

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université 8 Mai 1945 Guelma
Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière
Département des Sciences de la Matière



THÈSE
Présentée pour obtenir le grade de
DOCTEUR EN SCIENCES
Spécialité :

PHYSIQUE

THÈME

Etude des propriétés magnétiques des multicouches métal/oxyde

PAR

Benamara Ouarda

Devant le jury :

Président :	K. ALIOUA	Professeur,	Université de Souk Ahras
Rapporteur :	A. BOUFELFEL	Professeur,	Université 8 Mai 1945 Guelma
Examineurs :	N. BAADJI	M C A,	Université de M'sila
	K. ZANAT	M. C. A,	Université 8 Mai 1945 Guelma ,

Remerciements

Au Nom De Dieu Le Clément ET Le Miséricordieux

La réussite d'un docteur doit beaucoup à l'environnement scientifique et humain dans lequel il se déroule . je souhaiterais ici remercier, sincèrement, toutes les personnes grâce auxquelles ce travail de thèse a été rendu possible . j'espère n'y oublier aucune d'elles.....

J'adresse mes vifs remerciements et mon estime à Monsieur Boufelfel Ahmed, mon directeur de thèse, professeur à l'Université de Guelma d'avoir accepté de diriger cet thèse ; et d'avoir partagé ses connaissances, son temps et sa compétence tout le long de sa préparation . je lui transfère mon infinie gratitude.

Je suis très honoré que monsieur Alioua Kamel professeur à l'université de Souk Ahras, ait accepté de juger ce travail et aussi, d'être président du jury.

J'adresse mes sincères remerciements à monsieur Zanat Kamel maître de conférence classe A à l'université 8 Mai 1945 Guelma, pour l'honneur qu'il m'a fait d'accepté d'être rapporteur de cette thèse.

Je suis tout particulièrement sensible à l'honneur que m'a fait Monsieur Baadji Nadjib maître de conférence classe A à l'université de m'sila en acceptant d'être rapporteur de ce travail.

Enfinement un grand merci va à mon adorable famille : à ma mère , à mon marié , à mes sœurs, spécialement ma sœur Fatima qui m'a aidé et encouragé, à mon enfant mouhamed , merci à vous tous . c'est sur j'ai de la chance d'avoir une si belle famille et plus encore sans vous , cela aurait été beaucoup, beaucoup plus difficile à réaliser.

Benamara Ouarda

Résumé:

Nous avons étudié les propriétés magnétiques de Hexagonale polymorphe BaTiO_3 , dopé par les métaux de transition (TM) (Fe, Co, Cr) incluent des lacunes d'oxygène.

Le plus stable dans nos systèmes dopés est le système dopé par le Co avec une énergie de formation de lacune d'oxygène de 8,10 eV par rapport aux systèmes Fe et Cr qui sont 8,80 eV, 12.36eV respectivement. La phase antiferromagnétique (AFM) de BaTiO_3 est altérée par le dopage et a conduit les nouveaux composés à la phase ferromagnétique. Pour chaque cas de dopage, le métal de transition induit un moment magnétique non négligeable dans la structure $\text{BaTi}_{0.95}\text{TM}_{0.05}\text{O}_3$. En outre, la quantité de défauts d'oxygène influe directement sur le moment magnétique total et les propriétés de conduction.

Pour $\text{BaTi}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{2.95}$ nous constatons que le système est à ferromagnétique semi-métallique et le moment magnétique est inversé en respectant le système d'oxygène vacant libre. Le caractère semi-métallique est également présent dans $\text{BaTi}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_{2.95}$ mais sans retournement du moment magnétique total. La structure magnétique des systèmes $\text{BaTi}_{0.95}\text{TM}_{0.05}\text{O}_{2.5}$ est ferromagnétique et l'influence de la concentration d'oxygène vacant a montré une amélioration de l'état ferromagnétique.

Le spectre de rotation de Kerr est contrôlé par σ_{2xy} à basses énergies (0,4-1,5 eV). Nos résultats montrent une grande valeur de la rotation de Kerr de $-1,3^\circ$ et $-1,6^\circ$ pour les systèmes $\text{BaTi}_{0.09}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{BaTi}_{0.09}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ respectivement.

Mots-clés: BaTiO_3 ; Magnétisme; multiférroniques; semi-métallique; les lacunes d'oxygène.

Abstract

We have studied the magnetic properties of Hexagonal polymorph of BaTiO_3 , doped with transition (TM) (Fe, Co, Cr) and having oxygen vacancies.

The most stable in our doped systems is Co-system with an oxygen vacancy energy formation of 8.10 eV compared with Fe and Cr system which are 8.80 eV, 12.36eV respectively. The anti ferromagnetic (AFM) phase of BaTiO_3 is altered by doping and drove the new compounds to the ferromagnetic phase. For each case of doping, the transition metal induced a non negligible magnetic moment in the structure $\text{BaTi}_{0.95}\text{TM}_{0.05}\text{O}_3$. Furthermore, the amount of oxygen defects influences directly the total magnetic moment and the conduction properties.

For $\text{BaTi}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{2.95}$ we found the system is half metallic ferromagnetic and the magnetic moment is reversed with respect to oxygen vacancy free system. The half metallic character is also present in $\text{BaTi}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_{2.95}$ but with no flipping of total magnetic moment. For $\text{BaTi}_{0.95}\text{TM}_{0.05}\text{O}_{2.5}$ systems the magnetic structure is ferromagnetic and the influence of oxygen vacancy concentration is shown in the enhancement of the ferromagnetic state.

The Kerr rotation spectrum is controlled by σ_{2xy} at low energies (0.4–1.5 eV). Our results show a large value of the Kerr rotation of -1.3° and -1.6° for $\text{BaTi}_{0.09}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{BaTi}_{0.09}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ respectively.

Keywords: BaTiO_3 ; Magnetism; Multiferroic; half metallic; oxygen vacancy.

ملخص:

لقد درسنا باستخدام المبادئ الأولية للحسابات تأثير الفلزات الانتقالية الحديد، الكوبلت ، الكروم في البنية سداسية ل $BaTiO_3$ عن طريق عملية التشبع وتأثير شواغر الأكسجين على الخواص المغناطيسية. الأكثر استقرارا في الانظمة المشبعة المدروسة النظام المشبع ب الكوبلت مع طاقة تشكيل الشغور للأكسجين المنزوع مقدرة ب 8.10 أفولت مقارنة مع نظام الحديد والكروم التي تقدر ب 8.80 أفولت، 12.36 أفولت على التوالي. المرحلة المضادة المغناطيسية للهيكل $BaTiO_3$ وتتأثر بالتشبع مما يحول الانظمة الجديدة المشبعة الى المرحلة المغناطيسية.

لكل حالة تشبع بالمعادن الانتقالية ينتج عنها عزم مغناطيسي في الهيكل $BaTi_{0.95}TM_{0.05}O_3$. ومع ذلك فإن كمية الأكسجين الشاغرة يؤثر بشكل مباشر على العزم المغناطيسي الكلي وخصائص التوصيل. ل $BaTi_{0.95}Co_{0.05}O_{2.95}$. وجدنا أن هذا النظام هو نصف معدني مغناطيسي ويتم عكس عزم مغناطيسي في نظام حر منزوع الاكسجين. الطابع نصف معدني موجود أيضا في $BaTi_{0.95}Cr_{0.05}O_{2.95}$ ولكن مع عدم وجود إعادة توجيه العزم المغناطيسي الكلي. لأنظمة $BaTi_{0.95}TM_{0.05}O_{2.5}$ هيكل مغناطيسي و تأثير تركيز الاكسجين الشاغر مبيّن في زيادة الحالة المغناطيسية.

يتم التحكم في دوران الطيف كبير من قبل σ_{2xy} في مجال الطاقات المنخفضة (4،0-1،5 إف). نتائجا تظهر قيمة كبيرة للتناوب كبير من -1.3 ° و -1.6 درجة ل $BaTi_{0.95}Fe_{0.05}O_3$ ، $BaTi_{0.95}Cr_{0.05}O_3$ على التوالي.

كلمات البحث :

$BaTiO_3$, المغناطيس , متعددات لمتغظ , انصاف المعادن , شواغر الاكسجين.

Table des matières

	Page
Remerciements	
Résumé	
Abstract.	
ملخص	
Table des matières.	
Introduction générale	1
Chapitre 1: Généralité sur les pérovskites multiferroïques	
1.1 L'effet magnéto électrique	4
1.2 Les multiferroïques	4
I.2.1 Introduction.....	4
I.2.2 Définition de multiferroïques.....	5
I.2.3 Définition des ordres ferroïques.....	5
I.2.4 Propriétés fondamentale des multiferroïque.....	6
I.2.4.1 Origine du magnétisme.....	6
I.2.4.1.1 Paramagnétisme.....	7
I.2.4.1.2 Diamagnétisme.....	7
I.2.4.1.3 Ordre magnétique dans les solides.....	8
I.2.4.1.4 Interaction d'échange.....	9
I.2.4.1.5 Echange direct.....	11
I.2.4.1.6 Super échange.....	12
I.2.4.1.7 Interactions RKKY.....	12
I.2.4.1.8 Doubles échanges.....	12
I.2.4.1.9 Anisotropie Echange Interaction.....	13
I.2.4.2 Ferroélectrique.....	14
I.2.5 Les applications des multiferroïque.....	14
1.3 Structure du BaTiO ₃	15
1.3.1 Transition de phase	15
1.3.2 Polymorphisme BaTiO ₃	16
I.3.3 Structure cubique et tétragonale du BaTiO ₃	17
I.3.4 Structure hexagonale.....	17
1.4 Les propriétés du titanate de baryum	19
1.4.1 Les propriétés diélectriques.....	19
1.4.2 Les lacunes d'oxygènes dans les pérovskites.....	20
I.5 Généralités sur les métaux de transition.....	20
I.6 Motivation de cette thèse.....	22
I.6.1 Pourquoi le dopage du BaTiO ₃ par les métaux de transition?.....	23
I.6.2 Les travaux du dopage de BaTiO ₃ par les métaux de transitions.....	23
Bibliographie	25
Chapitre II: Formalisme numérique	
II.1 Introduction.....	28
II.2 Approximation de Born Oppenheimer	28
II.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	29
II.3.1 Principes.....	29
II.3.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	30

II.3.3 Les équations de Kohn-Sham.....	30
II.3.4 La fonctionnelle d'échange-corrélation.....	31
II.3.4.1 Approximation de la densité locale (LDA).....	32
II.3.4.2 Approximation du gradient généralisé (GGA).....	33
II.3.5 Résolution des équations de Kohn-Sham.....	34
II.4 La méthode LMTO (Linear Muffin-tin Orbitals).....	35
II.4.1 Introduction.....	35
II.4.2 Base de la méthode LMTO.....	36
II.4.3 Termes de la correction combinée.....	42
II.4.4 Formalisme SPR-LMTO-ASA.....	44
II.4.5 Calcul de la structure de bandes.....	47
II.4.6 Convergence et stabilité.....	47
II.5 Conclusion.....	48
Bibliographie.....	49
Chapitre III: Résultats et discussions	
III.1 Introduction.....	51
III.2 Détails de Calcul.....	51
III.3 Résultats et discussions.....	52
III.3.1 Energies de formation et de l'état fondamental.....	52
III.3.2 Propriétés magnétique du BaTiO ₃ dopé.....	54
III.3.3 L'influence de l'oxygène vacants.....	58
Bibliographie.....	61
Chapitre IV: Les propriétés magnéto-optiques	
IV.1 Introduction.....	62
IV.2 Les propriétés Magnéto-optique.....	62
IV.3 La théorie de l'effet Kerr.....	62
IV.4 La base géométrique de l'effet Kerr.....	65
IV.4.1 L'effet Kerr polaire (P-MOKE).....	65
IV.4.2 L'effet Kerr longitudinal (L-MOKE).....	67
IV.4.3 L'effet Kerr transversal (T-MOKE).....	68
Bibliographie.....	72
Conclusions générale.....	73

Liste des tableaux.

Liste des figures.

Introduction générale

Les matériaux multiferroïques ont reçu une intense attention au cours des dernières années [1-5]. Ceci est principalement dû à leurs applications potentielles basé sur l'effet de couplage magnétoélectrique. Pour introduire le ferromagnétisme dans un matériau ferroélectrique sans ferromagnétisme à l'origine, l'une des approches communes est de doper les impuretés magnétiques dans le matériau hôte ferroélectrique [4]. L'autre approche consiste à combiner un matériau ferroélectrique et un matériau ferromagnétique ensemble en un matériau composite, qui présente des propriétés multiferroïques. Ces matériaux ont attiré une attention considérable et des raisons technologiques.

La Coexistence des polarisations magnétiques et électriques n'est pas un incident connu dans la nature et sont faites dans les laboratoires pour les futures applications de dispositifs pratiques, comme une mémoire de type transistor de spin [5], également utilisé comme capteurs, des substrats, des électrodes catalytiques et sont des candidats prometteurs pour les dispositifs optoélectroniques et spintronique [6].

Les propriétés physiques des oxydes pérovskites ont été très étendues par l'introduction de divers défauts [7-9]. Parmi eux, les lacunes d'oxygène, car il est l'un des défauts élémentaires et intrinsèques dans les oxydes pérovskites et peut grandement influencer les propriétés de l'oxyde [10]. Par exemple, les postes vacants d'oxygène peuvent provoquer la transition isolant-métal dans les oxydes pérovskites [11]. L'avantage de matériaux d'oxyde de pérovskite est la solubilité élevée à l'équilibre de dopage des ions de métaux de transition dans la structure.

Dans cette thèse, nous présentons le titanate de baryum pérovskite (BaTiO_3) dopée d'un métal de transition [12, 13] comme un système potentiel d'oxyde magnétique nano-diluer (DMO), car il est connu d'être dopé facilement avec des ions de métaux de transition jusqu'à de très grandes concentrations [14-16]. Plus précisément un matériau bien connu avec une structure pérovskite l'hexagonal ferroélectrique BaTiO_3 dopé avec Fe^{+3} est. Donc, comme étant un dopant accepteur (substitué par Ti^{+4}) conduit généralement à la formation de lacunes d'oxygène dans BaTiO_3 . On croit que les lacunes d'oxygène sont responsables de la formation

de la phase hexagonale du céramique BaTiO_3 dopées du Fe [17-19]. En outre, il est bien connu que le site B, Ti^{+4} peut facilement être remplacé par d'autres ions métalliques de transition, y compris les ions magnétiques, tels que Fe^{+3} et autres [20, 21].

Récemment le côté expérimental a attiré beaucoup d'intérêt sur la présence éventuelle de très grande magnéto-optique (MO) dans des matériaux non magnétiques contenant des éléments de transition magnétiques tels BaTiO_3 dopé Fe [22, 23]. Les effets MO peuvent être étudiés soit dans la transmission d'effet Faraday ou en réflexion d'effet Kerr. L'effet Faraday ne peut être étudié dans des films suffisamment minces. Tandis que la magnéto-optique de l'effet Kerr (MOKE) est importante dans la technologie d'enregistrement MO.

BaTiO_3 dopée par les métaux de transition ont été étudié expérimentalement [24-26], mais au mieux de notre connaissance l'interprétation des propriétés magnétiques en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité est à peine faite pour ces systèmes.

Le plan de cette thèse est de présenter les résultats des énergies de formation pour tous les systèmes considérés avec l'impureté de métal de transition et le défaut d'oxygène. La façon de créer des postes vacants dans la cellule est inspirée par les travaux de Meyer et al [27] qui a déclaré que la mobilité de la concentration des postes vacants est réduite dans le voisinage des ions de dopage. Ceci est en accord avec d'autres résultats expérimentaux [28]. Les propriétés magnétiques sont déduites à partir des propriétés de l'état fondamental de la structure électronique. MOKE ont été calculés.

Nous avons partagé la thèse en quatre chapitres. Le premier chapitre sera consacré pour l'état de l'art sur les éléments que nous avons étudié (BaTiO_3 , les métaux de donner transitions...) ainsi que les travaux effectués sur son dopage avec les métaux de transition. Le deuxième chapitre représente le formalisme numérique appliqué qui est la méthode LMTO sous la DFT. Dans le troisième chapitre nous présentons une étude ab initio sur les propriétés magnétiques de l'hexagonal $\text{BaTi}_{0.95}\text{TM}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$; $\text{TM} = [\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Co}]$ ou sont présentés les résultats de nos calculs avec discussion. Le dernier chapitre est consacré à l'étude des propriétés magnéto-optique de ce système du point de vue théorique.

Bibliographie

- [1]. H.F. Zhang, S.W. Or, H.L.W. Chan, Mater. Res. Bull. 44(2009)1339.
- [2]. C.W. Nan, N. Cai, L. Liu, J. Zhai, Y. Ye, Y. Lin, J. Appl. Phys. 94 (2003) 5930.
- [3]. M.P. Singh, W. Prellier, L. Mechin, C. Simon, B. Raveau, J. Appl. Phys. 99(2006) 024105.
- [4]. M.A. Zurbuchen, T. Wu, S. Saha, J. Mitchell, S.K. Streiffer, Appl. Phys. Lett. 87(2005) 232908.
- [5]. A.A. Belik, M. Azuma, T. Saito, Y. Shimakawa, M. Takano, Chem. Mater. 17(2005) 269-273.
- [6]. J.M.D. Coey, M. Viret, S.V. Molnacuiter, Adv. Phys.48 (1999) 167.
- [7]. Lu H B, Yang G Z, Chen Z H, Appl Phys Lett. 84(2004)5007–5010
- [8]. Wang J L, Mckinstry S T, Appl Phys Lett. 89(2006)172906
- [9]. Chen G F, Li Z, Wu D, Phys Rev Lett 100(2008) 247 002
- [10]. Yang Fang, JIN KuiJuan, LU HuiBin, HE Meng, Sci China Phys Mech Astron 53 (2010) 5
- [11]. Calvani P, Capizzi M, Danato F, Phys Rev B 47 (1993) 8917-8922
- [12]. S. Ray, P. Mahadevan, S. Mandal, S.R. Krishnakumar, C.S. Kuroda, T. Sasaki, T.Taniyama, M. Itoh, Phys. Rev. B 77(2008)104416.
- [13]. Chakraborty T, Ray S and Itoh M, Phys. Rev. B 83 (2011)144407
- [14]. Keith G M, Sarma K, Alford N M, Sinclair D C, J. Electroceram 13 (2004)305–9
- [15]. Vanderah T A, Loezos J M, Roth R S, J. Solid StateChem. 121 (1996)38–50
- [16]. Grey I E, Christina L, Cranswick L M D, Roth R S, Vanderah T A, J. Solid State Chem. 135 (1998)312–21
- [17]. R. Bottcher, H.T. Langhammer, T. Muller, H.P. Abicht, J. Phys:Condens. Matter 20(2008)505209.
- [18]. K.C. Kao, Dielectric Phenomena in Solids, Elsevier Academic Press, London, 2004.
- [19]. R.M. Glaister, H.F. Kay, Proc. Phys. Soc. 76(1960) 763.
- [20]. I.E. Grey, C. Li, L.M.D. Cranswick, R.S. Roth, T.A. Vanderah J, Solid State Chem 135(1998) 312.
- [21]. E. Mashkina, C. McCammon, F. Seifert, J. Solid State Chem 177 (2004)262.
- [22]. H. S. Kim, Lei Bi, G. F. Dionne, C. A Ross, J. Appl. Phys. 93,092506 (2008).
- [23].
- [24]. P.M. Oppeneer, T. Maurer, J. Sticht, J. Kubler, Phys. Rev. B 45 (1992) 10924.
- [25]. N. V. Dang, T. D. Thanh, L. V. Hong, J. Appl. Phys. 110(2011) 043914.
- [26]. QIU Shen-yu, LI Wang, LIU Yu, LIU Gui-hua, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 20(2010)1911–1915.
- [27]. G.-P. Du, Z.-J. Hu, Q.-F. Han, X.-M. Qin, W.-Z. Shi, Journal of Alloys and Compounds 492(2010)79-81
- [28]. M. Meyer, N. Nicoloso, V. Jaenisch, Phys. Rev. B: Condens. Matter 56(1997)5961
- [29]. F. Shimojo, H. Okazaki, J. Phys. Soc. Jpn. 61(1992)4106-4118.

Chapitre I

Généralité sur les pérovskites multiférröiques

I.1 L'effet magnéto électrique

Depuis la prédiction de l'effet magnétoélectrique intrinsèque par Curie en 1894 beaucoup de progrès ont été accomplis dans ce domaine [1]. L'effet magnéto-électrique (ME) est l'apparition d'une polarisation électrique à l'application d'un champ magnétique ou par l'apparition d'une aimantation sur l'application d'un champ électrique. Landau et Lifshitz ont suggéré que l'effet ME est seulement autorisé dans le temps des médias asymétriques [2]. En 1960 il a été montré théoriquement que Cr_2O_3 viole le renversement du temps symétrique [3] suivie d'une observation expérimentale du champ électrique induisant une aimantation [4] et un champ magnétique induisant une polarisation dans Cr_2O_3 [5]. Bien que l'effet observé fût de très faible amplitude pour être utile dans toute application pratique.

I.2 Les multiférröiques

I.2.1 Introduction

Cependant pour qu'un cristal de type ABO_3 soit ferroélectrique, le cation central B doit être dans une configuration électronique de d^0 pour permettre l'hybridation avec les orbitales p de l'oxygène. Cette configuration électronique interdit la présence de magnétisme qui nécessite des orbitales d non vide sur le site B.

Pour la coexistence de la ferroélectricité et du magnétisme une solution a été apportée par une équipe russe dans les années 60 [6] qui était de substituer une partie des ions d^0 par des ions avec une configuration d^n de types Fe. Ainsi, le composé PbWO_3 qui est ferroélectrique et présente un moment magnétique par ajout de Fe sur le site B pour former

$\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$; le premier matériaux qui affiche l'ordre ferroélectrique et magnétique simultanément. Dans les années 70 beaucoup de multiférröiques sont synthétisés sous forme massive. En 1973, Schmid écrit une première revue [7] et répertorie 80 composés multiférröiques. Cependant, le couplage magnéto-électrique dans les multiférröiques reste faible.

Dans les années 90, l'apparition de nouvelles méthodes de croissance en particulier sous forme de couche mince et la possibilité de travailler plus facilement à basse température relancent les recherches sur les systèmes multiférröiques.

Depuis les années 2000, la littérature est abondante sur les études de multiférröiques. Une étape est franchie avec la publication en 2003 par l'équipe de Ramesh de l'apparition d'une forte polarisation ainsi que d'un moment magnétique significatif dans des couches minces de

BFO [8]. Le ferroélectromagnet le plus proche de *BFTO* est $BiFeO_3$, qui est un ferroélectrique et ferromagnétique

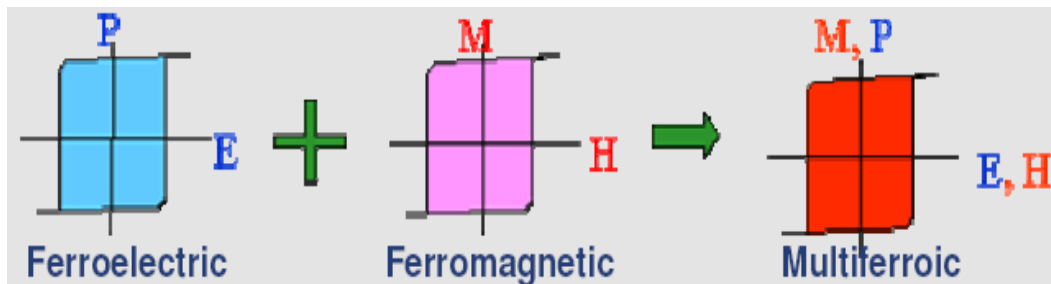


Figure I.1: Représentation des multiférriques

I.2.2 Définition de multiferroïque

Les matériaux présentant simultanément des propriétés ferroélectricité plus un ordre magnétique doivent se trouver dans une région possédant une certaine [9] température ainsi que la propriété de couplés les paramètres d'ordre magnétiques et diélectriques, de sorte que la ferroélectricité peut être contrôlé par le magnétisme et vice versa. Cependant, il est très rare dans la nature que les deux polarisations magnétiques et électriques coexiste dans une seule substance.

I.2.3 Définition des ordres ferroïques

Avant de définir un matériau multiferroïque, il convient de définir les différentes propriétés ferroïques observables. Originellement, il existe trois types de propriétés ferroïques :

- La ferroélectricité ;
- Le ferromagnétisme ;
- La ferroélectricité.

Un cristal ferroélectrique possède une polarisation électrique spontanée stable et renversible qui se manifeste sous la forme de déplacements atomiques coopératifs.

Un cristal ferromagnétique montre une aimantation spontanée stable et renversible due au phénomène quantique d'échange.

Un cristal ferroélectrique est caractérisé par une déformation que l'on peut retourner par l'application de contraintes sur celui Aizu donne la première définition du multiferroïsme en 1970 [10].

