

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS DE MOSTAGANEM  
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
DEPARTEMENT DE GENIE ELECTRIQUE



# THESE

Présenté par  
**MESKINE Saïd**

Pour obtenir le diplôme  
**DE DOCTORAT EN SCIENCE**

Spécialité : Electronique  
Option : Nanoélectronique

## Simulation de dispositifs pour la nano-spintronique

Soutenu le mercredi 10 juin 2015

Devant le jury composé de :

Président	M <sup>r</sup> Samir BENTATA	Pr.	Université de Mostaganem
Examineur	M <sup>r</sup> Smail BERRAH	Pr.	Université de Bejaia
Examineur	M <sup>r</sup> Ali ZAOUI	Pr.	Université de Sidi Bel Abbes
Examineur	M <sup>me</sup> Nawel HAOUAT	M.C.A	Université de Mostaganem
Rapporteur	M <sup>r</sup> Abdelkader BOUKORTT	Pr.	Université de Mostaganem
Co-rapporteur	M <sup>r</sup> Roland HAYN	Pr.	Université d'Aix-Marseille I

Année Universitaire 2014/2015

# Remerciements

---

Cette thèse de Doctorat a été réalisée au sein du laboratoire d'élaboration et caractérisation physicomécanique et métallurgique des matériaux (ECP3M), Département de Génie Electrique, Faculté des Sciences et de la Technologie, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, Mostaganem, Algérie.

Je remercie ALLAH qui m'a donnée la santé, la patience et le courage de terminer ce travail.

Je tiens à remercier vivement mon directeur de thèse, Monsieur Abdelkader BOUKORTT Professeur à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, de m'avoir accepté au sein de son équipe et d'avoir confiance en moi pendant toute la durée de mon travail. Je le remercie encore pour ses multiples et précieux conseils et pour toutes les heures qu'il a consacrées à diriger ce travail, il a toujours été disponible, à l'écoute de mes nombreuses questions, et s'est toujours intéressé à l'avancée de mes travaux. J'aimerais aussi lui remercier de la patience sans limite qu'à montrer envers moi. Enfin, j'ai été extrêmement sensible à ses qualités humaines d'écoute et de compréhension tout au long de ce travail.

Je tiens aussi à remercier mon co-directeur de thèse, Monsieur Roland HAYN Professeur à l'Université d'Aix-Marseille, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire IM2NP et de m'avoir aidé par ces précieux conseils, encore merci.

Je tiens également à remercier Mr. Samir BENTATA, Professeur à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem d'avoir présider mon jury de thèse.

Je remercie chaleureusement le jury: Professeur, Mr Ali ZAOUÏ, de l'université de Sidi Bel Abbes, Mr. Smail BERRAH Professeur à de l'université de Bejaia, M<sup>me</sup> Nawel HAOUAT Maître de conférences à l'université de Mostaganem, pour l'intérêt qu'ils ont portés à mon travail de thèse sont tout à mon honneur.

Je dois remercier toute personne qui à contribuer de près ou de loin à l'accomplissement de ce travail.

## ملخص عن البحث

إحدى المسائل التي تعالج في مجال الإلكترونيات الدورانية هي البحث عن مواد جديدة التي يمكن أن تكون شبه موصلات و مغناطيسية في إن واحد. تضم أطروحتنا دراستين: الأولى هي دراسة الخصائص الإلكترونية والمغناطيسية لأكسيد المغنيسيوم MgO مدعم بالمغنيز Mn، باستخدام أسلوب الامواج المستوية المتزايدة خطيا ذات الكمون الكلي FP LAPW. قمنا بمقارنة المقاربتين، مقارنة الكثفة المحلية المستقطبة من حيث اللف LSDA و LSDA+U التي تأخذ بعين الاعتبار الارتباط القوي بين الطبقات الإلكترونية  $d$  للمعادن الانتقالية وذلك بإضافة حد تصحيحي من نوع Hubbard. في كلتا المقاربتين تمكنا من تسليط الضوء على التحول من حالة اللف عالي (محلول  $\frac{5}{2}$ ) الى حالة اللف المنخفض (محلول  $\frac{1}{2}$ ) من خلال تخفيض بسيط لمعامل الشبكة. تبقى حالة اللف العالي عازل بينما حالة اللف المنخفض مثيرة جدا للاهتمام، بحيث نتحل على مادة شبه معدنية في حالة ما إذا تمكنا تجنب تأثير Jahn-Teller. في الدراسة الثانية، وضعنا نموذجا لنقطتين كموميتين (مدارين) على التوازي متصل بقطين كهربائيين حيث قمنا بأهمل الفيرومونتيسم للأقطاب الكهربائية. عبرنا عن المعادلات الطاقة الذاتية لكل حالة باستخدام تقريب غير المتقاطع NCA ثم وضعها في برنامج مصمم لنقطة كمومية واحد. يسمح لنا بحساب دالات Green مما يمكننا التحصل على دالات الأطياف لمختلف تعبأت للنقطتين الكموميتين. تم التحقق من النتائج في حالة تناظر الإلكترون و الحفرة، أيضا مقارنة مع المحدودية الذرية.

# Abstract

---

One of the questions addressed in the spintronics field is to find a new materials that can be semiconductor and magnetic at the same time. Our thesis contains two studies: The first consists in an electronic and magnetic properties study for magnesium oxide MgO doped with manganese Mn, with the use of the full potential linearized augmented plane wave method (FP LAPW). We have compared two approaches, the spin polarized local density approximation (LSDA) and LSDA+ $U$  which take into account the strong correlation between  $d$  electrons of transition metals by adding Hubbard correction. In both approximations we were able to highlight the transition from high-spin state ( $5/2$  solution) to the low-spin state ( $1/2$  solution) by simple reduction of the lattice parameter. The high spin state remains an insulator whereas the low spin state very interesting, gives rise to a half-metallic material where we can avoid the Jahn-Teller effect. In the second study, we developed a model for two quantum dots (two orbitals) in parallel configuration, connected to two electrodes where we have neglected the ferromagnetism of the electrodes. We expressed the self-consistent equations for each state using the non-crossing approximation (NCA) then place in a program designed for a single dot. The calculation of Green functions allowed us to have access to the spectral functions for different filling of the two dots. The results were verified as part of the electron-hole symmetry and compared with the atomic limit.

# Résumé

---

L'une des questions traitées dans le domaine de la spintronique est de trouver de nouveaux matériaux capables d'être à la fois semiconducteur et magnétique. Notre thèse comporte deux études : La première consiste à étudier les propriétés électroniques et magnétiques de l'oxyde de magnésium MgO dopé avec du manganèse Mn, avec l'utilisation de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP LAPW). Nous avons comparé deux approches, l'approximation de la densité locale polarisée en spin (LSDA) et LSDA+ $U$  qui prend en compte la forte corrélation entre électrons des couches  $d$  des métaux de transition par l'ajout d'un terme de correction de type Hubbard. Dans les deux approximations nous avons pu mettre en évidence la transition de l'état haut spin (solution  $\frac{5}{2}$ ) vers l'état bas spin (solution  $\frac{1}{2}$ ), par la simple réduction du paramètre de maille. L'état haut spin reste un isolant alors que l'état bas spin très intéressant, donne lieu à un matériau semi-métallique dans la limite où nous pouvons éviter l'effet Jahn-Teller. Dans la deuxième étude nous avons conçu un modèle de deux boîtes quantiques (deux orbitales) en parallèle connecté à deux électrodes où nous avons négligé le ferromagnétisme des électrodes. Nous avons exprimé les équations self-consistent pour chaque état en utilisant l'approximation de non croisement NCA pour ensuite les introduire dans un programme conçu pour une seule boîte. Le calcul des fonctions Green nous a permis d'avoir l'accès aux fonctions spectrales pour différents remplissages des deux boîtes. Les résultats ont été vérifiés dans le cas de la symétrie électron-trou et une comparaison avec la limite atomique.

# Table des matières

---

*Remerciements*

*ملخص عن البحث*

*Abstract*

*Résumé*

Table des matières .....	i
Liste des figures .....	iv
Liste des tableaux .....	viii
Introduction générale .....	01
Chapitre1: Spintronique	
1.1 Introduction .....	06
1.2 L'origine de la magnéto­résistance .....	06
1.3 Le magnétisme dans la matière .....	07
1.3.1 Rappels de magnétisme .....	07
1.3.2 États magnétiques de la matière .....	08
1.3.3 Propriétés des matériaux magnétiques .....	11
1.4 La magnéto­résistance .....	13
1.4.1 La magnéto­résistance géante .....	13
1.4.2 La magnéto­résistance tunnel TMR .....	16
1.4.3 Injection de courant polarisé en spin dans un semiconducteur ..	19
1.5 Dispositifs, matériaux et applications .....	19
1.5.1 Applications .....	19
1.5.2 Matériaux et applications .....	23

1.6 Description générale des boîtes quantiques .....	26
1.6.1 Définition d'une boîte quantique .....	26
1.6.2 Blocage de Coulomb .....	27
1.6.3 Effet Kondo .....	31
Références bibliographiques .....	35
Chapitre 2 : Méthodes <i>ab-initio</i>	
2.1 Introduction .....	40
2.2 Théorie de la fonctionnelle densité DFT .....	42
2.2.1 Formalisme .....	42
2.2.2 L'approximation de la densité local L(S)DA .....	44
2.2.3 L'approximation L(S)DA+ $U$ .....	46
2.3 Méthode FP-LAPW .....	46
2.3.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW) .....	47
2.3.2 Principe de la méthode LAPW .....	49
2.3.3 Base LAPW avec les orbitales locales LAPW+LO .....	50
2.3.4 Méthode APW+lo .....	51
2.3.5 Choix d'implémentation dans la DFT .....	52
2.3.6 Code Wien2k .....	54
2.4 Approximation sans croisement NCA .....	55
2.4.1 Modèle de Hubbard .....	55
2.4.2 Equations NCA .....	55
Références bibliographiques .....	59
Chapitre 3 : Résultats et discussion	
3.1 Description du matériau utilisé .....	61
3.2 Détails de calcul .....	62
3.3 Résultats de l'MgO dopé Mn .....	63
3.3.1 MgO pur .....	63

3.3.2 Stabilité magnétique de l'MgO dopé Mn .....	64
3.3.3 Densité électronique DOS de l'MgO dopé Mn .....	67
3.3.3.1 Solution 5/2 .....	68
3.3.3.2 Solution 1/2 .....	69
3.3.3.3 Densité électronique.....	70
3.3.4 Influence de la distorsion de Jahn-Teller .....	71
3.4 Résultats des deux boites quantiques .....	75
3.4.1 Description du modèle .....	75
3.4.2 Etats propres et les fonctions propres .....	76
3.4.3 Self-énergies et fonction spectral .....	79
3.4.4 Résultats du modèle utilisé .....	80
Références bibliographiques .....	85
Conclusion générale .....	87

# Liste des figures

---

## Introduction

Fig. 1 Une tension appliquée sur la grille induit un canal de conduction sous l'isolant. Le courant d'électrons peut alors passer entre la source et le drain. Si l'on supprime la tension appliquée sur la grille, le canal de conduction disparaît et le courant est interrompu.

Fig. 2 Nombre de transistors de CPU (échelle logarithmique) contre la date d'introduction au marché.

