opt. Soc. Am. 12 (1926) 547.
- [7] R. de L. Kronig, Ned. Tijdschr.Naturk. 9 (1942) 402.
- [8] J. Stöhr, H.C. Siegmann, *Magnetism From Fundamentals to Nanoscale*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 2006.
- [9] J. Kerr, Philos, Mag. 3 (1877) 321.
- [10] M. I. Friezer, IEEE Trans. Magn. 4 (1968) 152.
- [11] S. Sugano, N. Kojima (Eds.), *Magneto-Optics* Vol. 128, Springer, Verlag Berlin, Heidelberg, 2000.
- [12] R. P. Hunt, J. Appl. Phys. 38 (1967)1652.
- [13] Y. J. Yang, M.R. Scheinfein, J. Appl. Phys. 74 (1993) 6810.
- [14] W. Reim, J. Schoemes, E.P. Wohlfarth, K.H.J. Buschow (Eds.), *Handbook of Magnetic Materials* Vol. 5, Elsevier, 1990, p. 133.
- [15] J. Schoenes, R. W. Cahn, P. Haasn, E.J. Kramer (eds.), *Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics* Vol. 3, Verlag Chemie, Weinheim, 1992, p. 147.
- [16] W Kuch, R. Schäfer, P. Fischer, F.U Hillebrecht, *Magnetic Microscopy of Layered Structures* Vol. 57, Springer, Verlag Berlin, Heidelberg, 2015, p. 19.
- [17] P. Bruno, Y. Suzuki, C. Chappert, J. Phys. Rev. B 53 (1996) 9214.
- [18] R.A. Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H. Buschow, J. Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 2024.
- [19] P. G. van Engen, K. H. J. Buschow, R. Jongebreur, J. Appl. Phys. Lett. 42 (1983) 202.
- [20] J.M.D. Coey, S. Sanvito, J. Phys. D: Appl. Phys. 37 (2004) 988.
- [21] I.I. Mazin, J. Phys. Lett. 77 (2000) 3000.

- [22] K.I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, Y. Tokura, *Nature*. 395 (1998) 677.
- [23] R. Weht, W.E. Pickett, *J. Phys. Rev. B* 60 (1999) 11006.
- [24] D.J. Singh, *J. Phys. Rev. B* 55 (1997) 313
- [25] M. Venkatesan, P. Velasco, J.A. Alonso, J.L. Martinez, J.M.D. Coey, *J. Phys. Condens. Matter* submitted (2004).
- [26] K.W. Edmonds, K.Y. Wang, R.P. Champion, A.C. Neumann, N.R.S. Farley, B.L.Gallagher, et C.T. Foxon, *J. Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 4991.
- [27] S. Sanvito, G. Theurich, N. A. Hill, *J. Supercond.* 15 (2002)85, S. Sanvito, P. Ordejon, N. A. Hill, *J. Phys. Rev. B* 62 (2000) 165206.
- [28] K. Ando, H. Saito, *J. Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 2700.
- [29] K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai, *J. Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 988.
- [30] H. Saeki, H. Tabata, T. Kawai, *J. Solid. State. Commun.* 120 (2001) 439.

Chapitre 2

Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

2.1. Introduction

L'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons est l'équation de Schrödinger. Ces électrons et noyaux qui composent des matériaux forment un système de nombreux corps fortement interagissant. Cela a été bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Donc, la solution exacte de l'équation de Schrödinger de plusieurs particules est impossible. Ce problème a besoin de simplifications supplémentaires. Born et Oppenheimer ont proposé une approximation visant à simplifier l'équation de Schrödinger [1]. Cette approximation de Born-Oppenheimer (approximation adiabatique) considère des positions fixes pour les noyaux, leur énergie cinétique peut être négligée, et justifie la séparation entre les noyaux et les électrons. D'autres méthodes ont été développées pour résoudre l'équation de Schrödinger comme la méthode de Hartree-Fock [2] qui utilise la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant de Slater d'un système mono électronique. La méthode de résolution la plus utilisée est la méthode du champ auto-cohérent. Au de là de ces méthodes, La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [3] fournit une méthode qui prend en compte les effets de corrélation, elle repose sur l'idée que l'énergie minimale est une fonction de la densité électronique.

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

2.2.1. Approximation Thomas-Fermi

Juste après l'article original de Schrödinger, Thomas et Fermi [4] ont proposé une méthode alternative de résolution de l'équation de Schrödinger basée sur la seule densité électronique $n(r)$. La méthode Thomas-Fermi fait l'hypothèse que les mouvements des électrons sont décorrélés et que l'énergie cinétique peut être décrite par une approximation locale basée sur les résultats pour les électrons libres (proportionnelle à $[n(r)]^{5/3}$). Un peu plus tard, Dirac a proposé que les effets d'échange soient pris en compte en incorporant un terme de la densité d'énergie d'échange dans un gaz homogène d'électrons. L'approximation Thomas-Fermi est assez rudimentaire. Par exemple, elle n'autorise pas la formation de molécules. Elle a été néanmoins appliquée avec succès dans le domaine de la physique des plasmas. Tous ces travaux ont été essentiels au développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) que nous allons présenter maintenant.

2.2.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

En 1964, Hohenberg et Kohn [3] ont démontrés deux théorèmes essentiels:

1. Il existe une fonctionnelle universelle $F[n(r)]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique $n(r)$, valable pour n'importe quel nombre de particules et tout potentiel externe.

L'énergie de l'état fondamentale d'un système à plusieurs électrons dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$ peut s'écrire sous la forme suivante:

$$E_v[n(r)] \equiv \int V_{ext}(r)n(r)dr + F[n(r)] \quad (2.1)$$

2. Le principe variationnel: la fonctionnelle $E[n(r)]$ atteint son minimum selon les variations de $n(r)$ quand la densité atteint sa valeur de l'état fondamentale:

$$E = \min E[n(r)] \quad (2.2)$$

La valeur minimale de $E[n(r)]$ est l'énergie de l'état fondamental. La densité qui conduit à cette énergie est la densité de l'état fondamental.

Reste à déterminer $F[n(r)]$, formellement:

$$F[n(r)] = T[n(r)] + V_{ee}[n(r)] \quad (2.3)$$

où $T[n(r)]$ est l'énergie cinétique du système électronique $V_{ee}[n(r)]$ est le terme d'interaction électrons-électrons.

Comme les expressions de T et V_{ee} ne sont pas connues. Kohn et Sham [5] ont proposé les séparations suivantes:

$$T[n(r)] = T_s[n(r)] + (T[n(r)] - T_s[n(r)]) \quad (2.4)$$

où $T_s[n(r)]$ est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction et de même densité électronique. Comme l'expression de $T_s[n(r)]$ n'est pas connue, on sait en revanche la calculer en réintroduisant une description orbitélaire

$$T_s[n(r)] = \sum_i f_i \int \phi_i \left(\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i(r) dr \quad (2.5)$$

où f_i sont les nombres d'occupation des orbitales. Le potentiel V_{ee} peut être écrit comme suit

$$V_{ee}[n(r)] = E_H[n(r)] + V_{ee}[n(r)] - V_H[n(r)] \quad (2.6)$$

et

$$E_H[n(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n'(r)}{|r-r'|} dr \quad (2.7)$$

Finalement, $F[n(r)]$ se sépare en trois parties:

$$F[n(r)] = T_s[n(r)] + E_H[n(r)] + E_{xc}[n(r)]$$

(2.8)

on définit le terme d'échange et de corrélation, $E_{xc}[n(r)]$ par

$$E_{xc}[n(r)] = \{V_{ee}[n(r)] - E_H[n(r)]\} + \{T[n(r)] - T_s[n(r)]\} \quad (2.9)$$

On déduit les équations de Kohn et Sham [5] qui permettent de résoudre le problème

$$V_{eff}(r) = V_H[v(r)] + V_{xc}[n(r)] + V_{ext}(r) \quad (2.10)$$

$$n(r) = \sum_{i=1}^N f_i |\phi_i(r)|^2 \quad (2.11)$$

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right) \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (2.12)$$

où

- les ϕ_i sont les états à une seule particule.

- $V_H[n(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr'$ est le potentiel de Hartree des électrons.

$V_{xc}[n(r)] = \frac{\partial E_{xc}[n(r)]}{\partial n(r)}$ est le potentiel encore inconnu d'échange et de corrélation.

L'équation (2.12) peut être vue comme une équation de Schrödinger à une seule particule où le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif défini en (2.10). Les fonctions d'onde alors obtenues n'ont pas de signification physique. Le problème de départ revient donc à la résolution de N équations de ce type qui s'appellent les équations de Kohn-Sham [5].

Jusqu'ici la (DFT) est une méthode exacte mais pour que la (DFT) et les équations de Kohn et Sham [5] deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formulation de $E_{xc}[n(r)]$ et pour cela, on est obligé de passer par une approximation.

2.3. Approximations d'échange et de corrélation

2.3.1. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) consiste à écrire:

$$E_{xc}^{LDA}[n(r)] = \int n(r) \varepsilon_{xc}(n(r)) d^3 r \quad (2.13)$$

ce qui est exact si les densités varient lentement. Le terme d'échange et de corrélation $\varepsilon_{xc}(n)$ est approché par une fonction locale de la densité $n(r)$ qui reproduit habituellement l'énergie connue du gaz électronique dont la distribution est supposée uniforme.

L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1970 avec les travaux de Zunger et Freeman [6], ainsi que ceux de Moruzzi et al.[7]. Il existe à présent d'excellents ouvrages sur le sujet (Lundqvist et March [8], Callaway et March [9], Dreizler et Provincia [10], Parr et Yang [11]).

Dans l'approximation de la densité locale (LDA), le potentiel effectif est:

$$v_{\text{eff}}(r) = v(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + \mu_{xc}(r) \quad (2.14)$$

où $\mu_{xc}(r)$ est la partie d'échange-corrélation du potentiel chimique dans un gaz d'électron homogène de la densité locale $n(r)$

$$\mu_{xc}(r) = \frac{dn(r)\epsilon_{xc}}{dn(r)} \quad (2.15)$$

L'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}(n)$ est écrite avec l'approximation de la densité locale (LDA) sous la forme:

$$E_{xc}(n) = \int d^3r n(r)\epsilon_{xc}(n(r)) \quad (2.16)$$

où μ_{xc} est la partie d'échange et de corrélation du potentiel chimique dans un gaz d'électrons libres de densité $n(r)$. Les estimations les plus utilisées de $\epsilon_{xc}(n)$ et $\mu_{xc}(r)$ ont été données par Hedin et Lundqvist [12].

L'interaction répulsive entre les électrons du métal crée autour de chacun d'eux un trou de corrélation dans la distribution de charge électronique. L'électron et son trou forment une quasi-particule indépendante qui peut être traitée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Il existe plusieurs approximations de cette théorie, qui traitent l'effet de corrélation et d'échange entre les électrons par un potentiel local $V_{ex}(n(r))$ dépendant de la densité de charge électronique totale au point considéré. Les potentiels utilisés par Slater [13], Gaspar [14] et Kohn-Sham [5] ont donné naissance à ce qu'on appelle l'approximation X_α .

$$V_{ex}(n(r)) = \frac{3}{2}\alpha \left[-2 \left(\frac{3}{\pi} n(r) \right)^{1/3} \right] \quad (2.17)$$

où α est une constante ajustable, qui vaut 1 pour le potentiel de Slater et 2/3 pour le potentiel de Kohn-Sham. Pour la plupart des métaux, les valeurs de α donnant des résultats compatibles avec les mesures expérimentales sont comprises dans l'intervalle [2/3, 1]. Plus récemment, à partir de l'étude du gaz d'électrons en interaction, Hedin et Lundqvist [12] ont obtenu un potentiel d'échange et de corrélation où $3\alpha/2$ est remplacé par une fonction β de la densité $n(r)$ sans paramètre ajustable

$$V_{ex}(n(r)) = \beta(r_s) \left[-2 \left(\frac{3}{\pi} n(r) \right)^{1/3} \right] \quad (2.18)$$

$$\text{avec; } \frac{4}{3} \pi r_s^3 = \frac{1}{n(r)}$$

et

$$\beta(r_s) = 1 + Bx \text{Log} \left(1 + \frac{1}{x} \right)$$

$$\text{où } x = \frac{r_s}{A}, \quad A=21, \quad C=0.045, \quad B = \frac{\pi AC}{2} \sqrt[3]{\frac{4}{9\pi}} = 0.7734$$

Ce potentiel a été par la suite étendu au cas des métaux magnétiques par von Barth et Hedin [15] puis par Moruzzi [7].

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

Beaucoup de calcul dans la décennie passée ont démontré que l'approximation de la densité locale de spin (LSDA) [16, 17] donne une bonne description des propriétés d'état fondamental des solides. La (LSDA) est devenu l'outil de premiers principes des calculs dans la physique d'état solide, et a contribué considérablement à la compréhension des propriétés des matériaux au niveau microscopique. Cependant, il y a quelques erreurs systématiques qui ont été observées quand la (LSDA) est utilisée, tel que la sous-estimation des paramètres de réseau dans certains cas, la (LSDA) manque aussi de décrire correctement les propriétés des systèmes très corrélés.

Pour les systèmes de spin polarisé, l'approximation de la densité locale de spin (LSDA) est

$$E_{xc} [n^+, n^-] = \int n(r) \varepsilon_{xc} (n^+(r), n^-(r)) dr \quad (2.19)$$

Ici, $\varepsilon_{xc} (n^+, n^-)$ est l'énergie d'échange-corrélation d'un électron du système homogène avec densité $n^+(r)$ et $n^-(r)$ pour les deux directions de spin haut et bas respectivement.

Une analyse théorique de l'exactitude des différentes approximations est presque impossible. Donc, l'application de toute approximation de potentiel d'échange-corrélation pour les systèmes réels est validée fréquemment par un accord entre les données calculées et expérimentales.

2.3.3. Approximation du gradient généralisé (GGA)

Une autre approximation très intéressante que la LDA est l'approximation du gradient généralisé (GGA) [18]. Dans cette approximation, une expression similaire à l'équation (2.19) est utilisée, mais avec $\varepsilon_{xc} (n)$ remplacé par une fonction locale de la densité et de la grandeur de son gradient, $\varepsilon_{xc} (n, |\nabla n|)$ de deux densités de spin $n_\uparrow(r)$ et spin $n_\downarrow(r)$ exprimé comme suit:

$$E_{xc}^{GGA} [n_\uparrow, n_\downarrow] = \int d^3 r f (n_\uparrow(r), n_\downarrow(r), \nabla n_\uparrow(r), \nabla n_\downarrow(r)) \quad (2.20)$$

où f est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité locale.

Les orbitales de KS sont décrites par:

$$\psi_j(k; r) = \sum C_{ji} \phi_i(k, r) \quad (2.21)$$

où la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées

$$n(r) = \sum \sum_{jk}^{occ} |\psi_j(k, r)|^2 \quad (2.22)$$

où $\phi_i(k, r)$ sont les fonctions de base et les C_{ji} les coefficients du développement.

La résolution des équations de KS selon les lignes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin (BZ) permet de simplifier les calculs. La résolution des équations de KS se fait alors d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la **Figure. 2.1**. On commence par injecter la densité de charge initiale n_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire: $(H - \varepsilon_i S) = 0$ (H représente la matrice Hamiltonienne et S la matrice de recouvrement). Ensuite, la nouvelle densité de charge n_{out} est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (2.22).

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités de charge n_{in} et n_{out} de la manière suivante:

$$n_{in}^{i+1} = (1 + \alpha)n_{in}^i + \alpha n_{out}^i \quad (2.23)$$

i représente la i^{eme} itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

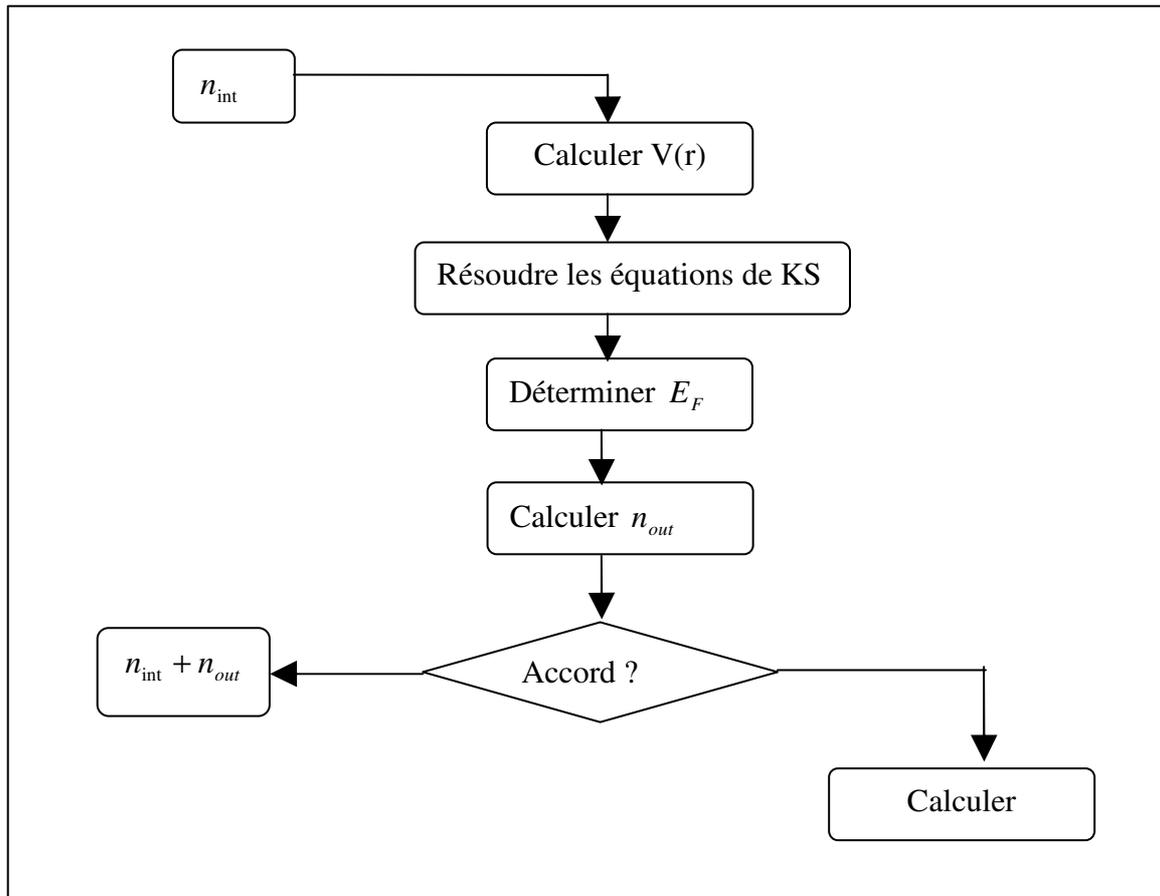


Figure. 2.1. Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Références

- [1] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87 (1927) 457.
- [2] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24 (1928) 89; V. Fock, *Z. Phys.* 61 (1930) 126; 62 (1930) 795.
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864.
- [4] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 23 (1927) 542; E. Fermi, *Z. Physik.* 48 (1928) 73.
- [5] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) B1133.
- [6] A. Zunger, A.J. Freeman, *Phys. Rev. B* 15 (1977) 5049
- [7] V.L. Moruzzi, J.F. Janak, A.R. Williams, *Calculated electronic properties of metal*, pergamon, New York, 1978.
- [8] S. Lundqvist, N.H. March, *Theory of the in homogenous electron gas*, Plenum, New York, 1983.
- [9] J. Callaway, N.H. March, *Solid. State. Physics.* 38 (1984) 135.
- [10] R.M. Dreizler, J. Província, *Density functional methods in physics*, Plenum, New York, 1985.
- [11] R.G. Parr, W. Yang, *Density functional theory of atoms and molecules*, Oxford University Press, New York, 1989.
- [12] L. Hedin, B.I. Lundqvist, *Phys. C* 4 (1971) 2064.
- [13] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 81(1951) 385; J.C. Slater, *Phys. Rev.* 165 (1968) 655.
- [14] R. Gaspar, *Acta. Phys. Hung.* 3 (1954) 263.
- [15] U. Von Barth, L. Hedin, *Phys. C* 5 (1972) 1629.
- [16] P.M. Marcus, *int. J. Quantum. Chem. Symp.* 1 (1967) 567.
- [17] N. Elysashar, D.D. Koelling, *Phys. Rev. B* 18 (1976) 605.
- [18] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.

Chapitre 3
Méthode Linéaire des Ondes Plane
Augmentées (FP-LAPW)

3.1. Introduction

Méthode linéaire des ondes planes augmentées LAPW (Linear Augmented Plane Wave), développée par Andersen [1], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [2]

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [3] a été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi La méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère «muffin-tin » (MT), développe le potentiel sous la forme

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_K V_K e^{iK\mathbf{r}} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (3.1)$$

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « *full-potential* Linear Augmented Plane Wave ». Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

3.2. Méthode APW

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [2]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin» (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée: Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (**Figure. 3.1**).

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(K+G)\cdot r}, r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r), r < R_\alpha \end{cases} \quad (3.2)$$

où R_α représente le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} . La fonction $U(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (3.3)$$

$V(r)$; représente le potentiel Muffin-Tin (MT) et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (3.3) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [1] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante:

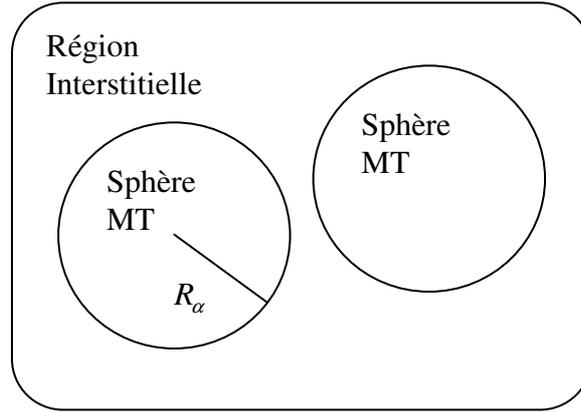


Figure. 3.1. Potentiel muffin-tin (MT).

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (3.4)$$

où U_1 U_2 sont des solutions des parties radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (3.4) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre.

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que

$$A_{lm} = \frac{4\pi^l}{\Omega^{1/2}U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (3.5)$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions (APWs) sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, cette énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (3.5). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_\alpha(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. A fin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [4] et Andersen [1]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

3.3. Principe de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW (3.3) et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (3.6)$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et \dot{U}_l assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPWs) de la méthode FP-LAPW

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K).r}, & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r), & r < R_\alpha \end{cases} \quad (3.7)$$

où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW.

Sont mieux adaptées que les fonctions APWs. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (3.8)$$

où $O((E-E)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique. La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure,

les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E-E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E-E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FP-LAPW.

Takeda et Kubler [5] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{l1} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour $N = 2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N > 2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [6] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

3.4. Rôles 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 de 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 divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

3.5. Représentation de la densité de charge et du potentiel

L'efficacité de la méthode LAPW se base surtout sur le bon choix des représentations des fonctions d'ondes dans les différentes régions. En particulier, le développement des harmoniques sphériques sur une maille radiale à l'intérieur des sphères et des ondes à l'extérieur. Selon ce choix, la méthode devient très adaptée aux calculs des symétries à plusieurs particules. Cependant, la variation rapide des fonctions d'ondes implique une variation rapide de la densité de charge et du potentiel ce qui donne une meilleur flexibilité de ces derniers.

La solution dans la méthode LAPW consiste à utiliser une représentation duale en ce qui concerne la charge, le potentiel et les fonctions d'ondes. Par conséquent, la symétrie est utilisée pour réduire le nombre des paramètres à stoker. Afin de simplifier la construction de la densité de charge ainsi la synthèse de la matrice Hamiltonienne, on a

- La densité à la symétrie du site à l'intérieur des sphères.
- La densité interstitielle à la symétrie du groupe d'espace.
- La densité est une quantité réelle.
- Les densités à l'intérieur des atomes, reliées par opération de symétrie sont identiques à part celle de la rotation.

3.5.1. Construction des étoiles

Les étoiles dans la région interstitielle sont données par:

$$\phi_s = \frac{1}{N_{op}} \sum_R \exp[iRG(r - t_r)] = \frac{1}{m_s} \sum_m \phi_m \exp[iR_m G.r] \quad (3.9)$$

où

R: Sont les composantes de rotation des opérations du groupe spatial $R\{R/t\}$.

N_{op} : est le nombre des opérations du groupe espace.

m_s : est le nombre des ondes planes indépendantes dans l'étoile.

ϕ : est le facteur de phase qui assure que chaque étoile a la symétrie totale du réseau.

on peut noter par la suite que

- 1- L'onde plane donnée se produit seulement dans une étoile à cause des propriétés de groupe.
- 2- Pour un réseau de haute symétrie, on a plus moins d'étoile que des ondes planes.
- 3- Toutes les composantes de l'étoile possèdent le même $|G|$, mais pas forcément toutes les ondes planes qui ont $|G|$ doivent être dans la même étoile.
- 4- Toute fonction possède une symétrie du réseau peut être développée en étoile.
- 5- Les étoiles sont en plus orthogonales:

$$\frac{1}{\Omega} \int \phi_s^* \phi_s d^3 r = \frac{1}{m_s} \delta_{ss'} \quad (3.10)$$

La boîte qui contient toutes les ondes planes jusqu'à G_{\max} et qui vérifie la condition $|G_i| \leq G_{\max}$, est construite dans le réseau réciproque. Après examiné tous les G_i , on les classes dans des listes suivant leur longueur (on note que tous les éléments de l'étoile ont la même longueur). La liste est divisée en sub-listes qui contient des ondes planes de même longueur, et qu'elles subdivisent à leurs tour en liste des ondes planes reliées par la symétrie. Ceci forme les étoiles ϕ_s . Les facteurs de phase sont construits en utilisant les opérations de groupe spatial.

$$\{R/t\}r = Rr + t \quad (3.11)$$

à partir de l'équation (3.10) on a:

$$\varphi_m = \frac{m_s}{N_{op}} \sum_{R \in m} \exp[-iR.Gt] \quad (3.12)$$

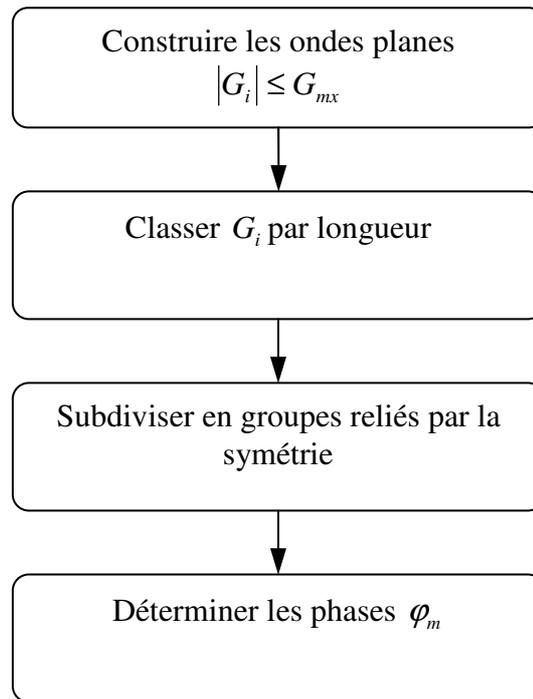


Figure. 3.2. Construction des étoiles.

La somme dans cette équation est sur toutes les opérations de groupe spatial qui transforme le représentative (G) à (RG).

Pour les réseaux qui ont une inversion de symétrie, l'origine de la cellule unité peut être choisie sur le site d'inversion, et dans ce cas, les phases sont choisies pour que les étoiles soient des fonctions réelles. Comme un résultat, les coefficients de l'étoile pour la densité et le potentiel sont aussi réels. Dans le cas des réseaux sans inversions de symétrie, ceci est

impossible, parce que l'étoile qui contient (G) ne contient pas (-G), et par conséquent, les coefficients de développement de l'étoile sont plus complexe.

Alternativement, les étoiles généralisées consistent que des combinaisons linéaires réelles d'étoile reliées par $G \rightarrow -G$ peuvent être construites. Malheureusement, ceci se produit dans plus qu'une étoile, et par conséquent, il complique certaines opération nécessaire pour construire le potentiel et pour symétrie la densité de charge.

3.5.2. Construction des harmoniques du réseau

On a mentionné avant que, les harmoniques du réseau K_v , sont des harmoniques sphériques utilisés pour la représentation sphériques, juste comme les étoile dans la région interstitielle. Les harmoniques du réseau sont nécessairement référencés au centre en question, parce qu'ils sont construit en utilisant la symétrie du site (l'opération qui conserve la position atomique) plutôt que la haute symétrie du groupe spatial.

$$K_{v,\alpha}(r - R_\alpha) = \sum_m C_{v,m}^\alpha Y_{lm}(r - R_\alpha) \quad (3.13)$$

R_α : est la position du centre de l'atome α . La somme est sur tous les m, plutôt que sur les l et m. Ceci est dû au faite que les rotations de Y_{lm} ne se pas couple pas à l.

Pour déterminer les coefficients C_{vm} , il faut que les harmoniques sphériques soient réelles et invariantes sous les opérations de rotation correspondantes au site de symétrie, et qu'elles soient orthogonales. Les K_v sont construites en utilisant la matrice de rotation suivante:

$$D(R) = (-1)^p D(\alpha, \beta, \gamma) \quad (3.14)$$

α, β, γ : sont les angles d'Euler, et p dénote le déterminant de R qui peut prendre une des deux valeurs ± 1 .

Notons que, l'harmonique du réseau $l=0$ est toujours présente, et elle possède un seul coefficient. Ceci est avantageux car la composante sphérique qu'elle représente peut être calculée séparément autant que la densité de charge et le potentiel sont presque sphériques au voisinage du noyau (à l'intérieur des sphères), les composantes avec $l \neq 0$ peuvent être négligées.

Les éléments de matrice D sont donnés par:

$$D_{mm'}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-im\alpha} d_{mm'}(B) e^{-im'\alpha} \quad (3.15)$$

avec:

$$d_{mm'}(B) = \sum_t (-1)^t \frac{[(l+m)!(l-m)!(l+m')!(l-m')!]^{1/2}}{(l+m-t)!(l-m'-t)!(t+m'-m)!} \left[\cos \frac{B}{2} \right]^a \left[\sin \frac{B}{2} \right]^b \quad (3.16)$$

où $a = 2l + m - m' - 2t$ et $b = 2t + m' - m$

La sommation sur t est limitée aux arguments non négatifs des factoriels dans le dénominateur.

Afin d'obtenir les harmoniques sphériques du réseau, on applique les rotations aux harmoniques sphériques réelles, et on somme sur tous les R.

$$C_m^M = \begin{cases} \sum_R [D_{mM}(R) + (-1)^M D_{m-M}(R)], M \geq 0 \\ \sum_R i[D_{m-M}(R) - (-1)^M D_{mM}(R)], M < 0 \end{cases} \quad (3.17)$$

Les C_m^M sont les coefficients de Gramm-Schmidt, et qui ont une norme nulle.

La densité et le potentiel à l'intérieur de la sphère sont développés en harmonique du réseau dans une maille radiale discrète (r_i), on note aussi que la même radiale est utilisée pour les fonctions d'onde. Une représentation exacte nécessite un nombre suffisant des harmoniques du réseau et une maille radiale suffisamment dense. Le choix pratique pour ce dernier est la maille logarithmique.