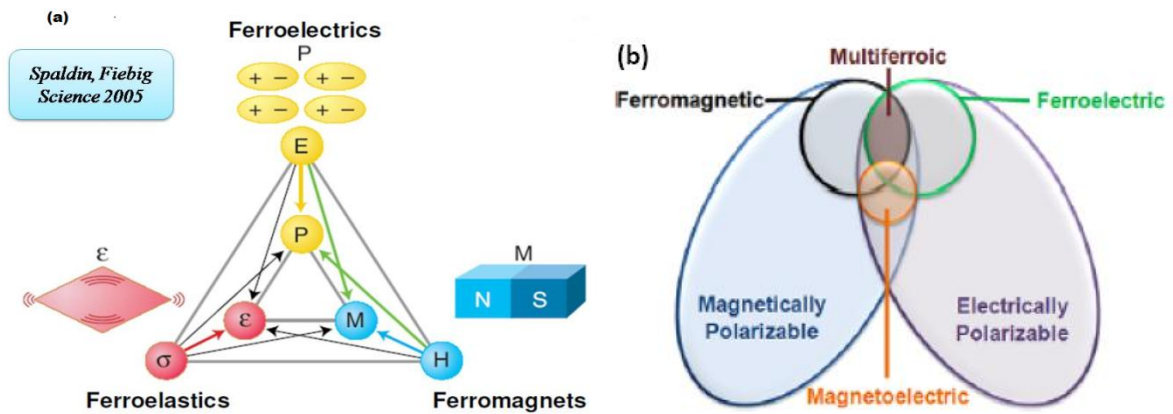


Figure I.2 : (a) Une représentation schématique d'un couplage entre les paramètres d'ordre dans les multiférröiques [11], (b) Relation entre les matériaux multiférröiques et magnéto-électriques[12].

Un cristal est dit multiférröique lorsqu'il possède deux ou plusieurs états orientés en l'absence de champ extérieur, et que l'on peut passer entre ces états par l'application d'un champ magnétique, d'un champ électrique, de contraintes mécaniques ou toutes combinaisons de ceux-ci.

Néanmoins, les principales recherches s'effectuent sur les matériaux présentant seulement deux des trois propriétés férröiques, et principalement sur ceux présentant de la ferroélectricité et du ferromagnétisme.

I.2.4 Propriétés fondamentale des multiférröique

I.2.4.1 Origine du magnétisme

Le magnétisme connu existe sous de nombreuses et différentes formes dont les origines présente un défi à comprendre depuis des siècles. Tous les matériaux peuvent être divisés en deux catégories ; des matériaux montrent un ordre magnétique à longue terme, et des matériaux qui ne sont pas. A leurs tour, ces derniers ne possèdent pas un moment magnétique permanent peuvent être divisés en deux classes, paramagnétiques et diamagnétiques. Si l'aimantation du matériau est M dans un champ magnétique appliqué H , la susceptibilité magnétique χ pour un support linéaire peut être définie comme étant:

$$\chi = M/H \quad (\text{I.1})$$

Selon le signe de χ , les matériaux sont divisés en deux catégories mentionnées ci après ; un matériau ayant une susceptibilité magnétique positive est désignée en tant que matériau paramagnétique tandis qu'un matériau ayant une susceptibilité magnétique négative est considéré comme un matériau diamagnétique.

I.2.4.1.1 Paramagnétisme

Dans un matériau paramagnétique, un atome aura un moment magnétique permanent en raison de spin net des électrons non appariés. Minimiser l'énergie libre dans un système nécessite une combinaison d'entropie plus haute et d'énergie plus basse, le mouvement thermique peut causer de manière suffisante l'alignement des spins au hasard .

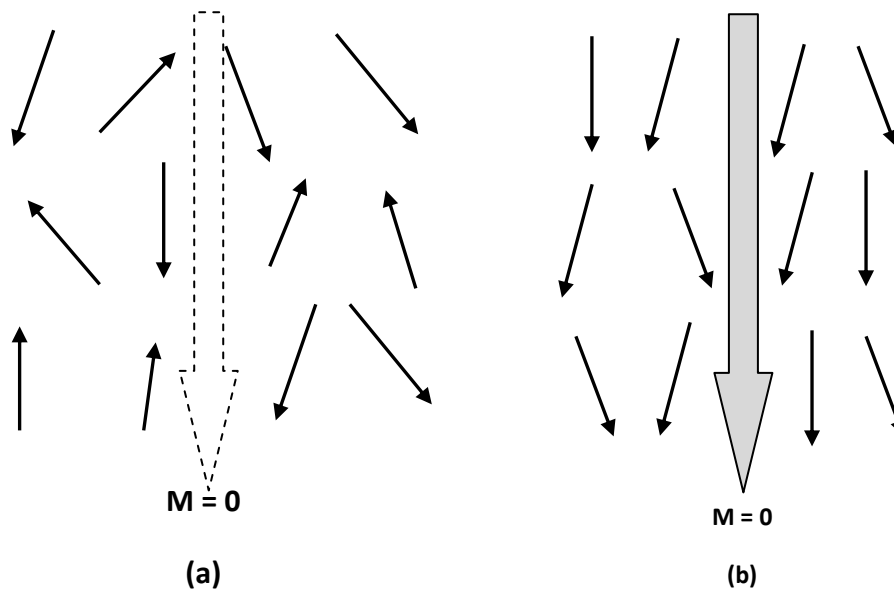


Figure I.3: (a) dans un matériau paramagnétique, alignement aléatoire de spins conduit à $M = 0$ dans un équilibre thermique (b) sous un champ extérieur, les spins s'alignent dans la direction général du champ du matériau qui conduit à $M \neq 0$.

A l'équilibre (Figure I.3 (a)) les spins fluctuent dynamiquement s'annuleront les uns les autres résultant a une aimantation nette nulle. Cependant, lorsqu'un moment magnétique externe est appliqué, ces spins vont interagir avec ce champ extérieur et s'alignent le long de ce dernier pour minimiser leur énergie interne, produiront un moment magnétique net dans le système montré par la figure I.3 (b).

I.2.4.1.2 Diamagnétisme

Contrairement au paramagnétisme qui provient des électrons non appariés, le diamagnétisme se produit lorsque les couches de l'atome sont remplies, alors l'état fondamental aura un

moment angulaire orbital zéro et un zéro spin. Lorsqu'un champ extérieur est appliqué, il modifie l'énergie cinétique des électrons et donc leur moment angulaire. Cela conduit à un changement du moment dipolaire magnétique opposant le champ appliqué, tandis que le spin reste zéro, ce qui conduit à un moment magnétique net opposé au champ appliqué. Ce mécanisme est généralement beaucoup plus faible comparé avec les effets montrés le paramagnétisme. Par conséquent, les susceptibilités magnétiques des matériaux diamagnétiques sont beaucoup plus petites que celles des matériaux paramagnétiques. A titre d'exemple, l'eau qui est diamagnétique a $\chi = -8 \times 10^{-6}$, tandis que $CuSO_4$ qui est paramagnétique, a $\chi = 3.8 \times 10^{-4}$.

I.2.4.1.3 Ordre magnétique dans les solides

Deux type de paramagnétisme et diamagnétisme sont définis par la réponse d'un champ externe.

Cependant, certains matériaux développent spontanément en ordre magnétique à longue portée qui à r. son tour peut produire une aimantation nette non nulle même en l'absence d'un champ extérieur, la figure I.4 montre les trois types les plus simples de l'ordre magnétique ainsi que certains ordres non colinéaire plus complexe. Si la totalité des atomes magnétiques sont orientés dans la même direction, de sorte qu'ils s'ajoutent pour donner l'aimantation nette, le matériau est ferromagnétique. Si les moments sont alignés avec des orientations antiparallèles pour donner une aimantation nette nulle, le matériau est un antiferromagnétique.

Antiferromagnétisme se produit dans de multiples formes. Par exemple, dans le cubique antiferromagnétiques de type G chaque voisin le plus proche est antiferromagnétique couplée, tandis que dans les antiferromagnétiques de type A chaque couche de spin adjacente peut être couplée de façon antiferromagnétique avec une seule couche de spins adjacents en étant ferromagnétiquement couplée. Si les moments sont alignés avec l'orientation antiparallèle mais donnent encore une aimantation net non nulle, le matériau est un ferrimagnétique. L'ordre ferrimagnétique peut se développer lorsque les moments voisins ont des amplitudes différentes.

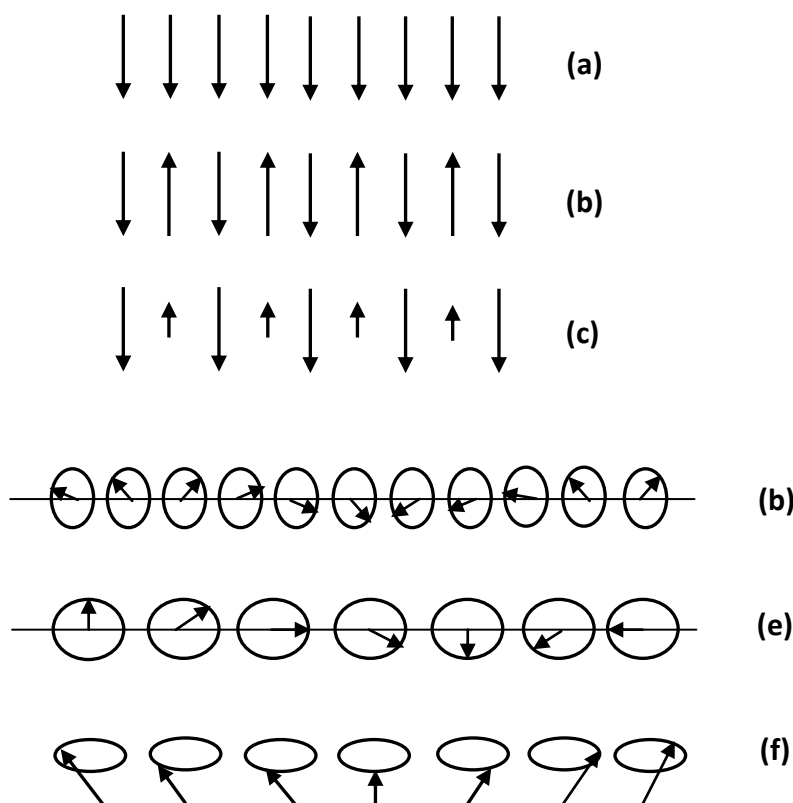


Figure I.4: types simple d'ordres magnétique (a) ordres ferromagnétique (b) ordres antiferromagnétique (c) ordre ferrimagnétique (d) d'ordres hélicoïdale (e) ordres cycloïdal (f) des spirales de spin En plus de ces simples / antiferro / ferri structures , non colinéaires de spin comme l'ordre hélicoïdale (figure I.4 (d)), l'ordre cycloïdal (figure I.4 (e)) ou des spirales de spin

Figure I.4 (e) peut aussi se développer, en particulier lorsque les interactions de plus long portée (suivant le plus proche voisin, etc.) deviennent pertinents. Ceux peuvent être considérés comme un cas particulier d'ordre antiferromagnétique depuis le moment net serait encore nul sur un grand volume. La frustration géométrique des antiferromagnétiques peut aussi conduire un ordre non-colinéaires.

I.2.4.1.4 Interaction d'échange

Il est connu depuis longtemps que les interactions magnétiques jouent le rôle central pour permettre aux moments magnétiques de s'organiser spontanément dans un ordre à longue portée, mais les modèles classiques ont échoué à expliquer suffisamment l'ordre magnétique à longue portée. Si deux dipôles magnétique classique μ_1 et μ_2 sont séparés par une distance r , l'énergie correspondante d'interaction peut être écrit;

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left[\mu_1 \mu_2 - \frac{3}{r^2} (\mu_1 r)(\mu_2 r) \right] \quad (\text{I.2})$$

Toutefois, si deux dipôles magnétiques typiques sont considérées $\mu_1 = \mu_2 = 1\mu_B$ séparés par $r = 10^{-10}m$, l'énergie d'interaction selon l'équation ci-dessus est d'environ $10^{-23}j$, qui est équivalent à moins de $1K$ à la température [13]. Cela indique clairement que si l'interaction dipôle magnétique classique est responsable de l'ordre magnétique, aucun matériau n'aura un ordre de structure magnétique au-dessus de quelques degrés Kelvin. Cependant, comme un grand nombre observons les matériaux anti / ferromagnétiques qui ont des températures Néel / Curie au-dessus de la température ambiante, il devient évident que l'interaction magnétique dipolaire seul est beaucoup trop faible pour tenir compte de ordre magnétique.

On sait maintenant que le magnétisme est un phénomène purement mécanique quantique, dus à une interaction d'échange. Pour expliquer correctement les propriétés magnétiques, y compris le paramagnétisme et diamagnétisme et pourquoi les ferromagnétiques présentent un moment magnétique permanent

Il est nécessaire de considérer le concept du spin. Tout d'abord considéré par Wolfgang Pauli en 1924, la quantité mécanique de spin peut ne prendre que des valeurs entières ou demi-entières lorsqu'elle est mesurée le long d'une direction spécifique. La magnitude de spin dans un système est donnée par $S = \hbar[s(s+1)]^{\frac{1}{2}}$ où s est le nombre quantique de spin et $\hbar = h/2\pi$ avec h la constante de Planck. Le nombre quantique de spin est une propriété intrinsèque fondamentale des particules élémentaires. Les électrons ont un spin $s = 1/2$ formant un fermion. En raison de cette quantité mécanique, un électron aura une quantité de Moment dipolaire de spin donnée par $\mu = gS(q/2m)$ où g est le facteur g – Lande, m est la masse et q est la charge.

$$\Psi(r_1, s_1; r_2, s_2) = -\Psi(r_2, s_2; r_1, s_1) \quad (\text{I.3})$$

Depuis l'électron est un spin $1/2$ Fermion, la fonction d'onde totale d'une paire d'électrons est Toujours anti-symétrique dans l'échange des deux électrons, comme indiqué par l'équation I.3. Les états permis des électrons sont régies par la statistique de Fermi-Dirac et le principe d'exclusion de Pauli.

Lorsque les coordonnées de spin spatiales sont échangées, la fonction d'onde disparaît pour composantes spatiales et spin identiques, donc il n'y a aucun moyen possible pour deux électrons de même spin d'exister dans les mêmes coordonnées spatiales. Spins parallèles seront donc trouvé plus espacés et aura une énergie de Coulomb de répulsion plus petite que les spins antiparallèles (qui peut être en proximité étroite) en raison de la nature

antisymétrique de la fonction d'onde.

L'énergie d'échange diminue rapidement à mesure que la distance entre les atomes est augmentée. Dans la réalité, plusieurs atomes magnétiques avec de nombreux électrons s'interagissent et l'effet net de ces accouplements peuvent être décrits par l'Hamiltonien d'Heisenberg donnée par l'équation I.4. Ici J_{ij} est l'énergie d'échange.

$$H = - \sum_i \sum_{j \neq i} J_{ij} S_i S_j \quad (\text{I.4})$$

Le signe et la magnitude de J dépend des détails spécifiques du chevauchement de la fonction d'onde électronique.

Dans les moments locaux des aimants, le signe de J de super échange (discuté dans la section I.2.4.1.6) est déterminée par les règles de Goodenough-Kanamori [14, 15, 16] qui reposent sur la symétrie d'occupation d'électrons de chevauchement des orbitales atomiques. Selon ces règles, l'angle de liaison entre deux ions magnétiques (M) séparés par un intermédiaire d'ion non magnétique (par exemple O^{-2}) gouvernera le signe de J et donc le type d'ordre magnétique. L'angle de liaison $M - O - M$ de 180° conduira à un couplage antiferromagnétique tandis qu'un angle de liaison de 90° conduira à un couplage ferromagnétique. En outre, l'interaction super échange entre deux ions magnétique avec la moitié d'orbitales occupée intermédiaire d'un ion non magnétique conduira à un ordre antiferromagnétique par contre l'ordre ferromagnétique sera préférée si un ion magnétique a une orbitale vide et l'autre a moitié rempli, ou alternativement si l'un dispose des ions magnétiques avait une demi-orbitale et l'autre rempli.

L'interaction d'échange dans les solides peut avoir plusieurs mécanismes différents, et sont discutés dans les sections I.2.4.1.5 à I.2.4.1.8.

I.2.4.1.5 Echange direct

Lorsque les électrons des atomes magnétiques voisins les plus proches s'interagissent directement, il est connu pour l'échange direct. L'échange direct est pertinent que quand il y a un grand chevauchement des fonctions d'onde électroniques des atomes magnétiques voisins.

Souvent, l'échange direct joue un petit rôle car beaucoup de matériaux ne possèdent pas ce chevauchement.

Par exemple, de nombreux isolants possèdent des fonctions d'onde fortement localisées où l'échange devient petit. De même, les métaux des terres rares ont des électrons $4f$ fortement localisé, ce qui rend insignifiante d'échange direct. Même dans certains des métaux de transition (Ni, Co, etc.) qui ont des orbitales $3d$ étendant plus loin du noyau, l'échange direct

ne suffit pas à expliquer leur propriétés magnétiques.

I.2.4.1.6 Super échange

Certains matériaux ont des interactions magnétiques efficaces entre des ions magnétiques non-plus proches voisins par un ion non magnétique prise en sandwich entre ses deux voisins magnétiques. Ce mécanisme d'échange d'interaction indirecte dans un solide est connu comme le super échange.

Le super échange se produit lorsque l'électron peut réduire son énergie cinétique en délocalisant sur la bande et se coupe antiferromagnétique ment. Comme le montre la Figure I.5, chaque métal de transition a un seul électron d impaire et si l'oxygène a deux électrons sp , le couplage antiferromagnétique réduira l'énergie du système en permettant aux électrons de délocalisent à travers toute la bande.

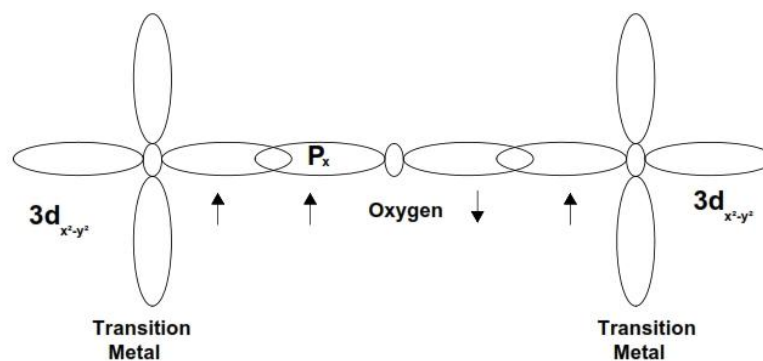


Figure I.5: Super échange entre deux ions de métaux de transitions couplées de manière antiferromagnétique.

I.2.4.1.7 Interactions RKKY

Dans un métal, le mécanisme d'interaction d'échange varie lorsque l'interaction d'échange Entre les électrons de l'état d ou f dans les ions magnétiques seront modulées par la conduction des électrons dans le métal. Ce mécanisme est nommé d'après ses fondateurs Ruderman, Kittel, Kasuya et Yosida, et est connu sous le nom interaction RKKY [17]. Le signe de cette interaction oscille avec la distance entre les ions magnétiques et dépend de l'énergie de Fermi.

I.2.4.1.8 Doubles échanges

Le double échange est observé dans les matériaux qui montrent la valence mixte (comme souvent observé dans Mn^{+3}/Mn^{+4} matériaux). Par exemple, considérons la liaison $Mn -$

$O - Mn$ suivant. La capacité d'un électron à s'échanger entre les deux ions Mn supervisera si le matériel est d'ordre ferromagnétique ou antiferromagnétique. Dans ce cas, l'électron dans état e_g de Mn^{3+} peut hop à l'état voisin e_g Mn^{4+} si elle est vacants comme dans l'exemple et si les deux sont couplés ferromagnétique ment. Si les deux sont antiferromagnétique couplée, ce saut est énergétiquement défavorable et seront supprimées par les règles de Hund.

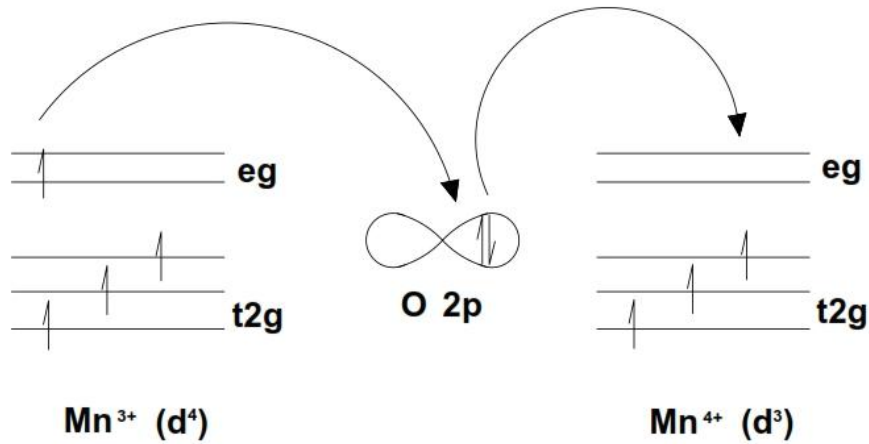


Figure I.6: Double échange entre deux ions Mn^{3+}/Mn^{4+} ferromagnétique couplés

I.2.4.1.9 Anisotropie Exchange Interaction

L'échange direct, super échange et double échange sont tous modélisés par l'équation I.4 qui a un scalaire $(S_1 \cdot S_2)$. Toutefois, lorsque l'interaction spin-orbite joue un rôle et si la structure du cristal brise la symétrie d'inversion spatiale, un terme de vecteur $(S_1 \times S_2)$ peut apparaître dans l'Hamiltonien. Cette interaction d'échange anisotrope est connue sous le nom Dzyaloshinski-Moriya l'interaction et l'Hamiltonien est donné par:

$$H = - \sum_i \sum_{j \neq i} D_{ij} \cdot (S_i \times S_j) \quad (I.5)$$

Ici, le vecteur D disparaît si le champ de cristal a une symétrie d'inversion par rapport au Deux ions magnétiques, et qui est à l'origine de l'anisotropie. En général D ne disparaîtra pas et la volonté dépend de la symétrie, et se situera en parallèle ou perpendiculaire à la ligne reliant les deux spins.

Semblable à l'ordre magnétique vu dans les matériaux ferromagnétiques, dans certains matériaux des distorsions structurelles entraîneront une polarisation ferroélectrique non nulle

même en l'absence d'un champ électrique externe. Beaucoup de propriétés des matériaux ferroélectriques sont analogues aux propriétés de ferromagnétiques, avec le champ électrique E correspondant au champ magnétique H , et la polarisation agissant en tant que paramètre d'ordre par rapport à l'aimantation dans les matériaux ferromagnétiques [18, 19].

I.2.4.2 Ferroélectricité

Ferroélectricité généralement générée par des composés de métaux de transition avec des états d -vides d^0 . D'autre part, le ferromagnétisme nécessite un métal de transition avec un état d -partiellement rempli (d^n).

Cependant pour qu'un cristal de type ABO_3 soit ferroélectrique, le cation central B doit être dans une configuration électronique de d^0 pour permettre l'hybridation avec les orbitales p de l'oxygène. Cette configuration électronique interdit la présence de magnétisme qui nécessite des orbitales d non vides sur le site B .

Par conséquent, d'autres mécanismes sont nécessaires pour combiner ces deux propriétés.

On désigne sous le terme "ferroélectrique" un matériau isolant présentant une polarisation macroscopique spontanée. Qu'il est possible de retourner par l'action d'un champ électrique. D'une manière générale, la vectrice polarisation électrique \vec{P} est définie comme étant le moment dipolaire par unité de volume dans le matériau :

$$\vec{P} = \frac{\vec{p}}{V} = \frac{\int \vec{r} \rho(\vec{r}) d\tau}{V} \quad (\text{I.6})$$

Où \vec{p} est le moment dipolaire associé à l'ensemble de l'échantillon ferroélectrique, et $\rho(\vec{r})$ la densité de charge au point \vec{r} . Le retournement de la polarisation sous l'effet d'un champ.

I.2.5 Les applications des multiférriques

Les matériaux multiférriques possèdent toutes les applications potentielles des matériaux ferroélectriques et ferromagnétiques. En outre, toute une gamme de nouvelles applications peuvent être envisagées. La possibilité d'utiliser soit la polarisation électrique ou magnétique permet un degré de liberté supplémentaire dans la conception de l'appareil, et par exemple, fournit les uniques possibilités de coder des informations indépendamment de la polarisation électrique magnétique, pour obtenir quatre différents états logiques possibles (figure. I.6) [20]

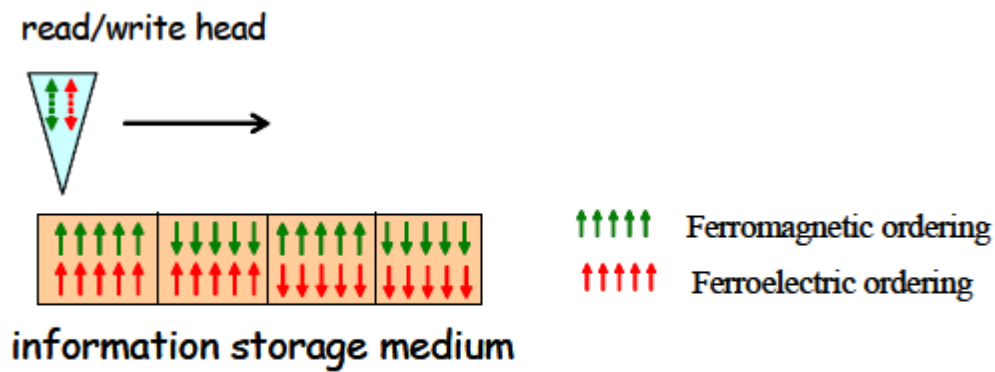


Figure 1.7: Schéma de l'états de mémoire dans les multiférriques[20]

I.3 Structure du $BaTiO_3$

$BaTiO_3$ a été découvert au début des années 1940 lors d'une recherche sur les matériaux de condensateurs à haute permittivité. Son activité ferroélectrique a été signalé en 1945-46[21]. Grâce à sa structure simple, il constitue un excellent modèle pour l'étude ferroélectricité.

I.3.1 Transition de phase

Le titanate de baryum cristallise dans la structure pérovskite. Celle-ci, de motif ABO_3 , est composée d'un réseau tridimensionnel de cations B^{+n} , ($3 \leq n \leq 6$) formant avec les anions O^{-2} des octaèdres BO_6 liés par leurs sommets, et de cations A^{+m} ($1 \leq m \leq 3$) occupant les sites dodécaédriques.