Fig. 3 Représentation schématique d'un ilot couplé à un drain, une source et une électrode de grille. Le couplage à la grille est purement capacitif alors que le couplage au drain et source se fait par l'intermédiaire de jonctions tunnels.

Fig. 4 Variation de la résistivité en fonction du champ magnétique pour des multicouches Co/Cu. La chute de résistance produite par l'application du champ magnétique est liée au passage d'une configuration antiparallèle des aimantations de couches de Cobalt successives à la configuration parallèle induite par le champ.

Fig. 5 Représentation du qubit par la sphère de Bloch.

## Chapitre 1

Fig. 1.1 Diamagnétisme : à gauche, schéma d'atomes sans spin d'un matériau diamagnétique ; à droite, courbe  $M(H)$  typique de ce type de matériaux.

Fig. 1.2 Paramagnétisme : à gauche, schéma des spins atomiques d'un matériau paramagnétique ; à droite, courbe  $M(H)$  typique de ces matériaux.

Fig. 1.3 Courbe  $M_s(T)$  d'un matériau ferromagnétique.

Fig. 1.4 Cycle d'hystérésis  $M(H)$  typique d'un matériau ferromagnétique.

Fig. 1.5 Schéma des densités d'états électroniques pour un métal non ferromagnétique à gauche (Cu) et ferromagnétique à droite (Co).

Fig. 1.6 Schéma du modèle de Mott à deux courants représenté par des résistances en parallèle.

Fig. 1.7 Courbe  $R/R(H = 0)$  pour des empilements de 30 à 60 bicouches Fe(3nm)/Cr( $\approx$ 1nm).

Fig. 1.8 Cas idéalisé du comportement vanne de spin pour une GMR FeCo/NM/ FeNi : en haut à gauche, cycles  $M(H)$  des électrodes ; en haut à droite, cycle  $M(H)$  de la GMR ; en bas à droite, courbe  $R(H)$  de la GMR.

Fig. 1.9 Schéma représentatif du fonctionnement d'une jonction magnétorésistive par effet tunnel (TMR).

Fig. 1.10 Courbes  $\Delta R/R$  pour (de bas en haut) : une jonction tunnel CoFe/  $Al_2O_3$ /Co, l'électrode de CoFe, l'électrode de Co.

Fig. 1.11 Schéma d'une jonction GMR avec architecture CPP en configuration parallèle (a) et antiparallèle (b). Montage électrique équivalent en configuration parallèle (c) et antiparallèle (d).

Fig. 1.12 Schéma d'une jonction GMR avec architecture CIP en configuration parallèle (a) et antiparallèle (b). Montage électrique équivalent en configuration parallèle (c) et antiparallèle (d).

Fig. 1.13 Schéma d'une grille MRAM. Chaque élément de mémoire est lu à l'aide d'un transistor. L'écriture est réalisée par l'application d'un courant dans la piste correspondante.

Fig. 1.14 Exemples de systèmes de tailles différentes se comportant comme des boîtes quantiques.

Fig. 1.15 Représentation schématique d'une boîte quantique reliée à des électrodes métalliques en configuration transistor.

Fig. 1.16 Représentation schématique du diagramme d'énergie d'une boîte quantique connectée à deux électrodes. Les niveaux discrets dans la boîte sont représentés par un ensemble de lignes discrètes. Les niveaux dont les énergies sont inférieures aux potentiels chimiques des électrodes de source et de drain sont occupés par des électrons, représentés par des points situés sur les niveaux discrets. La distance entre deux niveaux consécutifs est égale à  $E$ . La position des niveaux d'énergie dans la boîte, relativement aux niveaux de Fermi des électrodes, peut être changée par l'application d'une tension de grille, tandis que la tension change la position des niveaux de Fermi des électrodes l'un par rapport à l'autre.

Fig. 1.17 Transport de charge à travers une boîte quantique.

Fig. 1.18 a) Evolution de la résistance d'un métal avec la température pour un métal sans et avec impureté magnétique; b) Pour une boîte quantique, la conductance diminue avec

la température à cause du blocage de Coulomb. Si la boîte contient une impureté magnétique, elle va augmenter en dessous d'une certaine valeur de la température ; c) Pour  $T > T_K$ , l'impureté magnétique est bien découplée des électrons de conduction. Si  $T < T_K$ , les électrons de conduction et l'impureté magnétique interagissent de manière cohérente et forment le nuage Kondo ; d) Densité d'état d'une boîte quantique en fonction de l'énergie les processus Kondo provoquent l'apparition d'une densité d'état au niveau de Fermi dont la largeur est donnée par la température Kondo  $T_K$ .

## Chapitre 2

Fig. 2.1 Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT»

Fig. 2.2 Visualisation schématique des principaux choix d'implémentation dans la DFT.

## Chapitre 3

Fig. 3.1 Structure CFC du MgO.

Fig. 3.2 Variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenu par LDA.

Fig. 3.3 Structure de bandes et la densité d'états totale et partielle du MgO obtenues par LDA.

Fig. 3.4 Energie totale en fonction du paramètre de maille pour solution 5/2 et 1/2 avec LSDA et LSDA+U.

Fig. 3.5 Diagramme d'énergie d'un ion  $d^5$  en symétrie octaédrique. A gauche champ faible (haut spin), à droite champ fort (bas spin).  $\Delta_o$  est le paramètre du champ cristallin.

Fig. 3.6 Différence d'énergie entre la solution de haut-spin et de bas spin pour MgO:Mn avec LSDA (en haut) et en LSDA+U (en bas) en fonction du paramètre de maille. La solution bas spin ( $S = 1/2$ ) est stable en dessous d'une valeur critique, ce qui est indiqué pour les deux approximations. Les deux valeurs critiques sont plus petites que le paramètre de maille expérimental de MgO étant 4,213 Å. Le paramètre de maille correspondant indiqué  $a_0$  répond au minimum de l'énergie de LDA pour MgO.

Fig. 3.7 Représentation schématique de la densité d'états des composés II-VI à base de Mn pour lesquels l'hybridation entre les niveaux  $3d$  du Mn et les niveaux  $p$  de la bande de valence est faible.  $\epsilon_d$  et  $\epsilon_p$  sont les énergies des niveaux  $p$  de l'anion et  $d$  de l'ion métal de transition.

Fig. 3.8 Diagramme de densité d'états pour la solution haut spin pour LSDA (à gauche) et LSDA+U (à droite).

Fig. 3.9 Diagramme de densité d'états pour la solution bas spin pour LSDA (à gauche) et LSDA+U (à droite).

Fig. 3.10 Densité de spin pour les deux solutions dans les trois plans (100), (110) et (111), (solution 1/2 en haut, solution 5/2 en bas).

Fig. 3.11 Représentation du spectre monoélectronique des niveaux d'énergie des orbitales 3d sous l'influence du champ cristallin (à gauche). Représentation schématique du mode de distorsion (à droite).

Fig. 3.12 L'influence de la distorsion de Jahn-Teller sur la densité électronique du MgO :Mn avec la méthode LSDA+U. Avec Jahn-Teller ligne mince, sans Jahn-Teller ligne épaisse.

Fig. 3.13 Diagramme de la densité d'état totale pour la solution 5/2 (LSDA+U). L'influence de la distorsion de Jahn-Teller est pratiquement nulle. Avec Jahn-Teller ligne mince, sans Jahn-Teller ligne épaisse.

Fig. 3.14 Schéma du modèle avec deux boîtes quantiques en parallèles.

Fig. 3.15 Fonction spectrale pour différentes valeurs de la température  $T$  (le couplage aux électrodes est de  $= 0.05 \text{ eV}$ ).

Fig. 3.16 Fonction spectrale pour différentes valeurs du couplage  $t$  (le couplage aux électrodes est de  $= 0.05 \text{ eV}$ ).

Fig. 3.17 Fonction spectrale pour différentes valeurs d'interaction de Coulomb  $U$  (le couplage aux électrodes est de  $= 0.05 \text{ eV}$ ).

Fig. 3.18 Fonction spectrale pour différentes valeurs d'énergie des boîtes  $\varepsilon$  (le couplage aux électrodes est de  $\Gamma = 0.05 \text{ eV}$ ).

Fig. 3.19 Fonction spectrale pour différentes valeurs de couplage aux électrodes  $\Gamma$  à température élevée.

Fig. 3.20 Fonction spectrale pour différentes valeurs de couplage aux électrodes  $\Gamma$  à température basse.

# Liste des tableaux

---

## **Chapitre 1**

Tab. 1.1 Unités courantes du magnétisme selon le système d'unités.

## **Chapitre 3**

Tab. 3.1 Comparaison de différents paramètres obtenus avec d'autres calculs.

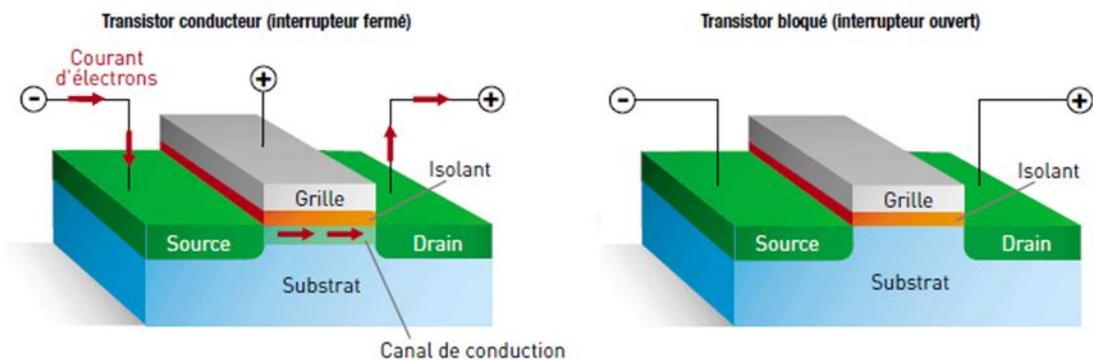
Tab. 3.2 Moment total et local du composé MgO:Mn.

Tab. 3.3 Tableau qui résume les notations utilisées et les énergies propres calculées.

# Introduction générale

---

On peut dire que l'ère de l'électronique a vraiment commencé par l'invention en 1904, du tout premier dispositif électronique : la diode. Ce dispositif était impliqué dans la fabrication des tous premiers ordinateurs entièrement électronique. Vu que les triodes et d'autres tubes à vide étaient volumineux, les scientifiques de l'après-guerre effectuaient leurs calculs sur des ordinateurs qui occupaient des pièces entières, et dont la performance ne dépasse pas celle d'une calculette d'aujourd'hui. C'est à ce moment-là que les chercheurs partent à la quête de miniaturisation et d'amélioration de la fiabilité de ces composants.



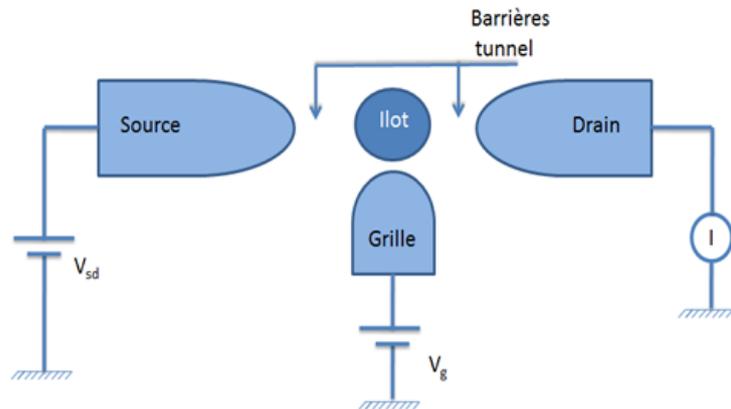
**Fig. 1** Une tension appliquée sur la grille induit un canal de conduction sous l'isolant. Le courant d'électrons peut alors passer entre la source et le drain. Si l'on supprime la tension appliquée sur la grille, le canal de conduction disparaît et le courant est interrompu.