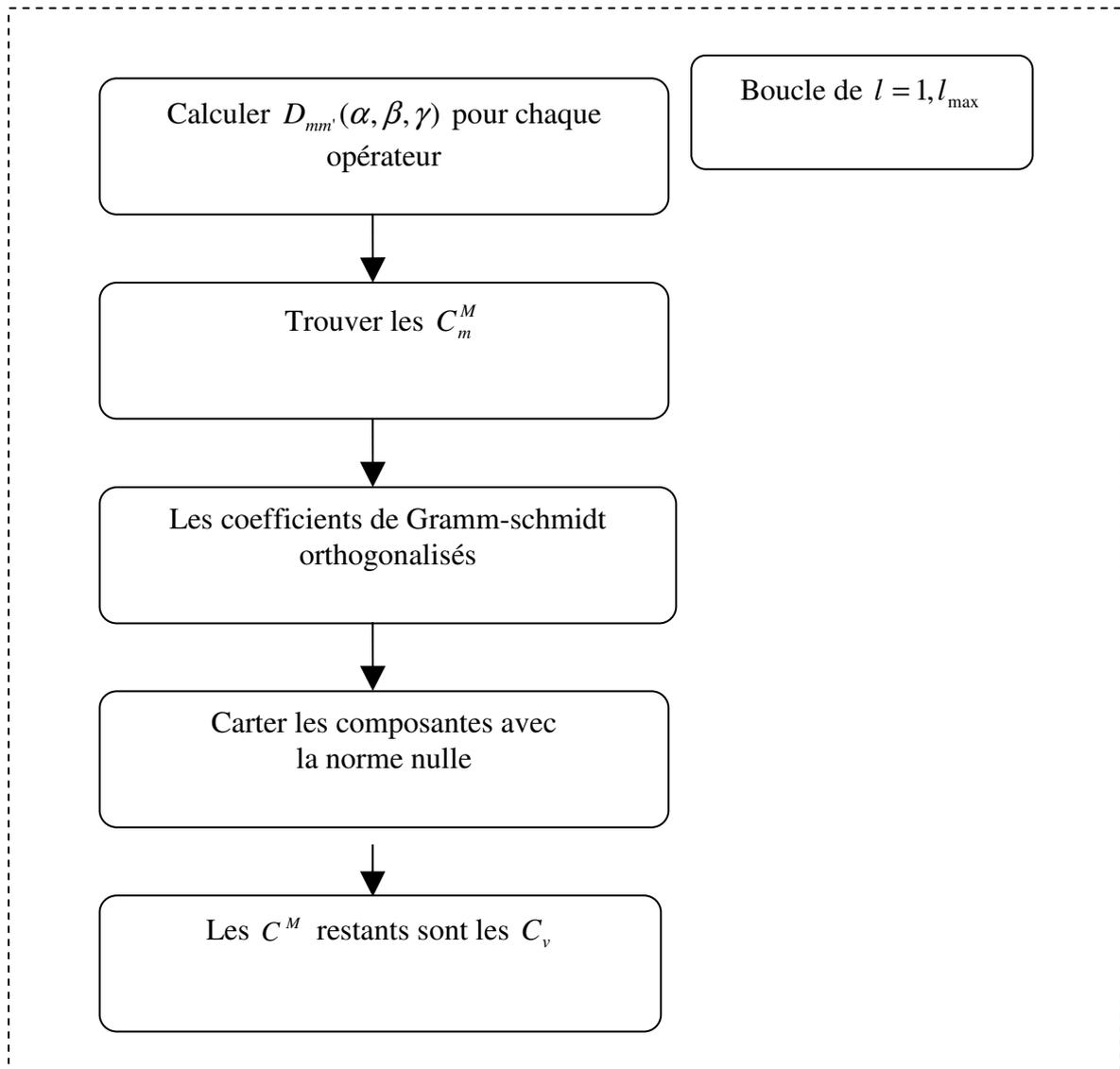


Figure. 3.3. Construction des harmoniques sphériques.

$$r_{i+1} = r_j e^{\delta x} = r_i e^{\delta x} \quad (3.18)$$

avec le dernier point de la maille $r_{im} = R_\alpha$. Un degré élevé de convergence est typiquement atteint avec $\delta \approx 0,03$. L'utilisation de la maille logarithmique est particulièrement pratique pour l'intégration et la solution numérique de l'équation différentielle.

3.6. Construction des fonctions radiales

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère MT. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer

- Les fonctions radiales $U(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$.
- Les coefficients a_{lm} et b_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cutoff du moment angulaire l_{max} et pour la représentation de la coupure G_{max} des ondes planes dans la sphère de MT pour un rayon R_α . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces coupure, tels que $R_\alpha G_{max} = l_{max}$, ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FP-LAPW est assurée pour $R_\alpha G_{max}$ compris entre 7 et 9.

3.6.1. Fonctions radiales non relativistes

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales $U(r)$ sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et pour une énergie de linéarisation E_l on a:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (3.19)$$

où $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT pour $l = 0$. La condition aux limites $rU(r) = 0$ ayant été appliquée.

La dérivée par rapport à l'énergie E_l est:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (3.20)$$

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère MT.

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad (3.21)$$

U_l : est une solution homogène de l'équation inhomogène (3.19) de la forme

$$h_l \dot{U}_l - E U_l = U_l \quad (3.22)$$

En utilisant la condition de normalisation (3.21), il apparaît immédiatement que la Fonction U_l et sa dérivée sont orthogonales

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (3.23)$$

La fonction U_l est normalisée,

$$N_l \equiv \int_0^{R_\alpha} r^2 \dot{U}_l^2(r) dr \quad (3.24)$$

Cette condition de normalisation dans la méthode FP-LAPW peut être remplacée par l'équation suivante:

$$R_\alpha^2 [U_l'(R_\alpha) \dot{U}_l(R_\alpha) - U_l(R_\alpha) \dot{U}_l'(R_\alpha)] = 1 \quad (3.25)$$

avec

$$U_l'(E, r) = (\partial U_l(E, r) / \partial r) \text{ et } \dot{U}_l(E, r) = (U_l(E, r) / E) \quad (3.26)$$

L'équation dernière sert à déterminer numériquement les fonctions $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$. Avec cette normalisation on peut développer U_l sous la forme:

$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta \dot{U}_l(E) + \dots \quad (3.27)$$

avec ce choix, la norme de $\dot{U}_l(r)$, soit $\|\dot{U}_l\|$, indique l'ordre de grandeur de l'énergie E_l .

En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Andersen [1] quand

$$\|\dot{U}_l\| |E_1 - E| \leq 1 \quad (3.28)$$

Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles:

- Diviser le domaine d'énergie en fenêtres, et traiter chaque fenêtre séparément avec une énergie E_l appartenant à chaque état.
- Utiliser un développement sous la forme d'orbitales locales (méthode quadratique).
- Réduire la taille des sphères, ce qui revient à réduire la norme du dérivé de $U_l(r)$.

Les deux premières options sont les plus utilisées et seront exposées dans la suite. La dernière n'est pas disponible dans tous les programmes et elle n'a été appliquée, à notre connaissance, que par Goedecker [7].

3.6.2. Fonctions radiales relativistes

Les corrections relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière. Dans la méthode FP-LAPW, les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère MT et sont négligés dans la région interstitielle. En effet, la vitesse de l'électron est limitée par le cutoff dans l'espace des

k [8].

La modification relativiste consiste à remplacer (3.20) et (3.21) par les équations de Dirac correspondantes et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Koellin et Harmon [8], aussi Rosicky [9], Wood et Boring [10], Takeda [11], Macdonald [12] et al., ont présenté une technique pour résoudre ces équations de Dirac avec un potentiel sphérique dans lesquelles l'effet de spin-orbite est initialement négligé, mais peut être inséré ultérieurement.

L'Hamiltonien de Dirac est donné par:

$$H_D = C\alpha p + (\beta - 1)mc^2 + V(r) \quad (3.29)$$

avec; les deux matrices α et β .

Les corrections relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière. Dans la méthode FP-LAPW, les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère MT et sont négligés dans la région interstitielle. En effet, la vitesse de l'électron est limitée par le cutoff dans l'espace des k [8].

La modification consiste l'Hamiltonien de Dirac est donné par:

$$H_D = C\alpha p + (\beta - 1)mc^2 + V(r) \quad (3.30)$$

avec les deux matrices α et β d'ordre 4x4

$$\alpha = \begin{pmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{pmatrix}; \beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (3.31)$$

et σ sont les matrices standard de Dirac.

Si ψ sont les vecteurs propres de H_D , ils s'écrivent à l'aide des deux fonctions ϕ et χ

$$\psi = \begin{bmatrix} \Phi \\ \chi \end{bmatrix} \quad (3.32)$$

ϕ est appelé la grande composante de la fonction d'onde et χ la petite.

L'équation de Schrödinger conduit à:

$$c(\sigma p)\chi = (\varepsilon - V)\Phi \quad (3.33)$$

$$c(\sigma p)\Phi = (\varepsilon - V + 2mc^2)\chi \quad (3.34)$$

à partir de ces deux équations, il vient:

$$\frac{1}{2m}(\sigma p)\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1}(\sigma p)\Phi + V\Phi = \varepsilon\Phi \quad (3.35)$$

en utilisant l'approximation

$$\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1} \approx 1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2} \quad (3.36)$$

avec;

$$pV = Vp - i\hbar\nabla V \quad (3.37)$$

$$(\sigma\nabla V)(\sigma p) = (\sigma\nabla p) + i\sigma[\nabla, p] \quad (3.38)$$

on obtient l'équation différentielle vérifiée par Φ

$$\left[\left(1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2} \right) \frac{p^2}{2m} - V \right] \Phi - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} (\nabla V \nabla \Phi) + \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} (\sigma[\nabla V, p]\Phi) = \varepsilon\Phi \quad (3.39)$$

Dans le cas où le potentiel possède une symétrie sphérique,

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\vec{L} \cdot \vec{S}) \right] \Phi = \varepsilon\Phi \quad (3.40)$$

Les deux premiers termes correspondent à l'équation de Schrödinger non relativiste, le troisième et le quatrième proviennent respectivement de la correction de masse et de Darwin.

Quant au dernier terme, il correspond au couplage spin-orbite. A cause de ce dernier terme, ψ n'est plus une fonction propre du moment de spin.

La solution de l'équation de Dirac à l'intérieur de la sphère MT devient:

$$\Psi_{k\mu} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{k\mu} \\ -if_k \sigma_r \chi_{k\mu} \end{bmatrix} \quad (3.41)$$

et les fonctions f_k et g_k vérifient les équations radiales suivantes:

$$\frac{df_k}{dr} \equiv f'_k = \frac{1}{c} (V - E) g_k + \left(\frac{k-1}{r} \right) f_k \quad (3.42)$$

$$\frac{dg_k}{dr} \equiv g'_k = -\frac{(k+1)}{r} g_k + 2Mcf_k \quad (3.43)$$

où

$$M \equiv m + \frac{1}{2c^2} (E - V) \quad (3.44)$$

k est le nombre quantique relativiste donné par l, j et $\chi_{k\mu}$ l'opérateur de spin, m est la masse, et c est la vitesse de la lumière.

Le traitement des deux équations couplées (3.42) et (3.43) donne

$$\left(\frac{-1}{2M} \right) \left[g''_k + \frac{2}{r} g'_k - \frac{l(l+1)}{r^2} g_k \right] - V' g'_k / 4M^4 c^2 + V g_k - \frac{k+1}{r} V' g'_k / 4M^4 c^2 = E g_k \quad (3.45)$$

Le dernier terme qui représente le couplage spin-orbite et qui dépend de la valeur de k ($k = 1$) ou $k = -(l+1)$ est négligeable dans un premier temps.

Koelling et Harmon [8] ont présenté une technique pour résoudre ces équations avec un potentiel sphérique et une nouvelle fonction.

$$\phi_k \equiv \frac{1}{2Mc} g'_k \quad (3.46)$$

qui donne, compte tenu de l'équation (3.43)

$$f_k = \phi_k + \frac{1}{2Mc r} (k+1) g_k \quad (3.47)$$

A partir de l'équation (3.45), en négligeant le dernier terme et en remplaçant g'_k par sa valeur, on obtient l'expression:

$$\phi'_l = -\frac{2}{r} \phi_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mc r^2} + \frac{1}{c} (V-E) \right] g_l \quad (3.48)$$

dans laquelle on a remplacé l'indice k par l . Les équations (3.46) et (3.47) forment un système d'équations couplées. On peut le résoudre de la même façon que pour l'équation radiale standard de Dirac.

L'équation (3.41) devient:

$$\psi_{k\infty} \equiv \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_l \chi_{k\infty} \\ -i \left(-\phi_l + \frac{(k+1)}{2Mc r} g_l \right) \sigma_r \chi_{k\infty} \end{bmatrix} \quad (3.49)$$

et l'équation (3.49) écrite avec les nombres quantiques $l m$:

$$\psi_{lms} = \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_l Y_{lm} \chi_s \\ \frac{i}{2Mc} \sigma_r \left(-g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma \cdot L \right) Y_{lm} \chi_s \end{bmatrix} \quad (3.50)$$

où χ est l'opérateur de spin non relativiste (spin-haut, spin-bas).

Pour faciliter la résolution des équations séculaires relativistes (3.47) et (3.48), Louks [13] définit les fonctions suivantes

$$P_l = r g_l \text{ et } Q_l = r c \phi_l \quad (3.51)$$

Alors;

$$P'_l = 2M Q_l + \frac{1}{r} P_l \quad (3.52)$$

$$Q'_l = -\frac{1}{r} Q_l + \left[\frac{l(l+1)}{2M r^2} + (V-E) \right] P_l \quad (3.53)$$

Ces équations peuvent être résolues numériquement de la même façon que pour l'équation de Schrödinger non relativiste à l'aide de la condition aux limites suivante:

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{[l(l+1) + 1 - (2Z/c)^2]^{1/2} - 1}{(2Z/c)} \quad (3.54)$$

La dérivée par rapport à l'énergie conduite à des équations semblables à celles du cas non

relativiste, soit:

$$\dot{P}'_l = 2(\dot{M}Q_l + M\dot{Q}_l) + \frac{1}{r}\dot{P}_l \quad (3.55)$$

$$\dot{Q}_l = -\frac{1}{r}\dot{Q}_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] \dot{P}_l - \left[\frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1 \right] P_l \quad (3.56)$$

On détermine les composantes g_l et f_l à partir des solutions de P_l et Q_l . Ces mêmes composantes vont être utilisées pour le calcul de la densité de charge et de l'élément de matrice. Ainsi, la quantité U^2 est remplacée dans l'équation (3.21) par $g_l^2 + f_l^2$. Cependant, à la surface de la sphère, la composante f_l disparaît et il ne reste plus que la composante g_l et sa dérivée.

Dans le cas où les effets de spin-orbite sont pris en compte, l'équation séculaire de l'Hamiltonien s'écrit à l'aide des fonctions de base initiales sous la forme:

$$\langle lms | H | l' m' s' \rangle = \varepsilon_{lms} \langle lms | l' m' s' \rangle + \delta_{u'} \int d^3r \frac{g_l^2}{(2Mc)^2} \left(\frac{1}{r} V' \right) (\chi_s^+ Y_{lm}^* \sigma \cdot LY_{l'm'} \chi_{s'}) \quad (3.57)$$

où la matrice de recouvrement est:

$$\langle lms | l' m' s' \rangle = \delta_{u'} (4\pi \delta_{mm'} N_l - S_l \int d^2r \varphi \chi_s^+ Y_{lm}^* \sigma \cdot LY_{l'm'} \chi_{s'}) \quad (3.58)$$

avec:

$$N_l \equiv \int drr^2 \left\{ g_l^2 + \frac{1}{(2Mc)^2} \left[g_l'^2 + \frac{l(l+1)}{r^2} g_l^2 \right] \right\} \quad (3.59)$$

et

$$S_l \equiv \int drr^2 \left(\frac{1}{2Mc} \right)^2 \left(2g_l g_l' + \frac{1}{r^2} g_l^2 \right) \quad (3.60)$$

En résumé, le deuxième terme dans les équations (3.57) et (3.59) provient de l'interaction spin-orbite, et ces deux équations ont été obtenues à partir d'un potentiel à symétrie sphérique indépendant du spin. Si on avait choisi un potentiel dépendant du spin, on aurait dû utiliser une expression semblable tout en gardant toute fois le signe des spins (spin haut et spin bas).

3.6.3. Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés, pour chaque vecteur d'onde, et pour chaque atome, en imposant aux fonctions de base ainsi qu'à leurs dérivées premières d'être continues aux limites des sphères de MT.

Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle

$$\phi(k_n) = \Omega^{-1/2} \exp i k_n \cdot r \quad (3.61)$$

avec $k_n = k+k_n$ et s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions sphériques dans les sphères MT.

$$\phi(k_n) = \sum [A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(E)] Y_{lm}(r) \quad (3.62)$$

où Ω est le volume de la cellule, k le vecteur d'onde, et K_n un vecteur du réseau réciproque.

La condition aux limites à la surface de la sphère de MT permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh

$$\phi(k_n, R_\alpha) = 4\pi\Omega^{-1/2} \sum_{lm} i^l J_l(k_n, R_\alpha) Y_{lm}^*(k_n) Y_{lm}(R_\alpha) \quad (3.63)$$

En tenant compte de la continuité du moment angulaire, on obtient:

$$A_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n)$$

$$a_l(k_n) = \frac{\dot{U}_l(d/dr) j_l(k_n, R_\alpha) - (d\dot{U}_l/dr) j_l(k_n, R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_l/dr) \dot{U}_l - U_l (d\dot{U}_l/dr)]} \quad (3.64)$$

$$B_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}(k_n) b_l(k_n)$$

$$b_l(k_n) = \frac{(dU_l/dr) j_l(k_n, R_\alpha) - U_l (d/dr) j_l(k_n, R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_l/dr) \dot{U}_l - U_l (d\dot{U}_l/dr)]}$$

et, compte tenu de l'équation (3.25), (3.64) devient:

$$A_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n)$$

$$B_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}(k_n) b_l(k_n)$$

$$b_l(k_n) = [U'_l j_l(n) - U_l j'_l(n)] \quad (3.65)$$

$$a_l(k_n) = [\dot{U}_l j'_l(n) - \dot{U}'_l j_l(n)]$$

où $j_l(k_n, R_\alpha)$ est remplacé par $j_l(n)$.

Cette procédure dans la méthode FP-LAPW a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaissait dans la méthode APW.

3.7. Détermination des potentiels

3.7.1. Résolution de l'équation de Poisson

Le potentiel utilisé dans les équations de KS comprend le terme d'échange et de corrélation, et le terme Coulombien $V_C(r)$. Le terme coulombien est la somme du potentiel de Hartree $V_H(r)$ et du potentiel nucléaire.

$V_C(r)$ est déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge (électronique et nucléaire)

$$\nabla^2 V_C(r) = 4\pi\rho(r) \quad (3.66)$$

L'intégration de cette équation est seulement possible dans l'espace réciproque.

La méthode de résolution dite de la « pseudo-charge » (la procédure de cette méthode est illustrée dans la figure (3.4)) due à Hamann [14] et Weinert [15] est basée sur deux observations

- La densité de charge est continue et varie lentement dans la région interstitielle et beaucoup plus rapidement dans les sphères.
- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multipôle de la charge à l'intérieur de la sphère.

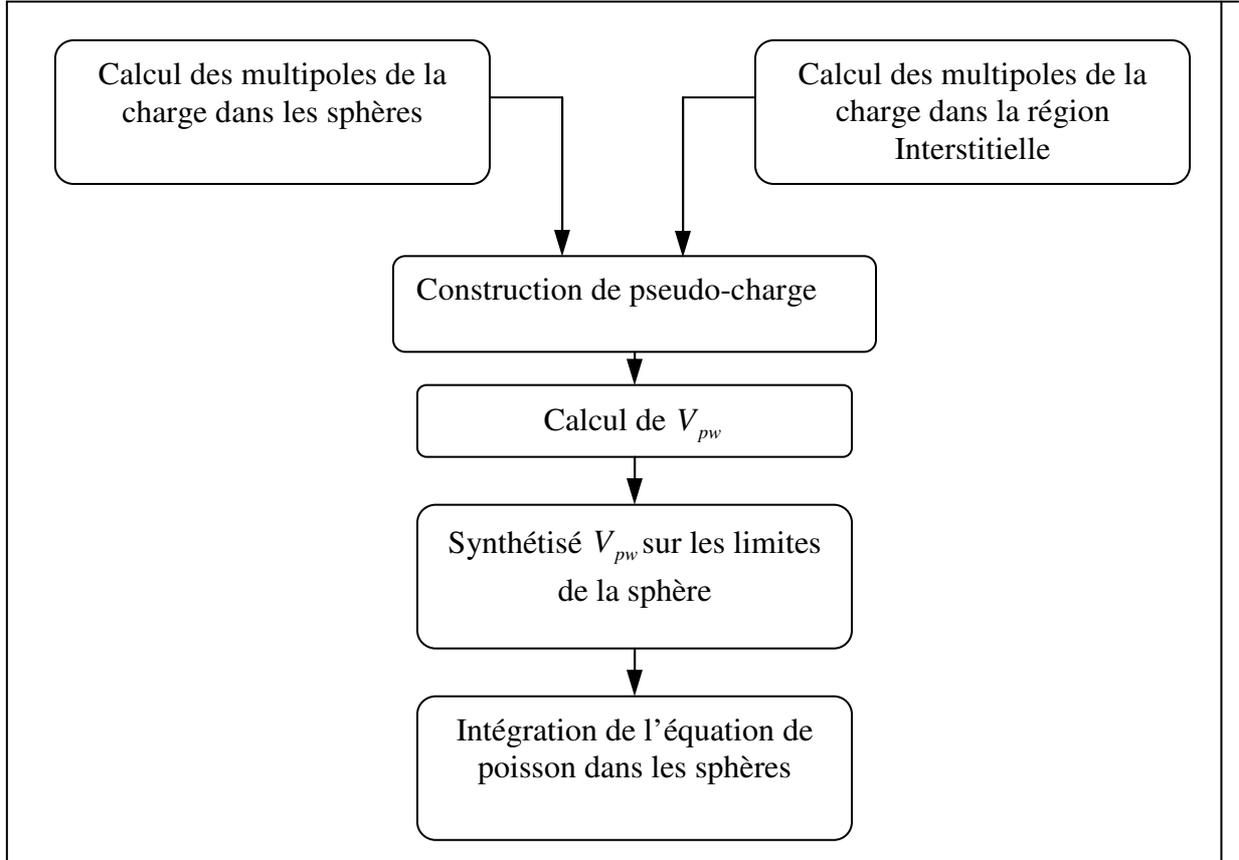


Figure. 3.4. Solution de l'équation de poisson en utilisant l'approche de pseudo-charge.

Dans la région interstitielle, la densité de charge est développée en série de Fourier

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iG \cdot r} \quad (3.67)$$

et les ondes planes $e^{iG \cdot r}$ sont calculées à partir de la fonction de Bessel, j_l

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(Gr)}{Gr}, & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0}, & G = 0 \end{cases} \quad (3.68)$$

$$e^{iG \cdot r} = 4\pi e^{iG \cdot r_\alpha} \sum_{lm} i^l j_l(G|r-r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r-r_\alpha) \text{ et l'intégrale exigée}$$

où r est la coordonnée radiale, r_α la position de la sphère α et R_α son rayon.

$$V_C(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad (3.69)$$

Le potentiel interstitiel V_{pw} trouvé directement par intégration

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_v V_v^{PW}(r) K_v(r) \quad (3.70)$$

Alors,

$$V_v^{PW}(r) = \sum_{lm} C_{v,m} V_{lm}^{PW}(r) \quad (3.71)$$

où

$$K_v(r) = \sum_m C_{vm} Y_{lm}(r) \quad (3.72)$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère MT par l'utilisation de la fonction de Green.

$$V(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[\frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r' \int_0^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r'}{R^{2l+1}} \int_0^{Rr} dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right\} \quad (3.73)$$

où les $\rho_v(r)$ sont les parties radiales de la densité de charge.

3.7.2. Potentiel d'échange et de corrélation

Dans l'approximation de la densité locale (LDA) [16, 17] et l'approximation de gradient généralisé (GGA) [18, 19] le potentiel d'échange et de corrélation [20, 21] est linéaire contrairement au potentiel coulombien. Il doit donc être calculé dans l'espace réel où il est heureusement diagonal. La procédure est illustrée par le diagramme de la **Figure. 3.5**. La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de Fourier [22, 23]. Dans le cas des matériaux magnétiques, on généralise la procédure précédente avec l'introduction de spins polarisés. Cette dernière consiste à transformer les deux densités de spin haut (\uparrow) et de spin bas (\downarrow) à l'espace réel, et calculant les deux composantes de V_{xc} et en les transformant par la suite à la représentation LAPW.

La transformation de Fourier rapide FFT permet d'obtenir la représentation de l'espace réel de la charge interstitielle par laquelle on construit les coefficients des planes en utilisant l'équation (3.14).

Le potentiel d'échange et de corrélation est calculé à chaque point de la maille. La transformée de Fourier rapide est utilisée par la suite pour transformer V_{xc} de l'espace réel à la représentation d'onde plane, à partir de laquelle les coefficients des étoiles sont obtenus.

Mattheiss [24] a utilisé la formule de Wigner [25] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant:

$$V_{xc} = -\rho^{1/2} \left[0,987 + \frac{0,943656 + 8,8963\rho^{1/3}}{(1 + 12,57\rho^{1/3})^2} \right] \quad (3.74)$$

A l'intérieur des sphères, la même procédure est appliquée avec des valeurs différentes de ρ et un potentiel à symétrie sphérique.

3.8. Amélioration de la méthode FP-LAPW

Le but de la méthode FP-LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [1]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies E_l au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie: Par exemple, les matériaux avec des orbitales 4f [26, 27] et les éléments des métaux de transition [28-30]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur. Il existe deux moyens pour traiter cette situation

- L'usage des fenêtres d'énergie multiple.
- L'utilisation d'un développement en orbitale locale.

3.9. Densité de la charge de valence

La fonction d'onde d'un électron de valence dans un cristal n'est pas une entité observable, mais elle permet d'obtenir la valeur de grandeurs physiques observables. La fonction d'onde obtenue à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger est utilisée pour calculer la densité de charge électronique d'un matériau. Le carré de son module représente la probabilité de trouver l'électron dans un volume donné:

$$\sum_{nk} |\psi_{n,k}(r)|^2 d\Omega \quad (3.75)$$

Ce concept de probabilité de présence de l'électron a été envisagé pour la première fois dans l'étude de la molécule d'hydrogène: On a constaté que la distribution de charge des électrons dépend en grande partie de l'état considéré. De ce fait, l'orbitale liante dans les molécules présente toujours une densité de charge électronique maximale au centre de la liaison entre les deux atomes. Par contre, l'orbitale antiliante se caractérise par un maximum de la densité de charge entre les noyaux.

La densité de charge totale est obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées

$$\rho(r) = 2e \sum_{n,k} |\psi_{n,k}(r)|^2 \quad (3.76)$$

où $\psi_{n,k}$ est la fonction d'onde de l'électron de valence, n l'indice de la bande et k le vecteur d'onde.

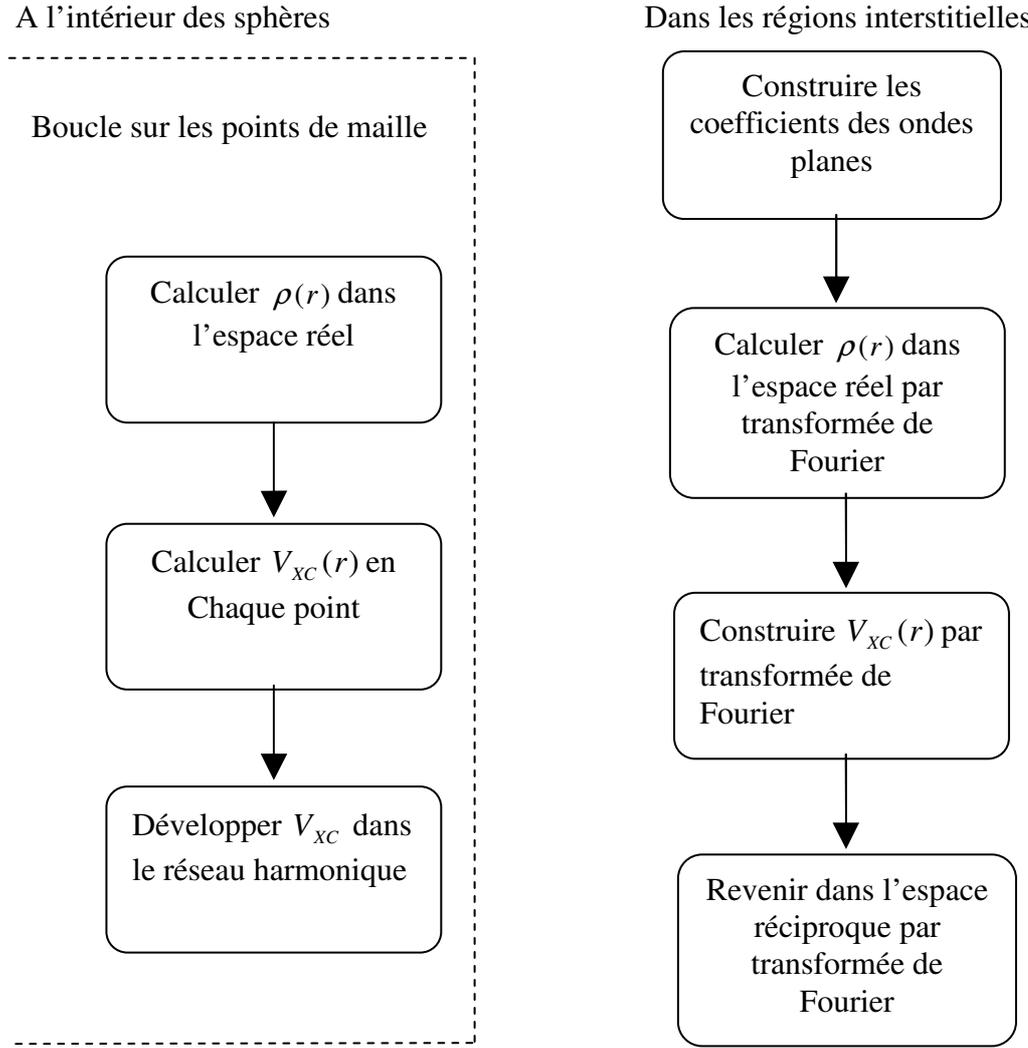


Figure. 3.5. Calcul du potentiel d'échange et de corrélation.

La densité de charge de valence calculée par la méthode LAPW présente deux composantes

1. La densité de charge interstitielle, développée en ondes planes, donnée par:

$$\rho(r) = \sum_{kj} W(k, j) \sum_{GG'} \phi_{G',k,j}^* \phi_{G,k,j} e^{i(G-G').r} \quad (3.77)$$

où le vecteur r est limité aux régions interstitielles, les $\phi_{G,k,j}$ étant les coefficients du vecteur propre de la j^{me} bande et $W(k, j)$ représentant le poids associé au point k .

2. Une densité de charge située dans la sphère, donnée par:

$$\begin{aligned} \rho(r) = \sum_v \rho_v(r) K_v(r) = \sum_{kj} W(k, j) \sum_{Glm} \sum_{G'l'm'} \{ & a_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') U_l(r) U_{l'}(r) \\ & + b_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') \dot{U}_l(r) U_{l'}(r) + a_{lm}^*(G) b_{l'm'}(G') U_l(r) \dot{U}_{l'}(r) \\ & + b_{lm}^*(G) b_{l'm'}(G') \dot{U}_l(r) \dot{U}_{l'}(r) \} Y_{lm}^*(r) Y_{l'm'}(r) \end{aligned} \quad (3.78)$$

avec

$$A_{lm} = \sum C_G a_{lm}(G) \text{ et } B_{lm} = \sum C_G b_{lm}(G)$$

La sommation sur k doit être faite dans toute la zone de Brillouin (BZ).

La densité de charge dans les sphères est déterminée dans les mailles radiales à l'aide des coefficients harmoniques du réseau. Les densités de charge à l'intérieur des sphères sont construites à partir des vecteurs propres des bandes de la première BZ.

3.10. Théorie de la réponse linéaire

La réponse d'un milieu des ondes électromagnétique peut être décrite en terme de la fonction diélectrique complexe ou la conductivité complexe. Ces grandeurs sont reliées aux changements des états électroniques des matériaux dues aux champs électromagnétiques ou aux potentiels externes.