Dans le cas idéal, à haute température, $BaTiO_3$ est de structure perovskite cubique (paramètre de maille: $a = 4 \text{ \AA}$, $Ba^{+2} = A^{+m}$ et $Ti^{+4} = B^{+n}$).

$BaTiO_3$ est de groupe d'espace $Pm3m$: les cations Ti^{+4} sont situés au centre de la maille unitaire, les cations Ba^{+2} aux sommets du cube et les anions O^{-2} au centre des faces (Figure. I.8).

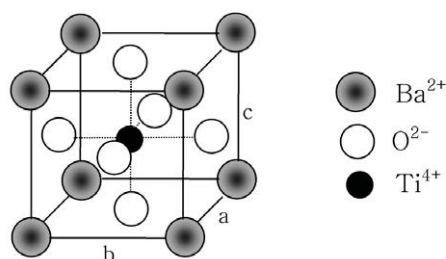


Figure I.8 : Structure cristalline cubique de $BaTiO_3$.

La maille unitaire admet un centre de symétrie, interdisant un vecteur de polarisation spontanée. Le moment dipolaire macroscopique est donc nul, mais Ti^{+4} étant très mobile dans l'octaèdre, la polarisabilité d'orientation est forte. A la température de Curie de $120^{\circ}C$, les ions Ti^{+4} sont tous dans des positions d'équilibre au centre de leur octaèdre. Lorsque la température diminue, ces ions passent d'une position énergétiquement favorable à une autre, en dehors du centre de l'octaèdre. Ces changements induisent une modification des paramètres de maille et donc de la phase cristalline de $BaTiO_3$. A température ambiante, le titanate de baryum est de structure quadratique (Figure. I.9)

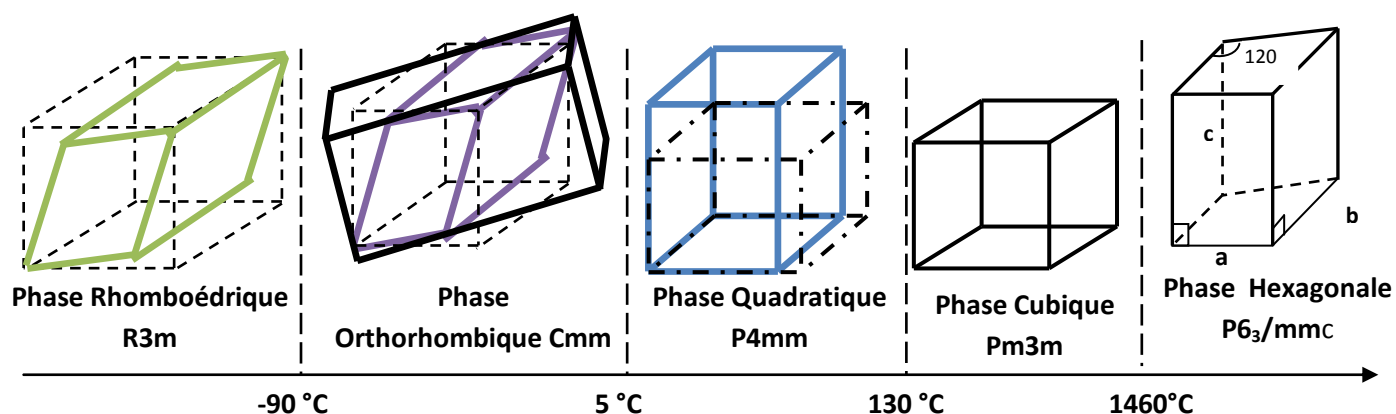


Figure. I.9 : Transitions de phases successives de $BaTiO_3$

I.3.2 Polymorphisme $BaTiO_3$

Les propriétés du titanate de baryum en fonction de la température sont reportées dans le tableau I.1. Les résultats de Jaffee [22] sont totalement en accord avec ceux de Rehspringer [23].

Entre la forme cubique et le polymorphe hexagonal de $BaTiO_3$, une transformation de phase réversible existe dans une température comprise entre $1430^{\circ}C$ et $1460^{\circ}C$ à base températures le polymorphe subit plusieurs transitions de phase successives.

Le plus importants sont les transitions de phases diélectrique à ferroélectriques qui se produisent à environ $120^{\circ}C$ pour le cubique, et à $-199^{\circ}C$ pour la phase hexagonale. A cette température, appelée Curie la température est la température de délimitation entre les phases ferroélectriques et diélectriques de le même composé.

Formes cristallines	Température d'existence (°C)	Paramètres de maille(Å)		
		a	B	C
Hexagonale (P6 ₃ /mmc)	T > 1460	5.713		13.9649
Cubique (Pm3m)	130 < T < 1460	4.009	4.009	
Quadratique(tétraonale) (P4mm)	T=130		4.003	4.002
	T=0		3.992	4.035
Orthorhombique(Cmm)	T=0	4.012	4.012	3.989
	T=-90	4.013	4.013	3.987
Rhomboédrique (R3m)	T < -90	3.998	3.998	3.998

Tableau. I.1 : Stabilité des phases du titanate de baryum en fonction de la température [22]

La transition la plus importante du point de vue électronique est cubique-tétraonale, alors qu'en termes de structure ceci est une transition de phase cubique hexagonal.

I.3.3 Structure cubique et tétraonale du BaTiO₃

La forme cubique de BaTiO₃ est stable entre 120⁰ et 1430⁰ C . La cellule unitaire cubique avec la dimension $a = 0,4001nm$, mesurée à basse température (Megaw 1947), [24] contient une unité de formule BaTiO₃ avec des atomes aux endroits indiqués dans le tableau I.1 BaTiO₃; a une cellule unitaire primitive (groupe spatial Pm3m avec les atomes situés aux positions perovskite.

Les dimensions de la maille élémentaire sont dépendantes de la température, de sorte que le paramètre a augmente proportionnellement à la température d'environ 0.407nm a 1370⁰ C (Edwards et al. 1951) [25] A température ambiante BaTiO₃ est tétraonale avec une structure pérovskite déformée (Groupe d'espace P4mm). Dans cette phase ferroélectrique les atomes sont décalés de la symétrie.

I.3.4 Structure hexagonale

Alternativement, BaTiO₃ peut également exister dans une structure hexagonale à six couches [26]. A température ambiante, cette structure est stabilisée par des impuretés métalliques de transition ou par la création d'une phase de défaut BaTiO_{3-x} avec le titane trivalent [27] .

Si un grand nombre de travaux de recherches a été attribué aux phases pérovskite, en raison des propriétés ferroélectriques de la phase quadratique, son caractère polymorphe à haute température et la transition de phase hexagonale/cubique accompagnante, n'ont attiré l'attention des chercheurs scientifiques que récemment [28, 29]. Contrairement aux transitions de phases à basses températures, qui sont displacives, la transition de phase cubique / hexagonale a souvent été d'un grand échange d'énergie.

Des études récentes [28, 30, 31] ont montré que la formation de la phase hexagonale doit être accompagnée par la formation des places vacantes de $O(1)$ dans les couches de l'hexagonal BaO_3 (Figure I-9) et les changements des dimensions de la maille sont dominés par une augmentation de la distance $Ti(2)$ - $Ti(2)$ (figure I-8).

De tels changements sont compatibles avec l'augmentation de la répulsion coulombienne entre les ions adjacents $Ti(2)$ comme les ions d'oxygène sont déplacés des faces partagées.

Chaque maille de la structure hexagonale contient dix-huit ions d'oxygène (6 $O(1)$ + 12 $O(2)$), six ions Ba (4 $Ba(2)$ + 8 $\times 1/4$ $Ba(1)$) et six ions Ti (4 $\times 1/4$ $Ti(1)$ + 8 $\times 1/4$ $Ti(1)$ + 4 $Ti(2)$). La phase hexagonale haute température de $BaTiO_3$ cristallise dans le groupe d'espace $P63/mmc$.

Atome	X	Y	Z	Atome	X	Y	Z
Ba(1)	0.000	0.000	0.250	O(1)	0.522	0.478	0.250
Ba(1)	0.000	0.000	0.750	O(1)	0.956	0.478	0.250
Ba(2)	0.333	0.666	0.097	O(1)	0.044	0.522	0.750
Ba(2)	0.666	0.333	0.903	O(2)	0.836	0.672	0.076
Ba(2)	0.666	0.333	0.597	O(2)	0.164	0.328	0.924
Ba(2)	0.333	0.666	0.403	O(2)	0.164	0.836	0.576
Ti(1)	0.000	0.000	0.000	O(2)	0.836	0.164	0.424
Ti(1)	0.000	0.000	0.500	O(2)	0.328	0.164	0.076
Ti(2)	0.333	0.666	0.845	O(2)	0.672	0.836	0.924
Ti(2)	0.666	0.333	0.155	O(2)	0.164	0.836	0.924
Ti(2)	0.666	0.333	0.345	O(2)	0.836	0.164	0.076
Ti(2)	0.333	0.666	0.655	O(2)	0.164	0.328	0.576
O(1)	0.522	0.044	0.250	O(2)	0.836	0.672	0.424
O(1)	0.478	0.956	0.750	O(2)	0.672	0.896	0.576
O(1)	0.478	0.522	0.750	O(2)	0.328	0.164	0.424

Tableau I.2 : Les positions atomiques dans une maille hexagonale $BaTiO_3$. [32]

Sur la figure I-9 on reporte la structure cristalline de la phase hexagonale indiquant les différents types d'atomes. Dans le tableau I-2, on reporte les positions atomiques dans une maille hexagonale $BaTiO_3$.

le pseudo cubique $BaTiO_3$ a une bande gap de 3.1 eV [33] et est parfois cité comme semi-conducteur, tantôt comme isolant. La différence d'énergie entre le niveau de vide et le fond de la bande de conduction est de 4,1 eV. $BaTiO_3$ affiche les effets optoélectroniques et photoréfractifs.

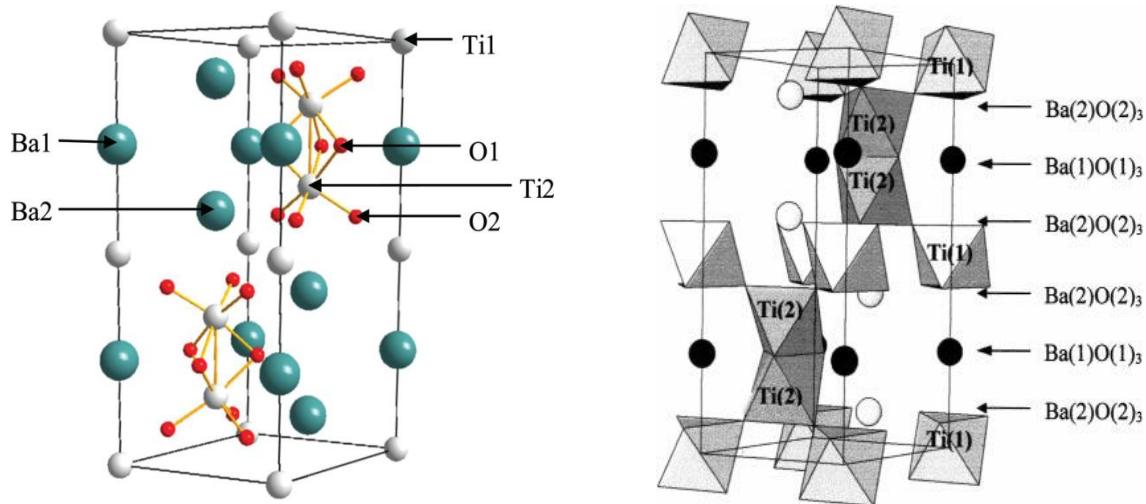


Figure 1.10: Structure hexagonale du $BaTiO_3$

I.4 Les propriétés du titanate de baryum

I.4.1 Les propriétés diélectriques

Le titanate de baryum a été la première céramique piézoélectrique développée et même jusqu'à maintenant largement utilisé, également une matière bien connue utilisée pour les condensateurs.

Les dimensions cristallographiques de réseau du titanate de baryum change avec la température, en raison de la distorsion des octaèdres de TiO_6 .

De ce fait les octaèdres sont couplés ensemble, il existe une très forte polarisation spontanée, ce qui donne lieu à une grande constante diélectrique et par conséquent, une importante dépendance en température aussi en dessous de la température de Curie, la structure octaédrique change de symétrie cubique vers tétraédrique du fait la position de l'ion titane devient excentrée correspondant à un dipôle électrique permanent.

I.4.2 Les lacunes d'oxygènes dans les pérovskites

Le rôle des lacunes d'oxygène, qui sont un défaut commun dans les oxydes, a fait l'objet de nombreuses recherches en science des matériaux. L'absence d'un atome d'oxygène (O_2) ions dans la cellule de l'unité pérovskite conduit à la libération de deux électrons. En fonction de la concentration des lacunes, les propriétés électroniques et chimiques de l'échantillon peuvent changer radicalement.

Le Titanate de baryum ($BaTiO_3$); un membre de la famille pérovskite, l'un des oxydes le plus largement étudié en raison de ses propriétés physiques abondantes et ces applications potentielles. Pendant des années, les matériaux de $BaTiO_3$ dopés ont attiré une grande attention pour leurs propriétés semi-conductrices et conducteurs, et ils sont censés avoir de nombreuses applications de l'appareil [34,35]; rapportant l'accroissement d'épitaxie [36-38], structures [39], et les propriétés physiques des films minces $BaTiO_3$ dopé des lacunes d'oxygènes [40,41].

I.5 Généralités sur les métaux de transition

Parmi les métaux de transition $3d$, le fer, le cobalt présentent la propriété remarquable de posséder une aimantation spontanée en l'absence de champ magnétique en dessous de la température de Curie T_C : ils sont ferromagnétiques. Cette aimantation spontanée augmente lorsque la température décroît et devient maximale à $0 K$.

La susceptibilité magnétique χ , définie par l'équation $\chi = M(H \rightarrow 0)/H$ où $M(H)$ est l'aimantation induite par le champ magnétique H , dépend fortement de la température.

Elle devient infinie si $T \rightarrow T_C$ et obéit à la loi de Curie $\chi = C/(T - T_C)$, où C est la constante de Curie du matériau considéré.

Pour des températures T supérieures à T_C , l'agitation thermique tend à désorienter les moments magnétiques et le matériau perd son aimantation spontanée, devenant paramagnétique. Une aimantation spontanée ne peut exister que si les moments magnétiques portés par les atomes se mettent collectivement en ordre. Afin d'expliquer cette mise en ordre, Weiss a fait en 1907 l'hypothèse de l'existence d'une interaction favorisant l'alignement des moments magnétiques des différents atomes, à laquelle il a donné le nom de champ moléculaire [42].

Le concept de champ moléculaire, qui nécessite de décrire le matériau comme une assemblée de dipôles magnétiques en interaction, a permis à Weiss d'expliquer l'ensemble des caractéristiques essentielles des matériaux ferromagnétiques, qu'il s'agisse de leur

aimantation spontanée, ou de leur transition de phase vers un état paramagnétique à haute température ; les valeurs de la température critique déduites de la théorie du champ moléculaire de Weiss sont toutefois plus faibles que les valeurs mesurées expérimentalement.

La véritable origine physique de la mise en ordre des moments magnétiques, qui s'alignent parallèlement entre eux lorsque le matériau présente une aimantation spontanée, n'a en fait pu être fournie que grâce à l'apport de la mécanique quantique. En 1928, Heisenberg a montré que l'interaction responsable de cet alignement est d'origine purement quantique ; cette interaction est due au principe d'exclusion de Pauli et à la répulsion coulombienne entre électrons [43]. L'intensité de cette interaction est bien supérieure à celle couplant des dipôles magnétiques. Pour les métaux de transition, le moment magnétique des atomes provient essentiellement du spin, le moment magnétique orbital étant faible. Heisenberg a proposé de modéliser les interactions d'échange entre les spins de deux atomes voisins (repérés par les indices i et j) par une énergie d'échange E_{ij} proportionnelle au produit scalaire des spins \vec{S}_i et \vec{S}_j portés par ces atomes :

$$E_{ij} = -2 J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j, \quad (\text{I.8})$$

où J_{ij} est l'intégrale d'échange qui peut prendre une valeur positive (les moments magnétiques tendent dans ce cas à s'orienter parallèlement entre eux, conduisant à un ordre ferromagnétique) ou une valeur négative (qui favorise une orientation antiparallèle des moments magnétiques et un ordre antiferromagnétique ou ferrimagnétique).

Dans le modèle de Heisenberg, l'intégrale d'échange est J_{ij} isotrope et l'énergie d'échange dépend de l'angle entre les spins \vec{S}_i et \vec{S}_j , mais pas de l'orientation de \vec{S}_i par rapport aux axes cristallographiques. Cette interaction est à courte portée et J_{ij} devient très faible pour des atomes séparés par une distance $|\vec{r}_{ij}|$ supérieure à deux fois la distance interatomique. En d'autres termes, les couplages sont négligeables au-delà des seconds voisins. Dans le cas des métaux de transition de la première série (Fe, Co,) le moment magnétique est essentiellement dû à la différence entre le nombre d'électrons de spin majoritaire et de spin minoritaire qui peuplent les bandes $3d$. Ces bandes relativement étroites et partiellement occupées décrivent des états électroniques de Bloch caractérisés par une hybridation entre les orbitales atomiques de symétrie s , p et surtout d . Le modèle de Heisenberg est incompatible avec la notion d'état électronique de Bloch délocalisé sur l'ensemble du cristal : le modèle de Heisenberg considère au contraire que chaque électron est localisé sur un site atomique unique. Il

s'applique donc mal aux métaux de transition. Une approche phénoménologique du ferromagnétisme montre que la condition d'apparition du ferromagnétisme est définie par la compétition entre :

- Le gain d'énergie d'interaction associée au déséquilibre entre les populations des deux types de spins qui occupent les bandes $3d$ (Principe de Pauli) ;
- L'accroissement d'énergie cinétique lié au transfert d'électrons depuis les bandes $3d \downarrow$ vers les bandes $3d \uparrow$.

Le critère d'apparition du ferromagnétisme qui découle de cette compétition est le critère de Stoner, qui stipule qu'un gaz d'électrons est ferromagnétique si l'inéquation (I.9)

$$\lambda_n(E_F) > 1 \quad (\text{I.9})$$

est vérifiée, où est un coefficient qui décrit le couplage d'échange répulsif entre les électrons des bandes de spins opposés et $n(E_F) = n\uparrow(E_F) + n\downarrow(E_F)$ est la densité d'états au niveau de Fermi E_F .

I.6 Motivation de cette thèse

La plupart des chercheurs ont consacré une grande attention vers $BaTiO_3$ principalement en raison de ses célèbres propriétés électriques.

Le $BaTiO_3$ ferroélectrique montre également un ferromagnétisme quand on le dope avec des atomes de métaux de transition. De la est devenu l'un des systèmes les plus prometteurs pour la recherche multiférrique.

Sa caractéristique structurelle détermine que les métaux de transition $3d$ peuvent être facilement dopés en raison de leur forte ressemblance avec l'ion de titane en taille et en valence.

Le ferromagnétisme est considéré d'être associé à des interactions d'échange entre ces atomes de métaux de transition avec la valence mixte. Concéderont que le dopage de la céramique à base $BaTiO_3$ est d'une grande importance dans la fabrication électrique et des appareils électroniques.

On a trouvé que le recuit dans différentes atmosphères peut induire différents changements de distribution et de défaut, permettant le nouveau mécanisme d'échange et de conduction. Rajamani et.al [44] a constaté que les propriétés magnétiques sont également sensibles aux atmosphères de recuit jusqu'à maintenant on ne trouve pas une étude théorique comportant simultanément le dopage du $BaTiO_3$ avec les métaux de transitions et la concentration des sites vacants d'oxygène.

I.6.1 Pourquoi le dopage du $BaTiO_3$ par les métaux de transition?

L'introduction intentionnelle d'impuretés dans un réseau est le processus connu sous le nom de dopage, [45] conduisant à de nouveaux phénomènes très différents des matériaux précurseurs. Les volumes semi-conducteurs sont dopés avec succès pour construire des dispositifs fonctionnels, également les oxydes complexes sont chimiquement inertes et non toxiques, leurs éléments constitutifs sont abondants. La forte localisation des électrons 3d des métaux de transition conduit à ce qu'on appelle la physique de forte corrélation souvent associée à un comportement magnétique exotique.

Le dopage a une influence significative sur la température de transition de phase polymorphique, les propriétés diélectriques et magnétiques de $BaTiO_3$. Ceux-ci sont la raison pour laquelle le dopage des nanoparticules $BaTiO_3$ a une grande importance dans la fabrication d'appareils électriques et électroniques, et un grand nombre des différents dopants peuvent être accommodés dans son réseau. Le rayon ionique des dopants est le paramètre qui détermine principalement le site de substitution. Pour les ions de la première série des métaux de transition, comme Cr^{+3} cinétiquement inerte, et a une forte affinité des six coordonnées sites, Mn^{+2} , Mn^{+3} , Fe^{+3} , Co^{+3} et Ni^{+2} , il est bien établi préférentiellement qu'ils se substituent sur le site Ti^{+4} . Le mécanisme habituel de compensation de charge pour ces ions implique la création d'une quantité stœchiométrique de lacunes d'oxygène, de sorte qu'ils se comportent comme accepteur dopants [46].

I.6.2 Les travaux du dopage de $BaTiO_3$ par les métaux de transitions

Le dopage du Fe dans le bulk $BaTiO_3$; $BaFe_xTi_{1-x}O_3$ a été effectué avant et trouvée que pour $0.06 \leq x \leq 0.84$, la Structure se stabilise en hexagonale [47]. Pour $x \leq 0.06$ Uniquement Fe été incorporé dans le pseudo cubique bulk $BaTiO_3$, principalement pour servir comme un centre photo réfractif [48].

À l'heure actuelle, beaucoup d'intérêt est centré sur la réalisation de ferromagnétisme dans les matériaux ferroélectrique (FE) $BaTiO_3$ par le dopage d'impureté [49]. Jusqu'à présent, l'ordre ferromagnétique du système $BaTiO_3$ dopé a été rapporté pour CO [50,51].

Mn [50,52] et Fe [53-57]. Malheureusement, les résultats obtenus sur les effets du dopage Fe sur les propriétés magnétiques dans $BaTiO_3$ et $BaTiO_3$ dopé Fe sont controversés. Rajamani et al. [53] et Guo et al. [57] ont signalé une augmentation, tandis que Lin et al. [55] fait état d'une diminution de l'aimantation à saturation M_s avec la concentration x du Fe-dopé. Qiu et al. [56] ont observée une augmentation de M_s avec x atteindront une valeur maximale à environ

4%, suivie d'une diminution, puis de nouveau une augmenté. La dépendance de la température par l'aimantation est contrôlé par le désordre dans les échantillons et toute forme de concave passant par linéaire à convexe est possible comme le montre Berciu et Bhatt théoriquement. [58]. Ceci est confirmé expérimentalement [50,53,57]. Rajamani et al [53] aussi et Lin et al [54] ont constaté que les propriétés magnétiques ont également été sensibles à l'atmosphère de préparation. BTO préparé sous vide et l'oxygène étaient tous les deux ferromagnétiques, mais cette dernière a montré une aimantation sensiblement inférieure à la première. Lin et al [54] ont discuté de l'origine du ferromagnétisme sous température ambiante dans une céramique préparée par réaction état solide et post- recuit sous vide et l'oxygène, respectivement. Pour l'échantillon préparé, les interactions super-échange de Fe^{+3} dans différents sites (sites pentaèdres et octaédriques) devraient produire le ferromagnétisme observé. Après un recuit sous vide, l'aimantation est réduite tandis que le mécanisme d'échange reste inchangé. Au contraire, le recuit de O_2 peut effectivement augmenter l'aimantation due à la présence de Fe^{+4} . Le couplage d'échange d'ions Fe avec valence mixte de (Fe^{+3} et Fe^{+4}) détermine le comportement magnétique.

Les propriétés magnétiques sont observés expérimentalement dans des films minces et des nanoparticules du système $BaTiO_3$ dopées Co, [59-62] Mn, [63-66] Cr, [59] et Fe [67].

Il n'y a pas tant d'investigations théoriques sur l'origine du ferromagnétisme dans ion dopé $BaTiO_3$.

En outre, une variété de rapports décrivant les propriétés magnétiques de $BaTiO_3$ par le dopage d'impureté ont été publiées. En 2001, Nakayama et coll.[68] ont effectué des calculs ab initio d'énergie total pour le système $BaTiO_3$ dopé par des métaux de transitions prédit que les dopants $Cr^{+3}, Mn^{+2}, Mn^{+3}$ et Fe^{+3} sont de bons candidats pour la fabrication ferromagnétique, aussi récemment le côté expérimental a attiré beaucoup d'intérêt sur La présence éventuelle de très grande magnéto-optique (MO) dans des matériaux non magnétiques contenant des éléments de transition magnétiques tels $BaTiO_3$ dopé Fe [69, 70].