Les recherches sur les matériaux semi-conducteurs ont permis aux trois physiciens américains John Bardeen, William Shockley et Walter Brattain en 1947, d'inventer le transistor bipolaire composé d'un cristal de germanium associé à deux contacts en or, très vite remplacé par le MOSFET (Métal Oxyde Semiconductor Field Effect Transistor) en 1960, qui contrairement au transistor bipolaire, la grille agit par effet de champ et non par passage d'un courant électrique. Ce dispositif constitue la brique de base de la microélectronique.

Un des fondateurs d'Intel, G. Moore a remarqué en 1975 que le nombre de transistors des microprocesseurs sur une puce de silicium double tous les deux ans



sur la grille permet de vaincre cette énergie électrostatique et ainsi d'assurer un courant entre la source et le drain.



**Fig. 3** Représentation schématique d'un îlot couplé à un drain, une source et une électrode de grille. Le couplage à la grille est purement capacitif alors que le couplage au drain et source se fait par l'intermédiaire de jonctions tunnels.

Sur la base d'un tel dispositif, la recherche s'est orientée vers l'exploitation de dispositifs à dimensionnalités encore plus réduite (confinement dans plusieurs directions de l'espace), à savoir les boîtes quantiques et leur association (découvertes en 1981 par Alexey Ekimov). Une boîte quantique est une nanostructure de semiconducteur suffisamment petite pour présenter des propriétés quantique. Les électrons sont confinés dans les trois directions de l'espace dans une région plus petite que la longueur d'onde de De Broglie, ce confinement procure à ce type de structure des propriétés proches de l'atome.

La découverte de la magnétorésistance géante (GMR) par Albert Fert et Peter Grünberg en 1988 a contribué à la création d'un nouveau domaine de recherche intéressant autant sur le plan industrie que sur la recherche fondamentale : l'électronique de spin ou spintronique.

Dès la découverte de ce phénomène, l'espace de stockage des supports de données a augmenté considérablement grâce à l'utilisation de têtes de lectures GMR dans les disques durs. Ceci a été initié par IBM puis suivi par toute l'industrie du stockage de données. La progression rapide dans ce domaine a engendré un autre type de composant magnétorésistif : une jonction tunnel dépendante du spin les TMR (pour Tunneling Magneto-Resistance), utilisé dans les têtes de lecture TMR des disques durs actuels. Le transport et l'injection de spin dans des semiconducteurs ont dévoilé des

phénomènes très originaux permettant d'envisager des applications telles que la spinLED et le spinFET.

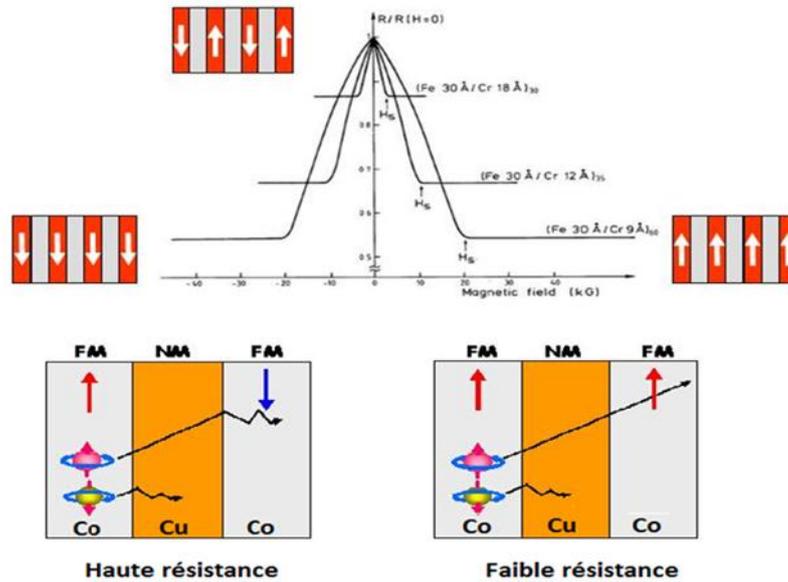


Fig. 4 Variation de la résistivité en fonction du champ magnétique pour des multi-couches Co/Cu. La chute de résistance produite par l'application du champ magnétique est liée au passage d'une configuration antiparallèle des aimantations de couches de Cobalt successives à la configuration parallèle induite par le champ.

La réduction de la taille et l'introduction du spin dans les dispositifs électronique a donné naissance à ce qu'en appelle l'ordinateur quantique basé sur le spinSET. D'un point de vue physique, un bit d'information est un système à deux états distincts (0 et 1 en binaire) dont l'un des deux doit être occupé (soit 0, soit 1).

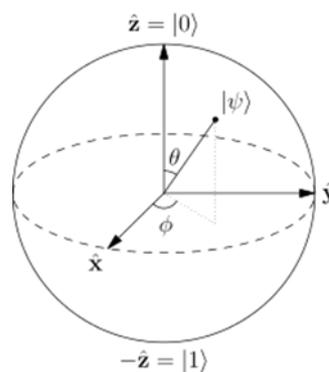


Fig. 5 Représentation du qubit par la sphère de Bloch.

La mécanique quantique stipule que si un bit d'information a accès à deux états distincts, il peut également se trouver dans un état quantique qui est composé d'une superposition cohérente de ces états distincts. Cet état quantique est appelé qubit. De plus, l'état d'un réseau de qubits qui compose une mémoire peut également être

représenté par une superposition cohérente de l'ensemble des états distincts accessibles à la mémoire. L'état d'un qubit dépend alors de l'état de tous les autres via les interactions existant dans le réseau. Durant une opération de calcul, chaque qubit influence l'état de tous les autres et l'on exécute ainsi un calcul massivement parallèle.

Ces opérations de calcul intrinsèquement parallèles pourraient avoir un fort impact pour traiter les problèmes nécessitant l'utilisation d'algorithmes complexes ou ceux dont le temps de calcul varie exponentiellement avec le nombre d'entrées. En 2009, des chercheurs de l'université Yale créent le premier processeur quantique rudimentaire transistorisé de 2 qubits, capable d'exécuter des algorithmes élémentaires.

L'objet de cette thèse est d'utiliser à la fois un programme écrit en fortran pour étudier la fonction spectrale de deux boîtes quantiques en parallèle connectés à deux électrodes et un modèle plus réel (code Wien2k) pour étudier les propriétés électroniques et magnétiques du matériau MgO:Mn. Les deux études s'inscrivent dans le domaine de l'électronique de spin.

Notre manuscrit est organisé de la manière suivante :

Avec le premier chapitre nous allons à la découverte du monde nanométrique et en particulier la spintronique et voir comment en peu de temps elle a envahi tous les domaines de la science. Le second chapitre reprend les notions de base de la DFT, ainsi que la méthode d'approximation NCA. Le dernier chapitre regroupe les résultats des deux études ainsi que la discussion.

# Chapitre 1

## Spintronique

---

### 1.1 Introduction

La spintronique est un domaine de la physique situé à l'interface de l'électronique et le magnétisme. Le spin de l'électron est utilisé, en plus de sa charge, comme second degré de liberté pour la conduction du courant électrique. On peut ainsi imaginer de nouveaux composants électriques aux fonctionnalités originales, telles que les vannes de spin (SV).

### 1.2 L'origine de la magnétorésistance

Bien que la spintronique ait connu ses plus rapides développements au cours des trente dernières années, on peut associer son origine aux travaux de William Thomson en 1856 [1]. Ceux-ci ont mis en évidence une variation de résistance dans un métal ferromagnétique (le fer) lors de l'application d'un champ magnétique externe, dont l'angle variait avec la direction du courant. Il s'agissait de la première mise en évidence de l'anisotropie de magnétorésistance (AMR).

Puis l'intérêt pour l'interaction entre le transport électrique et les propriétés magnétiques des matériaux a attiré d'avantage d'attention dès les années 1930, avec les travaux de Mott [2] et son modèle à deux courants. Cet intérêt croissant a pris ensuite plus d'importance à partir des années 1960-1970, avec notamment le développement de l'informatique et du stockage magnétique des données : on note ainsi en 1975 l'apparition d'une revue dédiée aux capteurs magnétiques [3] et une autre consacrée aux phénomènes physiques de magnétorésistance [4].

Mais la spintronique a pris un réel tournant avec la découverte de l'effet tunnel polarisé en spin par Tedrow et Meservey en 1971 [5], dans des structures de type Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni. Cet effet a été confirmé par Jullière en 1975 [6] qui mit en évidence la présence de magnétorésistance tunnel (TMR) dans des empilements Fe/Ge/Pb et Fe/Ge/Co, et proposa un modèle qui porte désormais son nom.

En 1988, Albert Fert et Peter Grünberg ont découvert simultanément la magnétorésistance géante (GMR, géante par opposition à l'AMR dont les effets ne dépassent pas 1%) [7, 8], mettant en évidence jusqu'à 80% de MR à 4,2 K dans des multicouches Fe/Cr. A suivi alors l'établissement du modèle Valet-Fert en 1993 [9, 10] qui a permis de décrire avec précision les mécanismes de transport de spin dans des multicouches magnétiques, séparant l'influence du volume et des interfaces. Cette découverte ne resta pas dans l'ombre puisqu'elle subit un transfert technologique très rapide vers l'industrie dans le domaine de l'enregistrement magnétique dès le début des années 1990. Ces développements furent menés dans un premier temps par IBM, puis suivis par tous ses concurrents [11]. Plus sensibles que les autres types de capteurs magnétiques, les têtes de lecture GMR permettent de détecter des bits de plus petite taille et par conséquent d'augmenter la densité de l'enregistrement magnétique des disques durs. L'effet tunnel polarisé en spin a ensuite retrouvé une seconde jeunesse grâce à la redécouverte de la magnétorésistance tunnel (TMR) par Moodera en 1995 [12] et son transfert vers l'industrie du stockage magnétique.

L'augmentation de la quantité de stockage disponible sur les disques durs actuels est une conséquence de ces découvertes. Le Prix Nobel de Physique 2007 a été attribué à Fert et Grünberg pour cette découverte au transfert technologique très rapide et dont l'application est désormais largement répandue.

## 1.3 Le magnétisme dans la matière

### 1.3.1 Rappels de magnétisme

Dans le vide, on peut écrire le champ magnétique (parfois appelé vecteur induction magnétique, [13]) de la manière suivante :

$$\vec{B}_0 = \mu_0 \vec{H} \quad (1.1)$$

Où  $H$  est l'excitation magnétique et  $\mu_0$  la perméabilité magnétique du vide avec  $\mu_0 = 4\pi 10^{-7} SI$  ou  $\mu_0 = 1 CGS$  (voir table 1.1 des correspondances entre unités SI et CGS).