La conductivité peut être calculée à partir de la formule de Kubo [31], cette formule est générale et elle très utile dans la formulation des propriétés de transport et les propriétés spectrales dans la matière condensée. L'expression générale de la conductivité par unité de volume est donnée par la formule de Kubo [31]

$$\sigma_1(\vec{k}, \omega) = \sum_n \frac{1}{\hbar\omega} \int dt \langle n | \vec{J}(\vec{k}, 0) \vec{J}^*(\vec{k}, t) | n \rangle \exp\{-i\omega t\} \quad (3.79)$$

où $|n\rangle$ est un vecteur d'état et $\vec{J} = -ec\alpha$

Appliquant la statistique de Fermi et $\vec{k} = 0$ (les transitions inter-bande direct) on arrive à l'expression de réponse linéaire de Kubo-Greenwood [32-34]

$$\sigma_{\alpha\beta}^{(1)}(\omega) = \frac{\pi e^2}{m^2 \omega} \sum_k \sum_{m, m'} \frac{f(E_{nk}) - f(E_{n'k})}{\omega_{nm'}(k)} \frac{M_{n'n}^\alpha(k) M_{nn'}^\beta(k)}{\omega - \omega_{nm'}(k) + i\gamma} \quad (3.80)$$

où $f(E_{nk})$ est la fonction de Fermi, $\hbar\omega_{nm'}(k) \equiv E_{nk} - E_{n'k}$ est la différence d'énergies E_{nk} de Kohn-Sham, et γ est le paramètre du durée de vie des états excités d'électron de Bloch.

$M_{nn'}^\alpha$ sont les éléments de matrice du dipôle, dans le cas relativiste ou, avec α l'opérateur de Dirac, ces éléments sont donnés par:

$$M_{nn'}^\alpha(k) = \langle \Psi_n^k | c\alpha | \Psi_{n'}^k \rangle \quad (3.81)$$

Ψ_n^k sont les quatre composantes des fonctions d'onde d'électron de Bloch.

Le tenseur diélectrique et la conductivité sont reliés par la relation:

$$\hat{\epsilon}_{\alpha\beta}(\omega) = \delta_{\alpha\beta} + \frac{4\pi i}{\omega} \hat{\sigma}_{\alpha\beta}(\omega) \quad (3.82)$$

Il y a deux contributions dans chaque élément de ces tenseurs; une contribution inter-bande et une autre intra-bande.

3.10.1. Théorie de Drude-Sommerfeld (contribution intra-bande)

La conductivité dans l'équation (3.80) contient une double sommation sur les bandes d'énergie, qui est séparée naturellement en deux contributions, contribution inter-bande ($n \neq n'$), et contribution intra-bande ($n = n'$).

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = \sigma_{\alpha\beta}^{inter}(\omega) + \sigma_{\alpha\beta}^{intra}(\omega) \quad (3.83)$$

Pour les composantes diagonales du tenseur, les deux termes sont importants, la contribution intra-bande dans les éléments diagonaux de la conductivité σ est décrite par le modèle de Drude-Sommerfeld [35, 36], dans ce modèle un métal est regardé comme un gaz classique d'électrons exécute le mouvement diffusive. La supposition centrale du modèle est l'existence d'un temps de relaxation τ_D qui gouverne la relaxation du système vers l'équilibre.

En présence d'un champ électrique \vec{E} , la conductivité complexe [31] est donnée par:

$$\hat{\sigma}(\omega) = \frac{Ne^2\tau_D}{m} \frac{1}{1 - i\omega\tau_D} = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega) = \frac{\omega_p^2}{4\pi} \frac{1}{1/\tau_D - i\omega} \quad (3.84)$$

où ω_p , la fréquence plasma est donné par [37]:

$$\omega_p^2 \equiv \frac{4\pi e^2}{m^2 \Omega} \sum_{nk} \delta(E_{nk} - E_F) |M_{mn}|^2 \quad (3.85)$$

avec E_F l'énergie de Fermi, Ω le volume atomique. Le temps de relaxation $\gamma_D = 1/\tau_D$ est différent du temps de relaxation γ dans la contribution inter-bande (équation (3.80)).

Les composantes de la conductivité optique sont:

$$\sigma_1(\omega) = \frac{\omega_p^2\tau_D}{4\pi} \frac{1}{1 + \omega^2\tau_D^2} \quad (3.86)$$

$$\sigma_2(\omega) = \frac{\omega_p^2\tau_D}{4\pi} \frac{\omega\tau_D}{1 + \omega^2\tau_D^2} \quad (3.87)$$

à $\omega = 0$ la conductivité est:

$$\sigma(\omega = 0) = \sigma_{dc} = \frac{1}{4\pi} \omega_p^2\tau_D \quad (3.88)$$

Alors, le modèle de Drude décrit la conductivité complexe et tous les paramètres optiques qui sont caractérisés complètement par la fréquence plasma ω_p et le temps de relaxation $\gamma_D = 1/\tau_D$. Equivalamment, la contribution intra-bande au tenseur diélectrique est donnée par

$$\hat{\epsilon}(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\omega/\tau_D} \quad (3.89)$$

Par conséquent la conductivité optique ou bien le tenseur diélectrique est la quantité spectrale importante pour l'évaluation de l'effet Kerr.

3.10.2. Contribution inter-bande

Les propriétés optiques linéaires dans les solides peuvent être décrites avec le tenseur diélectrique complexe $\varepsilon = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$, la contribution inter-bande aux parties imaginaires des éléments du tenseur diélectrique est calculée en sommant les transitions des états occupés dans les bandes de valence aux états vides dans les bandes pondérées par les éléments des matrices du moment. Les parties imaginaires des éléments du tenseur diélectrique sont données par:

$$\text{Im} \varepsilon(\omega) = \varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{i,j} \int |\langle i | M | j \rangle|^2 (f_i(1-f_j)) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad (3.90)$$

où e et m sont respectivement la charge et la masse, ω est la fréquence de photon, M est l'opérateur impulsion, $|i\rangle$ est la fonction d'onde correspondante à la valeur propre E_i et f_i est la distribution de Fermi pour l'état $|i\rangle$. L'intégrale sur la zone de Brillouin (BZ) est effectuée par la méthode du tétraèdre.

Les parties réelles des éléments du tenseur diélectrique sont obtenues en utilisant les relations de Kramer [38, 39] et Kronig [40, 41].

3.10.3. Conductivité non-diagonale

La partie absorptive de la conductivité non-diagonale σ_{2xy} peut être écrite comme une somme des contributions de la majorité (\uparrow) et minorité (\downarrow) spin [42]

$$\sigma_{2xy}(\omega) = \sigma_{2xy\uparrow}(\omega) + \sigma_{2xy\downarrow}(\omega) \quad (3.91)$$

$$\sigma_{2xy\uparrow}(\omega) = \frac{2\pi^2 e^2}{4\hbar m^2 V \omega} \sum_{\alpha\beta} [|\langle \beta \uparrow | \pi^+ \uparrow | \alpha \uparrow \rangle|^2 - |\langle \beta \uparrow | \pi^- \uparrow | \alpha \uparrow \rangle|^2] \times \delta(\omega_{\alpha\beta\uparrow} - \omega) \quad (3.92)$$

ou $\pi^\pm = \pi_x \pm i\pi_y$ sont des combinaisons linéaires de l'opérateur moment cinétique qui

$$\text{définie comme } \pi = p + \left(\frac{\hbar}{8\pi m c^2}\right) s \times \vec{\nabla} V(r) \quad (3.93)$$

tel que p et $s \times \vec{\nabla} V(r)$ représentent l'opérateur moment et la contribution spin-orbite, respectivement.

Alors que l'absorption magnéto-optique totale due aux transitions entre les niveaux d'énergies α et β .

3.11. Structure de code WIEN2K

Dans ce travail, on a utilisé la méthode LAPW avec le code Wien [43] qui est une implémentation de cette méthode. Ce code est réalisé par une équipe de l'université d'Autriche sous la direction de professeur P. Blaha, K. Schawrz, et P. Sorantin.

Dans ce qui suit-on donne un bref aperçu sur ce Programme.

3.11.1. Mots clés

Cristal, la méthode des ondes planes augmentées (LAPW), structure des bandes, le gradient du champ électrique, la densité de charge électronique, et l'énergie totale.

3.11.2. Nature du problème physique

Le calcul de la densité du spin, l'énergie totale, l'énergie de Kohn et Sham, et le gradient du champ électrique aux sites nucléaire, pour différentes approximations de la densité locale dans une variété de groupe d'espace cristalline, avec ou sans corrections relativistes, avec un potentiel total ou dans l'approximation muffin-tin.

3.11.3. Méthode de la solution

Les orbitales de Kohn et Sham sont développées dans une base d'ondes planes linéairement augmentées qui est utilisée dans la construction des équations séculaires généralisées à partir d'un potentiel de départ qui est la superposition des potentiels atomiques tronqué au rayon muffin-tin (le rayon des sphères non chevauchées centrées à chaque site nucléaire). La diagonalisation produit les premières valeurs propres et les vecteurs propres en chaque points-k de la (BZ). Les densités du spin sont construites par la suite. A partir desquelles des nouveaux potentiels sont obtenus par la combinaison des multipôles, Fourier, et des techniques numériques pour résoudre l'équation de Poisson. Donc, une nouvelle matrice séculaire est générée. Ce cycle est répété plusieurs fois jusqu'à la satisfaction des conditions de convergence. La correction relativiste peut être incluse pour les états des cœurs et approximativement pour les états de valence (correction scalaire relativiste).

3.11.4. Sommaire de la structure du programme

Dans ce qui suit, on donne un bref sommaire sur la structure de ce programme Wien. Ce code est constitué de plusieurs programmes tels que le LSTART, qui est une modification du code LSDA utilisé dans la génération du potentiel de départ (potentiel atomique superposé).

A partir de ce dernier, un calcul self-consistent est effectué.

1. Calculer la densité atomique superposée.
2. LAPW0: Générer le potentiel à partir des densités calculées en 1.
3. LAPW1: Calculer les valeurs et les vecteurs propres.
4. LAPW2: Calculer la densité de valence à partir des vecteurs propres.
5. CORE: Calculer les états et la densité du cœur.
6. MIXER: Mixer les densités résultante et la densité d'entrée, et vérifier le de critère de convergence.

Le même cycle se répète chaque fois jusqu'à la satisfaction des critères de convergence.

Dans ce programme, la distinction intuitive entre les états du cœur et les états de valence est faite qualitativement: les états du cœur sont ceux qui ont une charge entièrement confinée dans les sphères. Fréquemment, il est aussi utile de distinguer un troisième type d'état nommé les états semi-cœur. Ces états sont liés substantiellement sous l'énergie de Fermi, et leurs charge n'est pas complètement confinée dans la sphère. Ce programme permet le traitement des calculs de spin polarisé par une simple réplication de quelques étapes pour le spin haut et le spin bas.

3.11.5. Définition des programmes

LSTART: C'est une version modifiée du code LSDA atomique de Desclaux [44]. Il est utilisé dans la génération du potentiel atomique tronqué au rayon muffin-tin.

LAPW0: Ce programme utilise la densité d'électron pour calculer le potentiel

$$V_{\text{coul}} = V_{\text{Ne}} + V_{\text{ee}} + V_{\text{xc}}$$

et

$$V_{\text{tot}} = V_{\text{coul}} + V_{\text{xc}}.$$

LAPW1: Dans ce programme, la matrice \mathbf{H} de l'hamiltonien de Kohn et Sham et la matrice de chevauchement \mathbf{S} sont construites, les valeurs propres sont aussi obtenues (dans les fenêtres d'énergie prédéfinies).

LAPW2: Dans lequel les valeurs et les vecteurs propres (solution de l'équation de Kohn et Sham) trouvés par LAPW1, sont utilisés pour calculer l'énergie de Fermi et le développement de la densité du spin. Ceci est fait pour chaque état occupé et à chaque point-k dans la BZ.

A partir de ces développements, les charges correspondantes (partielles) sont obtenues par intégration.

CORE: C'est une autre version modifiée du LSDA de Desclaux [44]. Il est utilisé dans la résolution des états du cœur de la partie sphérique du potentiel total.

MIXER: Dans ce programme, les densités d'électron (d'entrée et sortie) sont combinées et mixées.

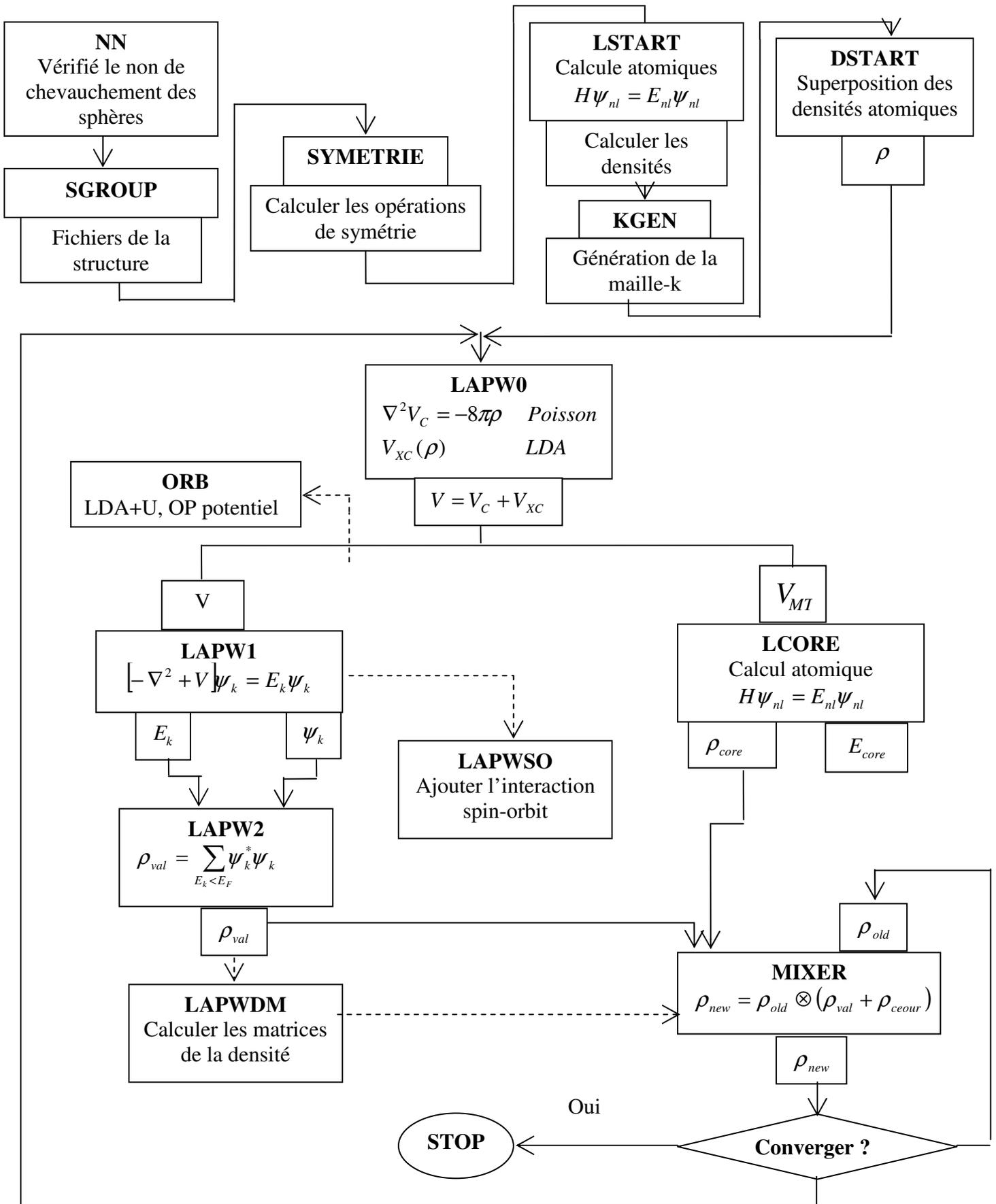


Figure. 3.6. Programme de structure Wien2k.

Références

- [1] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12 (1975) 3060.
- [2] J.C. Slater, Phys. Rev. 51 (1937) 846
- [3] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, A.J. Freeman, Phys. Rev. B 24 (1981) 864.
- [4] D.D. Koelling, G.O. Harman, Phys. F 5 (1975) 2041.
- [5] T. Takeda, J. Kubler, Phys. F5 (1979) 661.
- [6] D. Singh, Phys. Rev. B 43 (1991) 6388.
- [7] S. Goedecker, Phys. Rev. B 47 (1993) 9881.
- [8] D.D. Koelling, B.N. Harmon, Phys. C 10 (1977) 3107.
- [9] F. Rosicky, P. Weinberg, F. Mark, Phys. B 9 (1976) 2971.
- [10] J.H. Wood, A.M. Boring, Phys. Rev. B 18 (1978) 2701.
- [11] T. Takeda, Phys. F 9 (1979) 815.
- [12] A.H. Macdonald, W.E. Pickett, D.D. Koelling, Phys. C 13 (1980) 2675.
- [13] T.L. Louks, *The Augmented-Plane-Wave Method*, Benjamin, New York, 1967.
- [14] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42 (1979) 662.
- [15] M. Weinert, Math. Phys. 22 (1981) 2433.
- [16] G. Ortiz. Phys. Rev. B 45 (1992) 11328.
- [17] C. Bowen, G. Sugiyama, B. J. Alder, Phys. Rev. B 50 (1994) 14838; S. Moroni, D. M. Ceperley, G. Senatore, Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 689.
- [18] D. C. Langreth, M. J. Mechl, Phys. Rev. B 28 (1983) 1809; A. D. Becke, Phys. Rev. A 38 (1988) 3098.
- [19] J. P. Perdew, J. A. Chevary. S.H. Vosko, K.A. Jackson, M. R. Pederson; D. J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46 (1992) 6671; 48. E 5 (1993) 4978.
- [20] O. Jepsen, O. K. Andersen, A. R. Mackintosh, Phys. Rev. B 12 (1975) 3083.
- [21] F.W. Averill, Phys. Rev. B 4 (1971) 3315; T. M. Hattox, J. B. Conklin, J. C. Slater, S. B. Trickey, Phys. Rev. Chem. Solids. 34 (1973) 1927.
- [22] R.C. Singleton, IEEE Trans. Audio Electroacoust. AU-17 (1969) 93.
- [23] A.D. McLaren, Math. Comp. 17 (1963) 361.
- [24] L.F. Mattheiss, D.R. Hamann, Phys. Rev. B 33 (1986) 823.
- [25] E. Wigner, Phys. Rev. 46 (1934) 1002.
- [26] D.J. Singh, Phys. Rev. B 44 (1991) 7451.
- [27] S. Goedecker, K. Maschke, Phys. Rev. B 42 (1990) 8858.
- [28] D.J. Singh, H. Krakauer, Phys. Rev. B 43 (1991) 1441.
- [29] P. Blaha, D.J. Singh, P.I. Sorantin, K. Schwarz, Phys. Rev. B 46 (1992) 1321.

- [30] D.J. Singh, K. Schwarz, P. Blaha, Phys. Rev. B 46 (1992) 5849.
- [31] M. Dressel, G. Griner, *Electrodynamics of Solids*, Cambridge University Press, Cambridge, 2001.
- [32] R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn. 12 (1957) 570.
- [33] C. S. Wang, J. Callaway, Phys. Rev B 9, 4897 (1974).
- [34] M. Sign, C. S. Wang, J. Callaway, Phys. Rev.B 11 (1975) 287.
- [35] Drude, Phys. Z. 1 (1900) 161.
- [36] A. Sommerfeld, H. Bethe, H. Geiger, K. Scele (Eds.), *Handbuch der Physik*, edited by Springer, Verlag, Berlin, 1933.
- [37] V.N. Antonov, B. Harmon, A.Yaresko, *Electronic Structure and Magneto-optical Properties of Solids*, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, 2004, p. 65.
- [38] H.A. Kramers, Nature.117 (1926) 775.
- [39] H.A. Kramers, Collected Scientific Papers, North-Holland, Amsterdam, 1956, p. 545.
- [40] R. de L. Kronig, J. Opt. Soc. Am. 12 (1926) 547.
- [41] R. de L. Kronig, Ned. Tijdschr, Nature. 9 (1942) 402.
- [42] W. Reim, J. Schoemes, E.P. Wohlfarth, K.H.J. Buschow (Eds.), *Handbook of Magnetic Materials Vol. 5*, Elsevier, 1990, p. 150.
- [43] P. Blaha, K. Schwarz. (wien).
- [44] J.P. Desclaux, Comput. Phys. 9 (1975) 31.

Chapitre 4

Résultats et Discussion:

**Propriétés Optiques et Magnéto-
Optiques des Composés Chalcopyrites
ZnTMO₂, (TM = Cr, Mn, Fe, Co et Ni)**

4.1. Introduction

Semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) ou (Diluted magnetic semi-conducteurs) et demi-métal (en anglais half metal (HM)) sont des matériaux prometteurs pour les dispositifs multifonctionnels à base de spin [1]. Les DMS sont des alliages semi-conducteurs dans lesquels certains cations sont substitués par des ions magnétiques [2]. La caractéristique la plus importante de ces alliages est l'interaction d'échange sp-d menant une grande séparation de bande qui se traduit par les effets magnéto-optiques géants [3]. Dans un demi-métal (HM), les électrons de conduction sont polarisés 100% au niveau de Fermi. Le demi-métal (HM) DMS est utilisé pour l'injection dans les semi-conducteurs et la valve de spin [4].

L'Oxyde de Zinc (ZnO), est un semi-conducteur transparent à large bande interdite qui a attiré beaucoup d'attention pour son utilisation potentielle dans les domaines d'applications, diodes laser UV et les émetteurs de lumière bleue [5]. Le gap de ZnO peut être amélioré par la sélection de dopage pour des applications désirées [6]. Cet oxyde a également été identifié comme un matériau hôte pour la réalisation de DMS. En fait, l'ordre ferromagnétique dans les DMS basé sur ZnO a été prédit par Sato et al. [7], Dietl et al. [3] et aussi leur ferromagnétisme à température ambiante a été évalué par quelques groupes [8–10]. Ils représentent d'excellents médias pour explorer le nouveau domaine de la physique des semi-conducteurs et de la technologie, où la charge et le spin jouent des rôles essentiels.

L'effet Kerr magnéto-optique (Magneto-Optical Kerr Effect (MOKE)), qui apparaît comme une manifestation de l'interaction d'une onde électromagnétique avec un matériau magnétique, est due à la polarisation de spin et au couplage spin-orbite (SOC). MOKE est une technique utilisée pour étudier les propriétés magnétiques et l'enregistrement magnétique. Cet effet se produit lorsque la lumière polarisée linéairement est réfléchiée à partir de la surface d'un matériau magnétique et la lumière réfléchiée devient polarisée elliptiquement, avec son axe principal tourné d'un angle de la direction de polarisation de l'onde incidente. Il y a trois types de configuration; polaire, longitudinale et équatoriale. L'effet polaire pour lequel la direction de l'aimantation du matériau et la direction de propagation de la lumière incidente polarisée linéairement est perpendiculaire à la surface est le cas le plus intéressant pour les applications pratiques.

Les études de MOKE dans les semi-conducteurs magnétiques non homogènes $Zn_{1-x}Co_xO$ déposés et recuits avec une phase ferromagnétique à température ambiante ont

été rapportées par Zhang et al. [11]. Ils ont mesuré la rotation Kerr polaire des échantillons et ils ont observé que la rotation maximale de Kerr est $0,72^\circ$. Les propriétés magnéto-optiques des films $Zn_{1-x}TM_xO$ (TM = Sc, V, Cr, Mn, Co, Ni et Cu) ont été étudiées par Ando et al. [13]. Des larges signaux de dichroïsme circulaire magnétique (magnetic circular dichroism (MCD)) au voisinage de la bande d'énergie interdite ont été observés pour $Zn_{1-x}Mn_xO$, $Zn_{1-x}Co_xO$, $Zn_{1-x}Ni_xO$ et $Zn_{1-x}Cu_xO$, qui ont été expliqués en raison de l'importante d'interaction d'échange sp-d. Le DMS à base de ZnO avec des fortes interactions d'échange sp-d serait utile pour les applications magnéto-optiques (MO) pour les petits d'onde [12,13].

Dans ce travail, nous discutons nos résultats d'étude de calcul de l'effet Kerr magnéto-optique dans les composées $ZnTMO_2$, avec TM = Cr, Mn, Fe, Co et Ni en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [14-16] et l'approximation du Gradient Généralisé (GGA) [17].

4.2. Structure chalcopyrite et détails de calcul

4.2.1. Structure chalcopyrite

Phases ABC_2 possèdent une structure tétragonale avec le groupe d'espace $I\bar{4}2d$. Chaque atome A et B sont coordonnés de façon tétraédrique à quatre atomes de C, et chaque atome de C est ordonné d'une manière tétraédrique à deux atomes A et deux atomes B. Les cations A et B forment une structure zinc blende. Ainsi, la structure chalcopyrite est un super-réseau d'une structure zinc blende avec le rapport c/a approximativement égale à 2 qui est la mesure de la distorsion tétragonale suivant l'axe z, le paramètre u représente la position d'atome C, dépend de l'interaction entre A-C et B-C avec des longueurs de liaison différentes ($R_{AC} \neq R_{BC}$). Alors que la maille élémentaire quadratique de la structure chalcopyrite peut être considérée comme deux mailles blende l'une au-dessus de l'autre suivant l'axe z, mais avec alternativement deux plans cationiques différents suivant cette direction ainsi que suivant la direction (110). Le fait de remplacer un cation unique dans la structure blende par deux cations différents crée deux distorsions majeures dans la structure «mère». L'une est le déplacement des anions par rapport à leur position ($a/4, a/4, a/4$) dans la blende. L'autre est la compression de la maille élémentaire suivant l'axe z. ces deux distorsions confèrent à la structure chalcopyrite une anisotropie qui n'était pas présente dans la structure blende (**Figure. 4.1**). Les positions atomiques sont représentées par [18].

4A (0, 0, 0), (0, 1/2, 1/4)

4B (0, 0, 1/2), (0, 1/2, 3/4)

8C (u, 1/4, 1/8), (-u, 3/4, 1/8), (3/4, u, 7/8), (1/3, -u, 7/8)

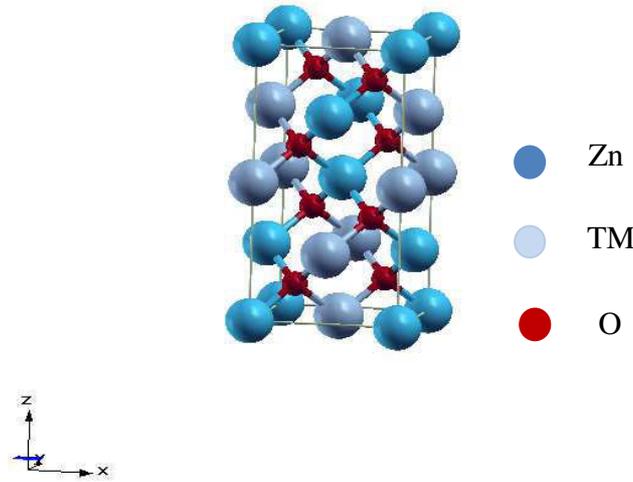


Figure. 4.1. Structure chalcopyrite des composés $ZnTMO_2$, (TM = Cr, Mn, Fe, Co et Ni).

La quantité $c/a \approx 2$ est une mesure de la distorsion tétragonale, et le paramètre u dépend de la position de l'atome C, la valeur de 0,25 est celle de la structure zinc blende.

Après la découverte du ferromagnétisme à température élevée dans les semi-conducteurs magnétique dilués (DMS) par l'introduction des métaux de transitions [3], une attention considérable et particulière a été accordée aux semi-conducteurs ternaires de la structure chalcopyrite avec des ions magnétiques, en raison de l'existence de l'état ferromagnétique à température ambiante dans ces matériaux [19]. En outre, il est possible d'obtenir la demi-métallicité (en anglais half metallic (HM)) dans les chalcopyrites dopés par les métaux de transition. Sarkisov et Silvia Picozz ont trouvé que la plupart de chalcopyrites magnétiques diluées sont demi-métalliques (HM) [20], cette demi-métallicité (HM) joue un rôle important dans le domaine spintronique.

4.2.2. Détails de calcul

Afin de déterminer les propriétés magnéto-optiques (MO) des matériaux ferromagnétiques, l'interaction spin-orbite et la polarisation de spin ont été incluses dans le calcul théorique des propriétés électroniques et optiques. Dans cette étude, tous les calculs ont été effectués avec la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [14-15]. Dans cette approche l'espace est divisé en deux

régions: des sphères muffin-tin (MT) non chevauchées et une région interstitielle (IR). A l'intérieur des sphères MT, les fonctions sont développées en superposition comme un produit des solutions radiales de l'équation de Schrödinger à une particule et les fonctions harmoniques sphériques, alors que dans IR des ondes planes sont utilisées comme base. Une meilleure quantité pour jauger la précision dans cette méthode est le produit $R_{MT} \times K_{MAX}$ (noté RK_{MAX}), le vecteur d'onde de coupure (tels que, K_{MAX} est le vecteur d'onde de coupure d'onde plane et R_{MT} est le plus petit de tous les rayons des sphères MT. Après les tests de convergence, les valeurs des paramètres de coupure RK_{MAX} sont égales à 8 pour les composés $ZnTMO_2$, avec TM = Mn, Fe, Co et Ni et 9 pour $ZnCrO_2$. Les fonctions d'onde de valence dans les sphères sont développées jusqu'à $l_{max}=10$. Le potentiel d'échange et de corrélation est évalué avec l'approximation du gradient généralisé (GGA) [17].

Dans ce calcul, les états Zn ($4s^23d^{10}$), O ($2s^22p^4$), Mn ($4s^23d^5$), Cr ($4s^13d^5$), Fe ($4s^23d^6$), Co ($4s^23d^7$), et Ni ($4s^23d^8$) sont utilisés comme des électrons de valence, tandis que les états 3p de manganèse, chrome, fer, cobalt et nickel sont traités comme des orbitales locales. Les rayons muffin-tin (MT) sont 2,04 Bohr pour Zn; 2,0 Bohr pour Mn, Cr, Fe, Co, et Ni, tandis que pour l'atome O, deux valeurs sont prises, 1,77 Bohr dans le composé $ZnMnO_2$ et 1,6 Bohr dans les autres composés, respectivement. Nous avons calculé les spectres MOKE dans l'état ferromagnétique avec la direction de magnétisation prise selon l'axe [001]. Pour calculer l'énergie totale, l'intégration sur la zone de Brillouin (BZ) a été effectuée par la méthode de tétraèdre [21] en utilisant $11 \times 11 \times 11$ points-k dans le premier BZ pour le $ZnMnO_2$ et $10 \times 10 \times 10$ points-k pour les autres composés. Le calcul des propriétés optiques et magnéto- optiques a besoin de nombre de points plus grand que les autres propriétés, par conséquent, un maillage k suffisamment dense est utilisé dans les calculs des spectres optiques, à savoir $25 \times 25 \times 25$ k-points. Les calculs auto-cohérents sont considérés comme convergents lorsque l'énergie totale sera stable dans 0.01 mRy.

4.3. Propriétés structurales

Nous avons calculé les énergies totales avec spin polarisé des composés $ZnTMO_2$, (TM = Cr, Mn, Fe, Co et Ni) dans la structure chalcopyrite et en utilisant l'approximation GGA. Thangavel et al. [22] ont montré que ces composés dans les structures cubiques, wurtzite et zinc blende ne sont pas demi-métallique (HM). Alors que la structure chalcopyrite diffère de la structure cristalline du zinc-blende par un doublage de la maille élémentaire selon l'axe z, ce qui rend le système avec une

structure tétragonale centré du groupe d'espace $I\bar{4}2d$. L'étude des propriétés structurales de ces composés consiste à calculer l'énergie totale pour plusieurs valeurs de volume, pour chaque volume donné, le rapport c/a et le paramètre interne u sont optimisés. L'énergie en fonction du volume des composés étudiés est représentée sur la **Figure. 4.2**. Les valeurs d'énergie calculées sont ajustées à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [23] et les résultats obtenus avec ceux rapportés dans la Réf. [22] sont donnés dans le **Tableau. 4.1**. Il est clair de ce tableau que les paramètres c/a et u sont très proches de 2 et 0,25, respectivement, ces dernières sont celles utilisées dans la Réf. [22].