Bibliographie

- [1]. P. Curie. *J. Phys. Théor. App*, 3:393, 1894.
- [2]. L.D. Landau, E.M. Lifshitz. *Electrodynamics of continuous media*. Oxford: Pergamon, 1960.
- [3]. I.E. Dzyaloshinskii. *Sov. Phys. JETP*, 10:628, 1960.
- [4]. D.N. Astrov. *Sov. Phys*, 11:708, 1960.
- [5]. V.J. Folen, G.T. Rado, E.W. Stalder. *Phys. Rev. Lett*, 607:6, 1961.
- [6]. G.A. Smolenskii and I.E. Chupis. *Ferroelectromagnets. Physics-Uspeski*, 25(7) :475_493, 1982.
- [7]. H. Schmid. Some symmetry aspects of ferroics and single phase multiferroics. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 20 :434201, 2008.
- [8]. H. Zheng V. Nagarajan S. B. Ogale B. Liu D. Viehland V. Vaithyanathan D. G. Schlom U. V. Waghmare N. A. Spaldin K. M. Rabe M. Wuttig J. Wang, J. B. Neaton and R. Ramesh. Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures. *Science*, 299(5613) :1719_1722, 2003.
- [9]. K. F. Wang, J.-M. Liu, and Z. F. Ren, *Adv. Phys.* 58, 321 (2009).
- [10]. K. Aizu. Possible species of ferromagnetic, ferroelectric and ferroelastic crystals. *Phys. Rev. B*, 2 :754, 1970.
- [11]. N.A. Spaldin and M. Fiebig. *Science*, 15:391, 2005.
- [12]. L.W. Martin, S.P. Crane, Y-H. Chu, M.B. Holcomb, M. Gajek, M. Huijben, C-H. Yang, N. Balke, R. Ramesh. *J. Phys: Condens. Matt*, 20:434220, 2008.
- [13]. Stephen Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press, 2001
- [14]. J. B. Goodenough, *Physical Review*, **100**, 564 (1955).
- [15]. J. Kanamori, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **10**, 87 (1959).
- [16]. P. W. Anderson, *Magnetism*, Academic Press, 1963.
- [17]. M. A. Ruderman and C. Kittel, *Physical Review*, **96**, 99 (1954).
- [18]. N. Setter, D. Damjanovic, L. Eng, G. Fox, S. Gevorgian, S. Hong, A. Kingon, H. Kohlstedt, N. Y. Park, G. B. Stephenson, I. Stolitchnov, A. K. TagansteV, D. V. Taylor, T. Yamada, and S. Streiffer, *Journal of Applied Physics*, **100**, 051606 (2006).
- [19]. D. Damjanovic, *Reports on Progress in Physics*, **61**, 1267 (1998)
- [20]. Hill, N. A., Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics? *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 6694-6709.
- [21]. F. Jona and G. Shirane, *Ferroelectric Crystals* (Pergamon Press, New York, 1962).
- [22]. B. Jaffee, R. W. Cook and H. Jaffee; *Piezoelectric Ceramics*; Academic Press, N. Y. 1971.
- [23]. J. L. Rehspringer: Th.: science: Strasbourg: 1986.
- [24]. H. D. Megaw, *Proc. Roy. Soc. (London)* **1945**, 189, 261.
- [25]. J. W. Edwards, R. Speiser and H. L. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 2934.
- [26]. H. D. Megaw, *Proc. Roy. Soc. (London)* **1945**, 189, 261.

- [27]. O. Muller and R. Roy, the Major Ternary Structural Families (Springer-Verlag, New York, 1974).
- [28]. H.T. Langhammer, T. Muller, K.-H. Felgner, H.-P. Abicht, *J. Am. Ceram. Soc.* **83** (3) (2000) 605.
- [29]. F. Ren, S. Ishida, S. Mineta, *J. Ceram. Soc. Japan* **102** (1) (1993) 105.
- [30]. D.C. Sinclair, J.M.S. Skakle, F.D. Morrison, R.I. Smith, T.P. Beales, *J. Mater. Chem.* **9** (1999) 1327.
- [31]. I.E. Grey, C. Li, L.M.D. Cranswick, R.S. Roth, T.A. Vanderah, *J. Sol. State Chem.* **135** (1997) 312.
- [32]. O. Eibl, P. Poncratz and P. Skalicky, *Phil. Mag.* **A60** (1989) 601.
- [33]. M. B. Klein, Photorefractive Materials and Their Application, edited by P. Gunther and J. P. Huignard (Springer, Berlin, 1988), Vol, 61, P. 195.
- [34]. Li B Y, Zhou D X, Zhang D L, et al. Analysis on the aging characteristics of PTCR of donor-doped barium titanate. *Mater Sci Eng B*, 2003, 99: 394–398
- [35]. Wang X X, Chan H L-W, Choy C-L. Positive temperature coefficient of resistivity effect in niobium-doped barium titanate ceramics obtained at low sintering temperature. *J Eur Ceram Soc*, 2004, 24: 1227–1231
- [36]. Lu H B, Wang N, Chen W Z, et al. Laser molecular beam epitaxy of BaTiO₃ and SrTiO₃ ultra thin films. *J Crystal Growth*, 2000, 212: 173–177
- [37]. Yang G Z, Lu H B, Wang H S, et al. Unit-cell by unit-cell epitaxial growth of SrTiO₃ and BaTiO₃ thin films by Laser Molecular Beam Epitaxy. *Chin Phys Lett*, 1997, 14: 478–480.
- [38]. Huang Y H, He M, Zhao K, et al. Laser molecular beam epitaxy growth of BaTiO₃ in seven thousands of unit-cell layers. *Chin Phys Lett*, 2005, 22: 2950–2952.
- [39]. Guo H Z, Liu L F, Lu H B, et al. Structure and transport properties of heteroepitaxial BaNbxTi_{1-x}O₃ (x=0.05, 0.2) thin films. *Thin Solid Films*, 2006, 497: 341–346
- [40]. Xing J, Jin K J, Lu H B, et al. Photovoltaic effects and its oxygen content dependence in BaTiO₃-δ/Si heterojunctions. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 071113
- [41]. Liu G Z, Jin K J, Qiu J, et al. Resistance switching in BaTiO₃-δ /Si p-n heterostructure. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 252110
- [42]. P. Weiss. *J. Phys Rad.*, 4:469, (1907)
- [43]. W. Heisenberg. *Z. Phys.*, 49, (1928)
- [44]. A. Rajamani, G. F. Dionne, D. Bono, and C. A. Ross, *J. Appl. Phys.* **98**, 063907 (2005).
- [45]. Erwin, S. C.; Zu, L.; Haftel, M. I.; Efros, A. L.; Kennedy, T. A.; Norris, D. J., Doping Semiconductor Nanocrystals. *Nature* **2005**, 436, 91-94.
- [46]. Prades, M.; Maso, N.; Beltran, H.; Cordoncillo, E.; West, A. R., Polymorphism of BaTiO₃ Acceptor Doped with Mn³⁺, Fe³⁺, and Ti³⁺. *J. Am. Ceram. Soc.* **2008**, 91, 2364-2366
- [47]. T. A. Vanderah, J. M. Loezos and R. S. Roth, *J. Sol. St. Chem.* **121**, 38(1996).
- [48]. M. B. Klein, Photorefractive Materials and Their Application, edited by P. Gunther and J. P. Huignard (Springer, Berlin, 1988), Vol, 61, P. 195.

- [49]. I. N. Apostolova, A. T. Apostolov, Safa Golrokh Bahoosh, and Julia M. Wesselinowa, *J. Appl. Phys.* 113, 203904 (2013).
- [50]. J. S. Lee, Z. G. Khim, Y. D. Park, D. P. Norton, N. A. Theodoropoulou, A. F. Hebard, J. D. Budai, L. A. Boatner, S. J. Pearton, and R. G. Wilson, *Solid-State Electron.* 47, 2225 (2003).
- [51]. S. Kazan, F. A. Mikailzade, A. G. Sale, M. Maksutoglu, M. Acikgoz, R. I. Khaibullin, N. I. Khalitov, Ju. I. Gatiatova, and V. F. Valeev, *Phys. Rev. B* 82, 054402 (2010).
- [52]. T.-L. Phan, P. Zhang, D. Grining, S. C. Yu, N. X. Nghia, N. V. Dang, and V. D. Lam, *J. Appl. Phys.* 112, 013909 (2012).
- [53]. A. Rajamani, G. F. Dionne, D. Bono, and C. A. Ross, *J. Appl. Phys.* 98, 063907 (2005).
- [54]. F. Lin, D. Jiang, X. Ma, and W. Shi, *Physica B* 403, 2525 (2008).
- [55]. F. Lin, D. Jiang, X. Ma, and W. Shi, *J. Magn. Magn. Mater.* 320, 691 (2008).
- [56]. S. Qiu, W. Li, Y. Liu, G. Liu, Y. Wu, and N. Chen, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 20, 1911 (2010).
- [57]. Z. Guo, L. Yang, H. Qiu, X. Zhan, J. Yin, and L. Cao, *Mod. Phys. Lett. B* 26, 1250056 (2012).
- [58]. M. Berciu and R. N. Bhatt, *Phys. Rev. Lett.* 87, 107203 (2001).
- [59]. H. Liu, B. Cao, and C. J. O'Connor, *J. Magn. Magn. Mater.* 322, 790 (2010); *J. Appl. Phys.* 109, 07B516 (2011).
- [60]. S. Ray, Y. V. Kolenko, K. A. Kovnir, O. I. Lebedev, S. Turner, T. Chakraborty, R. Erni, T. Watanabe, G. Van Tendeloo, M. Yoshimura, and M. Itoh, *Nanotechnology* 23, 025702 (2012).
- [61]. Y.-H. Lin, S. Zhang, C. Deng, Y. Zhang, X. Wang, and C.-W. Nan, *Appl. Phys. Lett.* 92, 112501 (2008).
- [62]. L. B. Luo, Y. G. Zhao, H. F. Tian, J. J. Yang, J. Q. Li, J. J. Ding, B. He, S. Q. Wei, and C. Gao, *Phys. Rev. B* 79, 115210 (2009).
- [63]. Y.-H. Lin, J. Yuan, S. Zhang, Y. Zhang, J. Liu, Y. Wang, and C.-W. Nan, *Appl. Phys. Lett.* 95, 033105 (2009).
- [64]. B.-F. Ding and S.-Q. Zhou, *Chin. Phys. B* 20, 127701 (2011). 19Y. Shuai, S. Zhou, D. Burger, H. Reuther, I. Skorupa, V. John, M. Helm, and H. Schmidt, *J. Appl. Phys.* 109, 084105 (2011).
- [65]. Y. Shuai, S. Zhou, D. Burger, H. Reuther, I. Skorupa, V. John, M. Helm, and H. Schmidt, *J. Appl. Phys.* 109, 084105 (2011).
- [66]. X. Tong, Y.-H. Lin, S. Zhang, Y. Wang, and C.-W. Nan, *J. Appl. Phys.* 104, 066108 (2008).
- [67]. X. J. Ye, Z. Z. Zhou, W. Zhong, D. L. Hou, H. T. Cao, C. T. Au, and Y. W. Du, *Thin Solid Films* 519, 2163 (2011).
- [68]. H. Nakayama and H. Katayama-Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* 40, L1355 (2001).
- [69]. A. Rajamani, G. F. Dionne, D. Bono, and C. A. Ross, *J. Appl. Phys.* 98, 063907(2005)
- [70]. H. S. Kim, Lei Bi, G. F. Dionne, C. A. Ross, *J. Appl. Phys.* 93,092506 (2008).

Chapitre II

Formalisme numérique

II.1 Introduction

Les techniques de calcul de la structure électronique mise au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes ; elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont pu parfois remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

La compréhension des propriétés des matériaux consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant qui le constituent. Malheureusement, la résolution de l'équation de Schrödinger (équation II.1) pour un tel système est extrêmement difficile, comme l'a déclaré Dirac en 1929.

$$H\psi = E\psi \quad (\text{II.1})$$

Un solide est une collection de particules lourdes, chargées positivement (noyaux) et de particules légères, chargés négativement (électrons). Si nous avons N noyaux, nous sommes confrontés à un problème de (N+ZN) particules en interaction électromagnétique. C'est un problème à plusieurs corps. L'Hamiltonien exact pour ce système est :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{II.2})$$

Où T_n est l'énergie cinétique des noyaux, V_{n-n} l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux, V_{n-e} l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons, V_{e-e} l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons. La solution de l'équation de (II.1) conduit à la résolution d'un problème à N corps. Il est hors de question de résoudre ce problème exactement. Afin de trouver des états propres approximatifs acceptables, nous avons besoin de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduit est l'approximation de Born-Oppenheimer [1].

II.2 Approximation de Born Oppenheimer

Selon Born et Oppenheimer [1], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend pas en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et

l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, et l'équation (II.2) devient :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-e} \quad (\text{II.3})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. La fonction d'onde système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation adiabatique, peut donc s'écrire sous la forme suivante :

$$\psi(R, r) = \psi_n(R)\psi_e(r) \quad (\text{II.4})$$

Où : ψ_n est la fonction d'onde nucléaire.

ψ_e est la fonction d'onde électronique.

A ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (II.3) dont les premières sont celles de Hartree [2] et Hartree –Fock [3] basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.3.1 Principes

Les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été élaborées en 1927 par Thomas et Fermi qui calculèrent l'énergie d'un atome en représentant son énergie cinétique en fonction de la densité électronique [4]. En 1928, Dirac [5] introduit le terme d'échange prédit par Hartree mais il n'y a toujours aucune prise en compte de la corrélation électronique qui fut finalement ajoutée par Wigner. Dans ce modèle, les n électrons dépendant de $3n$ coordonnées d'espace sont remplacés par leur densité $\rho(r)$ qui ne dépend plus de $3n$ variables.

L'état fondamental de ce système est décrit par la fonction d'onde $\psi_0(r_1, r_2, \dots, r_n)$ qui correspond à une unique densité électronique $\rho_0(r)$. Cette fonction d'onde, et l'énergie E_0 qui lui est associée, sont déterminées par la minimisation de l'énergie totale du système.

Le potentiel externe $v_{ext}(r)$ créé par les N noyaux du système est alors complètement

déterminé et fixe donc l'Hamiltonien. Ainsi, le nombre d'électron n et le potentiel $\hat{v}_{ext}(r)$, définissent toutes les propriétés de l'état fondamental.

II.3.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn (HK) [6] légitiment l'utilisation de la densité électronique comme variable en démontrant qu'à un état fondamental non dégénéré sous un potentiel extérieur \hat{v}_{ext} donné, on ne peut associer qu'une unique densité électronique $\rho(r)$. Ainsi, l'énergie de l'état fondamental peut être définie comme une fonctionnelle de $\rho(r)$, ce principe permet de déterminer toutes les propriétés de l'état fondamental. Cette énergie peut alors s'écrire :

$$E[\rho] = \underbrace{\hat{T}[\rho] + \hat{V}_{ee}[\rho]}_{\hat{F}_{HK}[\rho]} + \int \rho(\vec{r}) \hat{v}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II.5})$$

Le terme $\hat{F}_{HK}[\rho]$ est indépendant du potentiel externe $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$ et constitue donc la fonctionnelle universelle de la densité $\rho(r)$. Le terme $T[\rho]$ représente l'énergie cinétique des électrons et $\hat{V}_{Ne}[\rho]$ exprime l'interaction électrons-noyaux. Le potentiel $\hat{V}_{ee}[\rho]$ peut être décomposé sous la forme d'une somme d'un terme classique de répulsion coulombienne $\hat{J}[\rho]$ et un terme non-classique d'échange-corrélation très important mais également très difficile à évaluer.

II.3.3 Les équations de Kohn-Sham

Kohn et Sham [7] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres, et ont utilisé le principe vibrationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $E_{ext}[\rho]$. Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie $E_{V_{ext}}[\rho]$ s'écrit sous la forme :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{II.6})$$

Où T_0 est l'énergie cinétique du système sans interaction, V_H désigne le terme de Hartree (l'interaction de coulomb classique entre les électrons), V_{xc} le terme qui comprend les effets de l'échange et de corrélation, et V_{ext} inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les

plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \right] |\phi_i \rangle = \epsilon_0 |\phi_i \rangle,$$

$$i = 1, \dots, N \quad (\text{II.7})$$

Où le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\partial V_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II.8})$$

Et la densité de l'état fondamental est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \rho(\vec{r})^* \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.9})$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto cohérente, l'ensemble des équations (II.7), appelés équations de Kohn et Sham. La somme des trois termes $V_H + V_{xc} + V_{ext}$ constitue un potentiel effectif V_{eff} qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que de r . Cette méthode est fonctionnelle exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de densité, nécessite d'introduire certaines approximations.

II.3.4 La fonctionnelle d'échange-corrélation

L'élaboration des équations de Kohn et Sham a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Ainsi, pour résoudre les équations de Kohn et Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique.

L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est

indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte dans la théorie de Hartree-Fock à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde.

L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion interélectronique coulombienne en $\frac{1}{|r-r'|}$. Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de "*self – interaction*", qui doit conduire à un comptage du nombre de paires d'électrons.

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximation.

II.3.4.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation la plus utilisée en physique est l'approximation de la densité locale (LDA) dans laquelle l'énergie d'échange-corrélation est évaluée pour un gaz uniforme d'électrons de densité ρ :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\vec{r} \quad (\text{II.10})$$

Cette énergie peut être séparée en deux composantes :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = E_x^{LDA}(\rho) + E_c^{LDA}(\rho) \quad (\text{II.11})$$

avec $E_x^{LDA}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3}$ d'après la fonctionnelle d'échange de Dirac.

Les calculs Monte-Carlo quantique de Ceperly et Aller [8] ont par ailleurs permis d'obtenir des valeurs précises de $E_c^{LDA}(\rho)$. Ces valeurs ont ensuite été interpolées par Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [9] et par Perdew et Zunger [10] pour finalement obtenir une forme analytique $E_c^{LDA}(\rho)$. Afin de rendre compte des effets de polarisation de spin, le principe de la LDA a été par la suite généralisé pour donner la LSDA :

$$\widehat{E}_{xc}^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho_\alpha, \rho_\beta) d\vec{r} \quad (\text{II.12})$$

où α et β sont les spins des électrons.

La plus grande source d'erreur en L(S)DA provient du calcul de l'énergie d'échange. L'énergie de corrélation est quant à elle surestimée, mais, dès lors qu'elle ne contribue que faiblement à l'énergie totale, l'erreur est petite. La densité électronique étant considérée comme localement uniforme, les systèmes pour lesquels la densité varie brusquement ne peuvent être décrits correctement.

II.3.4.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans l'approximation du gradient généralisé (GGA), le gradient de la densité $\nabla\rho(\vec{r})$ est introduit afin de rendre compte du non homogénéité de la densité électronique réelle :

$$\widehat{E}_{xc}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) d\vec{r} \quad (\text{II.13})$$

De même que précédemment, on peut séparer les termes d'échange et de corrélation :

$$\widehat{E}_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_x^{GGA}(\rho, \nabla\rho) + E_c^{GGA}(\rho, \nabla\rho) \quad (\text{II.14})$$

Plusieurs expressions des énergies d'échange et de corrélation ont été proposées. En principe, il est possible de les conjuguer à volonté mais, en pratique, seules quelques combinaisons sont utilisées. On retiendra plus particulièrement la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Par (LYP) [11] et la fonctionnelle d'échange de Becke (B88) [12] ainsi que la fonctionnelle d'échange-corrélation proposée par Perdew et Wang (PW91) [13, 14]. L'approximation GGA a fait ses preuves dans de très nombreux cas et elle est connue pour donner de meilleurs résultats que LDA, notamment pour les systèmes magnétiques. Les systèmes avec des fortes variations de densité électronique sont ainsi décrits plus correctement. Plus récemment, des améliorations de la GGA ont été proposées afin de mieux décrire les interactions à plus longue distance. En méta-GGA, le second ordre du gradient de la densité électronique est également introduit en tant que paramètre d'entrée [15]. Enfin, en hyper-GGA, l'échange exact est introduit dans le but de permettre un traitement de la corrélation plus fin.

II.3.5 Résolution des équations de Kohn-Sham

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour les fonctions d'ondes que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelés orbitales de Kohn-Sham(KS) [16]:

$$\psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum C_{ji} \phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (\text{II.15})$$

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

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ji} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Figure II.1. Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) = 0 \quad (\text{II.16})$$

Où H représente la matrice Hamiltonien et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II.9).

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II.17})$$

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.

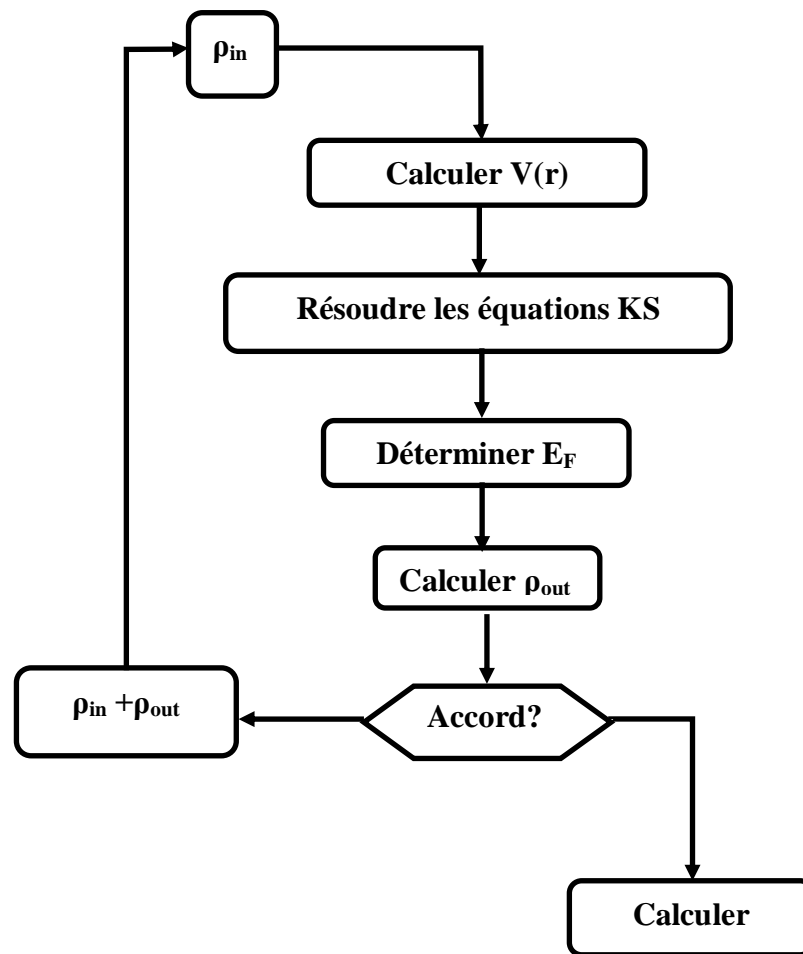


Figure II.1 Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II.4 La méthode LMTO (Linear Muffin-tin Orbitals)

II.4.1 Introduction

Durant ces dernières années, plusieurs méthodes ont été formulées dans le but de calculer les propriétés de l'état fondamental, à partir de la détermination de la structure de bandes. Les méthodes mises en œuvre pour la réalisation de ce type de calculs sont en général réparties en trois (03) grandes catégories [17]:

a. La catégorie des méthodes de premier principe : LMTO : Linear Muffin –Tin Orbitals method et LAPW : Linear Augmented Plane Waves method, développées par Andersen (1975) et celle de pseudopotentiel (PP : Pseudopotentiel method) de Phillips-Kleinman (1959), des méthodes démarrant du zéro et ne nécessitant aucun usage de paramètres ajustables à partir des données expérimentales (largeur de bande, moment magnétique...).

b. La catégorie des méthodes empiriques : recourant à ce type de paramètres d'ajustement pour l'adaptation de leurs résultats avec ceux de l'expérimental, la méthode des liaisons-fortes (ETB : Empirical Tight-Binding method) mettant en œuvre des orbitales construites sur la base de la combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO : Linear Combination of atomic Orbitals.) est l'une des méthodes empiriques les plus usuelles pour le traitement du magnétisme des systèmes métalliques à base d'éléments de métaux de transition.

c. la catégorie des méthodes semi-empiriques : englobant les méthodes (APW : Augmented Plane Waves method et KKR : Korringa-Kohn-Rostoker method) développées respectivement par Slater (1937) et Korringa-Kohn-Rostoker (1954). Ces méthodes utilisent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour déterminer les structures de bandes.

L'approximation muffin-tin consiste à représenter le cristal par un réseau des sphères sans recouvrement, centrées sur les différents sites atomiques. Dans chaque sphère le potentiel ne varie pas beaucoup. Dans une première approximation ce potentiel est supposé constant, c'est le zéro muffin-tin. Le potentiel muffin-tin s'écrit alors[18]:

$$V(\vec{r}) \begin{cases} V(\vec{r}) & \text{pour } r \leq S \\ V_{\text{MTZ}} & \text{pour } r \geq S \end{cases} \quad (\text{II.19})$$

II.4.2 Base de la méthode LMTO

La périodicité d'un solide nous permet de diviser le problème de la structure électronique en deux parties : la première consiste à construire une base de fonctions dans une seule maille de Wigner-Seitz. On obtiendra ensuite la fonction d'onde de réseau en exploitant les symétries cristallines. Il est naturel de commencer par l'évaluation des fonctions partielles dans une maille de WS, on trouvera ensuite la fonction d'onde cherchée en construisant des fonctions de Bloch. Pour construire la fonction de base on prend le potentiel muffin-tin défini plus haut pour une maille située à l'origine. La fonction d'onde pour le potentiel (II.19) s'écrit ainsi :

$$\psi_{lm}(\vec{r}) = i^l Y_l^m(\vec{r}) \begin{cases} \psi_l(r, E) & \text{pour } r \leq S \\ k[n_l(kr) - \cot\eta_l]j_l(k) & \text{pour } r \geq S \end{cases} \quad (\text{II.21})$$

Où $k = \sqrt{E - V_{\text{mtz}}}$ et l'énergie cinétique dans la région interstitielle, la fonction radiale $\psi_l(r, E)$ telle que la solution de l'équation radiale de Schrödinger,

$$\left[-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E \right] \psi_l(r, E) = 0 \quad (\text{II.22})$$

$\cot\eta_l$ se détermine à partir des conditions de continuité de la fonction d'onde et de sa première dérivée à la surface de la sphère muffin-tin. Une grandeur très importante qu'on l'utilise beaucoup dans la méthode LMTO est la dérivée logarithmique définie comme suit [18] :

$$D = \left. \frac{\partial \ln(\psi(\vec{r}))}{\partial \ln r} \right|_{r=S} \quad (\text{II.23})$$

On peut montrer que :

$$\cot\eta_l = \frac{n_l(kS) D_l(E) - kn_l'(kS)/n_l(kS)}{j_l(kS) D_l(E) - kj_l'(kS)/j_l(kS)} \quad (\text{II.24})$$

Pour k positif. Pour les valeurs de k négatives, on remplace la fonction de *Neumann* par une fonction de *Hankel* de première espèce h . Ces fonctions de base ne sont pas convenables.