Dans la matière, on écrit le champ magnétique à l'intérieur du matériau de la même manière :

$$\vec{B} = \mu \vec{H} = \mu_0(1 + \chi) \vec{H} = \mu_0 \vec{H} + \mu_0 \vec{M} \quad (1.2)$$

Avec  $\mu$  la perméabilité magnétique du milieu considéré,  $\chi$  la susceptibilité magnétique et  $M$  l'aimantation du matériau. On peut relier cette aimantation à l'excitation magnétique à l'aide de la relation  $\vec{M} = \chi \vec{H}$ .

Dans la littérature, on trouve deux systèmes d'unités différents pour caractériser les grandeurs d'intérêt du magnétisme : le système international (SI) et le système Gaussien (CGS). Ces unités ainsi que leurs correspondances sont présentées dans le Tab. 1.1. De plus, bien que la susceptibilité soit sans unité quel que soit le système d'unités, on introduit souvent la notion de susceptibilité pour une unité de masse ou pour une mole de substance.

Grandeur	Système d'unités	
	SI	CGS
Champ magnétique B	Tesla (T)	Gauss (G), 1 G = $10^{-4}$ T
Excitation magnétique H	Ampère/mètre (A/m)	Oersted (Oe), 1 Oe $\approx$ 80 A/m
Aimantation M	Ampère/mètre (A/m)	emu/cm <sup>3</sup> , 1 emu/cm <sup>3</sup> = 1 kA/m

Tab.1.1 Unités courantes du magnétisme selon le système d'unités

### 1.3.2 États magnétiques de la matière

Il existe plusieurs types d'états magnétiques de la matière :

**Le diamagnétisme :** les atomes du matériau ne possèdent pas de moment magnétique individuel (Fig. 1.1). Sous l'influence d'un champ magnétique externe, une très faible aimantation apparaît, opposée au sens du champ magnétique ( $\chi < 0$  et  $\chi_M \approx -10^{-6} cm^3/mol$ ). Ce phénomène intervient généralement dans les matériaux diélectriques.

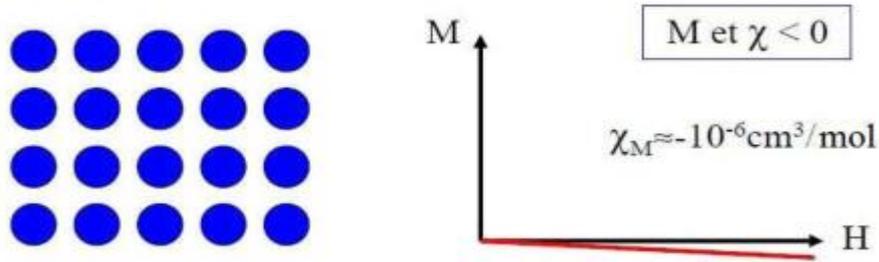


Fig. 1.1 Diamagnétisme : à gauche, schéma d'atomes sans spin d'un matériau diamagnétique ; à droite, courbe  $M(H)$  typique de ce type de matériaux, [14].

**Le paramagnétisme** : les atomes du matériau possèdent un moment magnétique individuel propre, mais aucun ordre global n'en découle (Fig. 1.2).

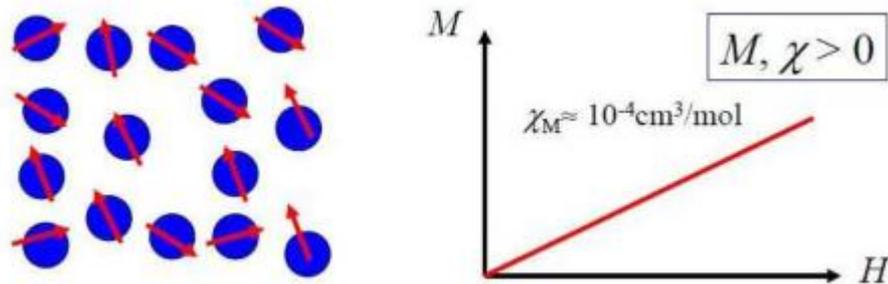


Fig. 1.2 Paramagnétisme : à gauche, schéma des spins atomiques d'un matériau paramagnétique ; à droite, courbe  $M(H)$  typique de ces matériaux, [14].

Sous l'influence d'un champ magnétique externe, les moments magnétiques s'alignent avec le champ magnétique et une aimantation apparaît alors dans le sens du champ appliqué ( $\chi > 0$  et  $\chi_M \approx +10^{-4} \text{cm}^3/\text{mol}$ ). Ce phénomène est limité par l'agitation thermique, selon la loi de Curie :  $M \propto B/T$ , il est généralement présent dans les métaux.

**Le ferromagnétisme** : les matériaux présentent une aimantation spontanée (c'est à dire sans application d'un champ externe) en dessous de leur température de Curie  $T_C$ . Au-delà, les moments magnétiques ne s'alignent plus les uns par rapport aux autres mais s'orientent autrement, donnant lieu à un paramagnétisme (Fig. 1.3). Le fer, le cobalt, le nickel, les terres rares ainsi que certains alliages sont ferromagnétiques.

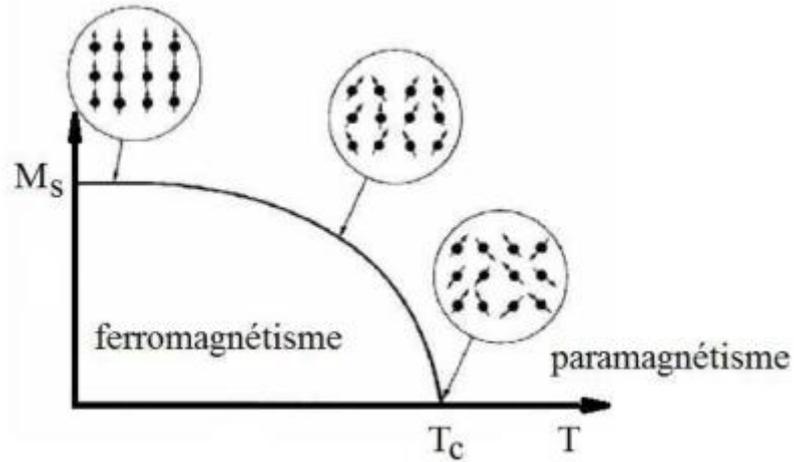


Fig. 1.3 Courbe  $M_s(T)$  d'un matériau ferromagnétique, [14].

La particularité des matériaux ferromagnétiques est qu'ils présentent un cycle d'hystérésis magnétique (Fig. 1.4) pouvant être décrit de la manière suivante : on considère un matériau ferromagnétique présentant une aimantation nulle à champ magnétique nul. Lors de l'augmentation de l'intensité du champ, l'aimantation du matériau devient non nulle et atteint une valeur seuil appelée aimantation de saturation  $M_s$  (courbe de première aimantation). En diminuant la valeur du champ, on constate une diminution de l'aimantation avec un certain retard (que l'on appelle hystérésis). A champ nul, le matériau présente encore une aimantation rémanente  $M_r$ . Pour observer une aimantation nulle, il faut continuer de réduire le champ jusqu'à une valeur négative  $-H_c$  appelée champ coercitif. Continuer de réduire le champ a pour effet d'atteindre une aimantation négative de saturation  $-M_s$ . Puis en augmentant à nouveau le champ on obtient un comportement symétrique : une aimantation rémanente  $-M_r$  à champ nul, une aimantation nulle au champ coercitif  $H_c$  et enfin l'aimantation de saturation  $M_s$ . Un cycle complet d'hystérésis est alors réalisé.

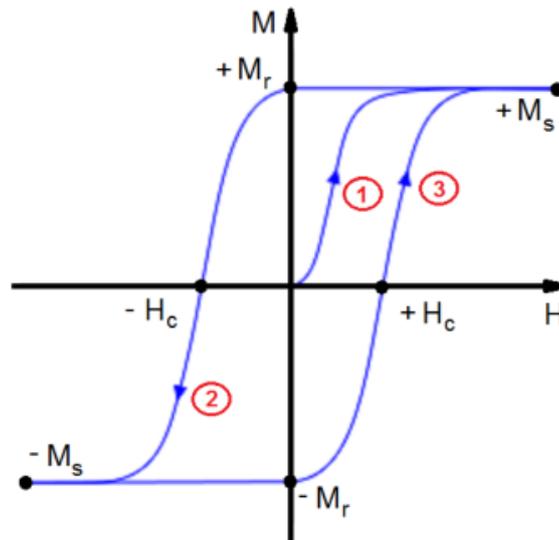


Fig. 1.4 Cycle d'hystérésis  $M(H)$  typique d'un matériau ferromagnétique.

Au cours du retournement de l'aimantation, de l'énergie est dissipée dans le milieu sous forme de chaleur. Il est possible de montrer que cette énergie de dissipation est proportionnelle à l'aire du cycle. Selon la valeur de  $H_c$  on peut définir deux types de matériaux ferromagnétiques :

- **Ferromagnétique doux** : Ce type de matériau présente un cycle d'hystérésis très étroit (champ coercitif faible,  $\approx 1 - 10 \text{ Oe}$ ) permettant un retournement facile de l'aimantation. Il est notamment utilisé comme couche sensible ou couche libre de capteurs magnétiques (capteurs GMR) dont l'aimantation pourra changer sous l'influence d'un champ magnétique très faible.
- **Ferromagnétique dur** : Ce type de matériau possède un cycle plus large ( $H_c \gg 10 \text{ Oe}$ ) afin d'obtenir des objets dont l'aimantation est très difficile à retourner. Par exemple, les bits magnétiques d'un disque dur doivent avoir une aimantation qui ne puisse pas être changée sauf en appliquant un champ magnétique suffisamment fort, sécurisant ainsi l'enregistrement de l'information magnétique.

### 1.3.3 Propriétés des matériaux magnétiques

Pour comprendre l'intérêt des technologies de l'électronique de spin, il faut remonter aux propriétés magnétiques des matériaux. En électronique, dans un matériau conducteur, on considère que le déplacement d'un électron, particule élémentaire

porteur de la charge électrique, soumis à une tension électrique est dû à sa charge ( $e = -1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ). Or l'électron possède aussi un spin ( $s_{\uparrow\downarrow} = \pm \frac{1}{2}$ ). La spintronique prend en compte à la fois la charge et le spin dans le déplacement des électrons de conduction [11, 15]. La structure électronique des éléments de la classification périodique est généralement la même pour les électrons de spin up et down. Cependant, pour les éléments magnétiques, tels que le cobalt, le fer et le manganèse qui sont des métaux ferromagnétiques, la structure électronique portant les électrons de spin majoritaire (on les appellera "up") est plus basse en énergie que celle des spins minoritaires (appelés "down"). La conséquence est qu'au niveau de Fermi  $E_F$  de ces matériaux, il existe une différence de population entre les spins up et les spins down (Fig. 1.5). On introduit alors la polarisation en spin qui traduit cette différence de population électronique. Elle est notée  $P$  et s'écrit :

$$P = \frac{n_{\uparrow}(E_F) - n_{\downarrow}(E_F)}{n_{\uparrow}(E_F) + n_{\downarrow}(E_F)} \quad (1.3)$$

$n_{\uparrow}(E_F)$  et  $n_{\downarrow}(E_F)$  étant les densités d'électrons (de spin up et down) au niveau de Fermi.