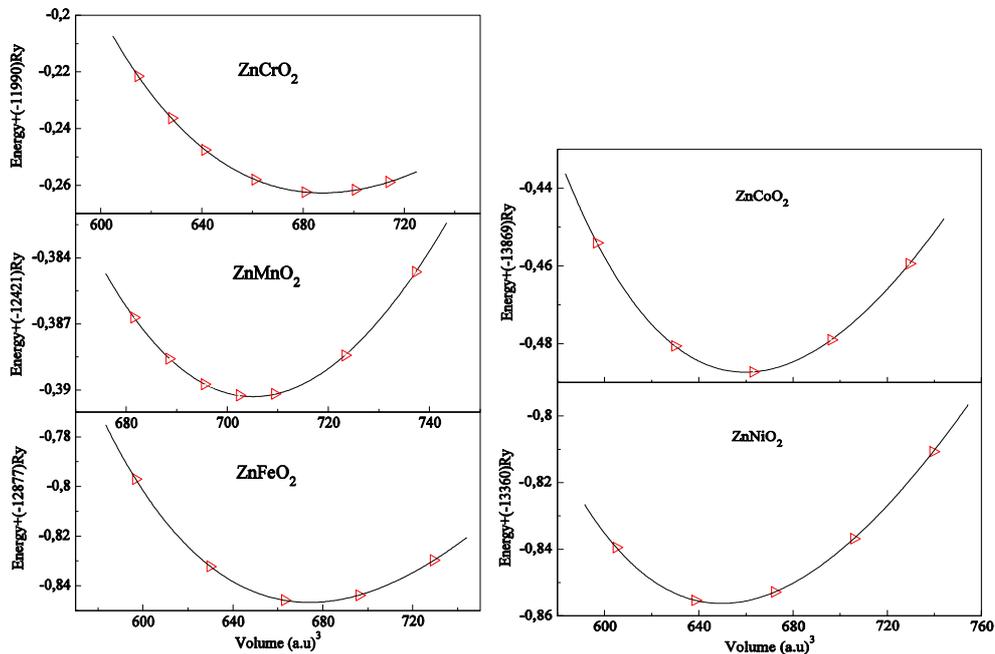


Figure. 4.2. Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés chalcopyrites $Zn(TM)O_2$, (TM = Cr, Mn, Fe, Co et Ni).

Tableau. 4.1. Paramètre de réseau a , le rapport c/a , le paramètre interne u , le module de compression B et sa dérivée B' des composés $Zn(TM)O_2$, (TM = Cr, Mn, Fe, Co et Ni).

| Composés | a (Bohr) | c (Bohr) | c/a | U | B (GPa) | B' |
|-----------|-------------------------|------------|----------------------|-------|--------------------------|------|
| $ZnCrO_2$ | 8,90; 8,86 ^a | 17,80 | 1,99; 2 ^a | 0,245 | 124,63; 125 ^a | 5,33 |
| $ZnMnO_2$ | 8,82; 8,77 ^a | 17,65 | 2; 2 ^a | 0,248 | 121,67; 141 ^a | 5,85 |
| $ZnFeO_2$ | 8,83; 8,72 ^a | 17,30 | 1,95; 2 ^a | 0,249 | 130,67; 129 ^a | 4,55 |
| $ZnCoO_2$ | 8,72; 8,71 ^a | 17,35 | 1,99; 2 ^a | 0,255 | 134,23; 128 ^a | 4,63 |
| $ZnNiO_2$ | 8,64; 8,76 ^a | 17,36 | 2,01; 2 ^a | 0,254 | 138,03; 117 ^a | 4,74 |

^aRéf. [22]

4.4. Propriétés électroniques et magnétiques

Structure de bandes à spin polarisé avec et sans SOC pour les composés chalcopyrites $Zn(TM)O_2$, (TM = Cr, Mn, Fe, Co et Ni) avec les paramètres de réseau à l'équilibre sont calculées selon les directions de haute symétrie dans la première BZ (**Figure. 4.3** et **Figure. 4.4**), ainsi que leurs densités d'état totales (TDOS) comme présenté sur la **Figure. 4.6**, à partir de cette figure on peut dire que ces composés sont presque demi-métalliques (HM), pour le $ZnCrO_2$ les bandes de spin haut (\uparrow) traversent le niveau de Fermi (E_F), alors qu'un gap s'ouvre dans les bandes de spin bas (\downarrow) avec le niveau de Fermi traversant les bandes de conduction au point Γ .

On peut connaître l'origine de la structure de bande à partir de la densité d'état partielle (PDOS) qui est représentée sur la **Figure. 4.7**. Les bandes de valence se composent de deux parties. La première, la plus basse en énergie, dérive principalement des états Zn-3d avec une contribution des états O-2p. L'autre partie est due au spin (\uparrow) des états 3d du métal de transition TM, on observe aussi un gap entre les deux parties, sa valeur diminue quand le nombre atomique de l'atome TM augmente, c'est-à-dire lorsque TM varie de Cr à Ni. Comme il est clair de la **Figure. 4.8** qui présente les états d de TM, pour $ZnCrO_2$, les états e_g ($3z^2 - r^2$ et $x^2 - y^2$) et une parties des états t_{2g} (xy, xz et yz) s'hybrident avec les états p de l'oxygène dans les bandes de spin (\uparrow) occupées, alors que pour les bandes de spin (\downarrow), toutes les bandes d de Cr sont poussées au-dessus de niveau de E_F ce qui donne un gap. Lorsque le nombre atomique du TM augmente, les états d sont graduellement occupés pour le spin (\uparrow) ainsi que les états de spin (\downarrow) deviennent partiellement remplis dans les composés $ZnFeO_2$, $ZnCoO_2$ et $ZnNiO_2$. En outre, la position des bandes d de TM est cohérente avec la symétrie tétraédrique (les états e_g sont plus basse en énergie que les états t_{2g}).

Il est clair de la DOS calculé, que les bandes de spin (\uparrow) dans les composés $ZnFeO_2$, $ZnCoO_2$, $ZnNiO_2$ sont occupées. La DOS de spin (\downarrow) montre que les bandes occupées et vides sont toutes deux avec un poids appréciable. Les états dont l'énergie est inférieure à E_F constituent les états initiaux, tandis que ceux dont l'énergie est supérieure à E_F forment les états finaux pour les transitions optiques. Par conséquent, et selon les considérations données ci-dessus, les transitions optiques à basse énergie se produisent principalement dans les bandes de spin (\downarrow) dans les composés $ZnFeO_2$, $ZnCoO_2$, $ZnNiO_2$, par contre l'inverse se produit dans les deux autres composés.

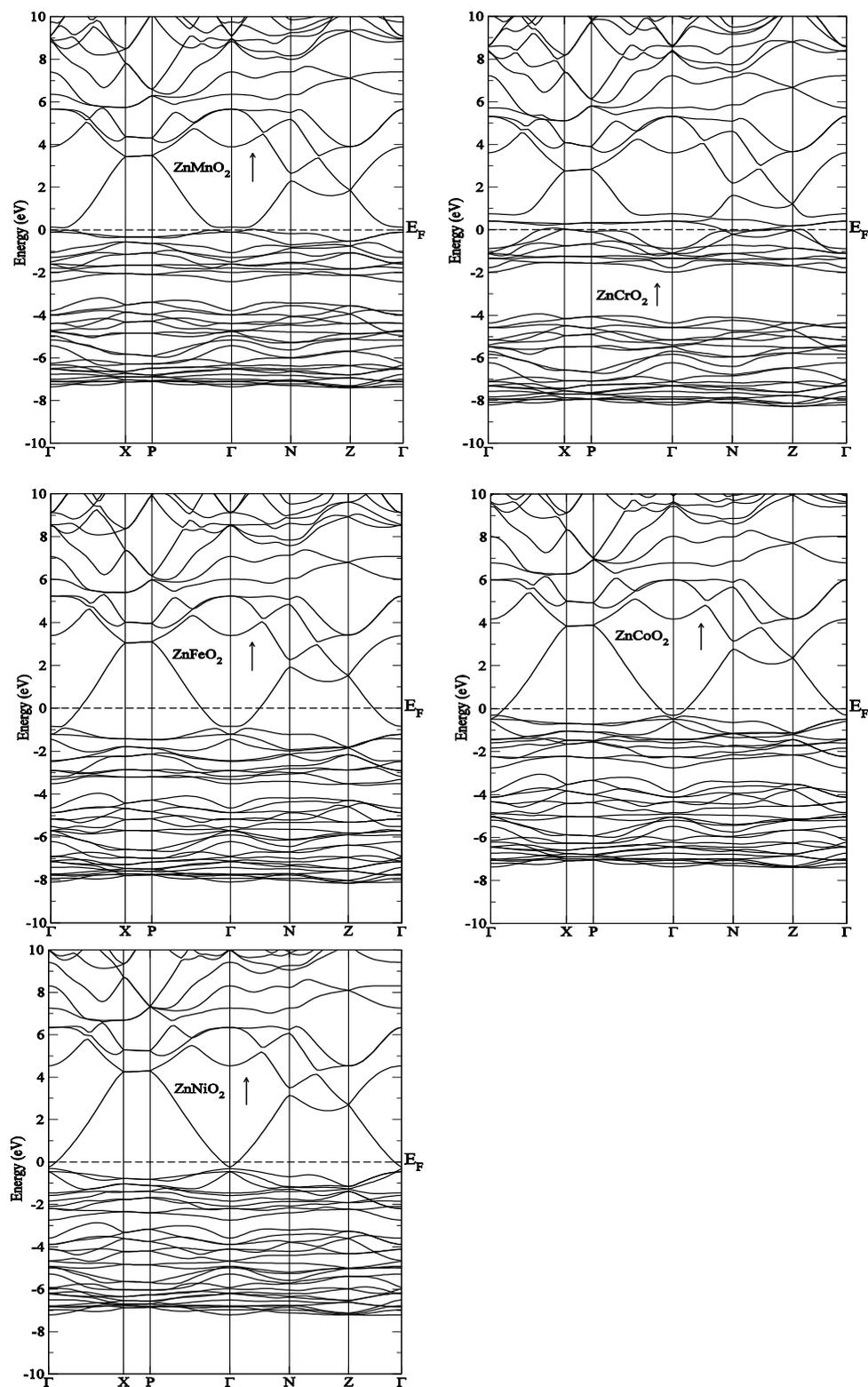


Figure. 4.3. Structure de bandes de spin haut (\uparrow) sans le SOC des composés $Zn(TM)O_2$, (TM = Cr, Mn, Fe, Co et Ni).

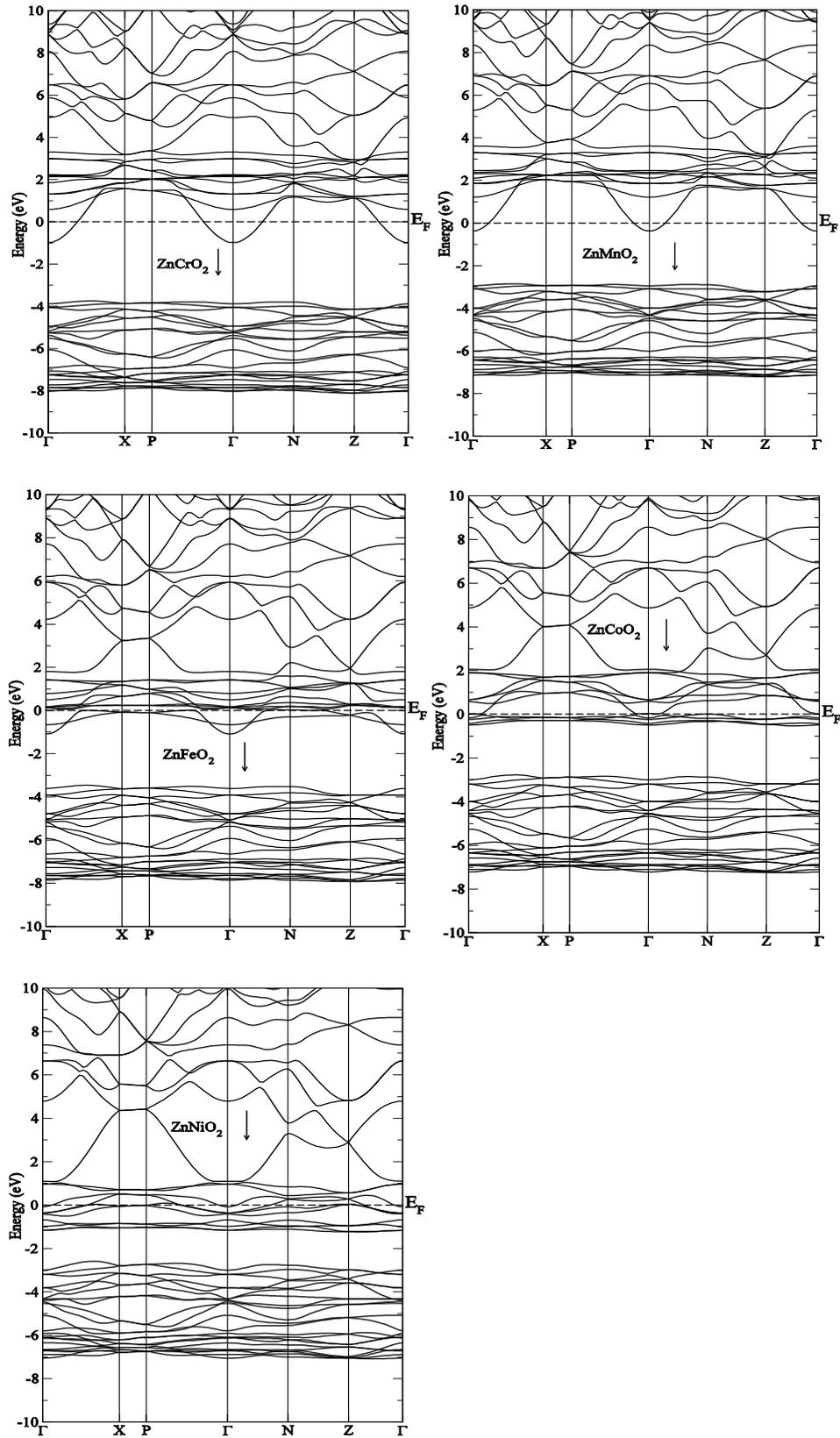


Figure. 4.4. Structure de bandes de spin bas (\downarrow) sans le SOC des composés $Zn(TM)O_2$, (TM = Cr, Mn, Fe, Co et Ni).

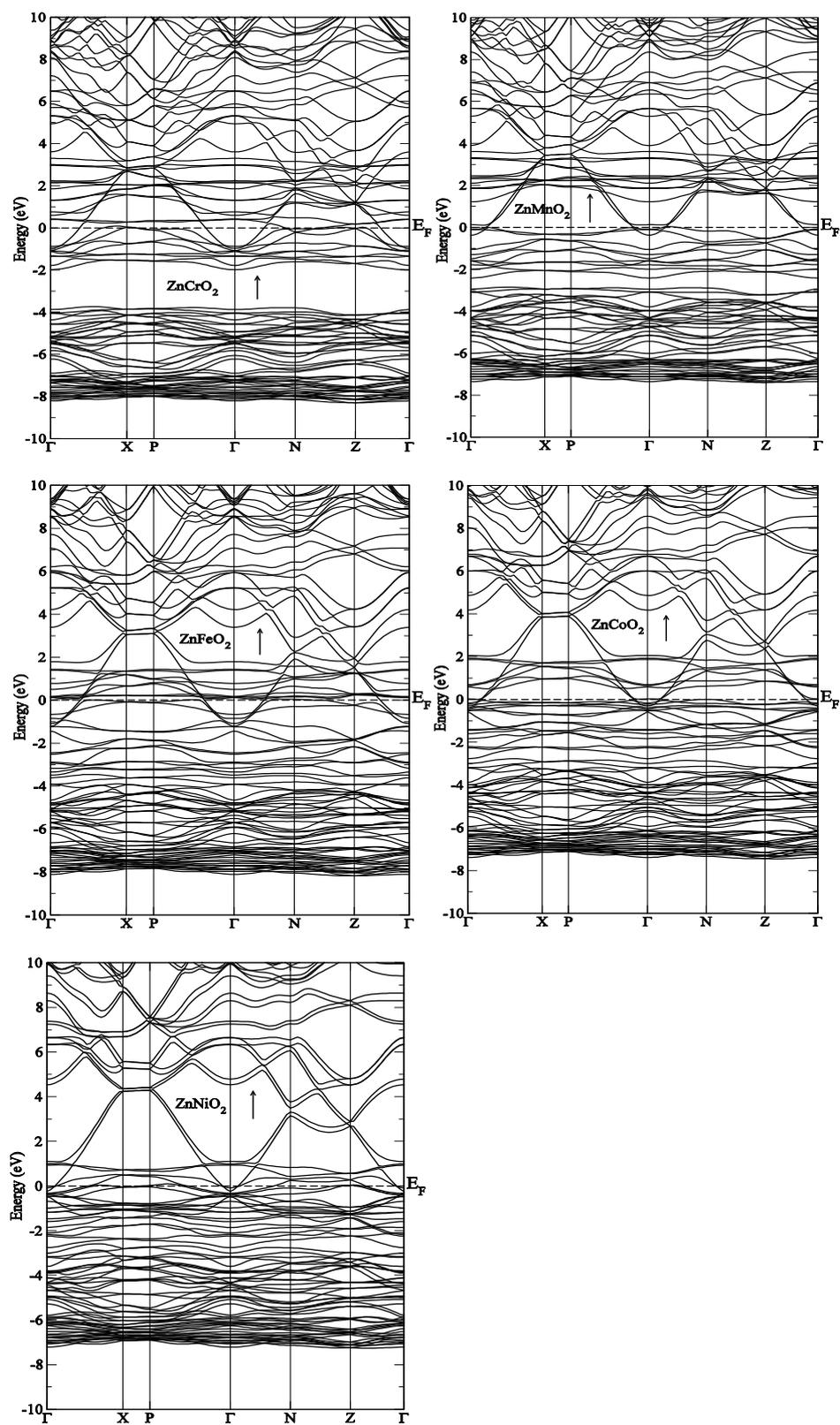


Figure. 4.5. Structure de bandes avec le SOC des composés $Zn(TM)O_2$, (TM = Cr, Mn, Fe, Co et Ni).

Les valeurs calculées des moments magnétiques dans les atomes TM (Mn, Cr, Fe, Co et Ni), Zn et O sont rapportées dans le **Tableau. 4.2** avec celles obtenues par Thangavel et al. [22]. L'origine de la source d'aimantation dans ces matériaux est les états 3d de TM non remplis. Comme il est clair de nos résultats que le moment magnétique total provient principalement des atomes TM avec une faible contribution des atomes Zn et O et leurs moments magnétiques sont parallèles à ceux du TM.

Tableau. 4.2. Moment magnétique calculé en μ_B dans Zn, Cr, Mn, Fe, Co, Ni et O.

| Composés | μ_{TM} | μ_O | μ_{Zn} |
|--------------------|-------------------------|---------|------------|
| ZnCrO ₂ | 4,15, 4,32 ^a | 0,11 | 0,03 |
| ZnMnO ₂ | 3,16, 3,45 ^a | 0,03 | 0,03 |
| ZnFeO ₂ | 3,46, 3,4 ^a | 0,16 | 0,02 |
| ZnCoO ₂ | 2,46, 2,36 ^a | 0,15 | 0,02 |
| ZnNiO ₂ | 1,53, 1,39 ^a | 0,18 | 0,02 |

^aRéf. [22]

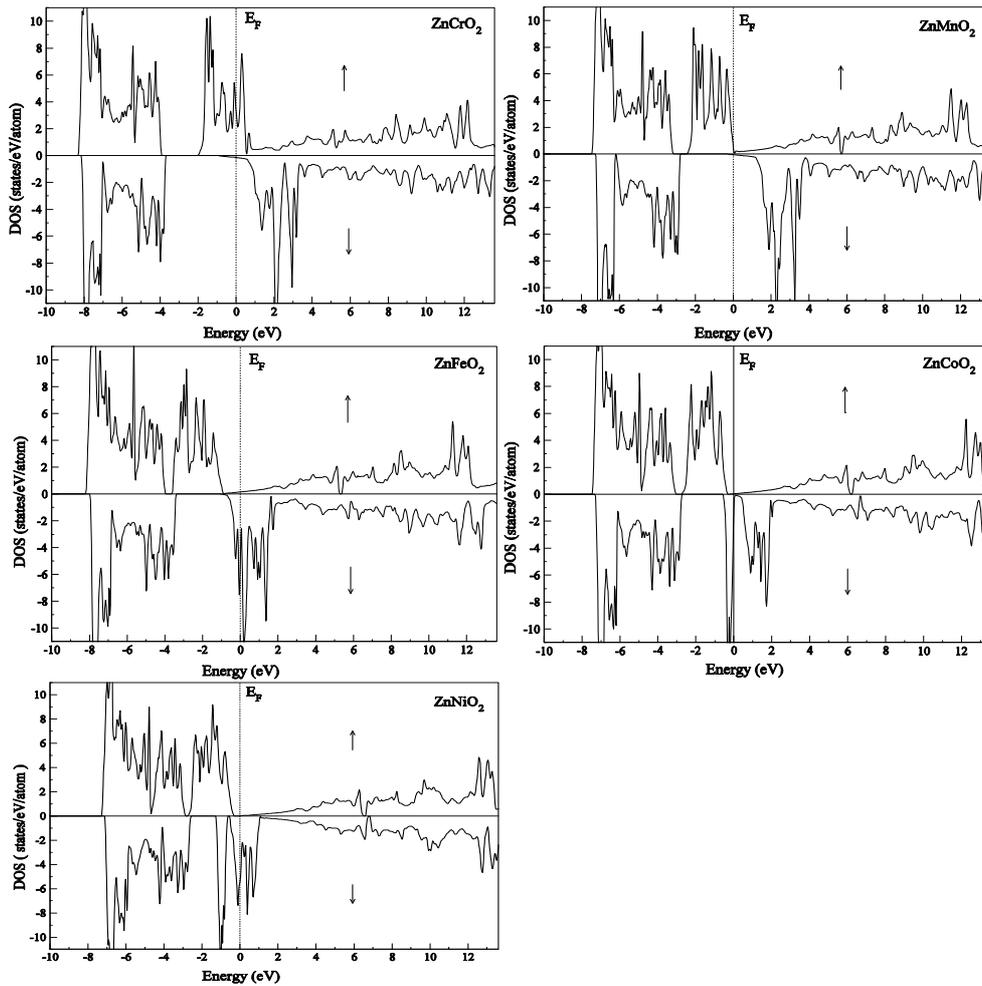


Figure. 4.6. Densités d'états totales de spin haut (↑) et spin bas (↓) des composés $Zn(TM)O_2$, (TM = Cr, Mn, Fe, Co et Ni).

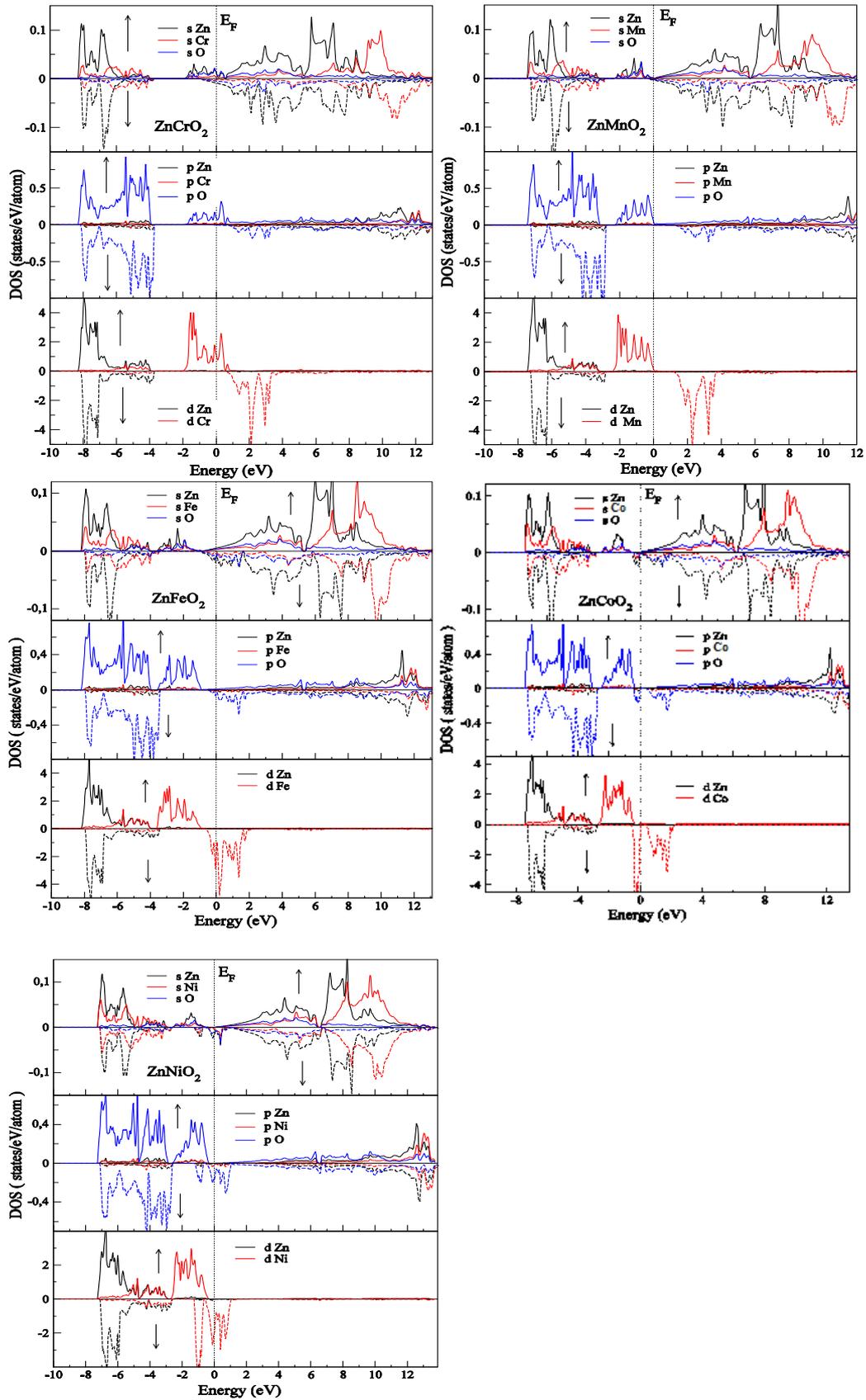


Figure. 4.7. Densités d'états partielles de spin haut (\uparrow) et spin bas (\downarrow) des composés $Zn(TM)O_2$, ($TM = Cr, Mn, Fe, Co$ et Ni).

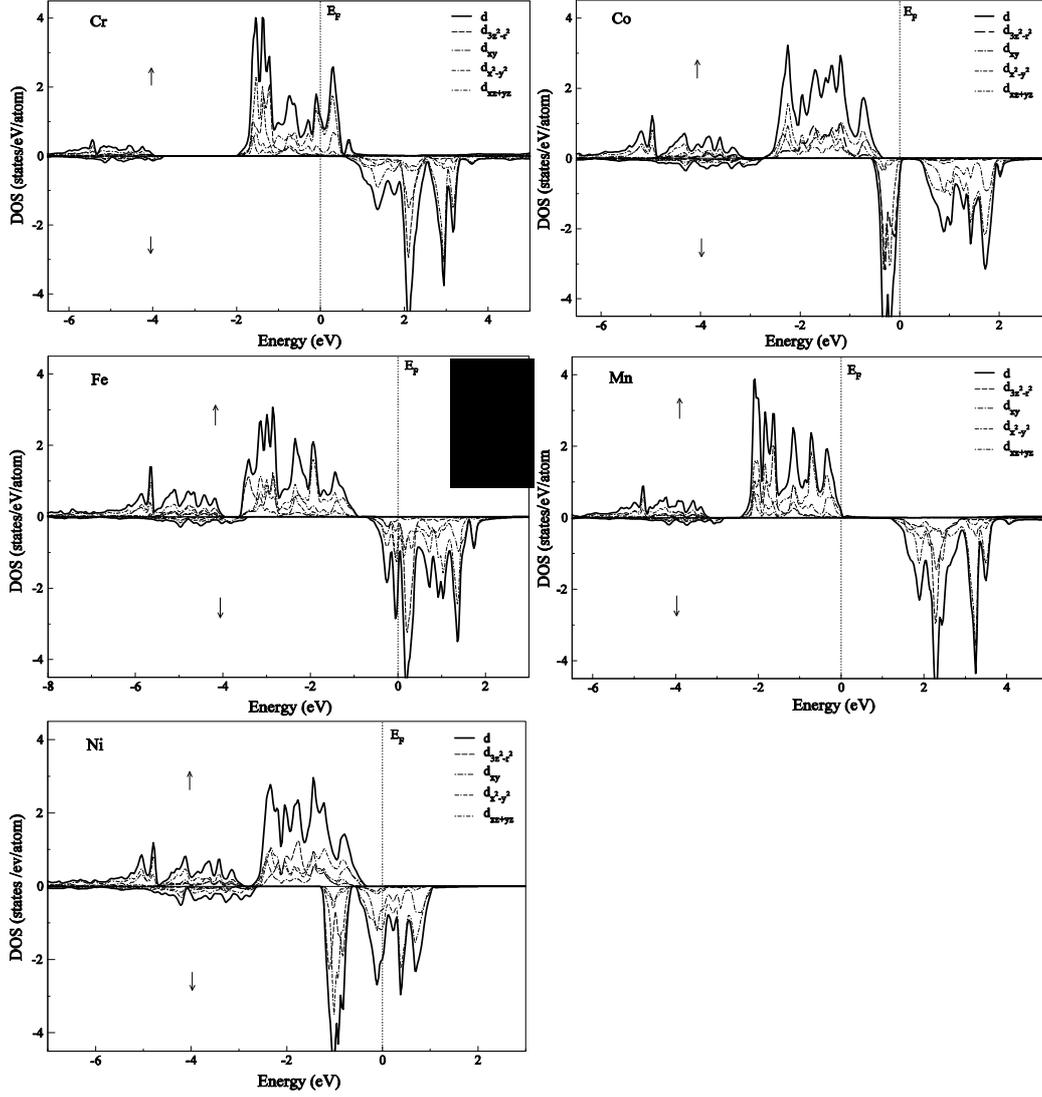


Figure. 4.8. Etats d calculés des atomes Cr, Mn, Fe, Co, et Ni.

4.5. Propriétés optiques

La grandeur de base pour l'évaluation de toutes les propriétés optiques et magnéto-optiques d'un matériau dans l'approche de structure de bande d'énergie est le tenseur de la conductivité optique $\sigma_{\alpha\beta}(\omega)$ qui est relié au tenseur diélectrique $\epsilon(\omega)$, par: $\epsilon_{\alpha\beta}(\omega) = \delta_{\alpha\beta} + \frac{4\pi i}{\omega} \sigma_{\alpha\beta}(\omega)$. La contribution inter-bande à la partie imaginaire de ses éléments est calculée par la sommation des transitions à partir des états occupés vers les états inoccupés dans la BZ, pondérées avec les éléments de la matrice du moment appropriés, comme indiqué dans la Réf. [24]

$$\epsilon_2(\omega)_{\alpha\beta} = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{i,f} \int \langle f | p_\alpha | i \rangle \langle i | p_\beta | f \rangle \times W_i (1 - W_f) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad (4.1)$$

dans cette expression, $\langle f | p_\alpha | i \rangle$ et $\langle i | p_\beta | f \rangle$ sont les éléments de la matrice dipolaire correspondant aux directions α et β du cristal (x, y ou z), et f et i sont les états finals

et initials, respectivement. W_n , E_n sont la fonction de la distribution de Fermi et l'énergie de l'électron dans le $n^{\text{ième}}$ état, respectivement. La partie réelle des éléments du tenseur diélectrique est obtenue en utilisant la relation du Kramer-Kronig:

$$\varepsilon_1(\omega)_{\alpha\alpha} = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')_{\alpha\alpha}}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (4.2)$$

où P est la valeur principale de l'intégrale. Une fois les éléments du tenseur diélectrique complexe sont évalués, toutes les autres constantes peuvent être obtenues en fonction de la fréquence.