Les orbitales muffin-tin ont été introduites par Andersen [19] pour construire une base de fonctions d'onde qui sont indépendantes de l'énergie, raisonnablement localisées et normalisables pour toutes les valeurs de k . Ceci est accompli en ajoutant une fonction de Bessel sphérique qui annule la partie divergente de ψ et réduit simultanément la dépendance en énergie et le potentiel des queues.

Les orbitales muffin-tin (MTO) introduites par Andersen [19] sont alors définies par :

$$\chi_{lm}(\vec{r}) = i^l Y_l^m(\hat{r}) = \begin{cases} \psi_l(r, E) + k \cot\eta_l j_l(kr) & \text{pour } r \leq S \\ K n_l & \text{pour } r \geq S \end{cases} \quad (\text{II.25})$$

Une caractéristique très importante de cette définition est que la fonction à l'intérieur de la sphère est régulière pour $\rightarrow 0$, tandis qu'à l'extérieur de la sphère la queue (tail) est peut être étendue sur un autre site R' en utilisant le théorème d'expansion dans [II.26]:

$$n_L(k, \vec{r} - \vec{R}) = 4\pi \sum_{L'L''} C_{l'm';l''m''}^{lm} j_{L'}(k|\vec{r} - \vec{R}|) n_{L''}^*(k|\vec{R}' - \vec{R}|) \quad (\text{II.26})$$

Où les coefficients $C_{l'm';l''m''}^{lm}$ sont les coefficients de Gant défini par [19]:

$$C_{l'm';l''m''}^{lm} = \int Y_l^m(\hat{k}) Y_{l'}^{m'}(\hat{k}) * Y_{l''}^{m''}(\hat{k}) d\hat{k} \quad (\text{II.27})$$

où les nombres quantiques l et m sont combinés dans l'indice L .

La dépendance en énergie des queues provient de la dépendance de k et de E . Si on fixe k , la queue ne dépend pas explicitement de l'énergie. La dépendance de MTO en énergie provient

donc de la dépendance de ψ et de $\cot\eta_1$, a travers la dérivée logarithmique D. On augmente ensuite les MTO dans les sphères muffin-tins :

$$\chi_{lm}(E, k, \vec{r}) = i^l Y_l^m(\hat{r}) \begin{cases} \psi_1(r, E) + k \cot\eta_1 J_1(kr) & \text{pour } r \leq S \\ k N_{n_1} & \text{pour } r \geq S \end{cases} \quad (\text{II.28})$$

Si on considère que k est une constante indépendante de l'énergie, alors pour trouver une forme convenable des fonctions de Bessel et Neumann augmentées, qui rende les nouvelles orbitales muffin-tin indépendantes de l'énergie, on fait un développement de Taylor au voisinage d'une énergie E_ν des MTO augmentées :

$$\chi_{lm}(E, k, \vec{r}) = \chi_{lm}(E_\nu, k, \vec{r}) + (E - E_\nu) \left. \frac{\partial \chi_{lm}(E, k, \vec{r})}{\partial E} \right|_{E_\nu} \quad (\text{II.29})$$

Pour que l'orbitale MTOA soit indépendantes de E, il faut que :

$$\left. \frac{\partial \chi(E, k, \vec{r})}{\partial E} \right|_{E_\nu = E} = 0 \quad (\text{II.30})$$

Ce qui conduit à une nouvelle définition de la fonction de Bessel augmentée à l'intérieur des sphères muffin-tins:

$$J_1(kr) = - \frac{\psi_1(r, E_\nu)}{\cot\eta_1(E_\nu)} \quad (\text{II.31})$$

et dans la zone interstitielle on prend $J = j$. La fonction Bessel augmentée s'écrit alors:

$$J_1(k, \vec{r}) = \begin{cases} - \frac{\psi_1(r, E_\nu)}{k \cot\eta_1(E_\nu)} & \text{pour } r \leq S \\ J_1(kr) & \text{pour } r \geq S \end{cases} \quad (\text{II.32})$$

Il reste maintenant à définir la fonction de Neumann augmentée, par analogie, les fonctions de Bessel et Neumann augmentées sont définies de telle sorte que le théorème d'expansion (II.26) soit vérifié :

$$N_L(k, \vec{r} - \vec{R}) = 4\pi \sum_{L'L''} C_{l'm'; l''m''}^{lm} J_L(k, r - \vec{R}) N_L^*(k, \vec{R} - \vec{R}) \quad (\text{II.33})$$

Alors, la fonction de Neumann augmentée N s'écrit :

$$N_L(k, \vec{r} - \vec{R}) = \begin{cases} 4\pi \sum_{L'L''} C_{L'L''}^L J_{L'}(k, r - \vec{R}') N_{L''}^*(k, \vec{R}' - \vec{R}) & \text{pour } \begin{cases} |\vec{r} - \vec{R}'| \leq S \\ \vec{R} \neq \vec{R}' \end{cases} \\ n_L(k|\vec{r} - \vec{R}|) & \text{ailleurs} \end{cases} \quad (\text{II.34})$$

Les fonctions J et N sont continues, différentiables et orthogonales aux états de cœur. Si on définit maintenant la fonction d'essai φ normalisée à l'intérieur de la sphère.

$$\varphi_1(\vec{r}) = \frac{\psi_1(\vec{r})}{\sqrt{\int s \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d\vec{r}}} \quad (\text{II.34})$$

et en raison de la symétrie sphérique on trouve:

$$\varphi_1(\vec{r}) = \frac{\psi_1(\vec{r})}{\sqrt{\int s \int \psi_1^*(\vec{r}) \psi_1(\vec{r}) r^2 d\vec{r}}} = \frac{\psi_1(\vec{r})}{\sqrt{\langle \psi(\vec{r}) | \psi(\vec{r}) \rangle}} \quad (\text{II.35})$$

La notation $\langle \psi(\vec{r}) | \psi(\vec{r}) \rangle$ désigne l'intégration sur la sphère.

Si on utilise une fonction d'essai $\varphi_1(D, r)$, qui possède une dérivée logarithmique D, définie par :

$$\varphi_1(D, r) = \varphi_1(r) + \omega_1(D) \dot{\varphi}_1(r) \quad (\text{II.36})$$

Avec:

$$\dot{\varphi}_1(r) = \frac{\partial \varphi(r)}{\partial E}$$

On montre les propriétés suivantes de $\varphi_1(D, r)$, φ , $\dot{\varphi}_1$. Comme φ est proportionnelle à ψ elle obéit à l'équation de Schrödinger radiale, et $\omega(D)$ s'écrit :

$$\omega(D) = \frac{\varphi_{D-D_v}}{\dot{\varphi}_{D-D_v}} \quad (\text{II.37})$$

Au rayon de la sphère muffin-tin, φ_1 est donnée par :

$$\varphi_l(D, S) = \frac{\varphi_{D_v - D_v}}{\dot{\varphi}_{D - D_v}} \quad (\text{II.38})$$

$$\langle \dot{\varphi}(\vec{r}) | \varphi(\vec{r}) \rangle = 0 \quad (\text{II.39})$$

Où D, D_v et D_v sont les dérivés logarithmique de φ , φ et $\dot{\varphi}$. respectivement.

$$\dot{\psi}(r) = (\sqrt{\langle \psi | \psi \rangle}) \dot{\varphi}(D(\dot{\psi}), r) \quad (\text{II.40})$$

En vertu des conditions de continuité à la surface de la sphère, on trouve que les dérivées logarithmique de ψ et j sont égales. De la fonction d'essai ϕ et des relations (II.32- 40) on redéfinit l'orbitale muffin-tin et la fonction de Bessel augmentée :

$$\chi_L(k, \vec{r}) = i^l Y_l^m(\hat{r}) \begin{cases} \frac{kn_l(ks)}{\phi_1(D(n_l), S)} \phi_1(D(n_l), r) & \text{pour } r \leq S \\ kN_l(kr) & \text{pour } r \geq S \end{cases} \quad (\text{II.41})$$

$$J_L(k, \vec{r}) = i^l Y_l^m(\hat{r}) \begin{cases} \frac{j_l(ks)}{\phi_l(D(j_l), S)} \phi_l(D(j_l), r) & \text{pour } r \leq S \\ j_l(kr) & \text{pour } r \geq S \end{cases} \quad (\text{II.42})$$

La fonction d'onde pour un potentiel muffin-tin doit s'écrire comme une combinaison linéaire des orbitales muffin-tin[20]:

$$\psi^{\vec{k}}(E, \vec{r}) = \sum_L A_L^{\vec{k}} \chi_L^{\vec{k}}(E, r) \quad (\text{II.43})$$

On peut écrire la somme de Bloch des MTO:

$$\chi_L^{\vec{k}}(E, k, \vec{r}) = \chi_L(E, k, \vec{r}) + \sum_{R \neq 0} \chi_L(E, k, \vec{r} - \vec{R}) e^{i\vec{k}\vec{R}} \quad (\text{II.44})$$

$$= \chi_L(E, k, \vec{r}) + \sum_{L'} J_{L'}(k, \vec{r}) B_{L', L}^{\vec{k}} \quad (\text{II.45})$$

Où les constantes de structure dite KKR, $B_{L', L}^{\vec{k}}$ sont définis par :

$$B_{L', L}^{\vec{k}} = 4\pi \sum_{L''} C_{L'L''}^L \sum_{R \neq 0} e^{i\vec{k}\vec{R}} kn_l(kn) Y_{l''}^{*m''}(\hat{r}) \quad (\text{II.46})$$

On définit ainsi une base convenable continue et différentiable, et surtout indépendante de l'énergie. On utilise maintenant le principe vibrationnel de Rayleigh-Ritz pour obtenir l'équation séculaire qui détermine les coefficients de développement $A_L^{\vec{k}}$ on trouve donc:

$$\sum_{L''} \left\{ \langle \chi_L^{\vec{k}} | H | \chi_{L''}^{\vec{k}} \rangle - E(\vec{k}) \langle \chi_L^{\vec{k}} | \chi_{L''}^{\vec{k}} \rangle \right\} A_{L''}^{\vec{k}} = 0 \quad (\text{II.47})$$

qui possède une solution non triviale, seulement si le déterminant est nul.

$$\det \left(\langle \chi_L^{\vec{k}} | H | \chi_{L''}^{\vec{k}} \rangle - E(\vec{k}) \langle \chi_L^{\vec{k}} | \chi_{L''}^{\vec{k}} \rangle \right) = 0 \quad (\text{II.48})$$

L'évolution des éléments des matrices de l'Hamiltonien H, et de recouvrement nécessite une intégration sur tout l'espace ($\langle | \rangle_0$), mais comme les fonctions de base sont continues et périodiques, l'intégrale sur tout l'espace est réduite à une intégrale sur le polyèdre atomique central :

$$\langle \chi_L^{\vec{k}} | H | \chi_{L'}^{\vec{k}} \rangle - E(\vec{k}) \langle \chi_L^{\vec{k}} | \chi_{L'}^{\vec{k}} \rangle = n^{-1} \left\{ \langle \chi_L^{\vec{k}} | H | \chi_{L'}^{\vec{k}} \rangle_0 - E(\vec{k}) \langle \chi_L^{\vec{k}} | \chi_{L'}^{\vec{k}} \rangle_0 \right\} \quad (\text{II.49})$$

L'équation précédente devient :

$$\begin{aligned} \langle \chi_L^{\vec{k}} | H - E | \chi_{L'}^{\vec{k}} \rangle &= \langle \chi_L | H - E | \chi_{L'} \rangle + \{ \langle \chi_L | H - E | J_{L'} \rangle + \langle J_L | H - E | \chi_{L'} \rangle \} B_{L,L'}^{\vec{k}} \\ &+ \sum_{L''} B_{L'',L'}^{\vec{k}} \langle J_L | H - E | J_{L'} \rangle B_{L,L''}^{\vec{k}} \end{aligned} \quad (\text{II.50})$$

on définit la constante de structure :

$$S_{L',L}^{\vec{k}} = \frac{B_{L',L}^{\vec{k}}}{skn_{l'}(kS)kn_l(kS)/2} \quad (\text{II.51})$$

En remplaçant χ et J par leurs définitions respectivement (II.43-44)

On obtient :

$$\begin{aligned} \langle \chi_L^{\vec{k}} | H | \chi_{L'}^{\vec{k}} \rangle &= H_{L,L'}^{\vec{k}} \\ &= \left[\frac{\omega(n) + E_V(1 + \omega^2(n)\langle \dot{\varphi}^2 \rangle)}{\left(\frac{S}{2}\right)\phi^2(n)} \right] \delta_{L,L'} + \left\{ \left[\frac{\omega(j) + E_V(1 + \omega(j)\omega(n)\langle \dot{\varphi}^2 \rangle)}{\omega(j) - \omega(n)} \right]_1 \right. \\ &+ \left. \left[\frac{\omega(j) + E_V(1 + \omega(j)\omega(n)\langle \dot{\varphi}^2 \rangle)}{\omega(j) - \omega(n)} \right]_{1'} - 1 \right\} S_{L,L'}^{\vec{k}} + \sum_{L''} S_{L,L''}^{\vec{k}} \left[\frac{\omega(j) + E_V(1 + \omega^2(j)\langle \dot{\varphi}^2 \rangle)}{2} \right] \end{aligned} \quad (\text{II.52})$$

et les éléments de la matrice de chevauchement:

$$\begin{aligned} \langle \chi_L^{\vec{k}} | \chi_{L'}^{\vec{k}} \rangle &= O_{LL'}^{\vec{k}} \\ &= \left[\frac{1 + \omega^2(n)\langle \dot{\varphi}^2 \rangle}{\left(\frac{S}{2}\right)\phi^2(n)} \right] \delta_{L,L'} + \left\{ \left[\frac{1 + \omega(j)\omega(n)\langle \dot{\varphi}^2 \rangle}{\omega(j) - \omega(n)} \right]_1 + \left[\frac{1 + \omega(j)\omega(n)\langle \dot{\varphi}^2 \rangle}{\omega(j) - \omega(n)} \right]_{1'} \right\} S_{L,L'}^{\vec{k}} \\ &+ \sum_{L''} S_{L,L''}^{\vec{k}} \left[\frac{1 + \omega(j)^2\langle \dot{\varphi}^2 \rangle}{2(D(j) - D(n))^2 s\phi(j)} \right]_{1''} S_{L,L''}^{\vec{k}} \end{aligned} \quad (\text{II.53})$$

on obtient

$$\sum_L (H_{L'L}^k - E^{jk} O_{L'L}^k) \alpha_L^{jk} = 0 \quad (\text{II.54})$$

En résolvant l'équation aux valeurs E^{jk} et aux vecteurs propres α_L^{jk} , on détermine la fonction d'onde, ainsi l'énergie de système qui dépend de \vec{k} et k .

Dans la limite $k^2 = 0$ les dérivées logarithmiques des fonctions de Bessel et de Neumann deviennent :

$$D_l(n) = -l - 1; \quad D_l(j) = l \quad (\text{II.55})$$

II.4.3 Termes de la correction combinée

Dans le formalisme LMTO, il y a des erreurs du premier ordre, et du deuxième ordre en $V_{MTZ} - E + k^2$. La deuxième erreur qui est dominante est donnée selon Andersen [20] par l'approximation :

$$\Delta E \approx (E - V_{MTZ} - k^2)^2 \phi^3(S) \dot{\phi}(S) \frac{\Omega_1^2}{4\pi} \quad (\text{II.56})$$

L'erreur du premier ordre en $V_{MTZ} - E + k^2$ peut être corrigée par les termes dit termes de la correction combinée (CC) discutée dans la section suivante.

Quoique les erreurs introduites par l'ASA sont, dans la plupart des applications, moins importantes, comme dans la procédure auto-cohérente, il y a des cas, tels que le calcul des propriétés magnétooptiques, où la structure de bandes doit être calculée avec une grande précision, et où on doit inclure une perturbation, qui n'est pas de type Muffin-Tin, de la forme de la forme

$$\Delta V(r) = (V_{MTZ} - E + k^2) [\theta_{WS}(r) - \theta_{MT}(r)] \quad (\text{II.57})$$

où $\theta_{WS}(r)$ et $\theta_{MT}(r)$ sont des fonctions dites *fonctions de pas*.

Dans ce qui suit, on dérivera d'abord une expression qui tient en compte, au premier ordre, les différences entre la sphère atomique (ou Muffin-Tin) et le polyèdre atomique, et ensuite, rétablir l'énergie cinétique correcte dans cette région, et enfin, corriger le fait d'avoir négligé les ondes partielles d'ordre supérieur. Les termes supplémentaires qui accomplissent toutes ces corrections sont dites termes de la correction combinée [20]. On évalue la perturbation (II.57) sur la région interstitielle (I) comme la différence entre l'intégrale sur la cellule (C), c.à.d. le polyèdre, et l'intégrale sur la sphère (S). D'où,

$$\langle \chi_{L'}^{-k} | \Delta V | \chi_L^{-k} \rangle = (V_{MTZ} - E + k^2) \langle \chi_{L'}^{-k} | \chi_L^{-k} \rangle_C - (V_{MTZ} - E + k^2) \langle \chi_{L'}^{-k} | \chi_L^{-k} \rangle_S \quad (\text{II.58})$$

détient au premier ordre de $(r - S_{MT})$, ce qui montre que la fonction de Bessel augmentée (II.32) est continue et différentiable à $(r = S_{MT})$. Ce résultat est une conséquence directe de la normalisation impliquée dans la définition (II.28), qui est caractérisée par l'amplitude $n(kS_{MT})$, et la dérivée logarithmique $D(n_l)$ indépendantes de l'énergie, calculées sur la sphère.

On définit χ_L^k comme la somme de Bloch (II.44) des orbitales Muffin-Tins de l'électron libre

$$\hat{\chi}_l(k, r) = \begin{cases} \frac{kn_l(kS)}{\widehat{\Phi}_l(n_l)} \widehat{\Phi}_l(D(n_l), r) & r \leq S \\ kn_l(kr) & r \geq S \end{cases} \quad (\text{II.59})$$

où la fonction de Neumann augmentée (II.34) est égale à n_l parce que $\widetilde{D}_v = D(j_l)$ et

$$\widetilde{\Phi}_\ell(D, r) = \widetilde{\Phi}_\ell(r) + \widetilde{\omega}_\ell(D) \widetilde{\Phi}_\ell(r) \quad (\text{II.60})$$

$$\widetilde{\Phi}_\ell(r) = j_\ell(kr) / (j_\ell'(kr))^{1/2}$$

Avec cette définition \widetilde{X}_L est égale à l'orbitale propre dans la région interstitielle seulement, tandis qu'à l'intérieur des sphères, elle est dérivée à partir d'un potentiel constant $v(r) = E - k^2$.

En utilisant la représentation du réseau réciproque, la somme de Bloch des orbitales Muffin-Tins de l'électron libre s'écrit

$$\widetilde{X}_L^k(k, r) = \frac{4\pi S^3}{\Omega} kn_l(kS) \sum_G e^{ik \cdot R} F_L(kS, \mathbf{KS}) \quad (\text{II.61})$$

Ou, $K = k + G$ avec la définition et Ω est le volume de La maille primitive de Wigner-Seitz

$$F_L(kS, \mathbf{KS}) = S^3 \vartheta_1^2(kS) [D\{j_1(kS)\} - D\{n_1(kS)\}] \times \frac{\{j_1(kS)\}^{-D\{j_1(kS)\}}}{[(KS)^2 - (kS)^2]^2} j_1(KS) Y_1^m \quad (\text{II.62})$$

La contribution de l'intégrale sur la cellule (C), ou du premier terme de l'expression (II.58) à la matrice LMTO (II.54) est obtenue en ajoutant

$$\frac{1}{N} \frac{\langle \tilde{x}_L^K | \tilde{x}_L^K \rangle}{\text{Sk}_{\eta_1}(kS) \text{kn}_1(kS)/2} = \frac{(4\pi)^2 2S^5}{\Omega} \sum_G F_L^*(kS, KS) F_L'(kS, KS) \quad (\text{II.63})$$

à la matrice de chevauchement (II.55), et $(V_{MTZ} - k^2)$ multiplié par (II.63) à la matrice de l'Hamiltonien (II.53). Quand $k^2 = 0$ on a $S^3 \phi_l^2(kS) = 1/m_l(0) = 2l+3$, par lequel (II.62) se simplifie à

$$F_L(0, KS) = (2l+1)(2l+3)(kS)^{-3} j_{l+1}(kS) Y_l^m(K) \quad (\text{II.64})$$

Où on a utilisé la formule qui relie $j_{l+1}(kr)$ et la dérivée de $j_l(kr)$ [21].

Avec les termes de la correction combinée, on corrige l'erreur de premier ordre de $E - V_{MTZ} - k^2$ et à l'aide de l'expression (II.56), on donne une estimation raisonnablement précise d'autres erreurs, stipulant que ΩI est le volume compris entre le polyèdre atomique et sa sphère inscrite. Quand on inclut ces corrections, le caractère d'une orbitale ℓ n'atteint pas l'unité, parce que, quoiqu'on a rétabli le polyèdre, on normalise encore les ondes partielles $\phi_l(r)$ sur la sphère. La façon la plus simple de corriger cette erreur et de renormaliser le caractère orbital C_l^{ik} tel que la somme $\sum_l C_l^{jk}$ soit égale à l'unité pour chaque bande j , et vecteur d'onde k .

II.4.4 Formalisme SPR-LMTO-ASA

Pour atteindre les effets magnéto-optiques, on doit inclure les corrections relativistes, notamment l'interaction spin-orbite (SO), dans le calcul de l'énergie totale et également dans le calcul du tenseur des conductivités. Pour cela, deux méthodes sont disponibles ; la première dite, "scalaire relativiste", où on ajoute l'interaction spin-orbite comme perturbation dans les équations de Kohn-Sham, et la deuxième méthode dite "entièrement relativiste" qui est la plus rigoureuse et qui tient compte implicitement du couplage spin-orbite via l'opérateur de Dirac en utilisant les équations de Kohn-Sham-Dirac. L'approche la plus employée pour traiter simultanément les effets relativistes, tel que le couplage SOC et l'effet du champ magnétique, est basée sur la méthode proposée par MacDonald et Vosko [22]. Dans cette approche l'équation de Dirac pour un potentiel dépendant du spin a la forme

$$[H(r) - E]\Psi(r) = 0 \quad (\text{II.65})$$

L'Hamiltonien $H(\mathbf{r})$ du système est donné par

$$H(\mathbf{r}) = H^0(\mathbf{r}) + H^M(\mathbf{r}) \quad (\text{II.66})$$

où $H^0(\mathbf{r})$ est l'opérateur de Dirac pour la partie indépendante du champ magnétique tel que

$$H^0(\mathbf{r}) = c\alpha \cdot \mathbf{p} + \beta c^2/2 + IV(\mathbf{r}) \quad (\text{II.67})$$

où c est la vitesse de la lumière dans le vide, ($c=274,0746$ en unités atomiques) ; $\mathbf{p} = -i\nabla$ est l'opérateur quantité de mouvement, et $V(\mathbf{r})$ est le potentiel mono-électronique effectif indépendant de spin. Les matrices, α de Dirac, β et \mathbf{I} sont les matrices 4x4 données par

$$\alpha = \begin{pmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{pmatrix}, \beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{II.68})$$

où σ correspond à l'ensemble de matrices de Pauli

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{II.69})$$

et $\mathbf{0}$ et $\mathbf{1}$ sont respectivement les matrices nulle et unitaire de dimension 2x2. La partie $H^M(\mathbf{r})$ dépendante du spin de l'Hamiltonien telle que:

$$H^M(\mathbf{r}) = \beta \sigma B(\mathbf{r}) \quad (\text{II.70})$$

contient le champ magnétique effectif $\mathbf{B}(\mathbf{r})$,

$$B(\mathbf{r}) = \mu_B [B_{xc}(\mathbf{r}) + B_{ext}(\mathbf{r})] \quad (\text{II.71})$$

qui interagit avec le spin de l'électron. Ici $\mathbf{B}_{ext}(\mathbf{r})$ est le champ magnétique extérieur, et V_{xc} est le potentiel d'échange-corrélation tels que

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta}{\delta n} E_{xc}[n, m], \quad B_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta}{\delta m} E_{xc}[n, m] \quad (\text{II.72})$$

où $n(\mathbf{r})$ et $m(\mathbf{r})$ sont respectivement, les densités, de charge et de l'aimantation de spin.