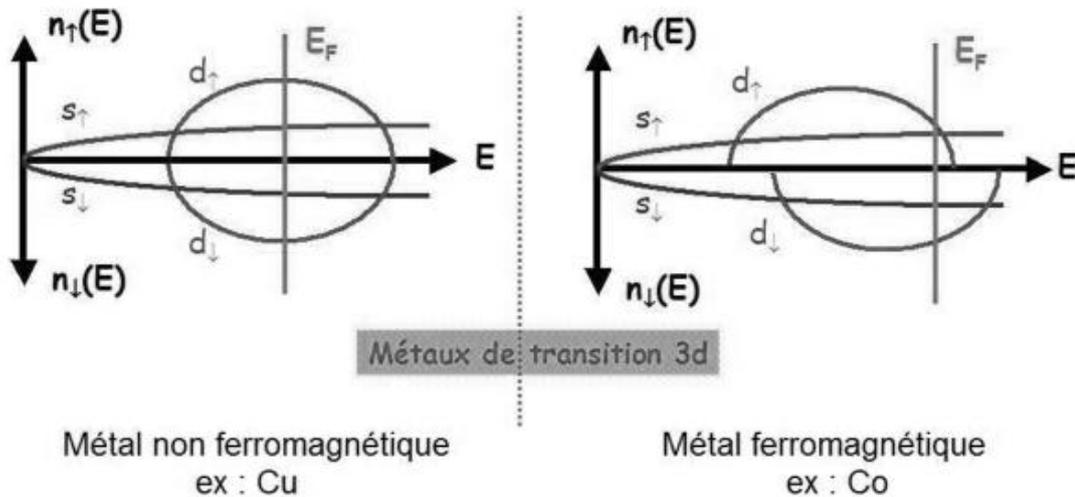


Fig. 1.5 Schéma des densités d'états électroniques pour un métal non ferromagnétique à gauche (Cu) et ferromagnétique à droite (Co), [14].

Voici quelques exemples de valeurs de polarisation en spin qui ont été calculées à 0 K dans des métaux ferromagnétiques couramment utilisés [16] :

- Pour le Cobalt :  $P_{Co} \approx 35\%$

- Pour le Manganèse :  $P_{Mn} \approx 23\%$
- Pour le Fer :  $P_{Fe} \approx 40\%$

Cette différence de population se constate dans la conductivité du matériau qui varie en fonction du type de spin. En effet, comme les bandes  $d$  des métaux sont plus étroites en énergie que les bandes  $s$ , les électrons  $d_{\uparrow}$  et  $d_{\downarrow}$  sont beaucoup moins mobiles que les électrons  $s$ . Ainsi, la conduction du courant dans un matériau ferromagnétique  $3d$  (métaux de transition) est principalement due aux électrons  $s_{\uparrow}$  et  $s_{\downarrow}$ . De plus, la densité d'états au niveau de Fermi  $n_{d_{\downarrow}}(E_F)$  dans l'orbitale  $d_{\downarrow}$  est supérieure à celle  $n_{d_{\uparrow}}(E_F)$  dans l'orbitale  $d_{\uparrow}$ . Par conséquent la probabilité de diffusion d'un électron de l'orbitale  $s_{\uparrow}$  vers l'orbitale  $d_{\uparrow}$  est plus faible que celle de la diffusion d'un électron  $s_{\downarrow}$  vers l'orbitale  $d_{\downarrow}$ . Ceci entraîne une différence notable de conductivité en fonction du spin :  $\sigma_{\uparrow} > \sigma_{\downarrow}$  selon l'orientation de l'aimantation du matériau. Ainsi, en utilisant des matériaux magnétiques il est possible d'utiliser le spin de l'électron comme second degré de liberté, et d'obtenir de nouvelles fonctionnalités de composants électroniques.

Remarque : dans le cas particulier du Co on constate (Fig. 1.5) une population de l'orbitale  $3d_{\uparrow}$  inférieure à celle de l'orbitale  $3d_{\downarrow}$ , conduisant à une polarisation en spin négative.

## 1.4 La magnéto-résistance

### 1.4.1 La magnéto-résistance géante

La magnéto-résistance géante (GMR) utilise le fait que le transport des électrons dans un matériau ferromagnétique dépend du spin des électrons. Il s'agit du Modèle de Mott à deux courants [2] : on suppose que les électrons de spin up et down empruntent deux canaux indépendants en parallèle, avec une densité de courant différente. On suppose aussi que les électrons ne changent pas de spin durant leur déplacement.

Une GMR "classique" est constituée d'un empilement de deux couches de conducteurs ferromagnétiques (FM), séparées par une couche de conducteur non ferromagnétique (NM) (les premiers travaux d'Albert Fert [7] se basaient sur des échantillons constitués d'une multitude (30 à 60 bicouches) de bicouches Fe(3nm)/Cr(1nm) (Fig. 1.7). On peut représenter ce système par un circuit électrique

constitué de deux fils en parallèle : un pour les spin up, un pour les spin down (modèle à deux courants, Fig. 1.6). Dans les couches où ils sont majoritaires, les électrons d'un type de spin vont avoir une meilleure conductivité que dans les couches où ils sont minoritaires. On "filtre" alors les spins en fonction de l'orientation de l'aimantation des couches ferromagnétiques.

Ce phénomène peut être décrit simplement par une résistance  $r$  pour les électrons dont le spin est orienté avec l'aimantation de la couche, et une résistance  $R > r$  pour les électrons de spin opposé (on néglige ici la résistance de la couche NM). On peut alors écrire comme suit,  $R_p$  et  $R_{AP}$  la résistance équivalente de ce système dans la configuration parallèle et antiparallèle respectivement :

$$R_p = \frac{2Rr}{R+r}; \quad R_{AP} = \frac{R+r}{2} \quad (1.4)$$

On constate que  $R_p < R_{AP}$  et que ces deux états de résistivité correspondent à une configuration magnétique différente. Cette différence peut alors être traduite sous la forme d'un écart relatif entre les deux valeurs de résistance. Elle est appelée Magnétorésistance Géante (GMR).

$$GMR = \frac{R_{AP} - R_p}{R_p} \quad (1.5)$$

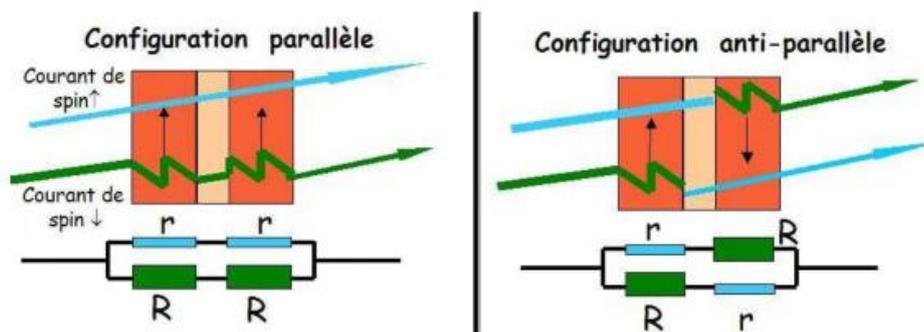


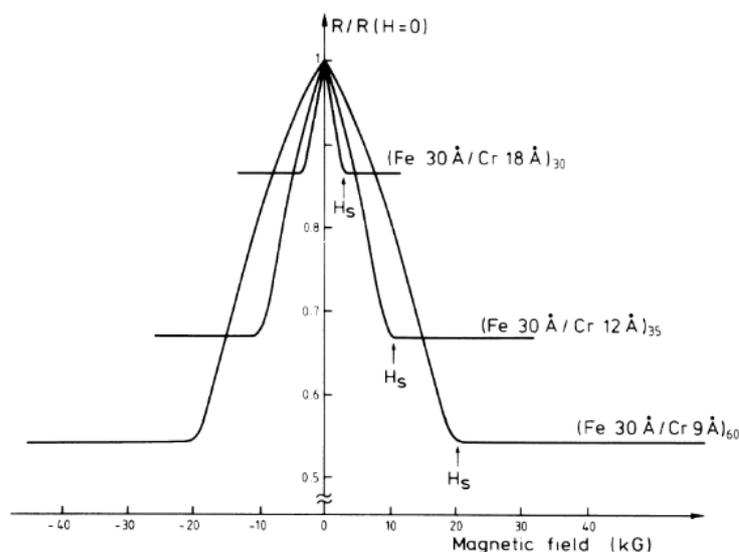
Fig. 1.6 Schéma du modèle de Mott à deux courants représenté par des résistances en parallèle, [14].

La GMR représente la différence relative en pourcentage entre la résistance dans la configuration parallèle et celle dans la configuration antiparallèle. Elle fut nommée

"géante" car elle peut atteindre des valeurs importantes : Fert et al. rapportèrent en 1988 environ 80% de GMR à 4,2 K (Fig. 1.7).

Bien que la magnétorésistance géante soit la propriété principale des vanes de spin, le modèle simple de vanne de spin tricouche FM1/NM/FM2 possède une seconde caractéristique tout aussi importante : le découplage magnétique des électrodes.

D'un point de vue magnétique, si les électrodes sont bien découplées, le retournement de l'aimantation de l'une n'aura pas d'influence sur l'aimantation de l'autre. Comme on utilise des électrodes possédant des champs coercitifs différents, le cycle d'hystérésis typique d'une SV est représenté sur la Fig. 1.8. En appliquant un fort champ magnétique, on se situe alors dans la configuration magnétique parallèle. Lorsque le champ diminue on observe le retournement de l'aimantation de l'électrode magnétique la plus douce : on se situe alors dans l'état antiparallèle. Puis vient le retournement de l'aimantation de la couche magnétique la moins douce, retrouvant



**Fig. 1.7** Courbe  $R/R(H = 0)$  pour des empilements de 30 à 60 bicouches Fe(3nm)/Cr( $\approx$ 1nm) [7].

un état magnétique parallèle, mais inverse à la situation initiale. Les mêmes phénomènes se produisent en balayant le champ magnétique dans le sens inverse.

Étant donné que dans les GMR classiques, l'épaisseur de couche conductrice non magnétique (NM) est de l'ordre du nm, les électrodes magnétiques se couplent généralement de manière antiferromagnétique, modifiant ainsi leurs champs coercitifs. Pour éviter ces couplages, on ajoute une couche dite de blocage (*pining*). Il s'agit souvent

d'un antiferromagnétique de synthèse (exemple : CoFe(25 Å)/Ru(8 Å)/CoFe(25 Å) [17]) placé entre l'électrode magnétique la moins douce et le substrat, afin d'en bloquer l'aimantation. Cette solution a pour conséquence de compliquer les étapes de fabrication des composants et d'augmenter la taille des dispositifs GMR.

Remarque : Le couplage entre les électrodes peut être utilisé comme un avantage. Fert et al. l'ont par exemple utilisé dans les multicouches Fe/Cr [7]. Le couplage antiferromagnétique entre les films de fer a pour effet de stabiliser à champ nul l'ensemble des couches dans une configuration antiparallèle, l'aimantation de chaque film étant inversée par rapport à celle des films voisins. L'application d'un champ magnétique permet alors d'aligner la moitié des films avec l'autre moitié, dans une direction ou dans l'autre, donnant lieu à deux configurations parallèles.

Dans une structure FM1/NM/FM2, lorsque l'on fait varier le champ magnétique, on constate sur la courbe  $R(H)$  l'apparition de deux pics de largeur identique situés de part et d'autre de l'axe  $H = 0$ . Les valeurs de résistance les plus grandes sont bien obtenues lors de configurations antiparallèles (Fig. 1.8).