La contribution intra-bande au tenseur diélectrique à T = 0 K peut être décrite par le modèle de Drude.

$$\varepsilon_1(\omega)_{jj} = 1 + \frac{\omega_{pj}^2}{\omega^2 - i\omega\gamma_D} \quad (4.3)$$

où ω_{pj} sont les trois composantes $j = (x, y, z)$ de la fréquence plasma qui sont données par [25, 26]

$$\omega_{pj}^2 = \frac{4\pi e^2}{m^2 \Omega} \sum_{n,k} \delta(E_{nk} - E_F) \langle n | p_j | n \rangle^2 \quad (4.4)$$

où Ω est le volume de la cellule élémentaire, E_F est le niveau de Fermi et $\gamma_D = \frac{1}{\tau_D}$, où τ_D est le temps de relaxation de l'électrons libre, dans ce calcul nous avons utilisé la valeur $\tau_D = 0,2$ eV. Les valeurs des fréquences plasma calculées sont données dans le **Tableau. 4.3.**

Tableau. 4.3. Fréquences de plasma calculées $\omega_{p,xx}$ avec le couplage spin-orbite des composés Zn(TM)O₂, (TM = Cr, Mn, Fe, Co et Ni).

| Composés | $\omega_{p,xx}$ (eV) |
|--------------------|----------------------|
| ZnCrO ₂ | 1,72 |
| ZnMnO ₂ | 0,73 |
| ZnFeO ₂ | 1,48 |
| ZnCoO ₂ | 0,46 |
| ZnNiO ₂ | 1,40 |

Pour la géométrie polaire et la structure tétragonale, ainsi que la direction c et la magnétisation sont suivant l'axe z et perpendiculaire à la surface du matériau, le tenseur de la conductivité optique s'écrit comme suit [27]:

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & 0 \\ -\sigma_{xy} & \sigma_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

La rotation θ_K et l'ellipticité η_K Kerr dans la géométrie polaire sont données par [25]:

$$\theta_K + i\eta_K = \frac{-\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}\sqrt{1+i(4\pi\sigma_{xx}/\omega)}} = \frac{-\omega\sigma_{xy}}{\omega D(\omega)} \quad (4.6)$$

où $D(\omega)$ indique le dénominateur de l'angle complexe de Kerr, qui contient seulement les termes diagonaux de la conductivité optique.

La durée de vie des états électroniques excités est finie, nous considérons donc dans nos calculs la durée de vie qui élargit et lisse les pics dans les spectres calculés. Dans tous les calculs, la valeur utilisée de ce paramètre d'élargissement est de 0,4 eV.

4.5.1. Tenseur diélectrique, tenseur de conductivité, réflectivité et fonction de perte

Comme la partie absorptive de la conductivité est liée à la partie imaginaire de la fonction diélectrique, une analyse de cette dernière s'avère nécessaire pour l'assignement des différents pics dans le spectre de la conductivité aux transitions entre les différentes bandes d'énergie. Dans cette section, nous avons décomposé la contribution inter-bande à la partie imaginaire du tenseur diélectrique ε_{2xx} calculée sans couplage spin-orbite pour chaque composé $Zn(TM)O_2$, (TM = Cr, Mn, Fe, Co et Ni) en deux contributions spin (\uparrow) et spin (\downarrow) comme il est montré sur la **Figure. 4.9**. Il est clair de cette figure que la contribution des transitions du spin up est dominante dans la gamme d'énergies 0 à 3 eV pour les composés $ZnCrO_2$ et $ZnMnO_2$, et deux pics apparaissent au environ de 0,5 et 1 eV. Tandis qu'au-delà de 4 eV, la contribution des transitions du spin (\downarrow) commence à être plus grande. Pour les autres composés la contribution des transitions du spin (\downarrow) est plus dominante à toutes les énergies considérées.

Le résultat de décomposition de la partie imaginaire de ε_{2xx} est similaire à celui obtenu pour la partie absorptive de la conductivité optique (**Figure. 4.10**).

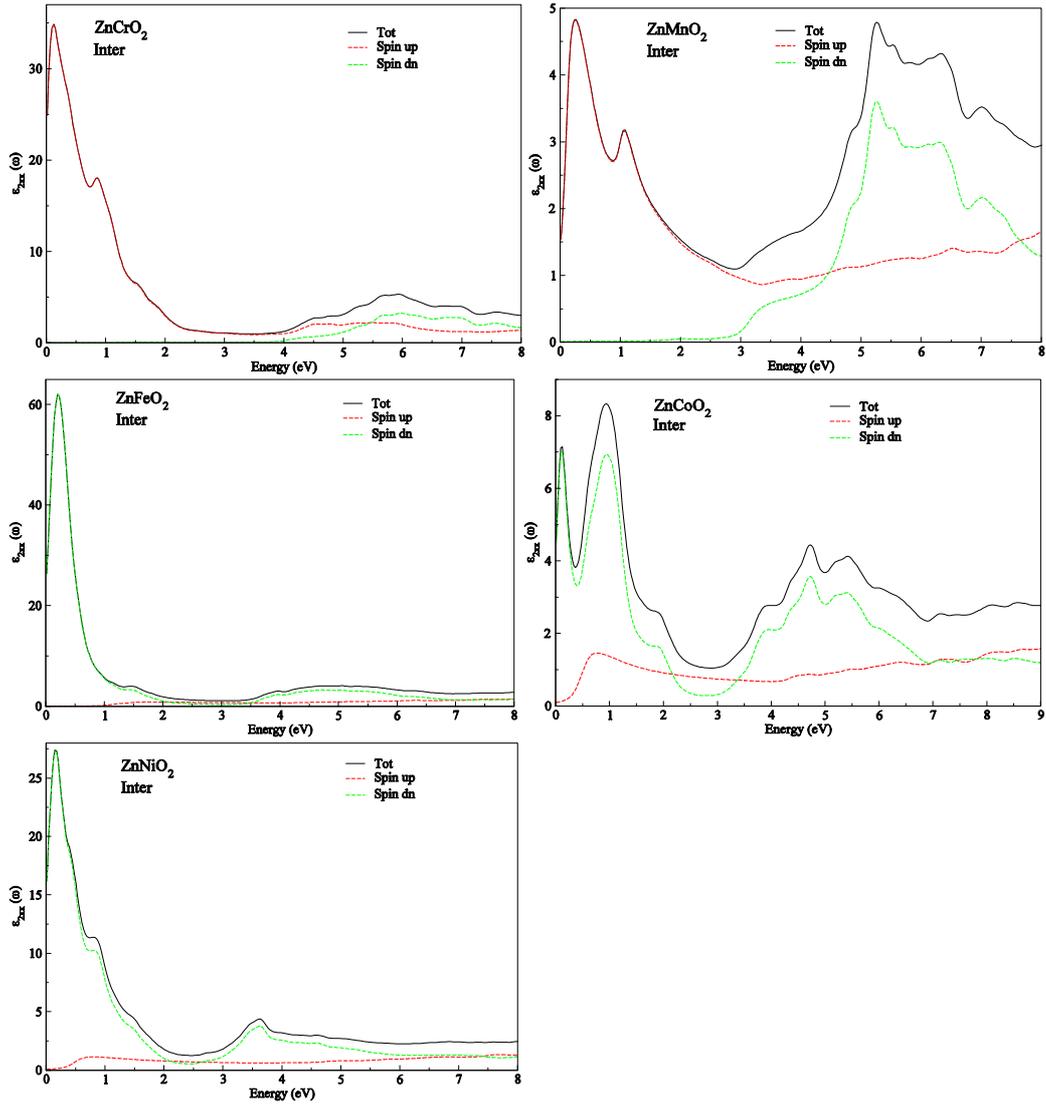


Figure. 4.9. Décomposition de la contribution inter-bande de la partie imaginaire du tenseur diélectrique ϵ_{2xx} sans SOC des composés $Zn(TM)O_2$, (TM = Cr, Mn, Fe, Co et Ni)

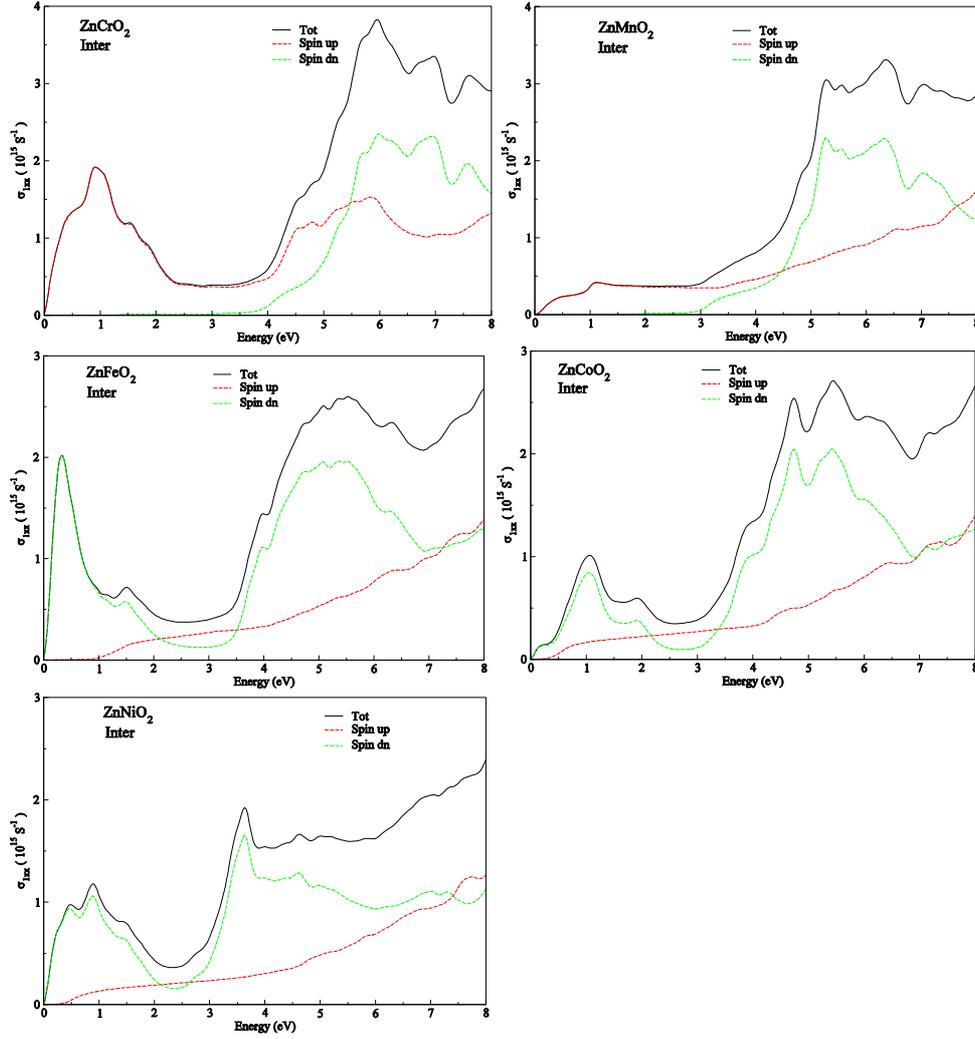


Figure. 4.10. Décomposition de la partie réelle de la conductivité optique σ_{1xx} sans SOC des composés $Zn(TM)O_2$, ($TM = Cr, Mn, Fe, Co$ et Ni).

Figure. 4.11 montre les spectres de la réflectivité $R(\omega)$ des composés étudiés. Tous les spectres possèdent un minimum dans l'intervalle d'énergie 2-3 eV, qui concorde bien avec le minimum de la conductivité optique.

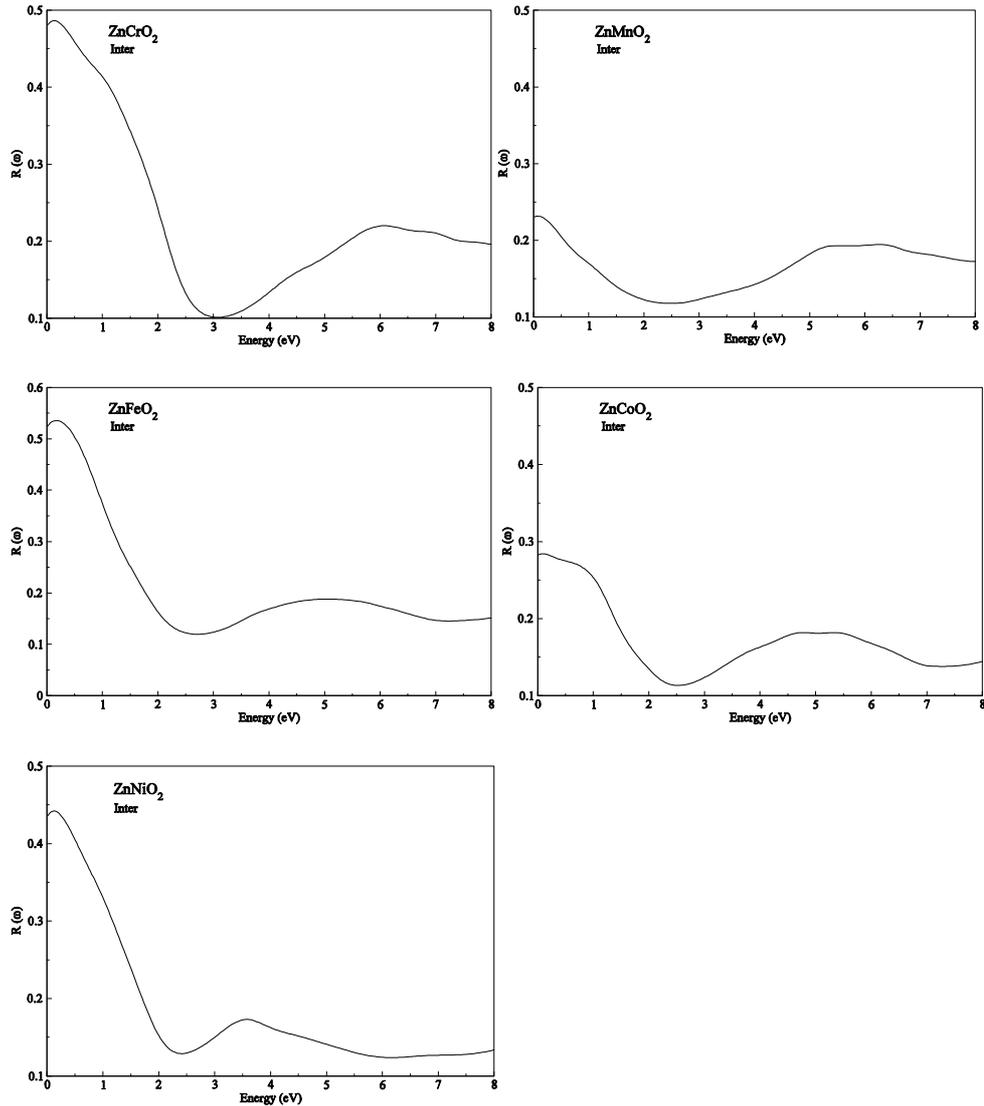
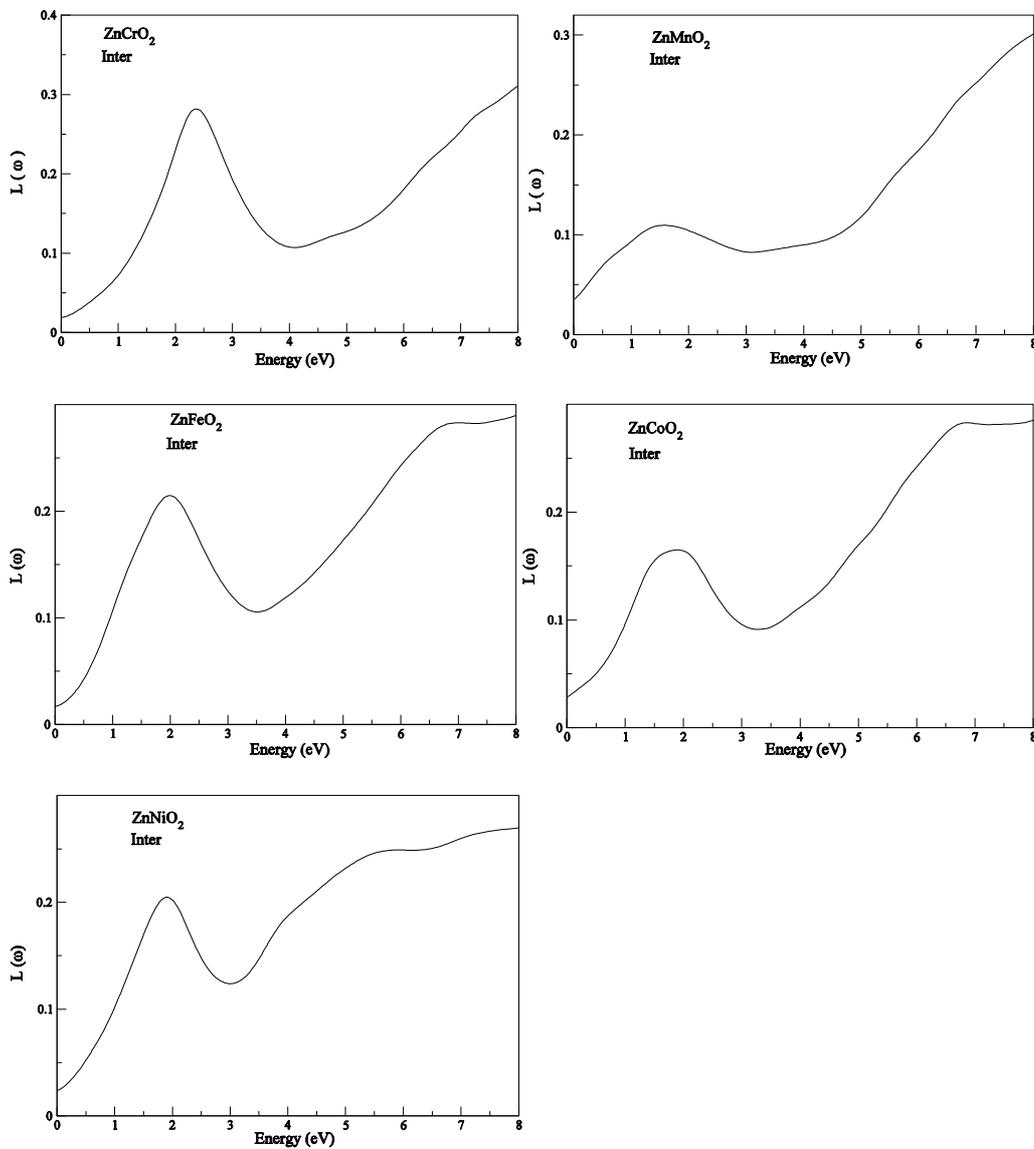


Figure. 4.11. Spectres de la réflectivité $R(\omega)$ des composés $Zn(TM)O_2$, (TM = Cr, Mn, Fe, Co et Ni).

La fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ selon x est calculée en utilisant la relation (1.31) du Chapitre 1 et les spectres obtenus sont montrés sur la **Figure.4.12**. On remarque que ces spectres ont la même allure. $L(\omega)$ prend une valeur maximale là où les éléments du tenseur diélectrique ϵ_{xx} prennent des valeurs faibles. Le **Tableau.4.4** donne les valeurs des énergies de résonance des spectres $L(\omega)$ ainsi que celles des fréquences de plasma.

Tableau.4.4. Positions des pics dans $L(\omega)$ et fréquences de plasma $\omega_{p,xx}$ dans les composés $Zn(TM)O_2$, (TM = Cr, Mn, Fe, Co et Ni).

| Composés | Position de pic (eV) | $\omega_{p,xx}$ (eV) |
|--------------------|----------------------|----------------------|
| ZnCrO ₂ | 2,35 | 1,72 |
| ZnMnO ₂ | 1.45 | 0,73 |
| ZnFeO ₂ | 1.95 | 1,48 |
| ZnCoO ₂ | 1.80 | 0,46 |
| ZnNiO ₂ | 1,88 | 1,90 |

**Figure. 4.12.** Fonction perte d'énergie $L(\omega)$ avec la contribution inter-bande des composés chalcopyrites $Zn(TM)O_2$, (TM = Cr, Mn, Fe, Co et Ni).

4.5.2. Conductivité optique

Nous commençons l'investigation des propriétés optiques. La (**Figure. 4.13**) représente les parties réelle σ_{1xx} , et imaginaire σ_{2xx} , des éléments diagonaux de la conductivité optique calculée avec le SOC dans la gamme d'énergie de 0-8 eV, sans l'inclusion le terme du Drude. L'inclusion de cette contribution affecte leur comportement à des basses énergies. Les courbes de σ_{1xx} et σ_{2xx} sont qualitativement similaires pour tous les composés sauf $ZnMnO_2$ (**Figure. 4.13**), pour la partie absorptive, le premier pic se produit à des énergies faibles (environ 1-1,5 eV), suivi d'un minimum puis d'un large pic qui apparaît à 5,5-6 eV. Alors que la partie dispersive montre un premier minimum à environ 0,5-1 eV, puis un minimum au environ de 4-5 eV. Pour relier le spectre de σ_{1xx} à la structure de bande calculée, nous notons d'abord que le premier est obtenu avec le SOC, et une analyse correcte devrait être effectuée en tenant compte de la structure de bande avec le SOC. Mais les structures de bande calculées avec le SOC semblent être semblables à celles formées par une superposition de la structure de bande du spin (\uparrow) et celle du spin (\downarrow). Par conséquent, notre affectation des pics et des structures dans la partie absorptive de la conductivité sera limitée à la structure de bande polarisée.

Dans le spectre de $ZnCrO_2$, le premier pic se produit des transitions $Cr t_{2g}^{\uparrow}$ vers les bandes hybrides de p-O et de $Cr t_{2g}^{\uparrow}$ (**Figure. 4.7** et **Figure. 4.8**). Lorsque l'énergie dépasse 4,5 eV les transitions du spin (\downarrow) commencent à contribuer à la partie réelle σ_{1xx} , où nous observons une augmentation dans σ_{1xx} et la formation d'une épaule. Large pic qui se produit au voisinage de 6 eV est attribué aux transitions de O-2p vers $Cr-d^{\downarrow}$.

Pour $ZnMnO_2$, le premier pic est absent, on observe juste une petite bosse au voisinage de 1,5 eV, suivie d'un minimum peu profond. Ce comportement d'une variation presque constante s'explique par la faible quantité d'états O 2p non-occupés et les états d occupés pour le spin (\uparrow) comme il est montré sur la **Figure. 4.7**. Lorsque l'énergie des photons augmente, les transitions des états de spin (\downarrow) commencent à contribuer et dans σ_{1xx} l'apparition d'un large pic à 6 eV.

Pour $ZnFeO_2$, comme le montre la **Figure. 4.7**, la plupart de spin (\downarrow) des bandes d sont pleinement occupés. Le premier pic de σ_{1xx} pour ce composé est dû des transitions de Fe d^{\downarrow} vers O 2p. Le minimum correspond à l'épuisement des transitions précédentes. Le pic à 5,5 eV est dû à O 2p à Fe d^{\downarrow} .

Bien que les bandes $Co e_g^\downarrow$ dans le composé $ZnCoO_2$ sont pleinement occupées, comme il est montré dans la **Figure. 4.8**. Le premier pic à 1 eV est principalement dû aux transitions e_g^\downarrow à t_{2g}^\downarrow . Aussi l'augmentation de σ_{1xx} est due à la contribution des transitions de O 2p vers t_{2g}^\downarrow . Les mêmes transitions se produisent pour le composé $ZnNiO_2$, sauf que les états de Ni t_{2g}^\downarrow sont partiellement occupés. Nous pourrions conclure que l'allure globale de la conductivité diagonale est similaire pour les cinq composés.

4.6. Propriétés magnéto-optiques (MO)

L'effet magnéto-optique Kerr (magneto-optical Kerr effect (MOKE)) est le résultat de l'interaction d'une onde magnétique avec un matériau aimanté. MOKE est une technique utilisée pour étudier les propriétés et le stockage magnétiques, cet effet se produit lorsqu'une onde électromagnétique polarisée linéairement interagit avec une surface de matériau ferromagnétique, sa polarisation subit une rotation et devienne elliptiquement avec son axe principal.

Après la compréhension des propriétés optiques, nous commençons maintenant l'analyse des spectres Kerr dans la géométrie polaire. La rotation, θ_K et l'ellipticité Kerr, η_K , sont calculées à partir des transitions inter-bande seulement et les deux transitions inter-bande et intra-bande dans composés $Zn(TM)O_2$, (TM= Cr, Mn, Fe, Co et Ni) et sont présentées sur la **Figure. 4.15**. Il est clair, comme prévu, que les pics et les structures à basse énergie, c'est-à-dire pour des énergies inférieures à 2 eV, pour chaque composé les spectres sont affectés par la contribution intra-bande. En outre, lorsque η_K devient nulle, un pic apparaît dans les spectres θ_K et vice versa en raison des relations du Kramers-Kronig. Les spectres Kerr de ces composés dépendent du paramètre d'élargissement, qui est égale à 0,4 eV dans ce calcul. Les plus petites valeurs de ce paramètre font augmenter les valeurs des pics, mais presque conservent leurs positions. La plus grande valeur de θ_K (10°) est vue dans le composé $ZnFeO_2$ à l'énergie 0,35 eV.

Pour étudier l'origine des spectres Kerr et en utilisant la relation (4.6), les spectres calculés peuvent être influencés par une plus grande valeur de la partie non-diagonale, σ_{xy} , et une plus petite valeur de la partie diagonale, σ_{xx} . Il est préférable de prendre en considération la séparation les deux contributions, sachant que le dénominateur (transition optique, c'est-à-dire $(\omega D)^{-1}$) dépend seulement de σ_{1xx} et σ_{2xx} et le numérateur (transition magnéto-optique) dépend de deux parties réelle et imaginaire

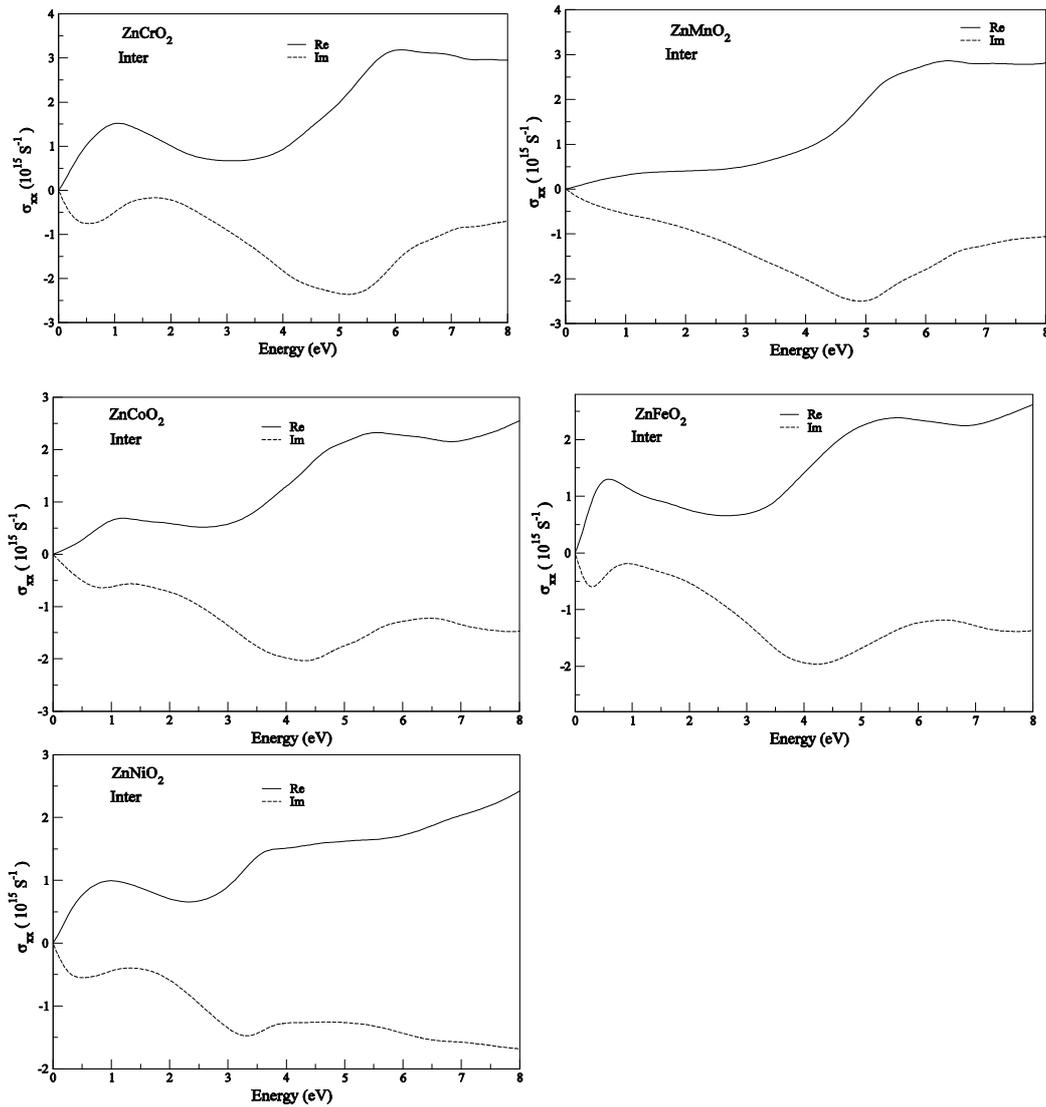


Figure.4.13. Parties réelle, σ_{1xx} , et imaginaire, σ_{2xx} des éléments diagonales de la conductivité optique des composés $Zn(TM)O_2$, (TM = Cr, Mn, Fe, Co et Ni).

de σ_{1xy} et σ_{2xy} [28,29]. Les spectres $(\omega D)^{-1}$ sont montrés dans la **Figure. 4.16**. Le comportement de $(\omega D)^{-1}$ dépend des éléments de transition et il est négligeable au-delà de 3-4 eV, à l'exception du composé $ZnFeO_2$ où il y a un pic résonnant à 4,5 eV dans ses parties réelle et imaginaire, ce qui donne une rotation de Kerr supérieur à $5,5^\circ$ (**Figure. 4.15**). Comme les expérimentateurs présentent souvent $\omega\sigma_{xy}$ au lieu de σ_{xy} , nous l'avons aussi montré dans la **Figure. 4.17** pour tous les composés étudiés. La partie imaginaire de la conductivité non diagonale a une signification physique directe. Elle est directement liée à la différence d'absorption de la lumière polarisée circulairement gauche et droite (LCP et RCP) [30].