La méthode SPR-LMTO totalement relativiste a été développée par Ebert [23], Solovyev et al. [24], et Krasovskii [25]. D'après Feder et al. [26], Strange et al. [27], et aussi Cortona et al. [8], la conséquence du potentiel de symétrie sphérique dépendant de spin dans l'équation de Dirac est le fait que les solutions,

$$\phi_s(\mathbf{E}, \mathbf{r}) = \sum_{\Lambda} \phi_{\Lambda s}(\mathbf{E}, \mathbf{r}) \quad (\text{II.73})$$

$$= \sum_{\Lambda} \begin{pmatrix} g_{\Lambda s}(\mathbf{E}, \mathbf{r}) \chi_{\Lambda}(\hat{\mathbf{r}}) \\ i f_{\Lambda s}(\mathbf{E}, \mathbf{r}) \chi_{-\Lambda}(\hat{\mathbf{r}}) \end{pmatrix} \quad (\text{II.74})$$

des équations de Kohn-Sham-Dirac n'ont en général aucun caractère spin-angulaire unique. Ici, l'indice s indique seulement les fonctions $\phi(\mathbf{E}; \mathbf{r})$ linéairement indépendantes, tandis que

$\pm \wedge$ représente l'ensemble $(\pm k, \mu)$ Le nombre quantique relativiste k de l'interaction SOC est identique à $+l$ pour $l = j - 1/2$ et à $-l-1$ pour $l = j + 1/2$ Donc k représente d'une façon compacte les nombres quantiques, orbital (l) et du moment angulaire total (j). Par exemple, les valeurs $k = -1, +1, -2, +2, -3, \dots$ représentent respectivement les états $s_{1/2}, p_{1/2}, p_{3/2}, d_{3/2}, d_{5/2}, \dots$ etc.. Le nombre quantique magnétique μ est limité à $-j, \dots, +j$.

Les fonctions radiales $g_{\wedge s}(E, r)$ et $f_{\wedge s}(E, r)$ représentent respectivement la grande et la petite composantes, solutions de l'ensemble d'équations radiales de Dirac

$$\left(\frac{d}{dr} + \frac{1-k}{r}\right) cf_{\wedge}(r) + [E - V(r)]g_{\wedge}(r) = 0 \quad (\text{II.75})$$

$$\left(\frac{d}{dr} + \frac{1+k}{r}\right) g_{\wedge}(r) - \left[1 + \frac{E-V(r)}{c^2}\right] cf_{\wedge}(r) = 0 \quad (\text{II.76})$$

pour une énergie donnée E . χ_{\wedge} est une fonction spin-angulaire telle que

$$\chi_{\wedge}(r) = \sum_{m_s} C_{\wedge}^{m_s} Y_{\wedge}^{\mu-m_s} \chi_{m_s} \quad (\text{II.77})$$

Ou, $C_{\wedge}^{m_s} = C\left(l \frac{1}{2} j; \mu - m_s, m_s\right)$ sont les coefficients de Clebsch-Gordon, et Y_l^m sont les harmoniques sphériques complexes, et χ_{m_s} est la fonction de spin de Pauli [29].

Comme il a été montré par Ebert [23] et aussi par Solovyev et al. [24], la solution $\phi_s(E, r)$ de l'équation de Dirac peut être utilisée pour dériver une version relativiste SPR de la méthode LMTO. En utilisant une combinaison des fonctions $\phi_s(E_v, r) \equiv \phi_{sv}(r)$ pour une énergie appropriée E_v et leurs dérivées $\dot{\phi}_{sv}(r)$ par rapport à l'énergie, il devient possible de construire des sommes de Bloch des orbitales Muffin-Tins $\chi_{\wedge}^k(r)$ qui sont utilisées comme fonctions de base.

La solution du système aux valeurs propres donné par l'expression (II.54) fournit pour un vecteur d'onde k donné, l'énergie propre E^{jk} et le vecteur propre α_{\wedge}^{jk} de la bande d'indice j .

Finalement, La fonction d'onde correspondante $\Psi_{jk}(r, E_{jk})$ est la combinaison linéaire

$$\Psi_{jk}(r, E_{jk}) = \sum_{\wedge(s)} A_{\wedge}^{jk} \phi_{sv}(r) + B_{\wedge}^{jk} \dot{\phi}_{sv}(r) \quad (\text{II.78})$$

Avec les coefficients de développement [30]

$$A_{\wedge(s)}^{jk} = \sum_{\wedge(s)} \left[\alpha_{\wedge}^{jk} \alpha_{s\wedge}(-) - \frac{1}{2(2l+1)} \alpha_{s\wedge}(+) \sum_{\wedge'} \alpha_{\wedge'}^{jk} \sigma_{\wedge\wedge'}^k \right] / \sqrt{s/2} \quad (\text{II.79})$$

$$B_{\Lambda(s)}^{jk} = \sum_{\Lambda(s)} \left[\alpha_{\Lambda}^{jk} \beta_{s\Lambda}(-) - \frac{1}{2(2l+1)} \beta_{s\Lambda}(+) \sum_{\Lambda'} \alpha_{\Lambda'}^{jk} \sigma_{\Lambda\Lambda'}^k \right] / \sqrt{s/2} \quad (\text{II.80})$$

Ici, $\alpha_{s\Lambda}(\pm)$ et $\beta_{s\Lambda}(\pm)$ sont les paramètres de potentiel, $\sigma_{\Lambda\Lambda'}^k$ sont les constantes de structure des orbitales LMTO relativistes, et S le rayon de Wigner-Seitz [31].

II.4.5 Calcul de la structure de bandes

Les fonctions d'onde du cristal sont exprimées comme une combinaison linéaire des fonctions de base de Bloch:

$$\Psi_L^k = \sum_L C_L^k \chi_L^k(r) \quad (\text{II.81})$$

L'énergie qui correspond à ses fonctions d'onde est calculée à partir du principe variationnel,

$$E(k) = \frac{\langle \Psi_L^k | H - E | \Psi_L^k \rangle}{\langle \Psi_L^k | \Psi_L^k \rangle} \quad (\text{II.82})$$

qui conduit à l'équation séculaire suivante :

$$\det[\langle \Psi_L^k | H | \Psi_L^k \rangle - E \langle \Psi_L^k | \Psi_L^k \rangle] = 0 \quad (\text{II.83})$$

Les fonctions $\chi_L^k(r)$ sont écrites de manière à faire apparaître l'utilisation directe des paramètres de potentiel dans le calcul numérique des éléments de matrice de l'hamiltonien et de recouvrement.

II.4.6 Convergence et stabilité

La cohérence est obtenue par un processus itératif qui consiste à construire le potentiel d'entrée $V_{n+1}(r)$ à la $(n+1)^{ième}$ à la itération à partir de la densité de sortie $\rho_n^{out}(r)$ de la $(n)^{ième}$ itération.

Théoriquement, la convergence est obtenue lorsque le potentiel $V_{n+1}(r)$ conduit à une densité $\rho_{n+1}^{out}(r) = \rho_{n+1}^{in}(r)$ Ou

$$\rho_{n+1}^{in}(r) = \alpha_n \rho_n^{in}(r) + (1 - \alpha_n) \rho_n^{out}(r) \quad (\text{II.84})$$

α_n est le facteur de mélange (mixing). Il varie entre zéro et un selon le problème traité et la précision escomptée.

Dans notre travail, la précision exigée est de 10^{-4} .

II.5 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre la méthodologie qui nous servira tout au long de ce travail. Il s'agit d'une méthode de calcul de structure électronique axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Sa mise en œuvre est faite à l'aide d'un code de calcul. Cette méthode nécessite un certain nombre d'approximations pour la rendre pratique dans la majeure partie des simulations.

Bibliographie

- [1]. M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457 (1927).
- [2]. D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24, 89 (1928).
- [3]. V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930).
- [4]. L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23 (1927) 542.
- [5]. P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. London A*117 (1928) 610-624.
- [6]. P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) 864-871.
- [7]. W. Kohn L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [8]. D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* (1980) 566-569.
- [9]. S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200-1211.
- [10]. J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048-5079.
- [11]. C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785-789.
- [12]. A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098.
- [13]. J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244.
- [14]. 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) 6671-6687.
- [15]. J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 2544.
- [16]. W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2nd ed. Wiley-VCH (2001).
- [17]. M. Haroun, étude ab-initio du dichroïsme magnétique circulaire des rayons X, Rapport de stage de DEA, 2002.
- [18]. Baadji Nadjib, étude ab-initio des propriétés magnéto-optique des matériaux ferromagnétiques, Rapport de stage de DEA, 2002.
- [19]. H.L Skiver, *The LMTO Method*, Springer, 1984.
- [20]. Andersen, O. K. Linear methods in band theory. *Phys. Rev. B* 12, 3060–3083 (1975).
- [21]. Abramowitz, M. & Stegun, I. *Handbook of Mathematical Functions* (Dover Publications, 1965).68
- [22]. MacDonald, A. H. & Vosko, S. H. A relativistic density functional formalism. *Journal of Physics C : Solid State Physics* 12, 2977 (1979).
- [23]. Ebert, H. Two ways to perform spin-polarized relativistic linear muffin-tin-orbital calculations. *Phys. Rev. B* 38, 9390–9397 (1988).
- [24]. Solovyev, I. V., Liechtenstein, A. I., Gubanov, V. A., Antropov, V. P. & Andersen, O. K. Spinpolarized relativistic linear-muffin-tin-orbital method : Volume-dependent

- electronic structure and magnetic moment of plutonium. *Phys. Rev. B* 43, 14414–14422 (1991).
- [25]. Krasovskii, A. E. Improved approach to spin-polarized relativistic LMTO formalism : Application to the electronic structure of Fe-Ni compounds at the Earth's core conditions. *Phys. Rev. B* 60, 12788–12798 (1999).
- [26]. Feder, R., Rosicky, F. & Ackermann, B. Relativistic multiple scattering theory of electrons by ferromagnets. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* 53, 244–244 (1983).
- [27]. Strange, P., Staunton, J. & Gyorffy, B. L. Relativistic spin-polarised scattering theory-solution of the single-site problem. *Journal of Physics C : Solid State Physics* 17, 3355 (1984).
- [28]. Cortona, P., Doniach, S. & Sommers, C. Relativistic extension of the spin-polarized local-densityfunctional theory : Study of the electronic and magnetic properties of the rare-earth ions. *Phys. Rev. A* 31, 2842–2850 (1985).
- [29]. Rose, M. E. *Relativistic Electron Theory* (Wiley, New York, 1961).
- [30]. Ebert, H. Magneto-optical effects in transition metal systems. *Reports on Progress in Physics* 59, 1665 (1996).
- [31]. Kharoubi Makhoulouf, thèse, Effet Kerr magnéto-optique dans les multicouches de type Métal magnétique / Métal paramagnétique : FePt (université Sétif, 2013).

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1 Introduction

Les matériaux multiférriques ont reçu une attention exhaustive au cours des dernières années [1]. Ceci est principalement dû à leurs applications potentielles basées sur l'effet du couplage magnéto électrique. L'avantage des matériaux d'oxyde type pérovskite est la forte solubilité équilibré des ions dopant de métaux de transition dans la structure. En outre, les postes vacants d'oxygène dans les oxydes pérovskites peuvent grandement influencer ces propriétés. Par exemple, des lacunes d'oxygène peuvent provoquer une transition isolant-métal dans les oxydes [2]. Nakayama et al. ont indiqué que le Cr, Mn, Fe et Co sont probablement des dopants appropriés pour la réalisation du ferromagnétisme dans $BaTiO_3$ [3]. Chao et al [4] ont étudié le $BaTiO_3$ dopé de Fe en utilisant la méthode de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), mais ils ne soulignent pas sur les propriétés magnétiques.

Dans ce chapitre, nous présentons, en utilisant la DFT, les propriétés magnétiques d'hexagonal $BaTiO_3$ dopés par les métaux de transition (Fe, Co et Cr). De plus, nous avons comparé les énergies de formation de tous les systèmes considérés avec l'impureté de métal de transition et le défaut de lacune d'oxygène.

III.2 Détails de Calcul

Nos calculs sont basés sur la (DFT) réalisée en utilisant la méthode des orbitales linéaires de muffin-tin (LMTO) implanté dans le package du programme PY-LMTO [5]. Pour l'échange et la corrélation, nous avons utilisé l'approximation de densité de spin locale (LSDA) avec Jana-Williams-Morruzi (JWM) ensemble de base [6]. Les intégrations de la zone de Brillouin sont effectuées sur une grille bien convergé de $8 \times 8 \times 8$ k, nous effectuons le calcul de spin polarisé dans tous les cas étudier, les effets relativistes sont pris en compte dans l'approximation scalaire relativiste. A partir de la cellule primitive dans la figure III.1, nous avons construit une supercellule de $1 \times 3 \times 1$ contenant 90 atomes. Nous remplaçons un atome de Ti_2 avec un autre de TM (Fe, Cr, Co) correspondant à 5% de substitution pour former $BaTi_{0.95}TM_{0.05}O_3$. Les dimensions des cellules unitaires ont été maintenus fixés à un réseau expérimental constant qui sont $a = b = 5,724 \text{ \AA}$ et $c = 13,965 \text{ \AA}$ [7]. La symétrie du groupe d'espace de la supercellule hexagonale est $P6_3 / MMC$. Tout rayon muffin-tin a été optimisé. L'auto-cohérence a été réalisé jusqu'à ce que l'erreur de l'énergie totale a diminué à moins de 1×10^{-4} eV / atome pour l'obtention d'une bonne convergence. La densité d'états (DOS) a été obtenue en utilisant un procédé modifié de tétraèdre. La façon de créer la concentration des postes vacants d'oxygène est réduite dans la cellule inspirée par les travaux de Meyer et al [8] qui a

déclaré que la mobilité de la concentration des postes vacants est réduite dans le voisinage du dopage.

III.3. Résultats et discussion

III.3.1 Energies de formation et de l'état fondamental

On commence par calculer l'énergie de formation de dopage E^f des TM (Fe, Cr, Co) d'impuretés dans le cristal $BaTiO_3$ en utilisant l'expression suivante [9]:

$$E^f = E_{(TM+BaTiO_3)} - E_{(BaTiO_3)} + \mu_{Ti} - \mu_{TM} \quad (III.1)$$

Où $E_{(BaTiO_3+TM)}$ et $E_{(BaTiO_3)}$ sont des énergies des supercellules cristallins dopés et non dopés. μ_{Ti} et μ_{TM} sont les potentiels chimiques par atome de Ti et le métal de transition TM respectivement. En d'autres termes, l'énergie de formation de dopage se réfère à l'énergie nécessaire pour introduire un atome de TM avec un potentiel chimique μ_{TM} dans la supercellule après le retrait d'un atome de Ti occupons la même position. Les potentiels chimiques sont ceux des matériaux de référence, y compris le titane (P63 / mmc), le fer (Im3m), Chrome (Im3m), Cobalt (P63 / mmc). Les énergies de formation de dopage de $BaTiO_3$ obtenus à partir de nos calculs sont énumérés dans le tableau.III.1 (première colonne). Nous tirons deux remarques de nos résultats. Tout d'abord, étant donné que plus l'énergie de formation est basse, plus la structure n'est stable donc la structure la plus favorable est du dopant Cr.

Deuxièmement, la valeur de l'énergie de formation pour Fe dopant est inférieure à celle rapportée par Chao et al [4] près de 2eV.

	E^f (eV)			ΔE_{NM-FM} (eV)	ΔE_{FM-AFM} (eV)
	$\delta=0$	$\delta=0.05$	$\delta=0.5$		
$BaTiO_{3-\delta}$	-	8.72	72.52	-	-
$BaTi_{0.95}Fe_{0.05}O_{3-\delta}$	5.09	8.80	89.04	0.80	-0.85
$BaTi_{0.95}Cr_{0.05}O_{3-\delta}$	1.88	12.36	119.71	0.61	-1.98
$BaTi_{0.95}Co_{0.05}O_{3-\delta}$	5.61	8.10	88.59	0.28	-0.26

Tableau III.1 L'énergie de formation calculée des dopants et des Lacunes E^f (eV), la différence d'énergie $\Delta E_{N,M}$ (eV) entre l' E_{NM} d'état non magnétique et l'état magnétique E_{FM} , la différence d'énergie $\Delta E_{AFM,FM}$ (eV) entre l'état antiferromagnétique E_{AFM} et l'état ferromagnétique E_{FM}

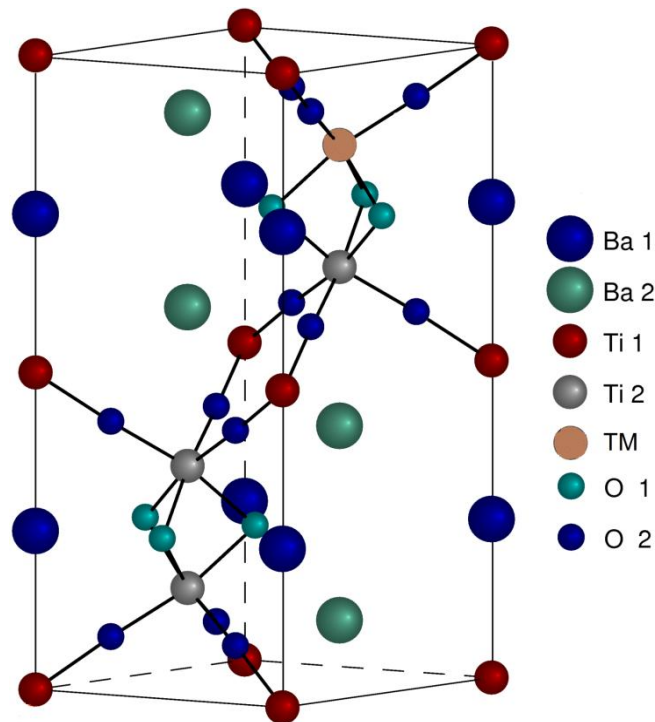


Figure III 1: Cellule unitaire du $BaTiO_3$ hexagonale.

Pour vérifier la stabilité de lacune d'oxygène dans le système non dopé et dopé, nous avons calculé l'énergie de formation d'oxygène vacant qui est défini comme [10]:

$$E^f(O) = E_{\text{tot}}(\text{system}) - [E_{\text{tot}}(\text{system [O]}) + E_{\text{tot}}(O)] \quad (\text{III.2})$$

Où $E_{\text{tot}}(\text{systeme})$ est l'énergie totale de la supercellules parfaite (dopé et non dopé), $E_{\text{tot}}(\text{systeme [O]})$ est l'énergie totale de la supercellules avec de lacune d'oxygène et $E_{\text{tot}}(O)$ est défini l'énergie totale par atome de la molécule O_2 dans le groupe spatial C12 / m1. Les résultats calculés sont énumérés dans le tableau III.1 (deuxième colonne). Pour cette situation le plus stable du système dopé est le système Co avec une énergie de formation d'oxygène vacant de 8,10 eV par rapport au système Fe et Cr qui sont 8.80eV, 12.36eV respectivement.

Nous définissons la différence d'énergie $\Delta E_{\text{NM-FM}}$ entre les états non magnétiques et magnétiques et les résultats sont dans le tableau III.1 (troisième colonne). Ces résultats indiquent que les états fondamentaux magnétiques de tous les systèmes dopés sont plus stables que les Etats non magnétiques. En outre, afin de trouver le type de la structure magnétique, la plus favorable ferromagnétique (FM) ou antiferromagnétique (AFM) Nous avons effectué des calculs sur une supercellules doublement construite le long de l'axe x (2x3x1) pour l'AFM. Aucun de notre structure n'a convergé vers une structure AFM où le moment total devrait être nul. Par conséquent FM est la structure la plus favorable pour tous les systèmes.

III.3.2 Propriétés magnétique du $BaTiO_3$ dopé

Dans la figure III.2, nous montrons la densité d'états DOS pour le $BaTiO_3$ non dopé et dopés et la densité prévue des états PDOS des orbitales d pour le métal de transition présent dans chaque système accompagné de la plus proche orbitales 2p de l'oxygène. Les panneaux supérieurs (figure.III.2(a & b)), montrent que le système $BaTiO_3$ est un isolateur de l'AFM avec une bande de gap 2,17 eV et le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction sont faites principalement des états mixtes Ti-3d et O-2p en accord avec Akishige et al. [11]. La valeur de la bande de gap est sous-estimée comparé avec l'expérimentale de la phase tétragonale avec une large bande interdite de 3, 51 eV [12] attendu de LSDA car elle ne prend pas en compte correctement de l'interaction électron-électron pour ces oxydes.

Les métaux de transition introduisent des défauts de bandes dans la bande interdite du $BaTiO_3$. Figure.III.2(C & d) sont pour $BaTi_{0.95}Fe_{0.05}O_3$, la contribution au niveau de fermi provient de spin majorité Fe 3d et les électrons O 2p qui sont considérés comme des orbitales d'impuretés situées à l'énergie de la bande interdite. Ce matériau a été étudiée, pour des

raisons potentielles possibles d'applications optiques, [12, 13] où le défaut d'impureté joue un rôle important dans les propriétés optiques. Après le dopage du matériau, il a été conduit à une phase ferromagnétique due principalement aux orbitales Fe-3d et moins les orbitales de O 2p. On peut dire de la figure que tous les électrons 3d sont à l'état haut spin.

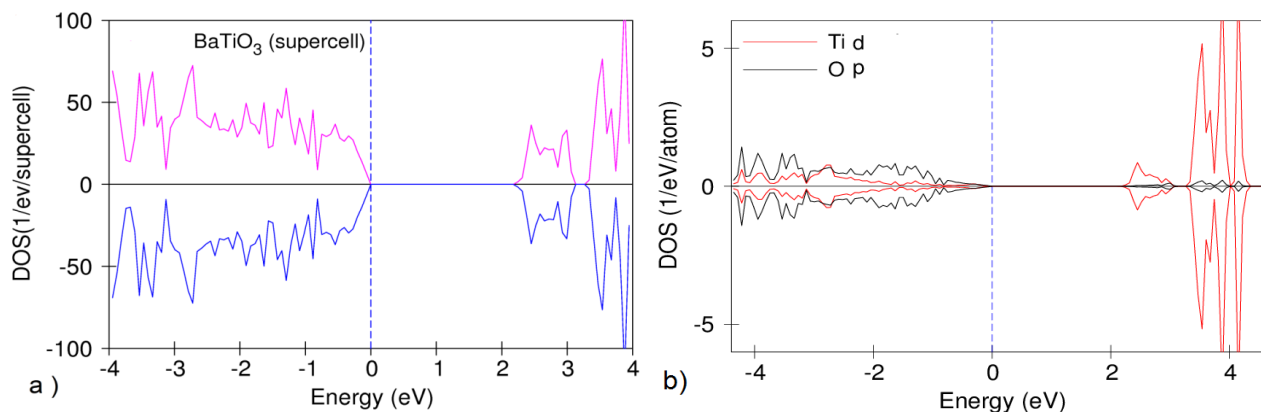


Figure.III.2 (a & b): La densité d'état totale calculée DOS du BaTiO₃ (a) et la densité d'états projeté PDOS du Ti avec l'atome d'oxygène voisins (b) L'énergie zéro est l'énergie calculée, moins l'énergie de Fermi.

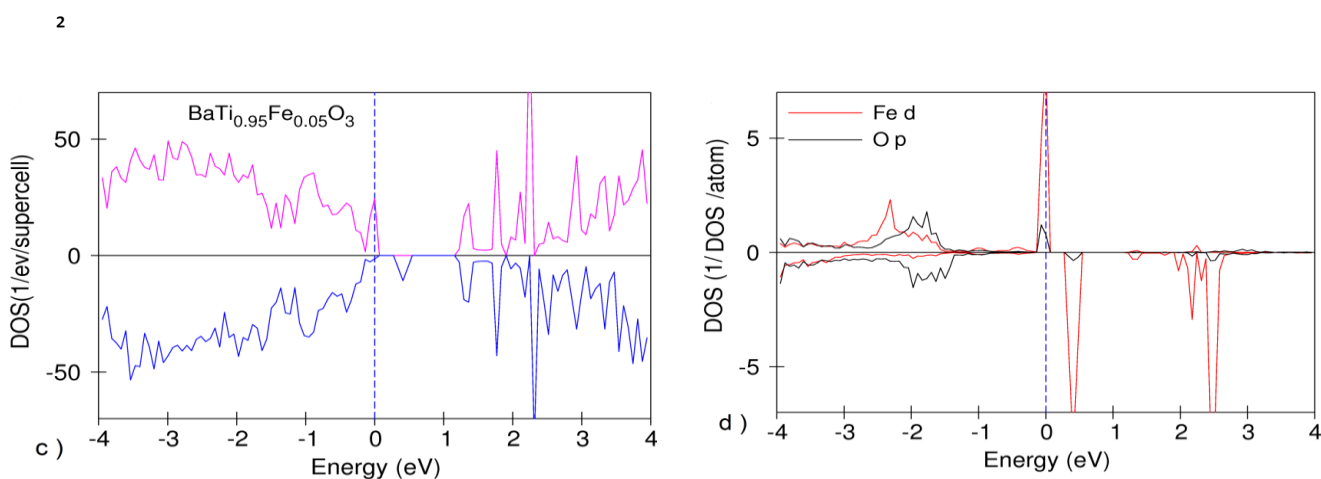


Figure.III.2 (c & d): La densité d'état totale calculée DOS du BaTi_{0.95}Fe_{0.05}O₃(c) et la densité d'états projeté PDOS du Fe avec l'atome d'oxygène voisins (d) L'énergie zéro est l'énergie calculée, moins l'énergie de Fermi.