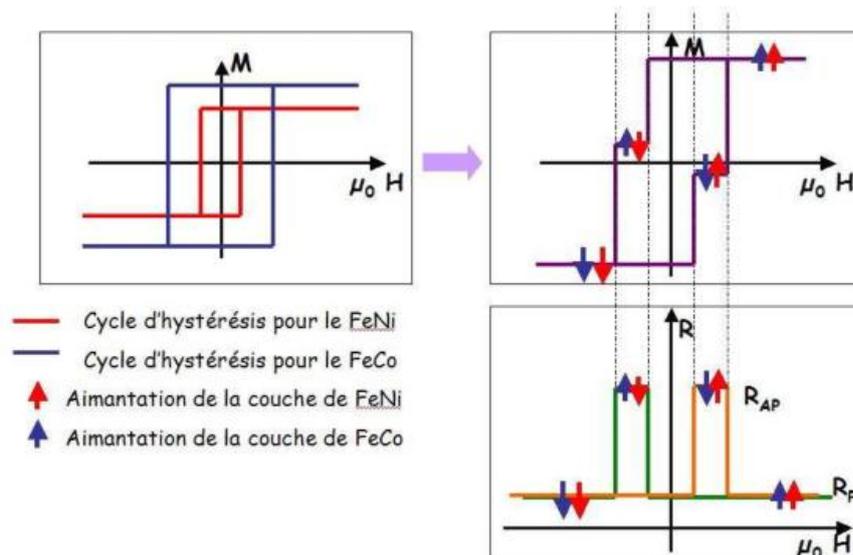


Fig. 1.8 Cas idéalisé du comportement vanne de spin pour une GMR FeCo/NM/ FeNi : en haut à gauche, cycles  $M(H)$  des électrodes ; en haut à droite, cycle  $M(H)$  de la GMR ; en bas à droite, courbe  $R(H)$  de la GMR, [11].

#### 1.4.2 La magnétorésistance tunnel TMR

La TMR, très proche de la GMR, s'appuie sur le Modèle de Jullière [6] qui utilise la différence de densité d'état électronique en fonction du spin pour les matériaux ferromagnétiques. On considère que lors d'une transition tunnel, l'électron qui a traversé la barrière tunnel ne change pas de spin. Pour obtenir une TMR, on réalise un empilement de deux couches ferromagnétiques séparées cette fois par une couche très mince (de l'ordre du nanomètre) d'isolant, jouant le rôle de barrière tunnel pour les électrons. Le filtrage de spin utilise ici la polarisation en spin  $P$  :

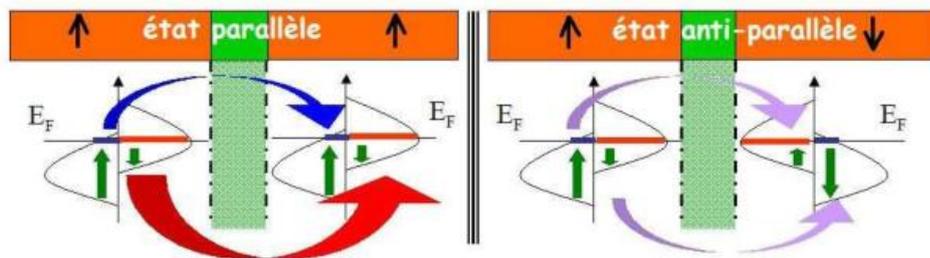
– Dans la configuration parallèle : les électrons up et down au niveau de Fermi vont trouver la même densité d'états de l'autre côté de la barrière tunnel. Le courant tunnel est donc important.

– Dans la configuration antiparallèle : les électrons up vont trouver une densité plus importante alors que les électrons down vont en trouver une plus faible. Il en résulte un courant tunnel plus faible (Fig. 1.9).

L'expression du courant tunnel dans les configurations parallèles et antiparallèles, en fonction des densités d'état  $n$  et  $N$  des électrons respectivement minoritaires et majoritaires est la suivante :

$$I_P \propto n * n + N * N \quad (1.6)$$

$$I_{AP} \propto n * N + N * n \quad (1.7)$$



**Fig. 1.9 Schéma représentatif du fonctionnement d'une jonction magnétorésistive par effet tunnel (TMR), [11].**

On peut écrire alors la TMR :

$$TMR = \frac{R_{AP} - R_p}{R_p} = \frac{I_p - I_{AP}}{I_{AP}} = \frac{2P^2}{1 - P^2} \quad (1.8)$$

Cette formule s'applique si les deux électrodes ferromagnétiques possèdent la même polarisation de spin  $P$ . Si ces polarisations sont différentes (dans le cas de matériaux ferromagnétiques différents 1 et 2), cette formule doit alors s'écrire :

$$TMR = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2} \quad (1.9)$$

Plus la polarisation de spin est importante, plus la TMR augmente. Théoriquement, pour  $P = 100\%$ , la valeur de la TMR doit tendre vers l'infini. Mais dans les matériaux magnétiques il existe un certain désordre magnétique à température ambiante. Cette polarisation en spin de 100% est rarement atteinte, exception faite de certaines oxydes magnétiques (mesure record de 99% dans du  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LSMO) [18]). On peut ainsi atteindre des valeurs de TMR allant de 10% (Moodera [12]) à plusieurs centaines de pourcents, 604% à 300 K pour Ikeda et al. [19] et 220% pour Parkin et al. [20].

Un modèle plus réaliste que celui de Jullière a été introduit par Slonczewski en 1989 [21] et prend en compte dans le calcul de la polarisation en spin du courant tunnel à travers les électrodes. Du point de vue magnétique, une TMR se comporte comme une jonction magnétique GMR (Fig. 1.8). Les caractéristiques  $R(H)$  présentent aussi le même type de dépendance que dans les GMRs (Fig. 1.10 pour un exemple de 10% à 295 K par Moodera et al. [12]), cependant les valeurs de MR annoncées sont en général supérieures aux valeurs des GMRs d'un facteur 10 [17, 22].

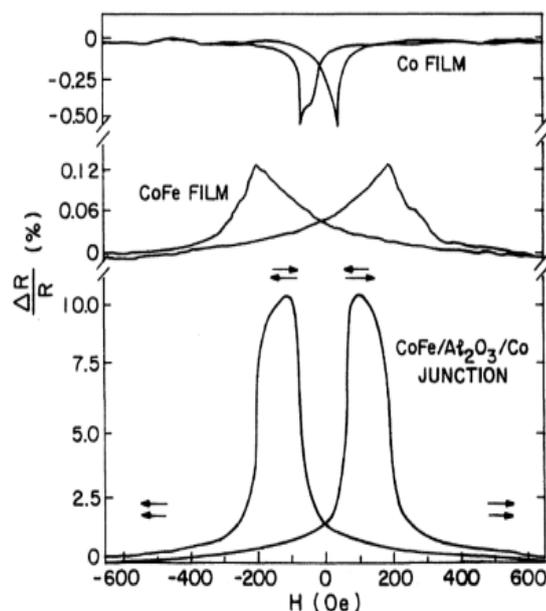


Fig. 1.10 Courbes  $\Delta R/R$  pour (de bas en haut) : une jonction tunnel CoFe/  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Co, l'électrode de CoFe, l'électrode de Co [12].

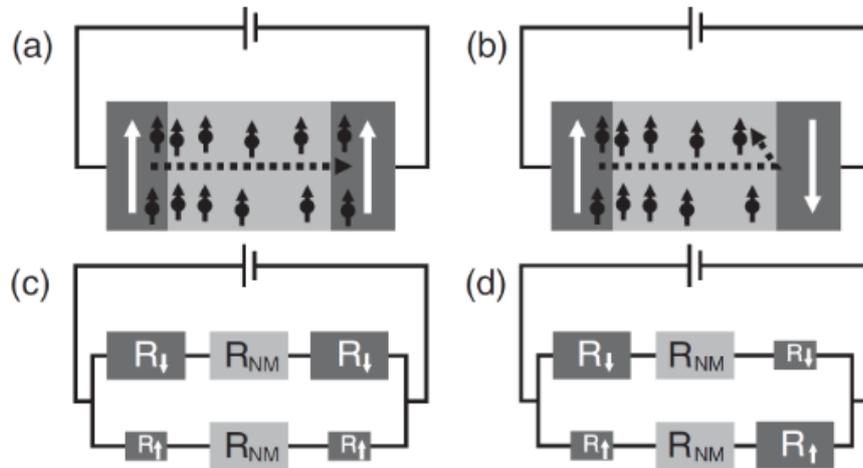
### 1.4.3 Injection de courant polarisé en spin dans un semiconducteur

Fert et Jaffrès ont mis en évidence que réaliser une jonction métal ferromagnétique/semiconducteur inorganique ne donnait pas de résultat satisfaisant [23]. En effet, la grande différence de résistivité à l'interface entre les deux matériaux provoque une chute de la polarisation en spin du courant. La solution la plus employée pour contourner cette limitation est de placer une barrière tunnel entre le métal et le semiconducteur. Cette barrière est constituée de matériaux tels que l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  [24, 25], le MgO [26,27] et le  $\text{SiO}_2$  [28]. On observe ainsi l'injection de courant polarisé en spin dans le semiconducteur, ce qui a permis d'étendre la spintronique aux matériaux semiconducteurs [29]. Une autre solution pour injecter du courant polarisé en spin consiste à assister l'injection par excitation optique polarisée [30], permettant la mesure de photocourant polarisé en spin dans des structures telles que Fe/ $\text{AlO}_x$ /GaAs [31], NiFe/GaAs et Fe/GaAs [32] ou encore Fe/MgO/GaAs [33].

## 1.5 Dispositifs, matériaux et applications

### 1.5.1 Dispositifs

Les dispositifs les plus répandus possèdent une architecture de type *courant perpendiculaire au plan* (CPP) ou *courant dans le plan* (CIP). Les deux sont réalisées par un empilement vertical de type FM1/NM/FM2. Dans le premier cas (CPP) la polarisation électrique est appliquée entre l'électrode supérieure et l'électrode inférieure, faisant ainsi transiter les charges à travers la structure perpendiculairement au plan du substrat (Fig. 1.11).

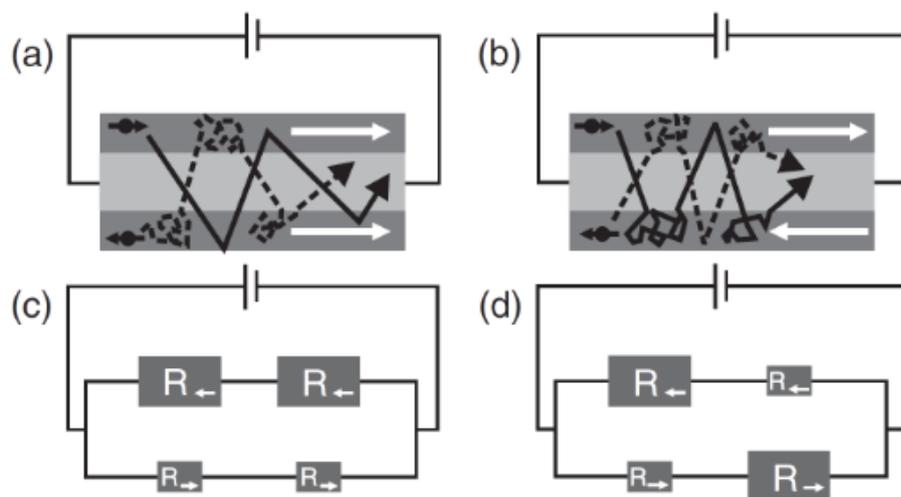


**Fig. 1.11** Schéma d'une jonction GMR avec architecture CPP en configuration parallèle (a) et antiparallèle (b). Montage électrique équivalent en configuration parallèle (c) et antiparallèle (d) [34].