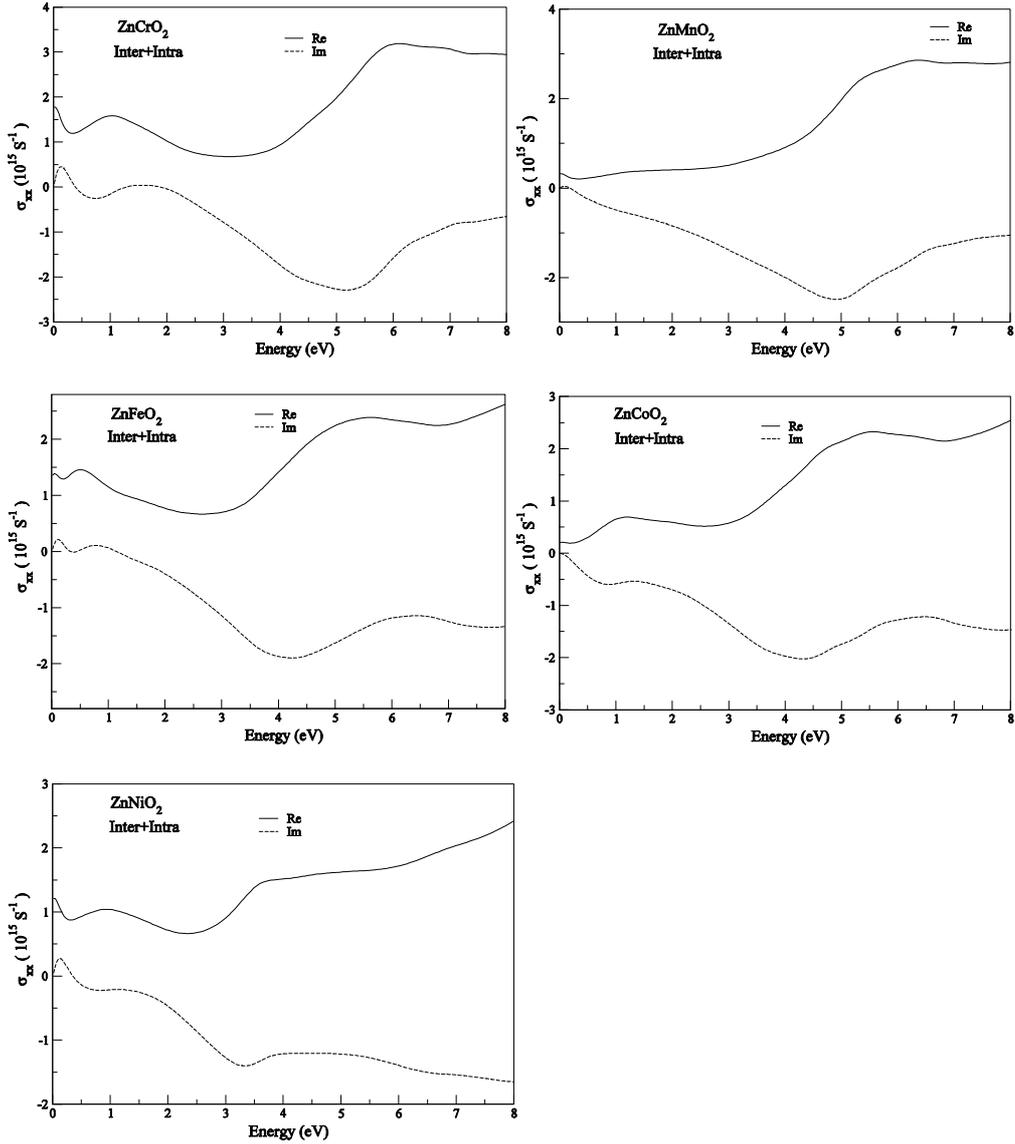


Figure. 4.14. Parties réelle, σ_{1xx} , et imaginaire, σ_{2xx} des éléments diagonales de la conductivité optique avec la contribution intra-bande des composés $Zn(TM)O_2$, (TM = Cr, Mn, Fe, Co et Ni).

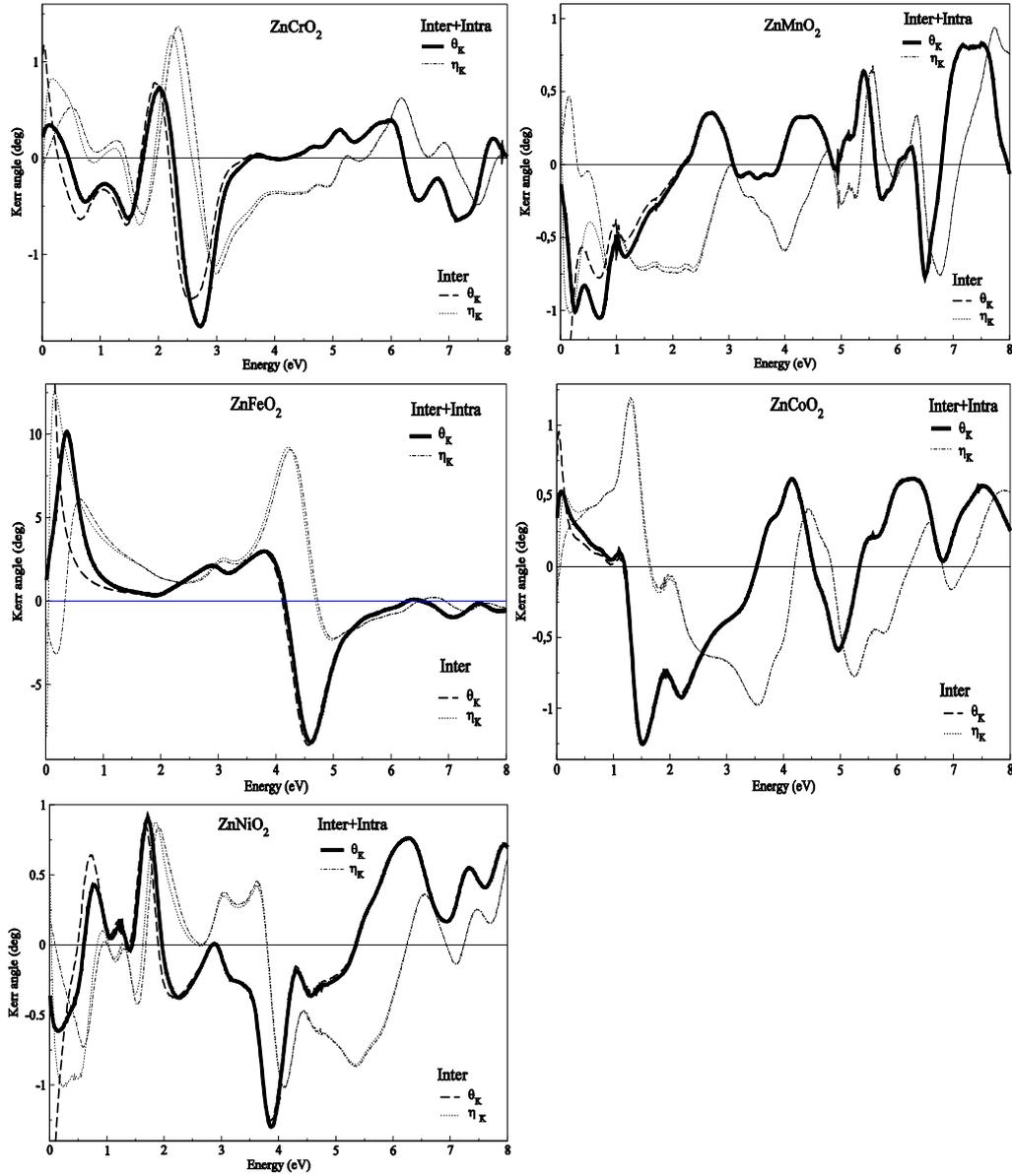


Figure. 4.15. Spectres Kerr des composés $Zn(TM)O_2$, (TM = Cr, Mn, Fe, Co et Ni).

Par conséquent, les énergies de passage à zéro donnent des points où le coefficient d'absorption pour (LCP) égal à celui de (RCP). A des basses énergies inférieures à 3 eV, sauf pour le composé $ZnFeO_2$, les deux parties réelles et imaginaires du $(\omega D)^{-1}$ donnent des pics de résonance, tandis que $\omega\sigma_{xy}$ a des petites valeurs dans cette gamme d'énergie. Ce dernier détermine l'existence et l'emplacement des pics dans les spectres Kerr alors que leur renforcement provient de $(\omega D)^{-1}$.

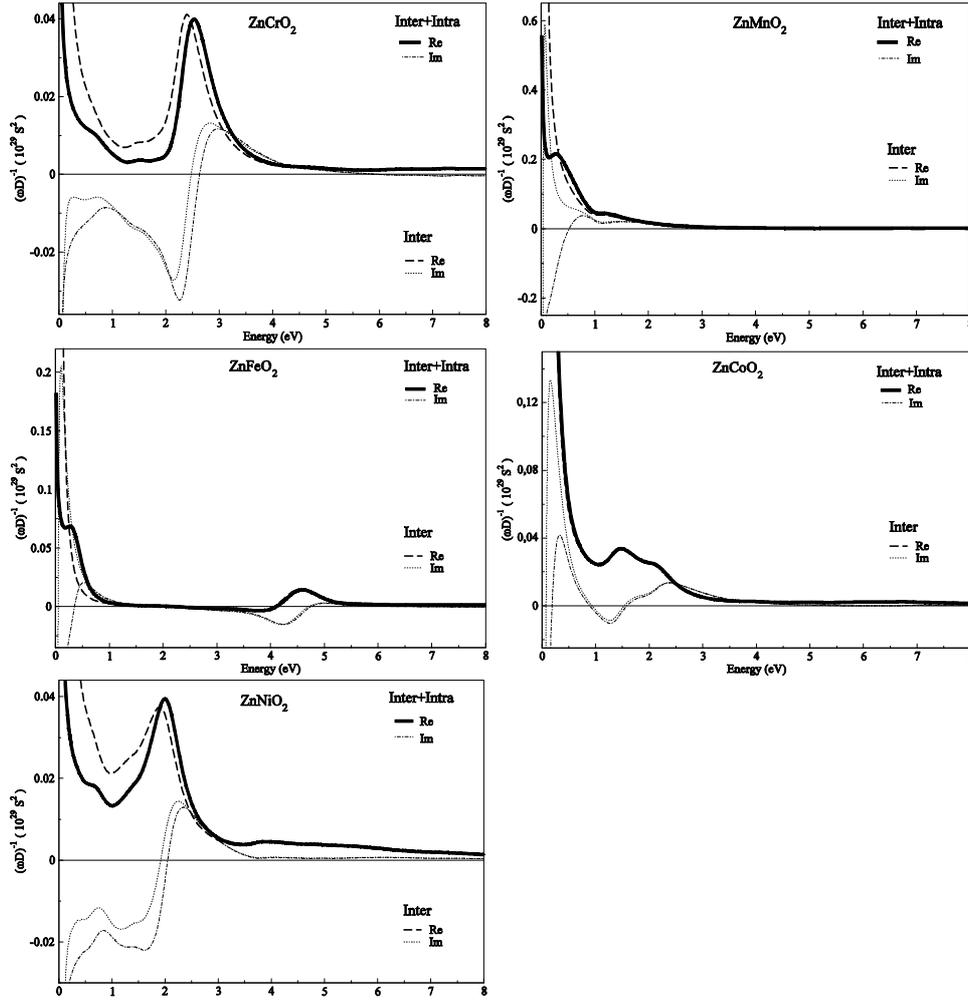


Figure. 4.16. Parties réelle et imaginaire de l'inverse de $(\omega D)^{-1}$.

Pour $ZnCrO_2$, les angles Kerr de $0,74^\circ$ et $-1,77^\circ$ à 2 eV et 2,7 eV, respectivement, sont dues à des pics de résonance dans la partie imaginaire à 2,25 eV et la partie réelle à 2,5 eV de $(\omega D)^{-1}$, comme la relation $\theta_K = \sigma_{2xy} \text{Im}(\omega D)^{-1} \sigma_{1xy} \text{Re}(\omega D)^{-1}$, où Im et Re représentent les parties imaginaire et réelle, respectivement, tandis que les parties réelles et imaginaires de $\omega \sigma_{xy}$ montrent une petite bosse au environ de 1,7 eV. Les angles Kerr à des énergies supérieures ($0,38^\circ$ et $-0,63^\circ$ à 6 eV et 7,14 eV, respectivement) sont dues à la structure dans la conductivité non diagonale, puisque les valeurs des parties réelle et imaginaire de $(\omega D)^{-1}$ sont très faibles aux énergies supérieures. Pour les autres composés, tous les angles de rotation inférieurs sont dus aux pics de résonance dans $(\omega D)^{-1}$. Il est clair qu'il existe deux mécanismes différents pour les angles de rotation Kerr dans les régions à faible et haute énergie. Le premier est dû à la résonance plasma (à la contribution optique) [31], tandis que le dernier est principalement causé par la conductivité non diagonale (la contribution magnéto-

optique). Dans le spectre du composé $ZnFeO_2$, en plus de l'angle de rotation Kerr de 10° à 0,35 eV, il y a un autre de $-8,46^\circ$ à 4,59 eV. Les deux proviennent du produit de $Im(\omega D)^{-1}$ (une bosse à 0,26 eV et un large pic à 4,6 eV, **Figure. 4.16**) et σ_{1xy} (**Figure.4.17**), puisque σ_{2xy} à ces énergies est très faible. Le **Tableau .4.5** résume les valeurs des angles de rotation Kerr et leurs positions dans les composés étudiés.

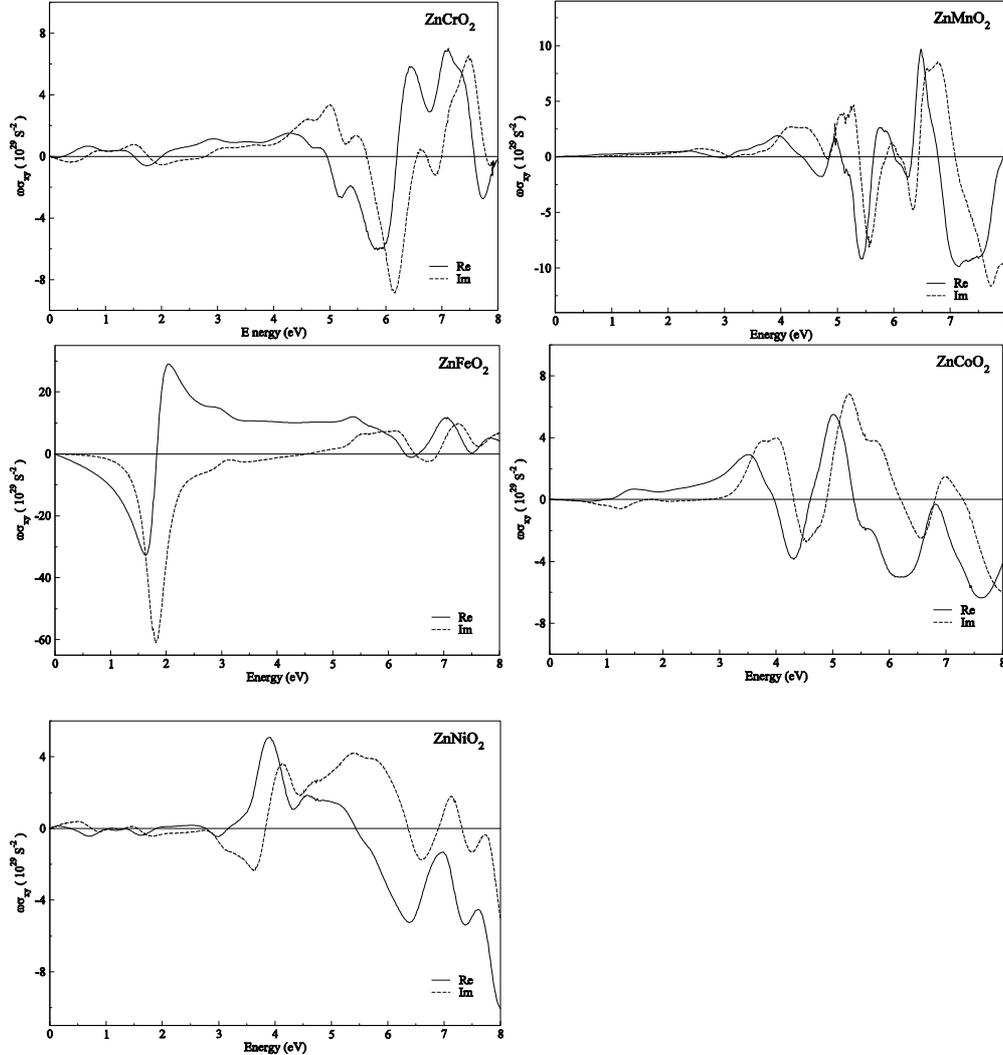


Figure. 4.17. Parties réelle, σ_{1xy} , et imaginaire, σ_{2xy} , des éléments non diagonales de la conductivité optique des composés $Zn(TM)O_2$, (TM = Cr, Mn, Fe, Co et Ni).

Les pics de rotation Kerr des composés étudiés se produisent dans la gamme d'énergie du rayonnement infrarouge (IR) et rayonnement ultraviolet (UV), ce qui pourrait les rendre utiles pour les applications de stockage à haute densité. Afin d'identifier des composés qui pourraient être adaptés aux matériaux d'enregistrement magnéto-optiques (MO), la figure de mérite (FOM), qui est proportionnelle au rapport signal

sur bruit dans l'enregistrement MO devrait être grande. Cette quantité de FOM est définie [32] comme $FOM \approx \sqrt{R^2(\theta_K^2 + \eta_K^2)}$, tel que R est la réflectivité et θ_K et η_K sont définis précédemment. Nos spectres FOM calculés sont présentés sur la **Figure .4.18**. Les valeurs de FOM et les énergies correspondantes auxquelles elles se produisent sont données dans le **Tableau. 4.5**. Les grandes valeurs de FOM et la proximité de leurs positions avec celles de rotation Kerr sont des indications prometteuses qui peuvent rendre ces composés utiles pour les applications du stockage MO et peuvent motiver davantage d'études sur ces composés hypothétiques.

Tableau. 4.5. Pics et leurs positions de l'angle Kerr et de FOM pour les composés $Zn(TM)O_2$, (TM = Cr, Mn, Fe, Co et Ni).

| Composés | $ \theta_K $ (deg) | FOM (deg) |
|--------------------|--------------------|----------------|
| ZnCrO ₂ | 1,74 (2,70 eV) | 0,74 (2,60 eV) |
| | 0,38 (6 eV) | 0,32(6 eV) |
| ZnMnO ₂ | 1,0 (0,23 eV) | 0,66 (0,22 eV) |
| | 0,71 (6,48 eV) | 0,48 (6,5 eV) |
| ZnFeO ₂ | 10 (0,35 eV) | 8,64 (0,35 eV) |
| | 8,46 (4,58 eV) | 4,25 (4,58 eV) |
| ZnCoO ₂ | 1,24 (1,5 eV) | 0,8 (1,36 eV) |
| | 0,6 (4,14 eV) | 0,15 (4,66 eV) |
| ZnNiO ₂ | 0,75 (0,24 eV) | 0,5 (0,4 eV) |
| | 0,9 (1,7 eV) | 0,46 (1,75 eV) |
| | 1,3 (3,86 eV) | 0,6 (3,92 eV) |

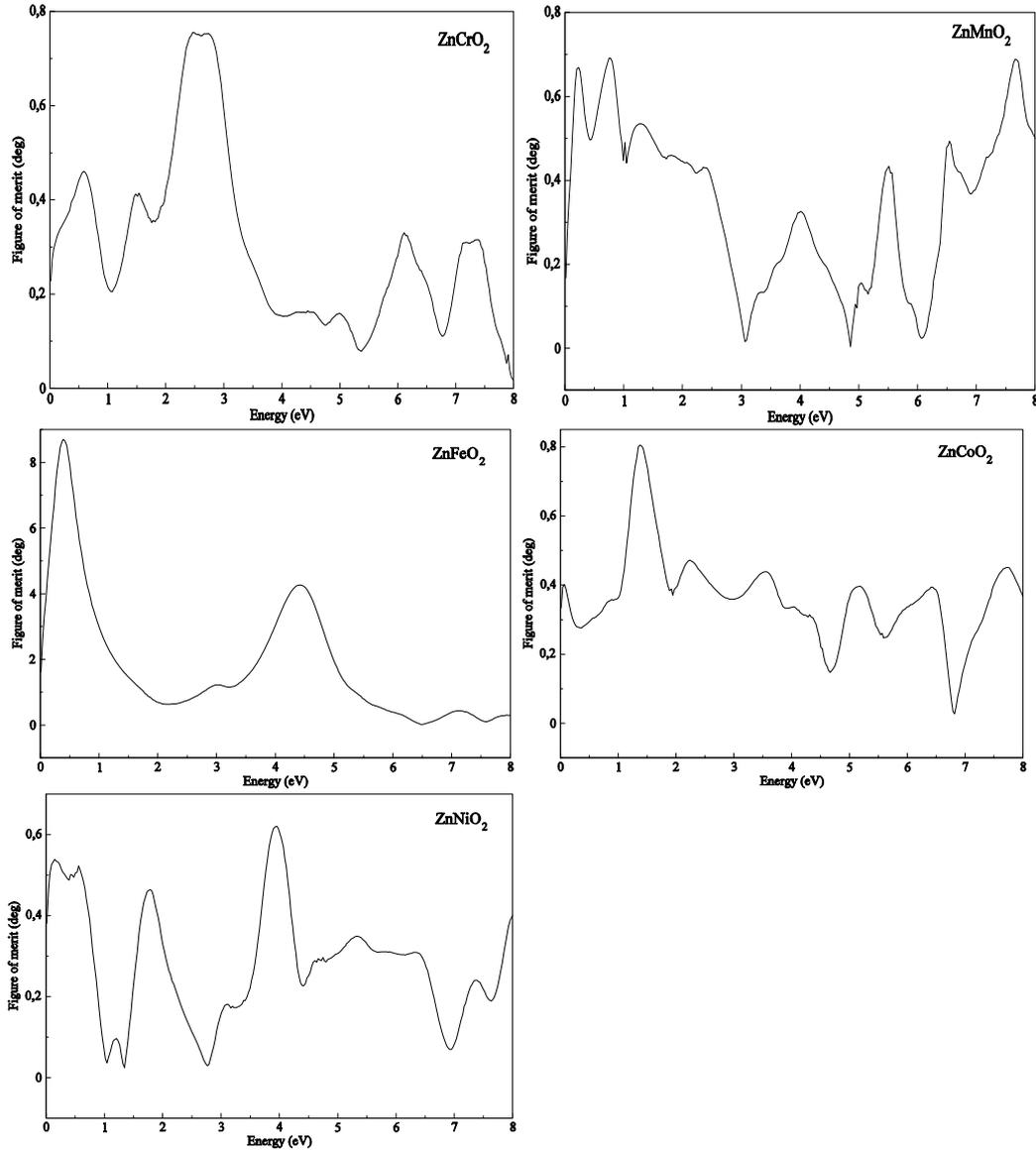


Figure. 4.18. Figure de mérite (FOM) des composés $Zn(TM)O_2$, (TM = Cr, Mn, Fe, Co et Ni).

4.7. Conclusion

Dans ce chapitre, les propriétés structurales et électroniques des composés chalcopyrite $Zn(TM)O_2$, (TM = Cr, Mn, Fe, Co et Ni) sont étudiées par des calculs de la théorie fonctionnelle de densité. A partir de cette structure électronique, le tenseur de conductivité optique diagonal et non diagonale et les spectres de Kerr magnéto-optiques polaire ont été calculés. La rotation de Kerr polaire est assez grande dans ces composés, allant de la gamme d'énergie de l'infrarouge à l'UV. Spécialement dans le $ZnFeO_2$, les plus grands angles Kerr sont de 10° à 0,35 eV et $-8,46^\circ$ à 4,59 eV. La contribution aux spectres Kerr à partir de la conductivité optique diagonale, σ_{1xx}

désigné par $(\omega D)^{-1}$ est grand dans la région à basse énergie, alors que dans la région à haute énergie, la contribution de $\omega\sigma_{xy}$ domine. Le FOM calculé montre que ces composés pourraient être utiles pour des applications à haut stockage. Nos résultats peuvent motiver d'autres études sur ces composés.

Références

- [1] S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S. Von Molnar, M.L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, D.M. Treger, *Science*. 294 (2001) 1488.
- [2] T. Jungwirth, J. Sinova, J. Masěk, J. Kučera, A.H. MacDonald, *Rev. Mod. Phys.* 78 (2006) 809.
- [3] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, *Science*. 287 (2000) 1019.
- [4] G.Y. Gao, K.L. Yao, E. Sasioglu, L.M. Sandratskii, Z.L. Liu, J.L. Jiang, *Phys. Rev. B*. 75 (2007) 174442.
- [5] S.H. Jeong, B.S. Kim, B.T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 2625.
- [6] J. Kumar, S. Ramasubramanian, R. Thangavel, M. Rajagopalan, *Springer Ser. Mater.Sci.* 180 (2014) 309.
- [7] K. Sato, K.H. Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000) L555.
- [8] S.S. Yan, C. Ren, X. Wang, Y. Xin, Z.X. Zhou, L.M. Mei, M.J. Ren, Y.X. Chen, Y.H. Liu, H. Garmestani, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 2376.
- [9] D.P. Norton, S.J. Pearton, A.F. Hebard, N. Theodoropoulou, L.A. Boatner, R.G. Wilson, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 239; D.P. Norton, M.E. Overberg, S.J. Pearton, K. Pruessner, J.D. Budai, L.A. Boatner, M.F. Chisholm, J.S. Lee, Z.G. Khim, Y.D. Park, R.G. Wilson, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 5488.
- [10] H.J. Lee, S.Y. Jeong, C.R. Cho, C.H. Park, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 4020.
- [11] Y.P. Zhang, Shi-Shen Yan, Yi-Hua Liu, Miao-Juan Ren, Y. Fang, Y.X. Chen, G.L. Liu, M. Mei, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 042501.
- [12] Z. Jin, T. Fukumura, M. Kawasaki, K. Ando, H. Saito, T. Sekiguchi, Y.Z. Yoo, M. Murakami, Y. Matsumoto, T. Hasegawa, et H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 3824.
- [13] K. Ando, H. Saito, Z. Jin, T. Fukumura, M. Kawasaki, Y. Matsumoto, H. Koinuma, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 7284.
- [14] D. Singh, *Planes Waves, Pseudo-potentials and the LAPW Method*, Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London, 1994.
- [15] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, 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.
- [16] M. Peterson, F. Wagner, L. Hufnagel, M. Scheffler, P. Blaha, K. Schwarz, *Comput. Phys. Commun.* 126 (2000) 294.

- [17] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [18] J. L. Shay, J. H. Wernick. *The science of solid state. Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, an Applications*, 1st Edition Pergamon, 1975.
- [19] G.A. Medvedkin, T. Ishibashi, T. Nishi, K. Hayata, Y. Hasegawa et K. Sato, Jpn. Appl. Phys. 39 (2000) L949
- [20] S.Y. Sarkisov, S. Picozzi, J. Phys. Condens. Matter. 19 (2007) 016210.
- [21] P.E. Blochl, O. Jepsen, J.O.K. Anderson, Phys. Rev. B 49 (1994) 16223.
- [22] R. Thangavel, M. Rajagopalan, J. Kumar, J. Magn. Magn. Mater. 320 (2008) 774.
- [23] D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 30 (1944) 244.
- [24] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, Comput. Phys. Commun. 175 (2006) 1.
- [25] V.N. Antonov, P.M. Oppeneer, A.N. Yaresko, A.Ya. Perlov, T. Kraft, Phys. Rev. B 56 (1997) 13012.
- [26] V.N. Antonov, B. Harmon, A. Yaresko, *Electronic Structure and Magneto-optical Properties of Solids*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2004, p. 65.
- [27] W. Reim, J. Schoemes, E.P. Wohlfarth, K.H.J. Buschow (Eds.), *Handbook of Magnetic Materials Vol. 5*, Elsevier, 1990, p. 139.
- [28] J. Schoenes, W. Reim, Phys. Rev. Lett. 60 (1988) 1988.
- [29] A. Stroppa, S. Picozzi, A. Continenza, M. Kim, A. Freeman, Phys. Rev. B 77 (2008) 035208.
- [30] J.L. Erskine, E.A. Stern, Phys. Rev. B 8 (1973) 1239.
- [31] H. Feil, C. Haas, Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 65.
- [32] M. Mansuripur, *The Physical Principles of Magneto-Optical Recording*, Cambridge University Press, Cambridge, England, 1995, p. 206.

Conclusion Générale

Dans cette thèse, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, ainsi que les propriétés optiques et magnéto-optiques des composés chalcopyrites Zn(TM)O_2 , (TM = Cr, Mn, Fe, Co et Ni).

L'étude théorique de ces composés est effectuée en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW (Full Potentiel Linear Augmented Plane Wave Method) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory) et l'approximation du Gradient Généralisé (GGA) pour évaluer le potentiel d'échange et corrélation.

Les propriétés optiques et magnéto-optique sont calculées, dans un premier temps nous avons décomposé la contribution inter-bande sans couplage spin-orbite du tenseur diélectrique ϵ_{xx} et de la conductivité optique σ_{xx} pour chaque composé en deux contribution spin up (\uparrow) et spin down (\downarrow), puis le couplage spin-orbite a été inclus. A partir des structures électroniques, le tenseur de conductivité optique diagonal et non diagonale et les spectres de Kerr magnéto-optiques polaire (MOKE) sont évalués en tenant compte des deux contributions intra et inter-bande dans l'intervalle d'énergie de 0 à 8 eV. La rotation de Kerr polaire est assez grande dans ces composés. Spécialement dans le ZnFeO_2 , les plus grands angles Kerr sont de 10° à 0,35 eV et $-8,46^\circ$ à 4,59 eV. La contribution aux spectres de Kerr à partir de la conductivité optique diagonale, σ_{xx} désigné par $(\omega D)^{-1}$ est grande dans la région à basse énergie, alors que dans la région à haute énergie, la contribution de $\omega\sigma_{xy}$ domine.

En fin. La figure de mérite (FOM) qui est souvent utilisée pour caractériser les performances ou l'efficacité de ces composés afin de déterminer leur utilité relative. Le calcul de FOM montre que ces composés pourraient être utiles pour des applications à haut stockage. Nos résultats peuvent motiver d'autres études sur ces composés.



Magneto-optical Kerr effect in ZnTMO₂ (TM=Cr, Mn, Fe, Co and Ni)



R. Merikhi, B. Bennecer*, A. Hamidani

Physics Laboratory at Guelma, Faculty of Mathematics, Computing and Material Sciences, University 8 Mai 1945 Guelma, P.O. Box 401, Guelma 24000, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:

Chalcopyrite
Ab initio calculations
Optical conductivity
Magneto-optical properties
FP-LAPW

ABSTRACT

First principles generalized gradient full potential density-functional calculations were performed to predict the optical and magneto-optical (MO) properties of the chalcopyrite compounds ZnTMO₂, TM=Cr, Mn, Fe, Co and Ni. Detailed investigation of the electronic band structure and density of states is reported. The optical properties in the 0–8 eV energy range are analyzed in terms of band structure transitions. As for the magneto-optical properties, our results show that the studied compounds have peaks in the Kerr rotation ranging from infrared to ultraviolet radiation, with ZnFeO₂ having the highest Kerr rotation angle of 10° and –8.46° at 0.35 eV and 4.59 eV, respectively. The peaks in the Kerr spectra were assigned to the optical and magneto-optical contributions. Our calculated function of merit for these compounds indicates that these compounds might be useful for technological application in high density storage.

1. Introduction

Diluted magnetic semiconductors (DMS) and half metals (HM) are promising materials for spin based multifunctional devices [1]. The DMS are semiconductor alloys in which some cations are substituted by magnetic ions [2]. The most relevant feature in these alloys is the sp-d exchange interaction leading to strong band splitting which results in giant magneto-optical effects [3]. In half metals, the conduction electrons at the Fermi energy are 100% spin polarized. Half metallic DMS are used for injecting spin polarized carriers into semiconductors and spin valves [4].

ZnO, as a wide band gap transparent semiconductor oxide, attracts attention for its potential use in UV laser diodes and blue light emitters [5]. Selective doping in ZnO can tune the band gap to the desired applications [6]. This oxide has also been identified as promising host material for realization of DMS. In fact, ferromagnetic ordering in ZnO based DMS are theoretically predicted by Sato et al. [7] and Dietl et al. [3] and also room temperature ferromagnetism has been found in them by some groups [8–10]. They represent excellent media to explore the new field of semiconductor physics and technology, where both charge and spin play critical roles.

The magneto-optical Kerr effect (MOKE), which results as a manifestation of the interaction of the electromagnetic radiation with the magnetized material, is due to the interplay of spin polarization and spin-orbit coupling. MOKE is a technique used for studying the magnetic properties of materials and magnetic recording. This effect occurs when linearly polarized light is reflected from the surface of a

magnetic material and the reflected light becomes elliptically polarized with its major axis rotated from the original polarization direction and it is of three types; polar, longitudinal and equatorial. The polar effect for which the direction of magnetization of the material and the propagation direction of linearly polarized incident light are perpendicular to the surface is the most interesting case for practical applications.