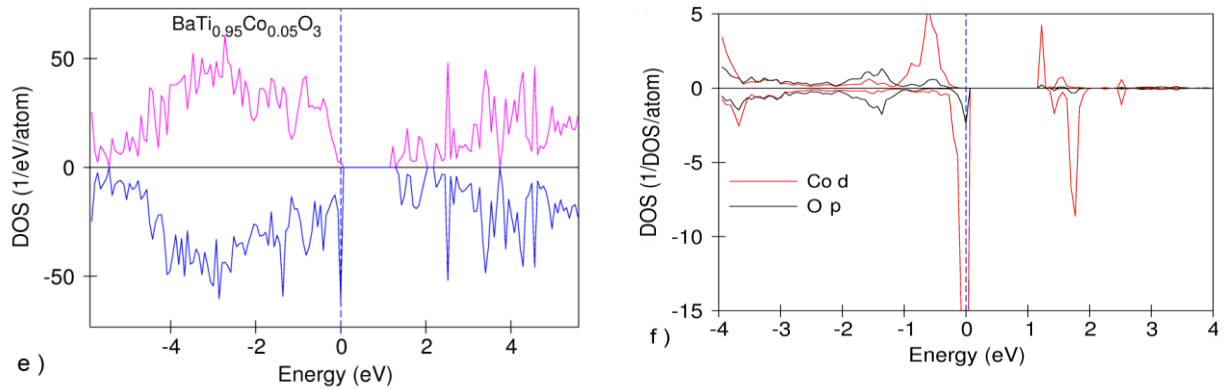


Figure.III.2 (e&f) :La densité d'état total calculée DOS du $\text{BaTi}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ (e) et la densité d'états projeté PDOS du Co avec l'atome d'oxygène voisins (f) L'énergie zéro est l'énergie calculée, moins l'énergie de Fermi.

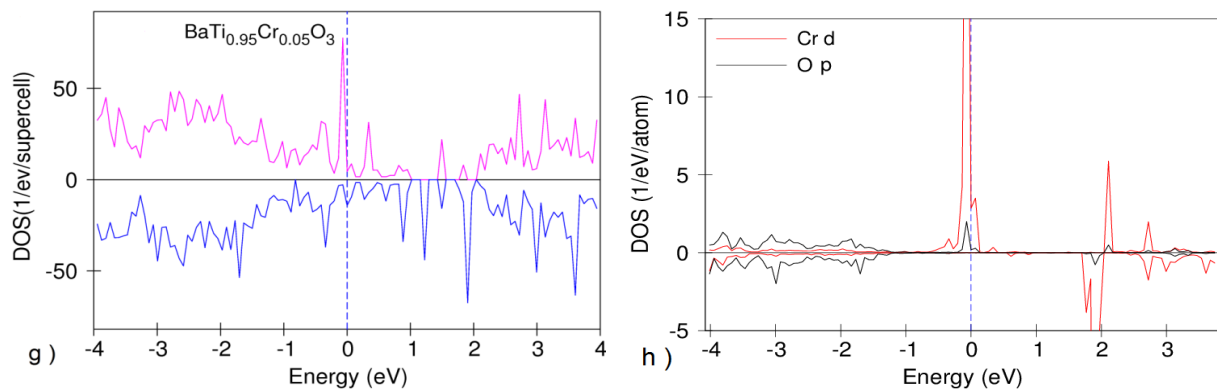


Figure III.2. (g&h): la densité d'état total calculée DOS du $\text{BaTi}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ -(g) et la densité d'états projeté PDOS du Cr avec l'atome d'oxygène voisins (h) L'énergie zéro est l'énergie calculée, moins l'énergie de Fermi.

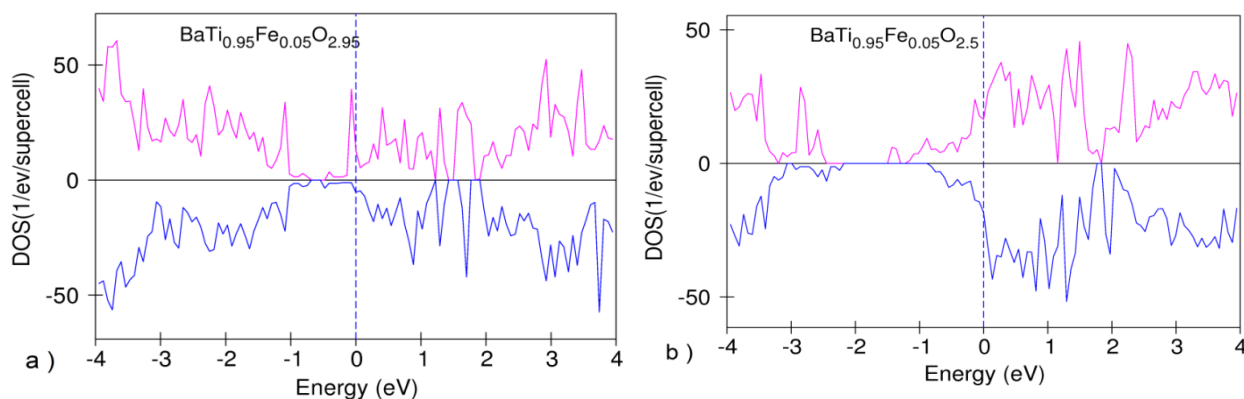


Figure III.3. (a&b) : Densité d'état du BaTi_{0.95}Fe_{0.05}O_{3- δ} ; telque pour les panneaux de gauche à droite, respectivement ont $\delta = 0.05$ et $\delta = 0,5$.

Le dopage avec Co (Figure.III.2(e & f)) donne un semi-conducteur et de tous les états Co 3d de spin majoritaire sont pleins et les états minoritaires sont à l'énergie de Fermi hybridé avec l'orbite 2p au voisinage de O. Cependant, il n'y a pas de défaut orbital dans le milieu de la bande interdite selon le cas précédent. Le moment magnétique total du cristal est faible pour cette phase ferromagnétique. Expérimentalement, Lin et al [14] ont rapporté ferromagnétisme des films minces BaTiO₃ dopé en Co et accredité l'origine du ferromagnétisme à des défaut tel que les postes vacants d'oxygène. Comme nous le verrons plus loin que les postes vacants d'oxygène améliorent le ferromagnétisme.

Pour Cr dopant les résultats sont présentés dans (Figure.III.2(g & h)) ici les états occupons la bande interdite sont orbitales d pour Cr, orbitales p pour O et d'autres orbitales de la structure.

La structure est ferromagnétique et nous pourrions dire que le système est métallique car il n'y a pas de coupure nette entre la partie supérieure de la bande de valence et le bas de la bande de conduction

III.3.3 L'influence de l'oxygène vacants

Nous supposons qu'au cours du dopage des TM, des lacunes d'oxygène vont se produire, mais le débat c'est où sont les endroits les plus possibles pour de telles lacunes d'oxygène [15]. Nous avons simulé les postes vacants dans nos calculs en remplaçant les sphères muffin-tin représentant les atomes d'oxygène dans le voisinage des ions de dopage avec des sphères vides pour avoir la formule chimique $\text{BaTi}_{0.95}\text{TM}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, où δ est notre paramètre pour la concentration des lacunes d'oxygène. Les arrangements des lacunes préférentiels sont prévus pour être réduit dans le voisinage des ions de dopage de Meyer et al [8].

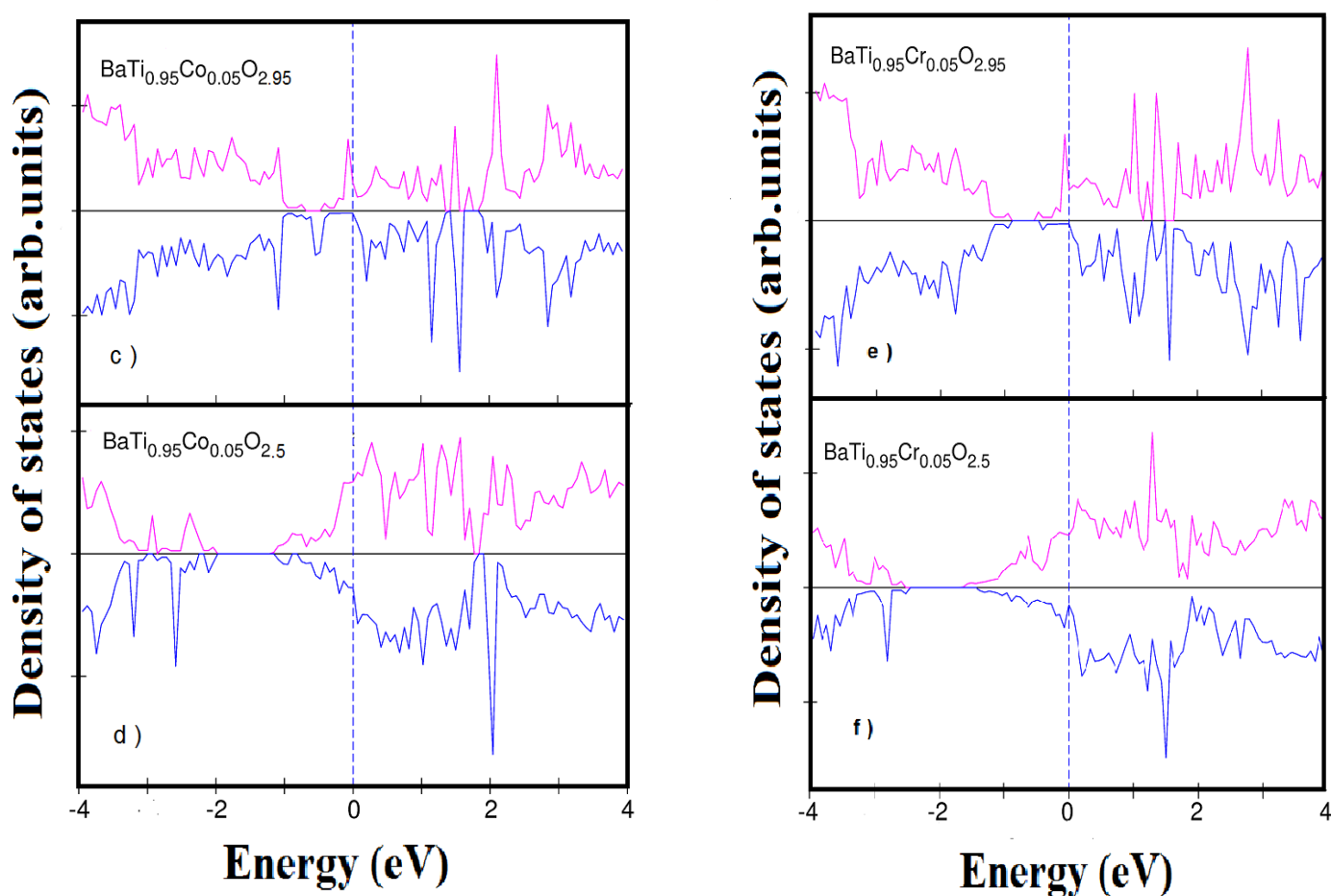


Figure.III.3.(c&d),(e &f): Densité d'état du $\text{BaTi}_{0.95}\text{TM}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$; pour les panneaux de gauche à droite $\text{TM} = [\text{Co}, \text{Cr}]$, respectivement, les panneaux supérieurs ont $\delta = 0.05$ et les panneaux inférieurs ont $\delta = 0,5$ [16].

Nous commençons d'abord avec $\delta = 0,05$ ce qui signifie le remplacement d'un atome d'oxygène de sorte O_2 dans tous les échantillons, donc le volume de la sphère vide est de

1,66%, et la formule chimique est $\text{BaTi}_{0,95}\text{TM}_{0,05}\text{O}_{2,95}$. Deuxièmement, nous avons pris $\delta = 0,5$ ce qui correspond à la substitution de 9 atomes d'oxygène de type (O_2) par un volume vide de 16,6% et en gardant la structure uniforme (hexagonale) et de stabiliser les forces internes de charges. Nous avons signalé les énergies de formation pour ces composés dans le tableau III.1.

Système	$\text{BaTi}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{BaTi}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{BaTi}_{0,95}\text{Cr}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$
TMM(δ) [μ_B]			
TMM(0)	4.04 (3.36)	0.84 (0.62)	2.60(2.13)
TMM(0.05)	4.26 (3.54)	-0.42 (-0.55)	2.61(2.11)
TMM(0.5)	7.80 (3.73)	1.77 (-2.51)	10.16 (2.87)

Tableau III.2 Moment magnétique total TMM en fonction des lacunes d'oxygène ($\delta = 0,05; 0,5$) dans $\text{BaTi}_{0,95}\text{TM}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ (TM=Fe, Co, Cr). Les valeurs entre parenthèses sont le moment projeté pour le métal de transition respective. Remarquez les moments négatifs pour Co dopant.

Dans la figure III.3, nous montrons la densité d'états pour les systèmes étudiés. Pour les systèmes Fe dopé l'augmentation des lacunes d'oxygène à partir de $\delta = 0,05$ à $\delta = 0,5$ a augmenté la population électronique autour de l'énergie de Fermi et creuser l'écart dans la bande de valence. En outre, le moment magnétique par cellule a légèrement augmenté pour $\delta = 0,05$ et considérablement pour $\delta = 0,5$. D'autre part pour les systèmes Co dopés, nous avons remarqué une caractéristique unique pour $\delta = 0,05$ où le moment est retourné direction. Aussi le système se comporte comme un ferromagnétique semi métallique, où le spin up est métallique et le spin bas est semi-conducteur. Ceci est utile pour les applications de spintronique. Pour $\delta = 0,5$, le moment magnétique est retourné à la direction initiale. De toute évidence, nous concluons que le contenu des lacunes d'oxygène joue un rôle dans l'orientation du moment magnétique. Pour les systèmes Cr dopés pour $\delta = 0,05$ le système est à moitié ferromagnétique métallique, mais il n'y a pas de réorientation du moment magnétique. Les moments magnétiques de tous les composés à différentes concentrations de lacune d'oxygène sont résumés dans le tableau.III.2.

Avis pour $\text{BaTi}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_{2,95}$ présente un petit moment magnétique négatif par rapport aux autres cas. L'explication des raisons pour lesquelles les moments magnétiques totales de $\text{BaTi}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ sont plus faibles que $\text{BaTi}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ et $\text{BaTi}_{0,95}\text{Cr}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ réside dans

l'orientation du moment magnétique impureté par rapport aux moments des ions Ti dans le cristal. Impureté Co favorise les spins minoritaires et les impuretés Fe et Cr favorise la majorité tourne. Par conséquent, le moment magnétique total sera plus important pour les dopants Fe et Cr qu'avec dopant Co.

En comparaison avec les résultats expérimentaux pour $\text{BaTi}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ nos calculs sont en bon accord avec les résultats des références [12-13]. Le peu de différence entre les moments magnétiques obtenus à partir de l'expérience et les calculs peuvent être expliqués comme nos calculs sont effectués à $T = 0 \text{ K}$ avec des ions Fe^{+3} distribués ordonnée dans le cristal et à peine on peut obtenir un cristal avec une teneur en vacance précise.

Bibliographie

- [1]. G. Lawes and G Srinivasan, *J.Phys. D: Appl.Phys.* 44(2011)243001-243022 and references therein.
- [2]. P. Calvani, M. Capizzi, F. Danato, *Phys Rev B* 47 (1993) 8917-8922.
- [3]. H. Nakayama, H. Katayama-Yoshida, *Jpn.J. Appl. Phys* 40(2001)1355-1358.
- [4]. Z. Chao, C. L. Wang, J. C. Li, K. Yang, *Chin. Phys.* 16(2007)1422-1428.
- [5]. A. Perlov, A. Yaresko, and V. Antonov "PY-LMTO, A Spin-polarized Relativistic Linear Muffin-tin Orbitals Package for Electronic Structure Calculations", unpublished.
- [6]. J.F. Janak, V.L. Moruzzi, and A.R. Williams, *Phys. Rev. B* 15(1977)2854-2857.
- [7]. J. Akimoto, Y. Gotoh, and Y. Oosawa, *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 50(1994) 160-161.
- [8]. M. Meyer, N. Nicoloso, V. Jaenisch, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 56(1997)5961-5966.
- [9]. G Cantele, E Degoli, E Luppi, T Magri, D Ninno, G Iadonisi and S Ossicini, *Phys. Rev. B* 72(2005) 113303-113306.
- [10]. D. Cao, M. Q. Cai, Yue Zheng, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11(2009)10934–10938.
- [11]. Y. Akishige, Y. Yamazaki, N. Mori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** (2004) 1267-1272.
- [12]. N. V. Dang, Ha M. Nguyen, Pei-Yu Chuang, T. D. Thanh, V. D Lam, Chih-Hao Lee, L. V. Hong, *Chin. J. Phys.* 50, 2 (2012) 262-270.
- [13]. S. Upadhyay, J. Shrivastava, A. Solanki, S. Choudhary, V. Sharma, P. Kumar, N. Singh, V. R. Satsangi, R. Shrivastav, U. V. Waghmare, and S. Dass, *J. Phys. Chem. C*, 115 (49), (2011)24373–24380.
- [14]. YH Lin, S.Zhang, C.Deng, Y Zhang, X Wang and CW Nan, *Appl. Phys. Lett.* 92, (2008) 112501-112503.
- [15]. T.A. Colson. M.J.S. Spencer, *Computational Materials Science* 34 (2005) 157–165.
- [16]. O. Benamara. A, Boufelfel. *J Supercond Nov Magn* (2016) 29:1013–1017.

Chapitre IV

Les propriétés magnéto- optiques

IV.1 Introduction

L'étude des propriétés magnétiques consiste à calculer à partir de la structure électronique le moment magnétique de chaque système dopé. L'activité magnétique des systèmes étudiés nous permet d'étendre nos calculs aux propriétés magnéto-optiques à travers la détermination des spectres de l'effet Kerr magnéto-optique dans sa géométrie polaire P-MOKE (Polar Magneto-Optical Kerr Effect).

Pour Ca nous entament d'abord ce chapitre par une introduction théorique sur l'effet magnéto-optique et l'effet de Kerr

IV.2 Les propriétés Magnéto-optique

Les propriétés magnéto-optiques (MO) résultent de la division d'échange en combinaison avec le couplage spin-orbite, elle est nulle en l'absence d'interaction spin-orbite ou en l'absence de polarisation de spin. La quantité de base de l'évolution de l'ensemble des propriétés optiques et MO d'un matériau est le tenseur de conductivité optique $\sigma_{\alpha\beta}(\omega)$. Pour un cristal d'anisotropie général, dans lequel l'aimantation est parallèle à l'axe a, le tenseur de conductivité adopte la forme.

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & 0 \\ -\sigma_{xy} & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{IV.1})$$

La magnéto-optique de L'effet Kerr (MOKE) est en relation avec les éléments diagonaux du tenseur de conductivité optique, il est observé lorsque la lumière linéairement polarisée est réfléchié à partir d'un matériau magnétisé. Après réflexion, on observe que MOKE représente la rotation du plan de polarisation par l'angle de Kerr θ_k , la lumière réfléchié est également polarisée elliptiquement, définissant l'ellipticité de Kerr par un angle η_k .

IV.3 La théorie de l'effet Kerr

Considérons le cas simple ou la lumière polarisée linéairement arrive en incidence normale sur la surface. Elle se propage selon z parallèlement a M. Ce cas correspond a la configuration du Kerr polaire en incidence normale. Les coefficients complexes de réflexion r_+ et r_- associes aux ondes CD et CG est déduits de l'équation de Fresnel [1,2]:

$$r_- = \frac{N_- - 1}{N_+ + 1} \quad \text{et} \quad r_+ = \frac{N_+ - 1}{N_- + 1} \quad (\text{IV.2})$$

Il est possible de déduire une expression pour la rotation θ et l'ellipticité η de l'effet Kerr.

Dans la pratique, il devient alors plus avantageux de travailler avec les ondes polarisées linéairement s et p [3] (polarisation \perp et \parallel au plan d'incidence). Il est alors possible de définir la matrice de réflectivité reliant le champ électrique de la lumière réfléchie à celui de la lumière incidente :

$$\begin{bmatrix} \mathbf{E}_p^r \\ \mathbf{E}_s^r \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_{pp} & r_{ps} \\ r_{sp} & r_{ss} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{E}_p^i \\ \mathbf{E}_s^i \end{bmatrix} \quad (\text{IV.3})$$

Les coefficients r_{ij} correspondent à des rapports d'amplitudes particuliers et sont définis comme :

$$r_{ij} = \left. \frac{E_i^r}{E_j^i} \right|_{E_j^*} \quad \text{Avec } (i, j) = s \text{ ou } p \quad (\text{IV.4})$$

L'astérisque indiquant de prendre l'autre polarisation (c a d : $s^* = p$ et $p^* = s$) Ils indiquent la proportion de la polarisation incidente dans l'état j qui sera transformée en polarisation i après réflexion.

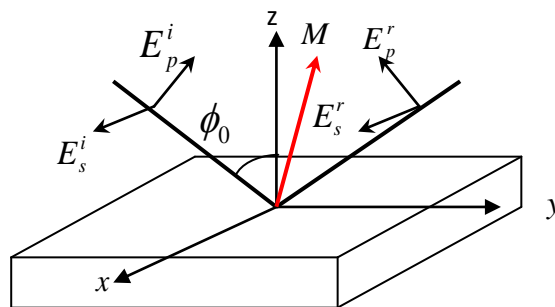


Figure IV.1 Configuration Kerr dans le cas général. La lumière est polarisée linéairement et arrive sur l'échantillon avec un angle ϕ_0 . L'orientation de l'aimantation M de l'échantillon est quelconque.

Nous donnons ci-dessous une expression [4-6] dans le cas général ou la lumière est incidente avec un angle ϕ_0 et l'aimantation M de l'échantillon a une orientation quelconque et est

parallèle au vecteur unitaire $m = (m_x, m_y, m_z)$ L'échantillon magnétique est placé dans le vide et considéré épais (son épaisseur est supérieure à la longueur de pénétration de la lumière). Il est caractérisé par un indice de réfraction complexe N connu.

$$r_{pp} = \frac{N \cos \phi_0 - \gamma}{N \cos \phi_0 + \gamma} + \frac{2i m_x \cos \phi_0 \sin \phi_0}{n \cos \phi_0 + \gamma} \quad (\text{IV.5})$$

$$r_{ss} = \frac{\cos \phi_0 - N\gamma}{\cos \phi_0 + N\gamma} \quad (\text{IV.6})$$

$$r_{ps} = \frac{iQ \cos \phi_0 (m_y \sin \phi_0 + m_z N\gamma)}{\gamma (N \cos \phi_0 + \gamma) (\cos \phi_0 + N\gamma)} \quad (\text{IV.7})$$

$$r_{sp} = \frac{iQ \cos \phi_0 (m_y \sin \phi_0 - m_z N\gamma)}{\gamma (N \cos \phi_0 + \gamma) (\cos \phi_0 + N\gamma)} \quad (\text{IV.8})$$

Tel que:

$$\gamma = \sqrt{1 - \frac{\sin^2 \phi_0}{N}} \quad (\text{IV.9})$$

Nous avons fait intervenir la constante magnéto-optique complexe $Q = Q(M)$ qui relie les termes hors diagonaux du tenseur ε aux termes diagonaux.

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

$$\frac{r_{j^*j}}{r_{jj}} = \frac{E_{j^*}^r}{E_j^r} \quad (\text{IV.10})$$

Ce rapport des amplitudes du champ électrique est aussi la définition du nombre complexe ξ caractérisant de façon univoque l'ellipticité de l'onde réfléchie. À condition que les grandeurs Kerr θ et η soient petites, nous pouvons conclure alors :

$$\begin{aligned} \frac{r_{sp}}{r_{pp}} &= K_p \approx \theta_p + i\eta_p \\ \frac{r_{ps}}{r_{ss}} &= K_s \approx \theta_s + i\eta_p \end{aligned} \quad (\text{IV.11})$$

Où θ_j l'angle de rotation de la polarisation et η_j l'ellipticité induite sur l'onde j ($j = s$ ou p)
L'équation Précédent est une équation très importante car elle relie les propriétés magnétiques de l'échantillon (au travers des coefficients r_{ij}) aux grandeurs mesurables expérimentalement (θ, η) .

On peut préciser que ces composantes sont linéairement proportionnelles à l'aimantation de l'échantillon.

IV.4 La base géométrique de l'effet Kerr

En spectroscopie magnéto-optique, on distingue deux modes de polarisation linéaire :

Modes s et p dans lesquels, le champ électrique est orienté respectivement perpendiculairement ou parallèlement au plan d'incidence.

Selon l'orientation de l'aimantation par rapport à la surface et le plan d'incidence, on peut distinguer trois géométries de L'effet Kerr :

IV.4.1 L'effet Kerr polaire (P-MOKE)

Sa géométrie est conçue de sorte que le vecteur de l'aimantation soit orienté perpendiculairement à la surface réfléchissante et parallèlement au plan d'incidence, voir figure (IV.2)

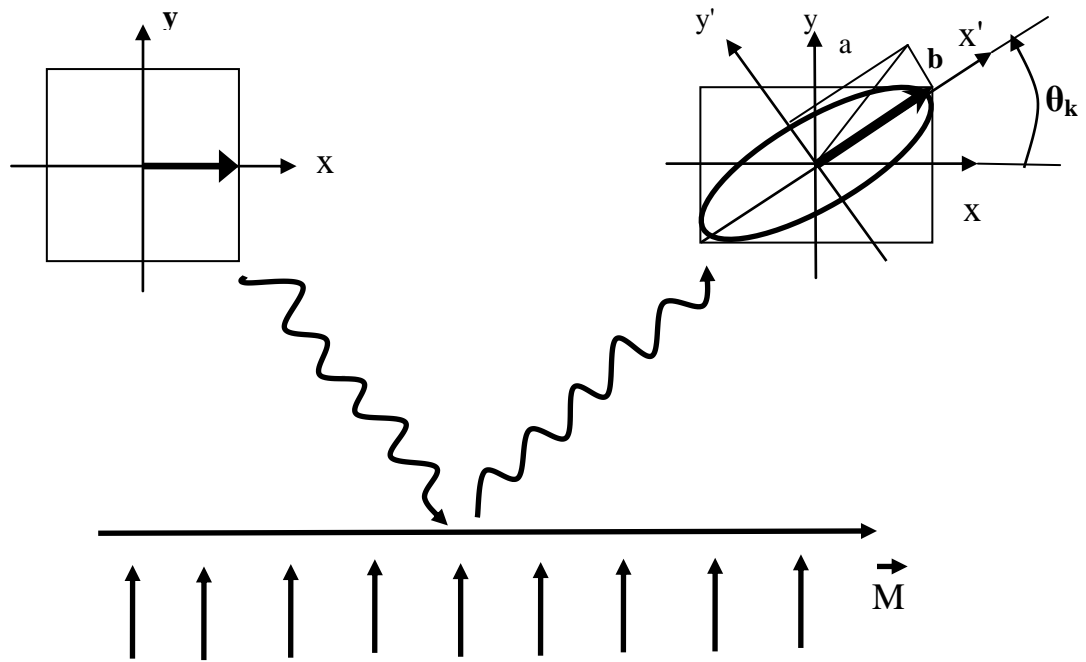


Figure. IV.2: L'effet Kerr polaire

L'effet Kerr dans sa géométrie polaire est le plus utilisé dans les études théoriques et expérimentales grâce à ces applications technologiques (enregistrement et lecture magnétiques).