Dans le second cas (CIP), la polarisation électrique est appliquée entre deux contacts disposés à la surface de l'empilement. Les électrons vont alors transiter d'un contact vers l'autre dans le plan, mais avec une certaine dispersion verticale due à leur libre parcours moyen et à la faible épaisseur de la jonction. Ils passeront alors d'une électrode magnétique à l'autre ce qui conduit au même effet magnétorésistif que dans le cas précédent (Fig. 1.12).

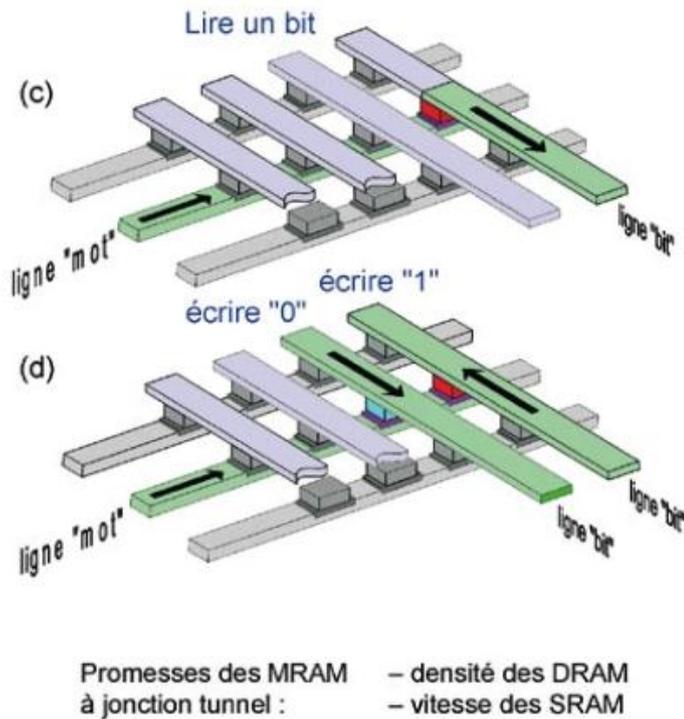
Les composants de spintronique ont l'avantage de donner de larges effets observables à température ambiante (typiquement de 10% à 30 % de GMR et 100 % à 300% de TMR à température ambiante [17, 22, 35]), pour des épaisseurs de matériaux très faibles. En effet, les films utiles possèdent des épaisseurs de l'ordre du nanomètre. Les empilements réalisés dans les dispositifs de spintronique possèdent donc des dimensions submicroniques, affichent des consommations électriques faibles et des sensibilités magnétiques très importantes. Si l'on prend en compte l'encombrement et le coût de fabrication, on constate que les GMRs sont des composants très compétitifs par

rapport aux autres capteurs du domaine de la mesure de champs magnétiques faibles, tels que les capteurs à effet Hall [35]. C'est donc naturellement que l'on retrouvera les dispositifs GMR et TMR dans des capteurs de très faible champ magnétique ou dans les têtes de lecture des disques durs modernes. Les effets étant plus grands pour la TMR, ces dernières se sont imposées dans le domaine du stockage de données depuis 2005 [17], permettant aux industriels de suivre l'incessante miniaturisation inhérente à l'industrie de la microélectronique (Loi de Moore).



**Fig. 1.12** Schéma d'une jonction GMR avec architecture CIP en configuration parallèle (a) et antiparallèle (b). Montage électrique équivalent en configuration parallèle (c) et antiparallèle (d) [34].

Les jonctions tunnel magnétiques (MTJ), composants utilisant la TMR, ont permis l'invention d'un nouveau type de mémoire informatique dans laquelle chaque élément de mémoire (bit) est constituée d'une MTJ : la MRAM (Magnetic Random Access Memory, Fig. 1.13), proposée par Engel et al. en 2002 [36]. Cette mémoire a l'avantage d'être non volatile puisqu'aucune tension n'est nécessaire pour maintenir l'état de chacun des bits. Ceci la rend bien moins consommatrice en énergie que les mémoires RAM (Random Access Memory) à base de CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) actuellement commercialisées.



**Fig. 1.13** Schéma d'une grille MRAM. Chaque élément de mémoire est lu à l'aide d'un transistor. L'écriture est réalisée par l'application d'un courant dans la piste correspondante [17].

L'écriture par effet Spin Transfert Torque (STT) a été découverte en 1996 par Slonczewski et Berger [37, 38] et est désormais bien décrite [39]. Celle-ci permet le retournement de l'aimantation d'un film magnétique par le passage d'un courant polarisé en spin. C'est ainsi qu'aujourd'hui apparaît le développement des STT-MRAM, mémoires non volatiles qui pourraient concurrencer les mémoires RAM actuelles [40]. D'autres types de mémoires MRAM ont été proposés : par exemple celles fonctionnant par déplacement de parois de domaines (DW ou Domain Wall) induit par courant polarisé en spin, notamment en utilisant des nanofils à anisotropie magnetocristalline perpendiculaire [41].

Les MTJs sont également utilisées dans les spins memristors [42]. Un memristor (ou memoryresistor) est un type de composant dont la résistance peut changer de manière permanente sous l'application d'un certain courant ou tension électrique. La résistance d'une MTJ pouvant être modifiée avec l'aimantation d'une électrode magnétique par effet STT, on peut alors intégrer les MTJs dans la catégorie des memristors contrôlés par courant électrique. De plus ces dispositifs reproduisent fidèlement les comportements de plasticité synaptique (STDP ou Spike-Timing-

Dependent Plasticity) à savoir la potentialisation à long terme (LTP) et la dépression à long terme (LTD). Les MTJs reproduisent également le comportement des neurones par la présence de pics de courant et de back-hopping [43], phénomène dans lequel des électrons ayant servi à renverser par STT l'aimantation d'une électrode magnétique de MTJ, peuvent retourner dans leur électrode d'origine. C'est pourquoi ces composants ont été proposés comme système synapse-neurone nanoscopique artificiels dont l'étude pourrait amener une meilleure compréhension des réseaux de neurones biologiques tels que le cerveau humain, et donner naissance au développement d'une nouvelle informatique [44].

Le champ d'application de la spintronique touche également le domaine des applications biomédicales. On peut utiliser des capteurs GMR pour réaliser des biopuces de diagnostic (détection d'espèces biologiques marquées par une nanoparticule magnétique), pour la détection des signaux neuronaux, ou le développement de magnéto-encéphalographes et magnéto-cardiographes remplaçant le SQUID (Superconducting Quantum Interference Device, appareil de mesure de très faibles champs magnétiques) par des GMRs pour une meilleure résolution et un plus faible encombrement [45].

### 1.5.2 Matériaux et applications

Dans les jonctions magnétorésistives, le contrôle des interfaces est très important. La moindre imperfection d'interface peut en effet jouer le rôle de centre de diffusion pour les spins, mais aussi contribuer à l'irrégularité de l'aimantation ou à la formation de dipôles d'interface. Aussi, les méthodes utilisées pour fabriquer ces composants permettent un excellent contrôle de la rugosité, stœchiométrie et qualité cristalline des films réalisés. Ces méthodes de fabrication assez génériques opèrent par voie physique, sous vide ou ultravide ( $10^{-6}$  à  $10^{-10}$  Torr), telles que la pulvérisation cathodique ou l'épitaxie par jet moléculaire (MBE). Ces techniques sont issues de l'industrie de la microélectronique et sont compatibles avec des procédés de réalisation de motifs à l'aide de résines.

De nombreuses propositions de dispositifs et d'applications sont faites par l'emploi de matériaux différents des métaux usuels. Différents matériaux peuvent en effet être utilisés dans la conception d'une structure de type GMR ou TMR. La

spintronique repose essentiellement sur des matériaux ferromagnétiques comme électrodes magnétiques, tels que les métaux de transition 3d (Co, Fe ou Ni) ou des alliages contenant des métaux 3d (par exemple CoFeB, NiFe, CoFe). L'utilisation de matériaux antiferromagnétiques (tel que CoFe/Ru/CoFe) est aussi mise en avant car les effets spintroniques de ces matériaux ont été prévus théoriquement comme aussi importants que ceux des ferromagnétiques [46].

Les matériaux utilisés comme espaceur dépendent du type de jonction : pour les GMRs on utilise des métaux non magnétiques tels que Cu [47, 48], Cr [7, 8, 49], Ru [4]. Pour les TMRs on retrouve l'utilisation d' $\text{AlO}_x$  et de  $\text{TiO}_x$  comme barrières amorphes, ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{MgO}$  comme barrières cristallines [17, 29].

La polarisation en spin des métaux 3d étant limitée, on utilise depuis quelques années de plus en plus d'oxydes magnétiques possédant une forte polarisation en spin tels que les manganites, dont le LSMO qui possède une polarisation proche de 100% [18, 50]), des alliages de type Heuslers et demi-Heuslers [51] ou encore les matériaux multiferroïques magnétoélectriques (ME) [52]. Cette dernière famille contient entre autres le  $\text{BiFeO}_3$  (BFO),  $\text{BaTiO}_3$  (BTO),  $\text{PbTiO}_3$  (PTO),  $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$  (PZT), et le  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSMO). Ces derniers sont envisagés pour la fabrication de composants magnétorésistifs dont l'aimantation peut être contrôlée par champ électrique, rajoutant ainsi un autre degré de liberté aux composants spintroniques actuels [52]. Mais cette utilisation est très controversée [53] car certaines difficultés comme le couplage induit par contraintes ou par échange à l'interface ME/FM représente un frein possible au développement de tels dispositifs.

Ces dernières années, l'étude de nanoparticules pour l'électronique ultime est apparue dans des dispositifs spintroniques : les transistors à un électron pourraient se révéler comme les composants ultimes de l'électronique de demain [54].

L'utilisation des semiconducteurs dans des dispositifs spintroniques est également de plus en plus étudiée [29,30]. L'ingénierie des matériaux semiconducteurs permet un contrôle du gap entre la bande de valence et la bande de conduction et un contrôle du dopage. Les dispositifs basés sur ces matériaux peuvent être contrôlables par champ électrique ou par excitation optique. De plus, ces matériaux étant à la base de toute la chaîne de technologie de l'électronique actuelle, leur utilisation dans des

dispositifs spintroniques permettrait d'intégrer le contrôle du spin de manière plus générale en microélectronique. C'est ainsi que sont apparus de nouveaux composants dont le spinFET en 1990 [1] et la spinLED en 1999 [55, 56], bien que le contrôle du spin dans les semiconducteurs ait fait l'objet de controverses [53].