MOKE studies in the as-deposited and annealed Zn_{1-x}Co_xO inhomogeneous magnetic semiconductors with room temperature ferromagnetism has been reported by Zhang et al. [11], they measured the polar Kerr rotation of the samples and they observed that the maximal Kerr rotation is 0.72°. The magneto-optical properties of Zn_{1-x}TM_xO (TM=Sc, V, Cr, Mn, Co, Ni and Cu) films have been investigated by Ando et al. [13]. The large magnetic circular dichroism (MCD) signals near the optical band-gap energy were observed for Zn_{1-x}Mn_xO, Zn_{1-x}Co_xO, Zn_{1-x}Ni_xO and Zn_{1-x}Cu_xO, which have been explained as due to a sizable sp-d exchange interaction. ZnO-based DMS with strong sp-d exchange interactions would be useful for short wavelength magneto-optical applications [12,13].

In this work, we report our results of computational study of the magneto-optical Kerr effect in ZnTMO₂, with TM=Cr, Mn, Fe, Co and Ni using the state of the art full potential linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) [14–16] within the generalized-gradient approximation (GGA) [17]. The rest of this paper is organized as follows: in Section 2 we describe the method and calculation details. Then, we present our results in Section 3 section and finally a conclusion is given in Section 4.

* Corresponding author.

E-mail address: b_bennecer@hotmail.com (B. Bennecer).

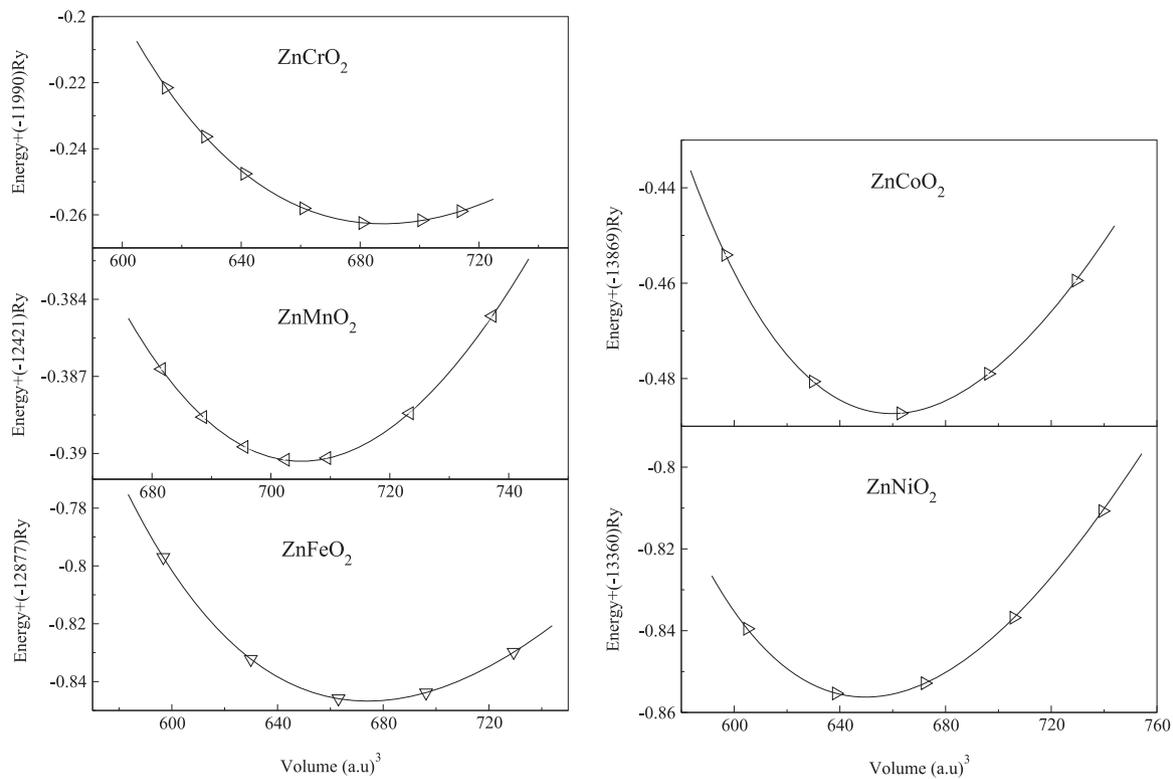


Fig. 1. Energy variation with volume for ZnTMO₂ (TM=Cr, Mn, Fe, Co and Ni).

Table 1

The lattice constant, a (Bohr), the c/a ratio, the internal parameter u , the bulk modulus B (GPa), and its derivatives B' (GPa) of Zn(TM)O₂ (TM=Cr, Mn, Fe, Co, and Ni) O₂ compounds.

| Compound | a (Bohr) | c | c/a | u | B (GP) | B' (GP) |
|--------------------|-------------------------|-------|----------------------|-------|--------------------------|-----------|
| ZnCrO ₂ | 8.90, 8.86 ^a | 17.80 | 1.99, 2 ^a | 0.245 | 124.63, 125 ^a | 5.33 |
| ZnMnO ₂ | 8.82, 8.77 ^a | 17.65 | 2, 2 ^a | 0.248 | 121.67, 141 ^a | 5.85 |
| ZnFeO ₂ | 8.83, 8.72 ^a | 17.30 | 1.95, 2 ^a | 0.249 | 130.67, 129 ^a | 4.55 |
| ZnCoO ₂ | 8.72, 8.71 ^a | 17.35 | 1.99, 2 ^a | 0.255 | 134.23, 128 ^a | 4.63 |
| ZnNiO ₂ | 8.64, 8.76 ^a | 17.36 | 2.01, 2 ^a | 0.254 | 138.03, 117 ^a | 4.74 |

2. Method and calculation details

In order to determine the magneto-optical properties of ferromagnetic properties, both the spin polarized and the spin-orbit coupling have been included in the computation of the electronic and the optical properties. In this study, all electron density functional theory (DFT) calculations were performed in the frame work of the full-potential linear augmented plane wave method (FP-LAPW) [14,15]. In this approach space is divided into two regions: non-overlapping muffin-tin (MT) spheres and the interstitial region (IR). Inside the MT spheres, the wave functions are expanded as the superposition of the radial solutions of the one particle Schrödinger equation times the spherical harmonic functions, whereas in the IR the plane wave basis set is used. The plane wave cutoff is determined by the value of $R_{MT}K_{MAX}$ (where K_{MAX} is the plane wave cutoff and R_{MT} is the smallest of all MT sphere radii). After the convergence tests the cut-off parameter values are set to 8 for ZnTMO₂ with TM=Mn, Fe, Co, and Ni and 9 for ZnCrO₂. The valence wave functions inside the spheres are expanded up to $l_{max}=10$. The exchange and correlation potential within the generalized gradient approximation (GGA) is evaluated using the Perdew, Burke and Ernzerhof scheme [17].

In the calculation, the states Zn ($4s^2 3d^{10}$), O ($2s^2 2p^4$), Mn ($4s^2 3d^5$), Cr ($4s^1 3d^5$), Fe ($4s^2 3d^6$), Co ($4s^2 3d^7$), and Ni ($4s^2 3d^8$) are used as valence electrons, while the 3p manganese, chromium, iron,

cobalt and nickel states are treated as local orbitals. The muffin-tin-sphere radii (MT) are 2.04 Bohr for Zn, 2.0 Bohr for Mn, Cr, Fe, Co, and Ni, while for the O atom two values are taken, 1.77 Bohr in the manganese compound and 1.6 Bohr in the other ones, respectively. We have calculated the MOKE spectra in the ferromagnetic configuration with the magnetization axis is taken along [001]. For the total energy study, the Brillouin zone (BZ) integration was performed via a tetrahedron method [19] using $11 \times 11 \times 11$ k-mesh in the first BZ for ZnMnO₂ and $10 \times 10 \times 10$ for the other compounds. The calculated optical and magneto-optical spectra depend strongly on the BZ sampling, therefore a sufficiently dense k-mesh is used in the calculations of optical spectra, which consists of $25 \times 25 \times 25$. The self-consistent calculations are considered to be converged when the total energy are stable within 0.01 mRy.

3. Results

3.1. Structural properties

We have calculated the spin polarized total energies of Zn(TM)O₂ (TM=Cr, Mn, Fe, Co and Ni) compounds in the chalcopyrite structure within the GGA scheme. Thangavel et al. [18] have reported that in the cubic, wurtzite and zinc blende structures these compounds do not show half metallicity. The chalcopyrite differs from the zinc blende crystal structure by a doubling of the unit cell along the z -axis, rendering the system a body-centered tetragonal with a type space group I-42d. In order to calculate the ground state properties, the total energy for several volume values is computed. For each given volume, the c/a and the internal parameter u (which is taken equals 2 in the work of Thangavel et al. [18]) are varied. The energy as a function of volume is shown in Fig. 1 for the studied compounds. The calculated energy values are fitted to the Murnaghan's equation of states [20] and the obtained results together with those reported in Ref. [18] are displayed in Table 1. It is clear from Table 1 that the c/a and u are very close to 2 and 0.25, respectively, the later values are those used in Ref. [18].

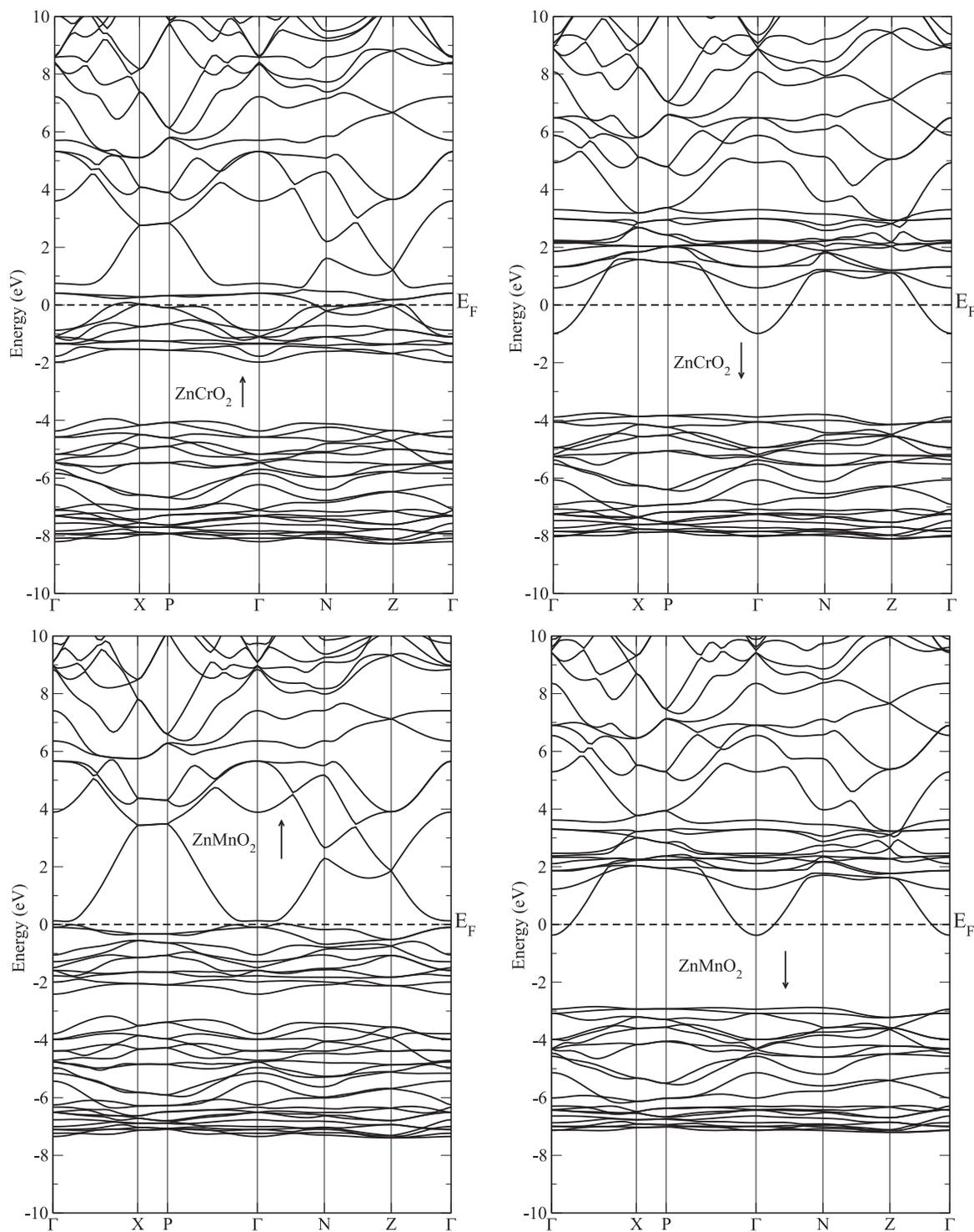


Fig. 2. Calculated spin polarized band structure for ZnCrO₂ (top) and ZnMnO₂ (bottom).

3.2. Electronic and magnetic properties

The spin-polarized band structures for chalcopyrite ZnTMO₂ (TM=Cr, Mn, Fe, Co and Ni) at the equilibrium lattice constants along the high symmetry directions in the first Brillouin zone are calculated and only those obtained for ZnCrO₂ and ZnNiO₂ are shown in Fig. 2. The total density of states (see Fig. 3) show that these compounds are nearly half metallic, for ZnCrO₂ the spin up bands cross the Fermi level, whereas a net gap opens in the spin down bands with the Fermi level crossing the conduction bands at Γ (see Fig. 2).

The origin of the band structure can be easily revealed by looking at

the partial density of states (PDOS) which are shown in Fig. 4. The valence bands consist of two parts. The first one, i.e., the lowest in energy, derives mainly from the Zn-3d states with a contribution from the O-2p ones. The other part is due in majority to the 3d states and one notices that there is a gap between these two parts, its value decreases as the atomic number of the TM atom increases, i.e., as one goes from Cr to Ni. As it is clear from Fig. 5, which displays the d states of the TM atoms, that for ZnCrO₂, full Cr e_g (i.e., 3z²-r² and x²-y²) and partial t_{2g} (i.e., xy, xz and yz) states hybridize with the four nearest neighbors O p ones in the occupied spin up bands, whereas for the spin down bands all the Cr d bands are pushed up above the Fermi level

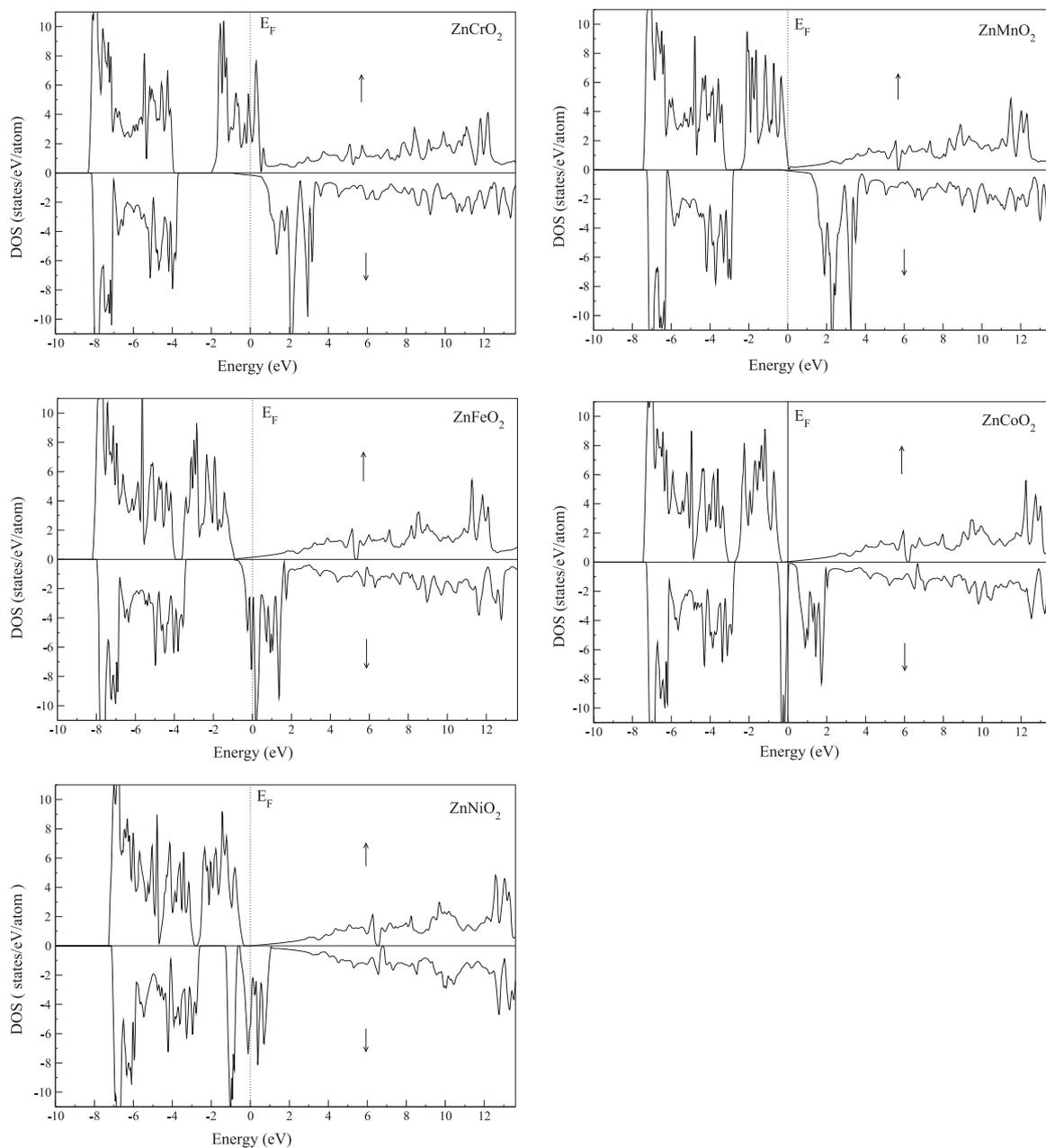


Fig. 3. Calculated total density of states for ZnTMO₂, TM=Cr, Mn, Fe, Co and Ni.

giving a gap. As the TM's atomic number increases the d states are gradually occupied for the spin up channel and the spin down ones became partially filled in the Fe, Co and Ni compounds. Furthermore, the position of the TM d bands is consistent with the tetrahedral symmetry, i.e., the e_g states are lower in energy than the t_{2g} ones.

It is clear from the calculated DOS, that in the Fe, Co and Ni compounds the majority spin bands are occupied, whereas the unoccupied ones are very depressed. The minority spin DOS shows occupied and unoccupied bands, both with appreciable weight. The states below the Fermi level constitute the initial states, while the ones above it form the final states for the optical transitions. Therefore, and from the considerations given above, the optical transitions at lower energies will mostly occur in the spin down channel in the Fe, Co and Ni compounds, while the opposite occurs in the other two ones.

The calculated values of magnetic moments in the TM (Mn, Cr, Fe, Co, and Ni), Zn and O atoms are reported in Table 2 together with those obtained by Thangavel et al. [18]. The main source of magnetization in these materials is the unfilled TM-3d states. As is clear from our

results that the total magnetic moments comes mainly from the TM atoms with a small contribution from the Zn and O atoms and their magnetic moments are parallel to the TM ones.

3.3. Optical and magneto-optical properties

The basic quantity for the evaluation of all optical and magneto-optical properties of a material in the energy band approach is the optical conductivity tensor $\sigma_{\alpha\beta}(\omega)$ which is related to the dielectric tensor, $\epsilon(\omega)$, by: $\epsilon_{\alpha\beta}(\omega) = \delta_{\alpha\beta} + \frac{4\pi}{\omega} \sigma_{\alpha\beta}(\omega)$. The interband contribution to the imaginary part of its elements are calculated by summing transitions from occupied to unoccupied states over the BZ, weighted with the appropriate momentum matrix elements as given in Ref. [21]:

$$\epsilon_2(\omega)_{\alpha\beta} = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{i,f} \int \langle f | p_\alpha | i \rangle \langle i | p_\beta | f \rangle \times W_i (1 - W_f) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k, \tag{1}$$

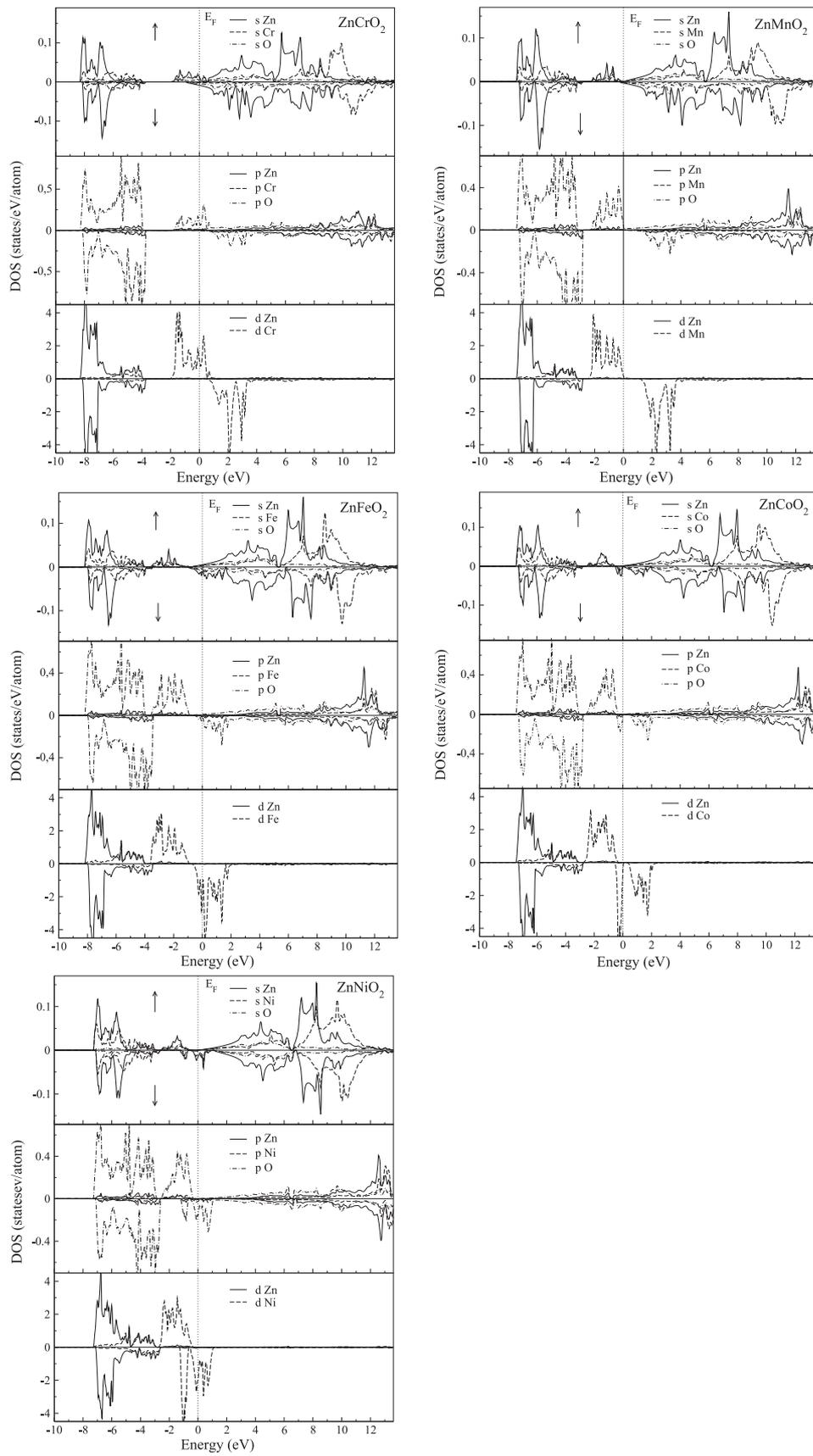


Fig. 4. Calculated partial density of states for ZnTMO₂, TM=Cr, Mn, Fe, Co and Ni.

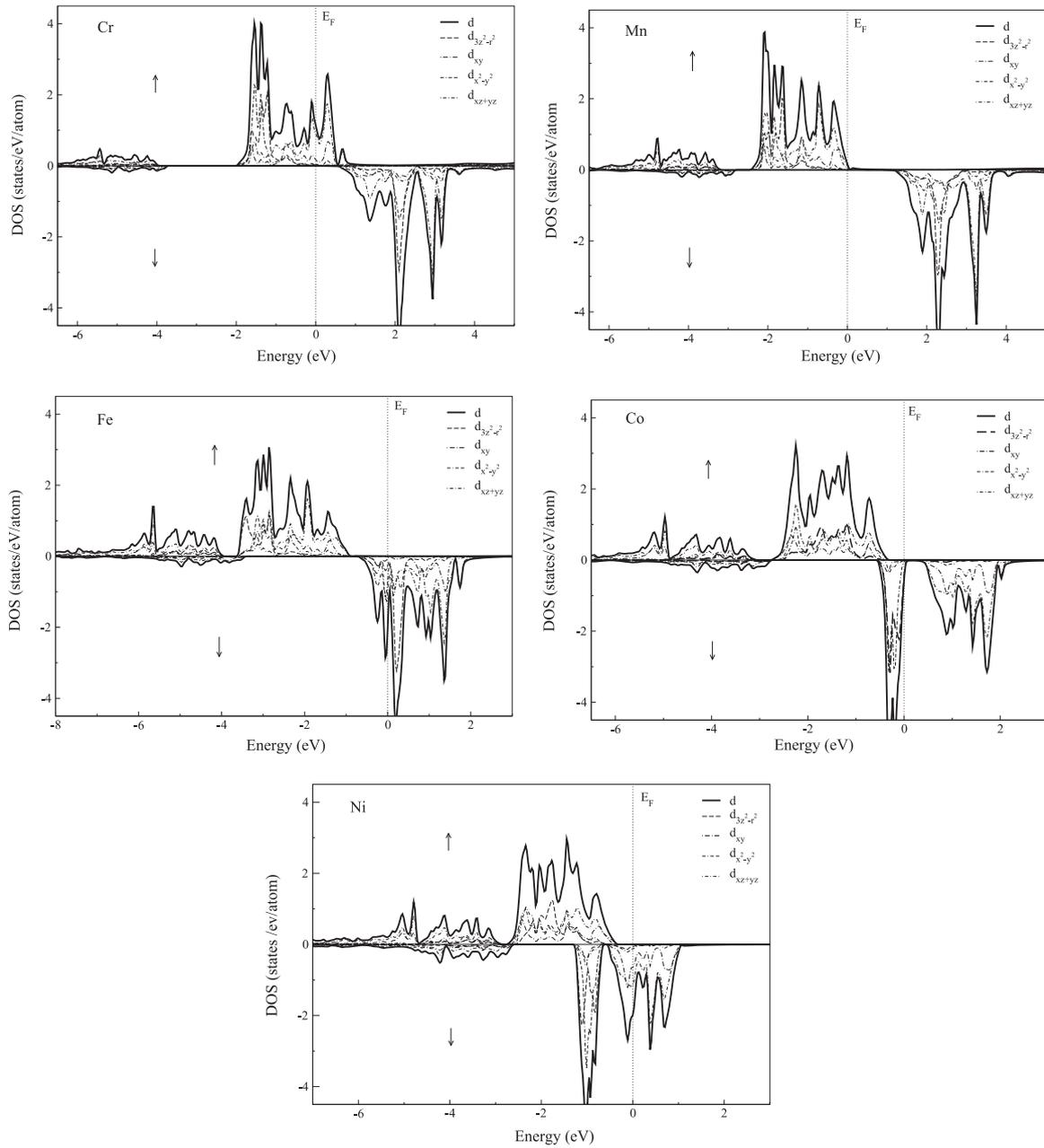


Fig. 5. Calculated D-states for Cr, Mn, Fe, Co and Ni.

Table 2
The calculated magnetic moments (μ_B) in Zn, Cr, Mn, Fe, Co, Ni and O.

| Compound | μ_{TM} | μ_O | μ_{Zn} |
|--------------------|-------------------------|---------|------------|
| ZnCrO ₂ | 4.15, 4.32 ^a | 0.11 | 0.033 |
| ZnMnO ₂ | 3.16, 3.45 ^a | 0.03 | 0.03 |
| ZnFeO ₂ | 3.46, 3.4 ^a | 0.16 | 0.02 |
| ZnCoO ₂ | 2.46, 2.36 ^a | 0.15 | 0.02 |
| ZnNiO ₂ | 1.53, 1.39 ^a | 0.18 | 0.02 |

^a Ref. [18].

in this expression, $\langle f|p_\alpha|i\rangle$ and $\langle i|p_\beta|f\rangle$ are the dipole matrix elements corresponding to the α - and β -directions of the crystal (x , y or z), and f , i are the final and initial states, respectively. W_n is the Fermi distribution function for the n th state, and E_n is the electron energy in the n th state. The real part of the elements of the dielectric tensor is obtained using the Kramer–Kronig relation:

Table 3
The calculated plasma frequency with spin-orbit coupling $\omega_{p,xx}$ (eV) for Zn (TM=Mn, Cr, Fe, Co, and Ni)O₂ compounds.

| Compound | $\omega_{p,xx}$ |
|--------------------|-----------------|
| ZnCrO ₂ | 1.72 |
| ZnMnO ₂ | 0.73 |
| ZnFeO ₂ | 1.48 |
| ZnCoO ₂ | 0.46 |
| ZnNiO ₂ | 1.40 |

$$\epsilon_1(\omega)_{\alpha\alpha} = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')_{\alpha\alpha}}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (2)$$

where P is the principal value of the integral. With the knowledge of the complex dielectric tensor components all other frequency dependent optical constants can be obtained.

The intraband transition to the dielectric tensor at $T=0$ K can be

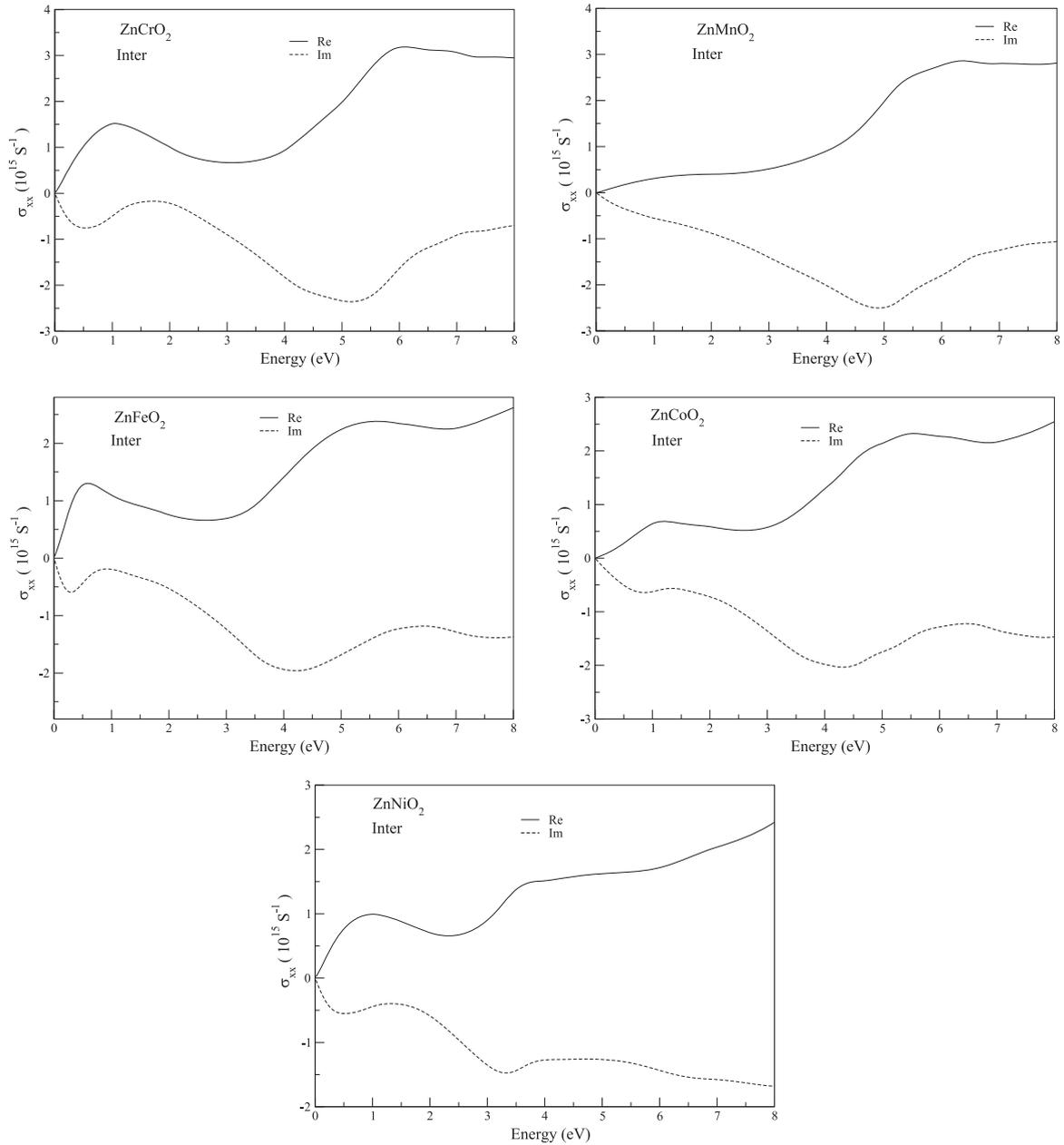


Fig. 6. Real, σ_{xx} , and imaginary, σ_{xx} , parts of the diagonal elements of the conductivity for ZnTMO₂, TM=Cr, Mn, Fe, Co and Ni.

described within the Drude model:

$$\epsilon(\omega)_{jj} = 1 - \frac{\omega_{pj}^2}{\omega^2 - i\omega\gamma_D}, \quad (3)$$

where ω_{pj} are the three components $j=(x, y, z)$ of the plasma frequency and are given by [22,23]:

$$\omega_{pj}^2 = \frac{4\pi e^2}{m^2\Omega} \sum_{n,k} \delta(E_{n\mathbf{k}} - E_F) \langle np_j | n \rangle^2, \quad (4)$$

where Ω is the volume of the unit cell, E_F is the Fermi energy and $\gamma_D = \frac{1}{\tau_D}$, where τ_D is the free electron relaxation time. We have used the value of 0.2 eV for τ_D for all our calculations. The calculated values for the plasma frequencies used in the intraband contribution to the diagonal elements of the dielectric tensor or the conductivity one are shown in Table 3.