Puisque toutes les propriétés magnéto optiques sont liées directement à la conductivité optique, dans un système tétragonale dans lequel l'aimantation est orientée suivant l'axe z, le tenseur de la conductivité est donné par l'expression [7]

$$\hat{\sigma}(\omega) = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & 0 \\ -\sigma_{xy} & \sigma_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{IV.12})$$

La lumière plane réfléchi sur une surface métallique d'une couche mince, devient polarisée elliptiquement et son grand axe subit une légère rotation

Dans ces conditions, l'angle complexe de Kerr est donné par la relation [8] :

$$\frac{1+\tan\eta_k}{1-\tan\eta_k} e^{-i2\theta_k} = \frac{(1+\eta_+)(1-\eta_-)}{(1-\eta_+)(1+\eta_-)} \quad (\text{IV.13})$$

Où

θ_k est la rotation Kerr k

η_k est L'ellipticité de Kerr k

n_{\pm}^2 Sont les valeurs propres du tenseur $\hat{\sigma}(w)$ donné par l'équation. Elles sont données par :

$$n_{\pm}^2 = 1 + \frac{4\pi i}{\omega} (\sigma_{xx} \pm \sigma_{xy}) \quad (\text{IV.14})$$

Comme θ_k et η_k , pour la plupart des matériaux, sont inférieurs à un degré, la relation (IV.13) prend la forme :

$$\theta_k + i\eta_k \approx \frac{-\sigma_{xy}}{\sigma_{xx} \sqrt{1 + \left(\frac{4\pi i}{\omega}\right) \sigma_{xx}}} \quad (\text{IV.15})$$

IV.4.2 L'effet Kerr longitudinal (L-MOKE)

Dans ce cas l'aimantation est orientée parallèlement à la surface de réflexion et au plan d'incidence en même temps, voir figure (IV.3)

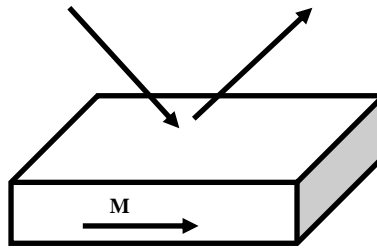


Figure IV.3. L'effet Kerr longitudinal

En utilisant la géométrie L-MOKE, le tenseur diélectrique s'écrit sous la forme :

$$\hat{\epsilon}(\omega) = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & 0 & \epsilon_{xz} \\ 0 & \epsilon_{xx} & 0 \\ -\epsilon_{xz} & 0 & \epsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{IV.16})$$

L'angle complexe de Kerr est donné par la relation [9]

$$\theta_{s,p}^L + i\eta_{s,p}^L = -\frac{2\epsilon_{xz} \sin\varphi \cos\varphi \sqrt{\epsilon_{xx}}}{D} \quad (\text{IV.17})$$

Avec

$$D = \left(\sqrt{\epsilon_{xx}(\epsilon_{zz} - \sin^2\varphi)} + \sqrt{\epsilon_{zz}(\epsilon_{xx} - \sin^2\varphi)} \right) \left(\sqrt{\epsilon_{xx} - \sin^2\varphi} \pm \cos\varphi \right) \left(\sqrt{\epsilon_{xx}\epsilon_{zz}} \cos\varphi \pm \sqrt{\epsilon_{zz} - \sin^2\varphi} \right) \quad (\text{IV.18})$$

φ : est l'angle d'incidence

Les signes (+) et (-) correspondent respectivement aux polarisations p et s de la lumière incidente.

Dans le cas où $\varepsilon_{xx} \approx \varepsilon_{zz}$, la formule (IV-17) devient:

$$\theta_{s,p}^L + i\eta_{s,p}^L = -\frac{\varepsilon_{xx}\sin\varphi(\sqrt{\varepsilon_{xx}-\sin^2\varphi} \pm \sin\varphi\tan\varphi)}{(\varepsilon_{xx}-1)(\varepsilon_{xx}-\tan^2\varphi)\sqrt{\varepsilon_{xx}-\sin^2\varphi}} \quad (\text{IV.19})$$

IV.4.3 L'effet Kerr transversal (T-MOKE)

Ce cas est observé lorsque le vecteur de l'aimantation est dirigé perpendiculairement au plan d'incidence figure (IV.4).

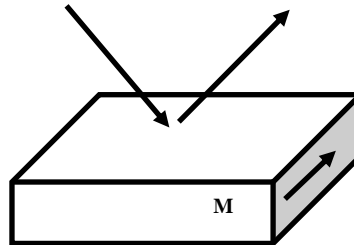


Figure IV.4. L'effet Kerr transversal

Le T-MOKE ne mesure pas la rotation ou l'ellipticité, mais il mesure la différence dans l'intensité de la lumière réfléchie. Il existe uniquement lorsque le mode de la lumière incidente est de type p.

La différence de la réflectivité est donnée par :

$$\delta_K = \text{Re} \left[\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_{xz}\sin 2\varphi}{\varepsilon_{xx}^2\cos^2\varphi - \varepsilon_0\varepsilon_{xx} + \varepsilon_0^2\sin^2\varphi} \right] \quad (\text{IV.20})$$

Le T-MOKE est utilisé essentiellement dans l'étude des propriétés magnétiques notamment l'observation des domaines magnétiques sur les surfaces des matériaux magnétiques [10].

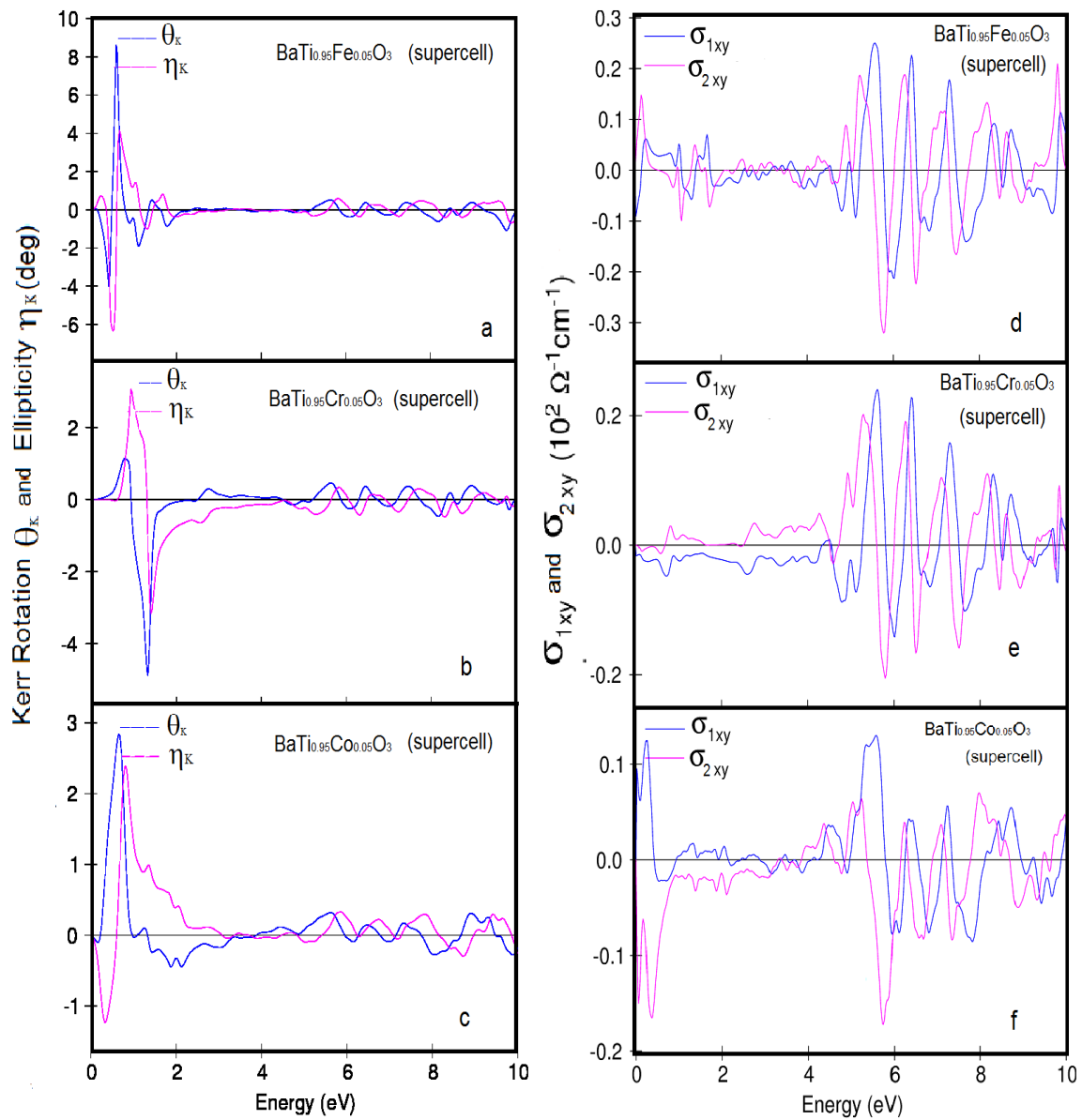


Figure IV.5: (a-c) l'angle calculée de rotation et d'ellipticité de Kerr; (d-f) parties réelle σ_{1xy} et imaginaires σ_{2xy} de la conductivité off- diagonale calculée pour: $\text{BaTi}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{BaTi}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{BaTi}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ respectivement

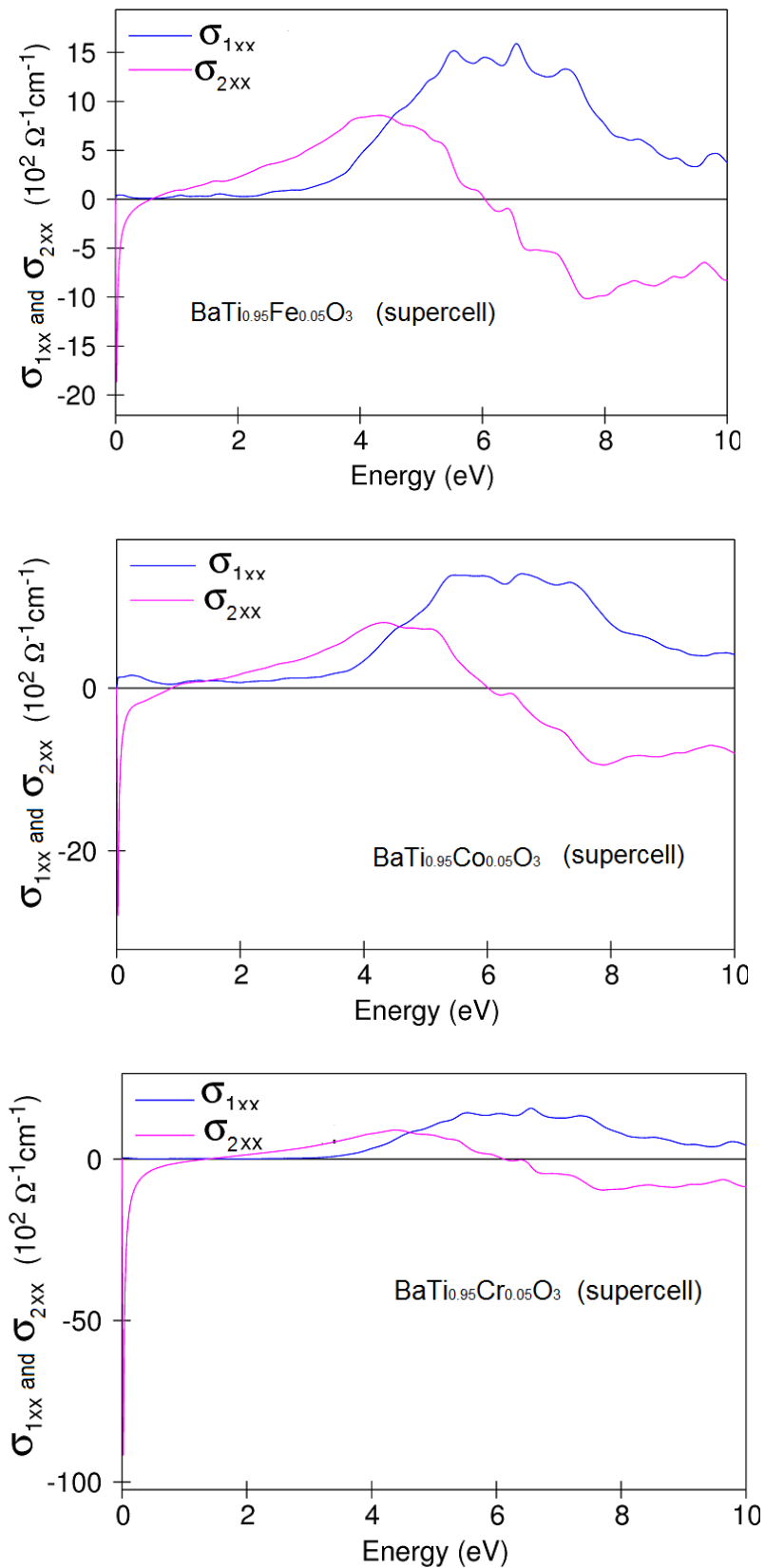


Figure. IV.6: La partie réelle σ_{1xx} et imaginaires σ_{2xx} de la conductivité diagonale calculée pour $\text{BaTi}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{BaTi}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{BaTi}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ respectivement.

Où σ_{xx} et σ_{xy} représentent la composante diagonale et hors-diagonale de la conductivité optique complexe, respectivement.

Nous considérons que les effets de la durée de vie trouvée expérimentalement jouent un rôle considérable dans les transitions optiques. En outre, la prise en compte des effets de la durée de vie élargit et adoucit les tranchants des pics dans les spectres calculés [11] de sorte qu'un élargissement gaussienne de 0,2 eV a été ajouté à la rotation et de l'ellipticité de Kerr a la fois et 0.1ev a la conductivité optique.

Dans le présent travail, les propriétés magnéto-optiques principales de l'effet Kerr (MOKE) ont été calculées pour BaTiO₃ dopés avec des métaux de transitions (TM). En dépit de la manière simpliste dans laquelle le couplage spin-orbite avec la relativiste scalaire a été inclus, Figure. IV.5 (a-c) représente la rotation θ_k et l'ellipticité η_k de Kerr qui représentent la partie réelle et imaginaire de l'effet Kerr respectivement. Tandis que la Figure. IV.5.(d-f) représente des parties réel σ_{1xy} et imaginaires σ_{2xy} de conductivité hors diagonale pour BaTi_{0.95}Fe_{0.05}O₃, BaTi_{0.95}Cr_{0.05}O₃, BaTi_{0.95}Co_{0.05}O₃ respectivement.

Nous tenons à mentionner que ces résultats sont des prédictions pour les expérimentalistes à cause de la non existence de données expérimentales dans la littérature.

Afin d'obtenir une idée sur l'origine des pics dans la rotation des spectres de Kerr, nous comparons les spectres de rotation Kerr avec celle des parties diagonales et hors diagonale de la conductivité optique pour tous les systèmes dopés.

Il est intéressant de noter que la partie imaginaire du spectre de la conductivité optique hors diagonale σ_{2xy} et les spectres de la rotation de Kerr en Figure IV.4 (a-c), (d-f) ont approximativement la même forme de ligne. Ceci montre la contribution prépondérante de la conductivité hors diagonale à la structure du spectre de rotation de Kerr aux propriétés MO, tout en comparant avec la Figure. IV.6 qui montre que σ_{xx} sont d'une importance à l'amplitude de rotation de Kerr que σ_{xy} .

Nos résultats montrent une grande rotation Kerr dépassant -1.3° et $2,8^\circ$ pour le système dopé Fe, $2,5^\circ$ pour le système dopé Co dans la région (0,4-0,8 ev), pour le système dopé Cr devrait être -1.6° entre (0,8-1,5 ev) par unité de cellule (qui est composé de trois cellule unitaire), cette grande quantité de MOKE peut être venu de l'état 3d- des métaux de transitions qui ont un trait commun de l'existence d'un pic négatif dans le spectre de rotation de Kerr près (1,2-1,6 ev). [11,12]

Bibliographie

- [1].J. Kerr, Phil. Mag 3, 321 (1877).
- [2].M. Born et E. Wolf, Principle of Optics (Pergamon Press, 1970), 4th ed.
- [3].Nicolas Weiss, Thèse, Propriétés magnétiques de nanostructures de cobalt adsorbées (EPFL Lausanne, 2004)
- [4].J. W. Lee et al., Rev. Sci. Instrum. 71, 3801 (2000).
- [5].Benamara Ouarda, Mémoire, Le spectromètre SMOKE ,(Université de Guelma, 2007).
- [6].Z. J. Yang et M. R. Scheinfein, J. Appl. Phys. 74, 6810 (1993).
- [7].Martin D.H, Neal K F and Dean T J 1965 Proc. R . Soc **86** 605.
- [8].W. Boukalkoul Mebarek, thèse, propriétés magnéto-optiques des couches ultraminces et des slabs à base de métaux de transition,(Université de Sétif, 2013).
- [9].P.M. Oppeneer, T. Maurer, J. Sticht, J. Kubler, Phys. Rev. B 45 (1992) 10924.
- [10].G. Q. Di and S. Uchiyama, J. Appl. Phys. **75**, 4270 (1994).
- [11].Reim and J.Schoenes,in Ferromagnetic Materials ,edited by E.P Wohlfarth and K.H.J.Buschow (North-Holland, Amesterdam, 1988),vol.4,p.588.
- [12].S.Visnovsky,Czech.J.Phys.B **34**,969 (1984).

Conclusion Générale

Dans ce mémoire, nous avons utilisé la méthode PY-LMTO-ASA comportant les termes de la correction combinée pour calculer les propriétés électroniques, magnétiques et magnéto-optiques de l'élément pérovskite BaTiO_3 dopé par les métaux de transitions [Fe, Co, Cr] dans une super cellule hexagonale de 90 atomes en introduisant l'effet des atomes d'oxygène vacants sur les propriétés magnétiques.

Nos résultats ont montré que les plus stable des systèmes dopé est le système Co avec une énergie de formation d'un atome d'oxygène vacant de 8,10 eV par rapport au système Fe et Cr qui sont 8.80eV, 12.36eV respectivement. la phase antiferromagnétique (AFM) de BaTiO_3 est altérée par le dopage et a conduit les nouveaux composés vers la phase ferromagnétique. Les métaux de transition présentent des défauts de bandes dans la bande interdite de BaTiO_3 réduisant ainsi les valeurs des largeurs de bande. Cependant, la quantité de défauts d'oxygène influe directement sur le moment magnétique total et les propriétés de conduction.

Pour $\text{BaTi}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{2.95}$ nous avons trouvé que le système est à moitié ferromagnétique métallique et le moment magnétique est inversée par rapport à un système sans défaut de d'oxygène vacant. Le caractère moitié métallique est également présent dans $\text{BaTi}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_{2.95}$ mais sans réorientation du moment magnétique.

Pour tous les systèmes de $\text{BaTi}_{0.95}\text{TM}_{0.05}\text{O}_{2.5}$ la structure magnétique est ferromagnétique et les moments magnétiques sont améliorés considérablement par rapport à $\text{BaTi}_{0.95}\text{TM}_{0.05}\text{O}_{2.95}$. le Magnéto-optique à effet Kerr de $\text{BaTi}_{0.95}\text{TM}_{0.05}\text{O}_3$ en spin polarisés ont été calculés.

Le MOKE est régie par la partie hors-diagonale du tenseur de conductivité optique.

Le résultat prédit une grande rotation de Kerr dépassant -1.3° pour $\text{BaTi}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ et $-1,6^\circ$ pour $\text{BaTi}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ dans la région (0,4-0,8 eV).

Liste des Tableaux

	Page
Tableau 1.1 Stabilité des phases du titanate de baryum en fonction de la température [22]	17
Tableau 1.2 Les positions atomiques dans une maille hexagonale $BaTiO_3$.[32]	18
TableauIII.1 L'énergie de formation calculée des dopants et des Lacunes E^f (eV), la différence d'énergie ΔE_{N_M} (eV) entre l' E_{NM} d'état non magnétique et l'état magnétique E_{FM} , la différence d'énergie ΔE_{AFM_FM} (eV) entre l'état antiferromagnétique E_{AFM} et l'état ferromagnétique E_{FM}	53
Tableau1II.2 Moment magnétique total TMM en fonction des lacunes d'oxygène ($\delta = 0,05; 0,5$) dans $BaTi_{0,95}TM_{0,05}O_{3-\delta}$ (TM=Fe, Co, Cr). Les valeurs entre parenthèses sont le moment projeté pour le métal de transition respective. Remarquez les moments négatifs pour Co dopant	59

Liste des figures

		Page
Figure I.1	Représentation des multiferroïques	5
Figure I.2	(a) Une représentation schématique d'un couplage entre les paramètres d'ordre dans les multiferroïques [11], (b) Relation entre les matériaux multiferroïques et magnéto-électriques[12].	6
Figure I.3	(a) dans un matériau paramagnétique, alignement aléatoire de spins conduit à $M = 0$ dans un équilibre thermique (b) sous un champ extérieur, les spins s'alignent dans la direction général du champ du matériau qui conduit à $M \neq 0$.	7
Figure I.4	Types simple d'ordres magnétique (a) ordres ferromagnétique (b) ordres antiferromagnétique (c) ordre ferrimagnétique (d) d'ordres hélicoïdale (e) ordres cycloïdal (f) des spirales de spin En plus de ces simples / antiferro / ferri structures , non colinéaires de spin comme l'ordre hélicoïdale (figure I.4 (d)), l'ordre cycloïdal (figure I.4 (e)) ou des spirales de spin.	9
Figure I.5	Super échange entre deux ions de métaux de transitions couplées de manière antiferromagnétique.	12
Figure I.6	Double échange entre deux ions Mn^{+3}/Mn^{+4} ferromagnétique couplés	13
Figure I.7	Schéma de l'états de mémoire dans les multiferroïques[20]	15
Figure I.8	Structure cristalline cubique de $BaTiO_3$.	15
Figure I.9	Transitions de phases successives de $BaTiO_3$	16
Figure I.10	Structure hexagonale du $BaTiO_3$	19
Figure II.1	Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	35
Figure III.1	Cellule unitaire du $BaTiO_3$ hexagonale	53
Figure III.2(a&b)	La densité d'état total calculée DOS du $BaTiO_3$ (a) et la densité d'états projeté PDOS du Ti avec l'atome d'oxygène voisins (b) L'énergie zéro est l'énergie calculée, moins l'énergie de Fermi.	55
Figure III.2(c&d)	La densité d'état total calculée DOS du $BaTi_{0.09}Fe_{0.05}O_3$ (c) et la densité d'états projeté PDOS du Fe avec l'atome d'oxygène voisins (d) L'énergie zéro est l'énergie calculée, moins l'énergie de Fermi.	55
Figure III.2(e&f)	La densité d'état total calculée DOS du $BaTi_{0.09}Co_{0.05}O_3$ (e) et la densité d'états projeté PDOS du Co avec l'atome d'oxygène voisins (f) L'énergie zéro est l'énergie calculée, moins l'énergie de Fermi.	56
Figure III.2(g&h)	la densité d'état total calculée DOS du $BaTi_{0.09}Cr_{0.05}O_3$ -(g) et la densité d'états projeté PDOS du Cr avec l'atome d'oxygène voisins (h) L'énergie zéro est l'énergie calculée, moins l'énergie de Fermi.	56
Figure III.3. (a&b)	Densité d'état du $BaTi_{0.09}Fe_{0.05}O_{3-\delta}$; telque pour les panneaux de gauche à droite, respectivement ont $\delta = 0.05$ et $\delta = 0,5$.	57
Figure III.3. (c&d), (e&f)	Densité d'état du $BaTi_{0.09}TM_{0.05}O_{3-\delta}$; pour les panneaux de gauche à droite $TM = [Co, Cr]$, respectivement, les panneaux supérieurs ont $\delta = 0.05$ et les panneaux inférieurs ont $\delta = 0,5$ [16].	58

Figure IV.1	Configuration Kerr dans le cas général. La lumière est polarisée linéairement et arrive sur l'échantillon avec un angle ϕ_0 . L'orientation de l'aimantation M de l'échantillon est quelconque.	63
Figure IV.2	L'effet Kerr polaire.	66
Figure IV.3	L'effet Kerr longitudinal.	67
Figure IV.4	L'effet Kerr transversal	68
Figure IV.5	(a-c) l'angle calculée de rotation et d'ellipticité de Kerr; (d-f) parties réelle σ_{1xy} et imaginaires σ_{2xy} de la conductivité off- diagonale calculée pour: $\text{BaTi}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{BaTi}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{BaTi}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ respectivement.	69
Figure IV.6	La partie réelle σ_{1xx} et imaginaires σ_{2xx} de la conductivité diagonale calculée pour $\text{BaTi}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{BaTi}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{BaTi}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ respectivement.	70