For the polar geometry and tetragonal crystals, where both the c -direction and the magnetization are along the z -axis and perpendicular

to the sample surface the optical conductivity tensor adopts the following form [24]:

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & 0 \\ -\sigma_{xy} & \sigma_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (5)$$

In polar geometry, the Kerr-rotation θ_K and ellipticity η_K are, in a good approximation, given by [22]:

$$\theta_K + i\eta_K = \frac{-\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}\sqrt{1 + i(4\pi\sigma_{xx}/\omega)}} = \frac{-\omega\sigma_{xy}}{\omega D(\omega)}, \quad (6)$$

where $D(\omega)$ denotes the denominator of the Kerr angle, containing the diagonal terms of the optical conductivity only.

The lifetime of the excited electron states is finite. The calculation yields to the unbroadened absorptive part of the optical spectra, therefore we consider in our calculations the lifetime effect which broadens and smoothes the sharp peaks in the calculated spectra. A

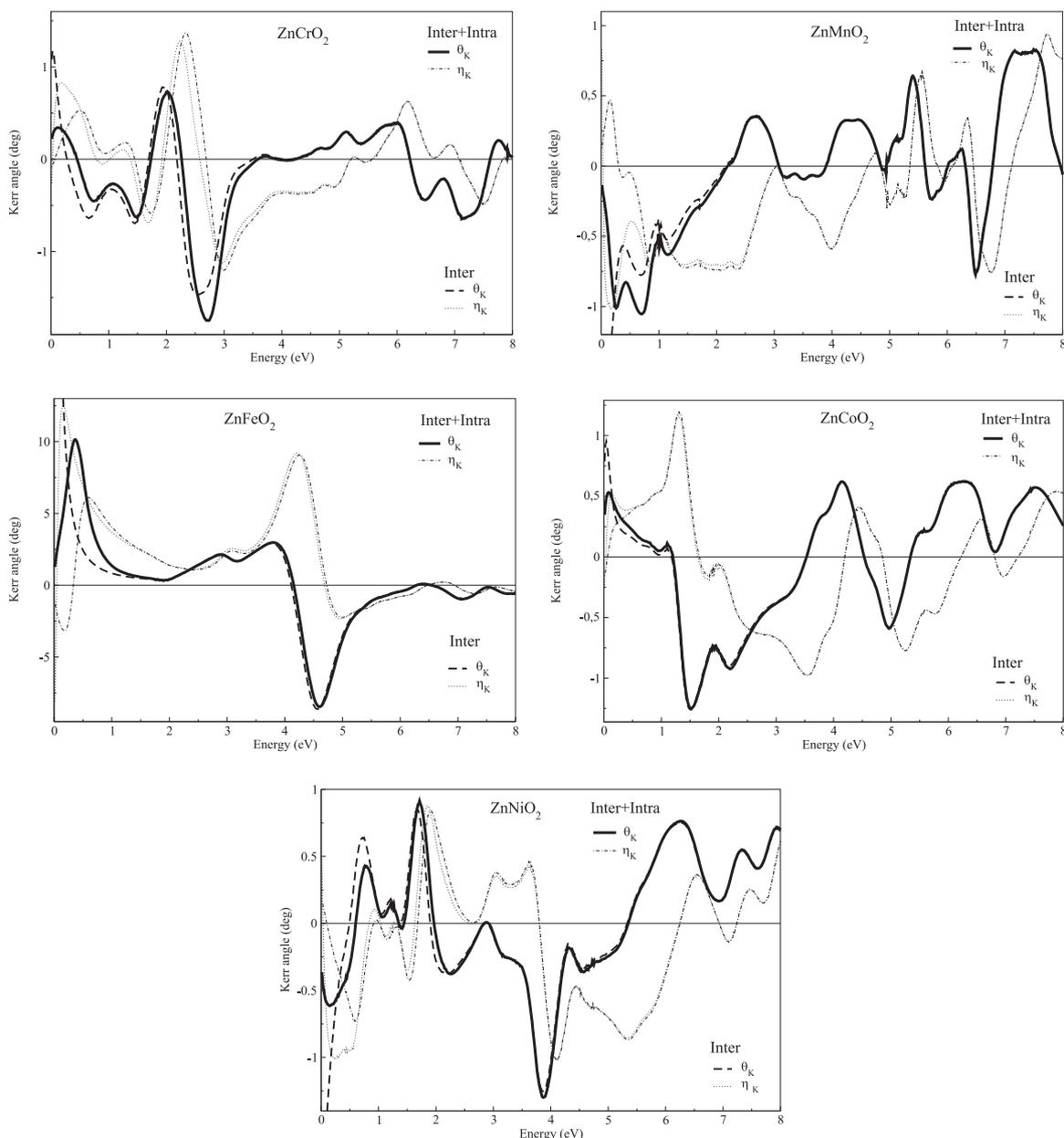


Fig. 7. Kerr spectra for ZnTMO_2 , $\text{TM}=\text{Cr, Mn, Fe, Co and Ni}$.

lifetime broadening parameter of 0.4 eV is used in the calculations.

We start by investigating the optical properties. In Fig. 6, we show the real, σ_{1xx} , and the imaginary, σ_{2xx} , parts of the diagonal components of the conductivity in the energy range of 0–8 eV, without the inclusion of the Drude term. The inclusion of this contribution affects their behavior at lower energies only. The σ_{1xx} and the σ_{2xx} curves trend is qualitatively similar for all compounds except for the Mn one (see below); for the absorptive component, a first peak occurs at lower energies (around 1–1.5 eV), followed by a minimum then by a broad peak appears at 5.5–6 eV. Whereas the dispersive component shows a first minimum at around 0.5–1 eV, then a deep minimum at around 4–5 eV. To relate the σ_{1xx} spectra to the calculated band structure, we first notice that the former is obtained with spin–orbit interaction, and a correct analysis should be performed considering the band structure with spin–orbit coupling. However, the calculated band structures with spin orbit included (not shown here) seem to be similar to that formed of the superposition of the spin up and spin down band structures. Therefore, our assignment of the peaks and structures in the absorptive part of the conductivity will be limited to the spin polarized band

structure.

The first peak occurring in ZnCrO_2 spectra is due to $\text{Cr } t_{2g}^1$ to hybridized O p and $\text{Cr } t_{2g}^1$ transitions (see Figs. 4 and 5). When the photon energy exceeds 4.5 eV, transitions from the spin down channel starts to contribute to σ_{1xx} , where we observe an increase in σ_{1xx} and formation of a shoulder. The broad peak occurring around 6 eV can be attributed to the O 2p to d^1 transitions.

For ZnMnO_2 , the first peak is absent, just a small bump instead at around 1.5 eV, followed by a shallow minimum. This behavior of almost a constant variation is explicable by the small amount of unoccupied O 2p states and the occupied d states for the majority spin channel as shown in Fig. 4. As the photon energy increases, the minority spin channel transitions start contributing giving rise to the shoulder in σ_{1xx} and the broad peak at 6 eV.

For ZnFeO_2 , as shown in Fig. 4, the majority spin channel d bands are fully occupied. The first peak in σ_{1xx} for this compound is due to Fe d^1 to (Fe d^1 , O 2p) transitions. The minimum corresponds to the exhaustion of the former transitions. The peak at 5.5 eV is due to O 2p to Fe d^1 .

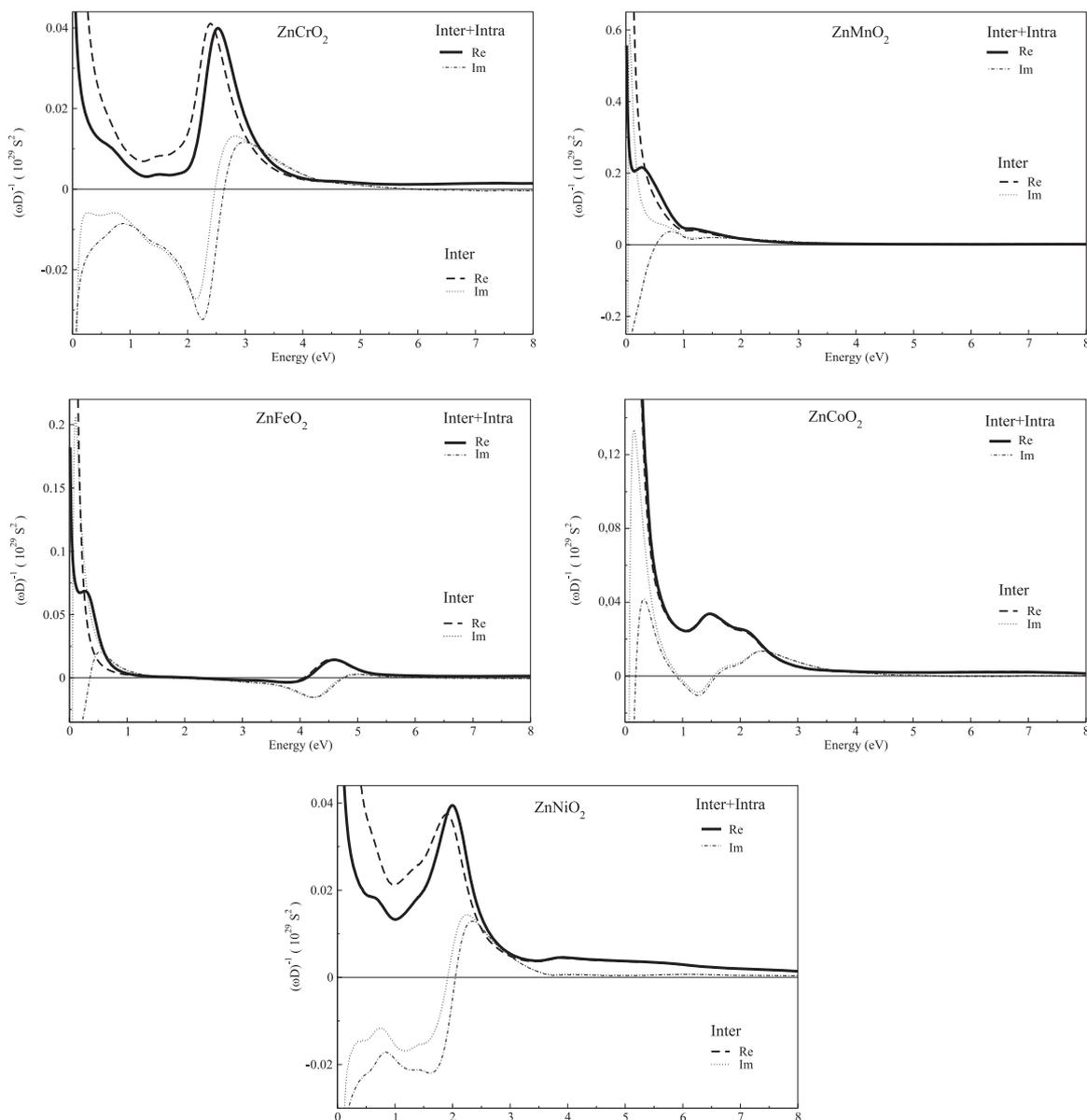


Fig. 8. Real and imaginary parts of the inverse of $(\omega D)^{-1}$ (ω times the denominator).

For ZnCoO_2 the $\text{Co } e_g^\downarrow$ are fully occupied, as shown in Fig. 5. The first peak at 1 eV is mainly due to e_g^\downarrow to t_{2g}^\downarrow transitions. The rise in σ_{1xx} is caused by the contribution of the O 2 p to t_{2g}^\downarrow transitions. The same transitions occur for the Ni compound, except that the Ni t_{2g}^\downarrow states are partially occupied. We might conclude that overall topology of the diagonal conductivity is similar for the five compounds.

It is worth adding that we did decompose the interband contribution without spin–orbit coupling of ϵ_{2xx} for each compound to spin up and spin down contributions (not shown here) and the results are consistent with the above observations.

After the understanding of the optical properties, we now start analyzing the Kerr spectra in the polar geometry. The Kerr rotation, θ_k , and ellipticity, η_k , calculated from interband transitions alone and from both interband and intraband transitions for ZnTMO_2 (TM=Cr, Mn, Fe, Co and Ni) are shown in Fig. 7. It is clear, as expected, that the low lying peaks and structures, i.e., for energies lower than 2 eV, in the spectra for each compound are affected when the intraband contributions are taken into account. Furthermore, when η_k becomes zero, a peak appears in θ_k spectra and vice versa due to the Kramers–Kronig relations. The Kerr spectra of these compounds have large Kerr effect

with the broadening parameter equals to 0.4 eV, smaller values of this parameter would increase the peak values, but almost conserve their positions. The largest value of θ_k (10°) is in the iron compound at 0.35 eV.

To investigate the origin of the Kerr spectra and according to the relation (6), the calculated spectra can be enhanced by a larger off-diagonal, σ_{xy} , and a smaller diagonal part σ_{xx} . It is worth to consider the separate contributions of them but bearing in mind that the denominator (optical contribution, i.e., $(\omega D)^{-1}$) depends only on σ_{1xx} and σ_{2xx} and the numerator (magneto-optical contribution) depends on both the real and imaginary parts of σ_{xx} and σ_{xy} [26,27]. The behavior of the calculated $(\omega D)^{-1}$ in ZnTMO_2 depends on transition elements and it is negligible beyond 3–4 eV, except for the Fe compound where it displays a resonant peak at 4.5 eV in its real and imaginary parts, which results in a large Kerr rotation angle of more than 5.5° (see below). As experimentalists often display $\omega\sigma_{xy}$ instead of σ_{xy} , we also show $\omega\sigma_{xy}$ in Fig. 9 for all studied compounds. The imaginary part of the off diagonal conductivity has a direct physical meaning. It is directly related to the difference in absorption of the left and right circularly polarized light (LCP and RCP) [28]. Therefore, its zero-crossing energies give points where the absorption coefficient for

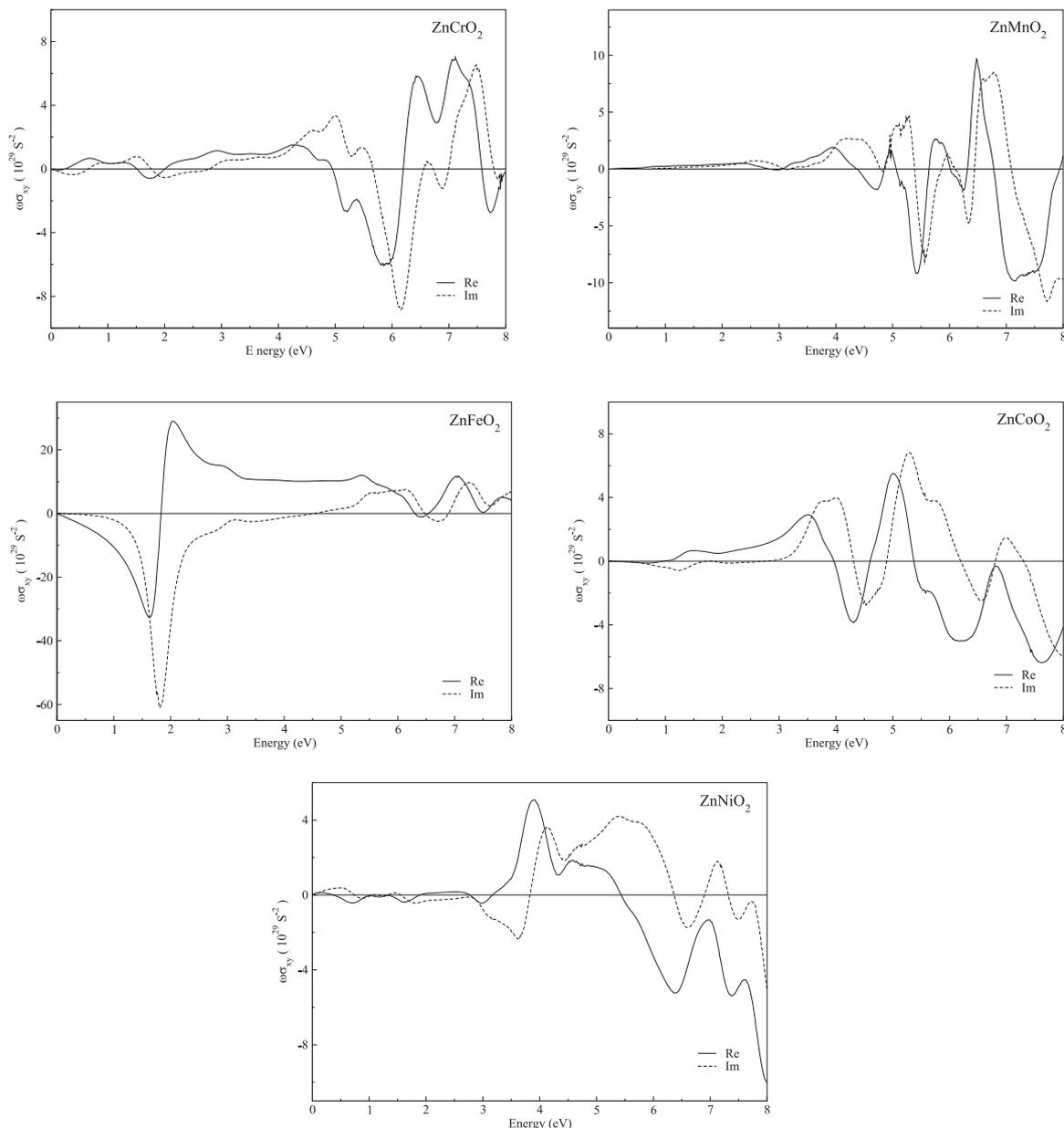


Fig. 9. Real, σ_{1xy} , and imaginary, σ_{2xy} , parts of the off-diagonal elements of the conductivity for ZnTMO₂, TM=Cr, Mn, Fe, Co and Ni.

Table 4

The peaks and positions of kerr angle and FOM for ZnTMO₂, TM=Mn, Cr, Fe, Co, and Ni, compounds.

| Compound | $ \theta_k $ (deg) | FOM (deg) |
|--------------------|--------------------|----------------|
| ZnCrO ₂ | 1.74 (2.70 eV) | 0.74 (2.60 eV) |
| | 0.38 (6 eV) | 0.32 (6 eV) |
| ZnMnO ₂ | 1.0 (0.23 eV) | 0.66 (0.22 eV) |
| | 0.71 (6.48 eV) | 0.48 (6.5 eV) |
| ZnFeO ₂ | 10 (0.35 eV) | 8.64 (0.35 eV) |
| | 8.46 (4.58 eV) | 4.25 (4.58 eV) |
| ZnCoO ₂ | 1.24 (1.5 eV) | 0.8 (1.36 eV) |
| | 0.6 (4.14 eV) | 0.15 (4.66 eV) |
| ZnNiO ₂ | 0.75 (0.24 eV) | 0.5 (0.4 eV) |
| | 0.9 (1.7 eV) | 0.46 (1.75 eV) |
| | 1.3 (3.86 eV) | 0.6 (3.92 eV) |

LCP equals to that of RCP. At lower energies less than 3 eV, except in the Fe compound, both the imaginary and real parts of $(\omega D)^{-1}$ exhibit resonant peaks, while $\omega\sigma_{xy}$ has smaller values in this energy range. The latter determines the existence and location of the peaks in the Kerr spectra while their enhancement is from the $(\omega D)^{-1}$. For ZnCrO₂, the Kerr rotation angles of 0.74° and -1.77° at 2 eV and 2.7 eV, respectively, are due to resonant peaks in the imaginary (at 2.25 eV) and the real (at 2.5 eV) parts of $(\omega D)^{-1}$, since $\theta_k = \sigma_{2xy} \text{Im}(\omega D)^{-1} \sigma_{1xy} \text{Re}(\omega D)^{-1}$, here Re and Im stand for real and imaginary, respectively, while the real and imaginary parts of $\omega\sigma_{xy}$ show small bumps at around 1.7 eV. The Kerr angles at higher energies (0.38° and -0.63° at 6 eV and 7.14 eV, respectively) are due to the structure in the off diagonal conductivity, since the values of the real and imaginary parts of $(\omega D)^{-1}$ are very small at higher energies. For the remaining compounds, all the lower lying rotation angles are due to the resonant peaks in $(\omega D)^{-1}$. So it is clear that there exists two different mechanisms for the Kerr rotation angles in the lower and higher energy regions. The former is due to the plasma resonance (i.e., optical contribution) [29]. The latter is mostly caused by the off-diagonal conductivity (i.e., magneto-optical contribu-

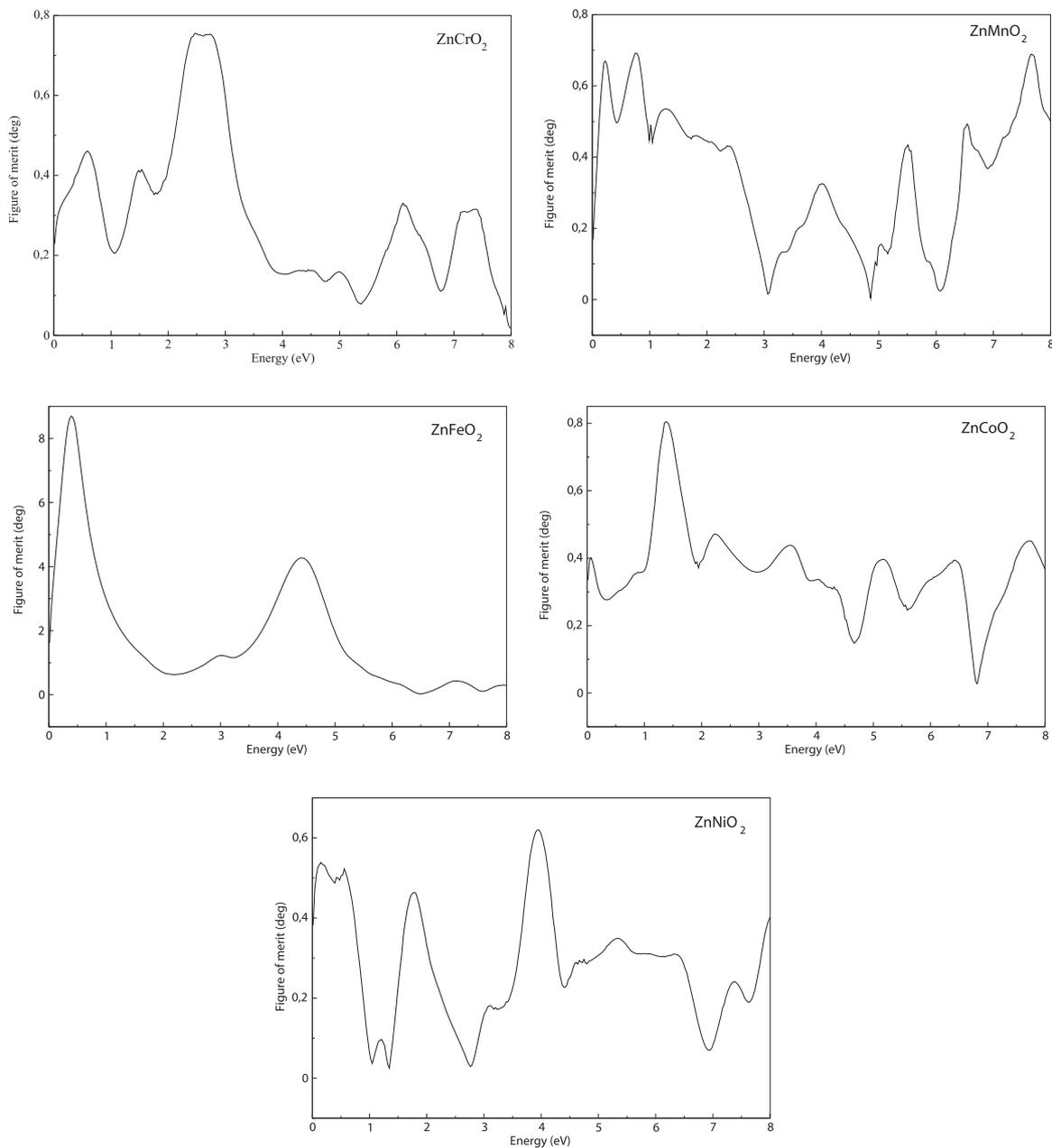


Fig. 10. Figure of merit (FOM) of ZnTMO_2 , $\text{TM}=\text{Cr, Mn, Fe, Co and Ni}$.

tion). In the Fe compound, besides the Kerr rotation angle of 10° at 0.35 eV, there is another one of -8.46° at 4.59 eV. Both of them originate from the product of $\text{Im}(D)^{-1}$ (a bump at 0.26 eV and a broad peak at 4.6 eV., see Fig. 8) and σ_{1xy} (see Fig. 9), since σ_{2xy} at these energies is very small. Table 4 summarizes the values of the Kerr rotation angles and their positions in the studied compounds.

The Kerr rotation peaks of the studied compounds occur in energy ranging from infrared to ultraviolet radiation, which might make them useful for high density storage applications. In order to identify compounds which could be suitable for magneto-optical (MO) recording materials, the so-called figure of merit (FOM), which is proportional to the signal to noise ratio in MO recording should be large. The FOM is defined [30] as $\text{FOM} \approx \sqrt{R^2(\theta_k^2 + \eta_k^2)}$, where R is the reflectivity and θ_k and η_k as defined earlier. Our calculated FOM spectra are shown in Fig. 10. The values of FOM and the corresponding energies at which they occur are given in Table 4. The large FOM values and the closeness of their positions to the Kerr rotation ones are promising indications which may have made these compounds useful for MO storage

applications and may motivate more studies on these hypothetical compounds.

4. Conclusion

In this paper, the structural and the electronic structure of the chalcopyrite compounds ZnTMO_2 , $\text{TM}=\text{Cr, Mn, Fe, Co and Ni}$ are studied by full-potential density functional theory calculations. From these electronic structure, the diagonal and off-diagonal optical conductivity tensor, and the magneto-optical polar Kerr spectra have been calculated. The polar Kerr rotation is found to be quite large in these compounds, ranging the infrared to the UV energy range radiation. Especially in ZnFeO_2 , the largest Kerr angles are 10° at 0.35 eV and -8.46° at 4.59 eV. The contribution to the Kerr spectra from the diagonal optical conductivity, σ_{xx} denoted by $(\omega D)^{-1}$ is large in the low energy region, while in the high energy region the contribution of $\omega\sigma_{yy}$ dominates. The calculated FOM shows that these compounds might be useful for high storage applications. Our results may motivate

further studies on these compounds.

Acknowledgments

One of the authors (B. Benneker) is very grateful to Professor P. Blaha and his team (Vienna University of Technology, Austria) for providing the wien2k package used in performing this calculation.

References

- [1] S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S. Von Molnar, M.L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, D.M. Treger, *Science* 294 (2001) 1488.
- [2] T. Jungwirth, J. Sinova, J. Masák, J. Kučera, A.H. MacDonald, *Rev. Mod. Phys.* 78 (2006) 809.
- [3] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, *Science* 287 (2000) 1019.
- [4] G.Y. Gao, K.L. Yao, E. Sasioglu, L.M. Sandratskii, Z.L. Liu, J.L. Jiang, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 174442.
- [5] S.H. Jeong, B.S. Kim, B.T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 2625.
- [6] J. Kumar, S. Ramasubramanian, R. Thangavel, M. Rajagopalan, *Springer Ser. Mater. Sci.* 180 (2014) 309.
- [7] K. Sato, K.H. Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000) L555.
- [8] S.S. Yan, C. Ren, X. Wang, Y. Xin, Z.X. Zhou, L.M. Mei, M.J. Ren, Y.X. Chen, Y.H. Liu, H. Garmestani, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 2376.
- [9] D.P. Norton, S.J. Pearton, A.F. Hebard, N. Theodoropoulou, L.A. Boatner, R.G. Wilson, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 239; D.P. Norton, M.E. Overberg, S.J. Pearton, K. Pruessner, J.D. Budai, L.A. Boatner, M.F. Chisholm, J.S. Lee, Z.G. Kim, Y.D. Park, R.G. Wilson, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 5488.
- [10] H.J. Lee, S.Y. Jeong, C.R. Cho, C.H. Park, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 4020.
- [11] Y.P. Zhang, Shi-Shen Yan, Yi-Hua Liu, Miao-Juan Ren, Y. Fang, Y.X. Chen, G.L. Liu, M. Mei, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 042501.
- [12] Z. Jin, T. Fukumura, M. Kawasaki, K. Ando, H. Saito et al., *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 3824.
- [13] K. Ando, H. Saito, Z. Jin, T. Fukumura, M. Kawasaki, et al., *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 7284.
- [14] D. Singh, *Planes Waves, Pseudo-potentials and the LAPW Method*, Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London, 1994.
- [15] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, 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.
- [16] M. Peterson, F. Wagner, L. Hufnagel, M. Scheffler, P. Blaha, K. Schwarz, *Comput. Phys. Commun.* 126 (2000) 294.
- [17] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [18] R. Thangavel, M. Rajagopalan, J. Kumar, *J. Magn. Magn. Mater.* 320 (2008) 774.
- [19] P.E. Blochl, O. Jepsen, J.O.K. Anderson, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 16223.
- [20] D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 30 (1944) 244.
- [21] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, *Comput. Phys. Commun.* 175 (2006) 1.
- [22] V.N. Antonov, P.M. Oppeneer, A.N. Yaresko, A.Ya. Perlov, T. Kraft, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 13012.
- [23] V.N. Antonov, B. Harmon, A. Yaresko, *Electronic Structure and Magneto-optical Properties of Solids*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2004, p. 65.
- [24] W. Reim, J. Schoemes, E.P. Wohlfarth, K.H.J. Buschow (Eds.), *Handbook of Magnetic Materials* Vol. 5, Elsevier, 1990, p. 139.
- [25] J. Schoenes, W. Reim, *Phys. Rev. Lett.* 1988 (1988).
- [26] A. Stroppa, S. Picozzi, A. Continenza, M. Kim, A. Freeman, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 035208.
- [27] J.L. Erskine, E.A. Stern, *Phys. Rev. B* 8 (1973) 1239.
- [28] H. Feil, C. Haas, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 65.
- [29] M. Mansuripur, *The Physical Principles of Magneto-Optical Recording*, Cambridge University Press, Cambridge, England, 1995, p. 206.