Concernant le spinFET, l'idée proposée par Datta et Das [1] fût très discutée. Selon certaines publications [53, 57] ces composants ne peuvent pas atteindre des propriétés supérieures à celles des MOSFET actuels car ils n'offrent aucun avantage supplémentaire, demandent des conditions de fonctionnement idéales (basse température dans des systèmes quasi-parfaits) et nécessitent de nouvelles technologies de fabrication. Ceci constitue un frein à leur implémentation dans les chaînes de fabrication actuelles. De plus, l'injection de spin depuis l'électrode FM dans le semiconducteur est difficile à cause de la grande différence de résistivité à l'interface métal/SC, ce qui amène la nécessité d'utiliser une barrière Shottky pour l'injection.

Concernant la spinLED, les premiers travaux de détection optique du courant polarisé en spin dans une LED [55, 56] ont permis d'envisager la spinLED, composant dans lequel le contrôle de la polarisation en spin du courant permet de modifier la polarisation circulaire de la lumière émise. Jonker et al. ont démontré en 2007 la faisabilité d'une spinLED en obtenant 10% de polarisation en spin par mesure optique, dans une structure Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si [24, 58].

Ces composants spinLED et spinFET sont encore à l'état d'étude mais la preuve de leur faisabilité est encourageante pour leur futur développement. L'intérêt d'ajouter le contrôle du spin de l'électron dans des dispositifs compatibles avec les technologies à base de semiconducteurs, qui sont le pilier de la microélectronique moderne, est maintenant largement établi [29, 30].

Les composants spintroniques sont maintenant bien établis comme très attractifs et à fort potentiel d'applications, ce qui ouvre de nouvelles voies pour le développement de nouvelles technologies.

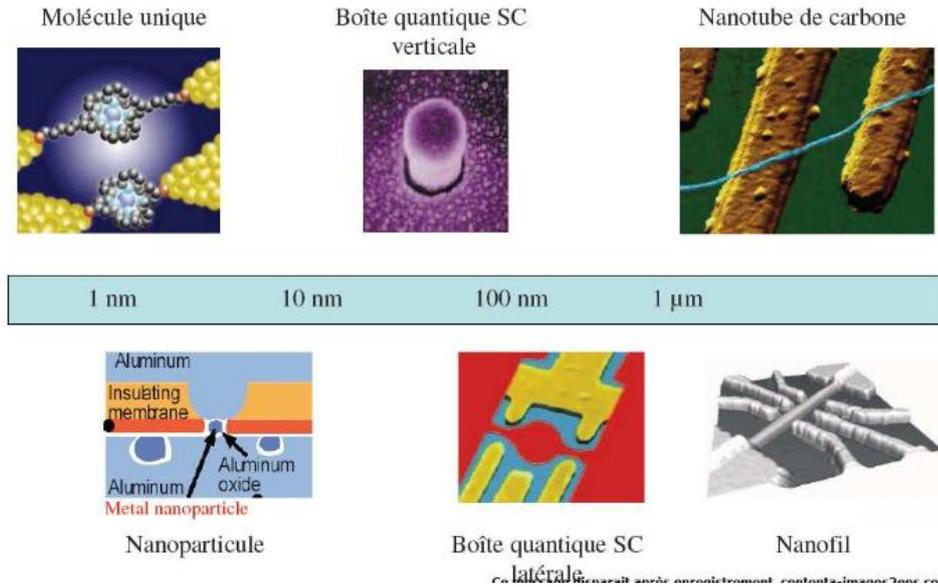
## **1.6 Description générale des boîtes quantiques**

### **1.6.1 Définition d'une boîte quantique**

Une boîte quantique est un îlot conducteur dont le spectre d'énergie est composé d'un ensemble de niveaux électroniques discrets. Ces niveaux quantiques discrets résultent du confinement des électrons à l'intérieur de la boîte qui se comporte comme une cavité résonante pour les ondes électroniques. Seules certaines longueurs d'ondes donnent lieu à des interférences constructives, ce qui engendre une discrétisation des niveaux électroniques à la manière des niveaux électroniques dans un puits de potentiel " électrons dans une boîte ". Le confinement est d'autant plus important que la taille de la boîte est petite, ce qui engendre une séparation en énergie plus grande des niveaux discrets. Lorsque l'espacement entre niveaux est plus important que l'énergie thermique disponible, les niveaux électroniques de la boîte sont remplis électron par électron, à la manière des orbitales atomiques d'un atome. L'étroite ressemblance entre ces deux systèmes a conduit à parler d'atomes artificiels, pour désigner les points quantiques [59]. On retrouve ainsi dans ces systèmes les mêmes effets de parité liés au principe d'exclusion de Pauli que pour un atome. De la même manière, la règle de Hund liée à l'énergie d'échange, s'applique également pour décrire le remplissage des niveaux d'une boîte quantique.

La notion de boîte quantique est un concept général et a été étudiée dans de nombreux systèmes de géométries, de tailles et composés de matériaux différents. Des boîtes quantiques ont ainsi été réalisées à partir de molécules individuelles, de nanoparticules métalliques, de fils semiconducteurs, d'hétérostructures semiconductrices, et également de nanotubes de carbone [60-62].

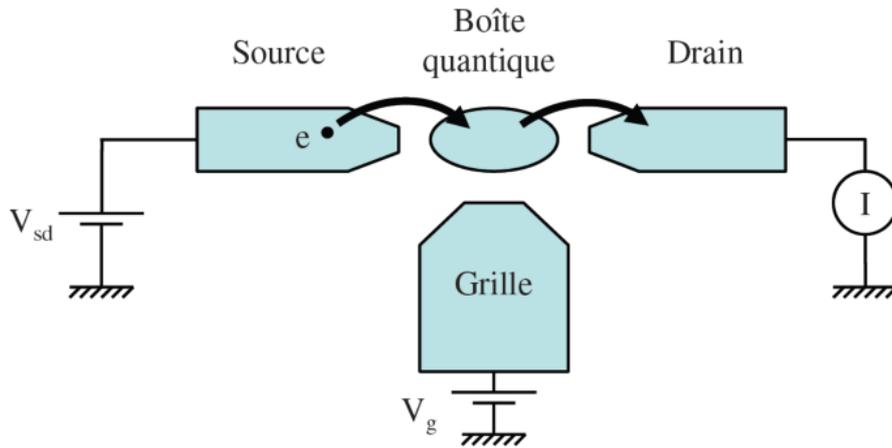
Les propriétés de ces points quantiques sont le plus souvent étudiées par des techniques de spectroscopie optique ou de transport électronique. La figure ci-dessous présente quelques exemples de ces boîtes quantiques décrites dans la littérature :



**Fig. 1.14 Exemples de systèmes de tailles différentes se comportant comme des boîtes quantiques.**

### 1.6.2 Blocage de Coulomb [63-67]

Afin de mesurer les propriétés de transport électronique d'une boîte quantique, celle-ci doit être reliée à deux électrodes avec lesquels la boîte quantique peut échanger des électrons et permettent de mesurer les propriétés de transport de la boîte. La boîte est également couplée capacitivement à une autre électrode, appelée électrode de « grille », utilisée pour changer le potentiel électrostatique de la boîte. Le point quantique est couplé aux électrodes par un faible couplage dans le but qu'il garde ses propriétés d'atome artificiel et pour avoir un courant tunnel. Si le couplage est fort il ne s'agit pas d'un couplage tunnel. Cette configuration est identique à celle d'un transistor à un électron (Single Electron Transistor, SET) telle que la valeur du courant s'écoulant entre la source et le drain est changée par l'utilisateur en appliquant une tension  $V_g$  sur l'électrode de grille.



**Fig. 1.15** Représentation schématique d'une boîte quantique reliée à des électrodes métalliques en configuration transistor.

La boîte quantique est reliée aux électrodes de contacts par des barrières tunnel pour permettre un transport séquentiel des électrons à travers la boîte. Ainsi, un courant électrique pourra circuler dans le dispositif lorsqu'un électron provenant d'une des électrodes passe par effet tunnel dans la boîte, puis en ressort par un autre effet tunnel vers l'autre électrode. Un électron peut alors transiter au travers de la boîte grâce à deux passages tunnel successifs : c'est l'effet tunnel séquentiel. L'addition d'un électron nécessite de vaincre la répulsion coulombienne avec les électrons déjà présents à l'intérieur de la boîte.

– **Explication électrostatique** On peut montrer dans le cadre électrostatique que l'ajout d'un électron supplémentaire dans la boîte implique un changement d'énergie électrostatique :

$$U_c = \frac{e^2}{C}$$

où  $C$  est la capacité totale de la boîte quantique. La capacité  $C$  décrit toutes les interactions électrostatiques entre la boîte et son environnement et peut s'écrire :

$$C = C_s + C_d + C_g$$

où  $C_s$  est la capacité de la jonction tunnel séparant la boîte et la source,  $C_d$  la capacité de la jonction tunnel présente entre la boîte et le drain et  $C_g$  la capacité de couplage avec la grille. L'énergie  $U_c$  est associée à la « barrière de Coulomb », liée à la répulsion

coulombienne entre les électrons. Quand la température et la différence de potentiel entre les deux électrodes de source et de drain sont telles que  $k_B T, |eV_{sd}| < U_c$ , aucun électron ne peut charger la boîte et on parle ainsi de blocage de Coulomb.

Dans ce régime, les électrons sont bloqués, le nombre d'électrons dans la boîte est fixe et le courant dans le dispositif est nul. Les niveaux électroniques des électrodes sont remplis continûment jusqu'au niveau de Fermi de chaque électrode, représentés respectivement pour la source et le drain par  $\mu_s$  et  $\mu_d$ . La différence entre  $\mu_s$  et  $\mu_d$  est contrôlée par la tension de polarisation  $V_{sd}$  telle que  $\mu_s - \mu_d = |eV_{sd}|$ . Tous les états discrets de la boîte, d'énergies inférieures à  $\mu_s$  et  $\mu_d$ , sont remplis par des électrons (lignes continues) tandis que les états électroniques d'énergies supérieures à  $\mu_s$  et  $\mu_d$  sont vides (lignes en pointillés) (Fig. 1.16). De plus, la position des niveaux d'énergie à l'intérieur de la boîte quantique par rapport à  $\mu_s$  et  $\mu_d$  peut être changée par l'application d'une tension  $V_g$  sur l'électrode de grille couplée électrostatiquement avec la boîte quantique. En changeant la valeur de  $V_g$ , la charge induite sur la boîte varie et le potentiel chimique de la boîte change par rapport aux niveaux de Fermi des électrodes.

Ceci entraîne un décalage de l'ensemble des niveaux de la boîte relativement à  $\mu_s$  et  $\mu_d$ . S'il n'y a pas de niveaux quantiques discrets alignés par rapport aux niveaux de Fermi de la source et du drain, alors le blocage de Coulomb empêche les électrons de passer à travers la boîte. Le transistor à un électron est donc dans un état bloqué (état off). Seulement un courant très faible peut passer à travers le dispositif par effet tunnel direct d'une électrode à l'autre. Par contre, en appliquant une source de tension à l'électrode de grille, il est possible d'aligner un niveau discret de la boîte par rapport aux niveaux de Fermi des électrodes. Dans ce cas, un niveau discret appartient à une fenêtre d'énergie comprise entre  $\mu_s$  et  $\mu_d$ , ce qui permet aux électrons de passer de la source vers le drain à travers la boîte quantique. Un processus d'effet tunnel séquentiel peut avoir lieu à travers ce niveau discret et le nombre d'électrons dans la boîte peut varier d'une valeur  $N$  à une valeur  $N+1$ . Dans ce cas, un courant peut circuler à travers la boîte et le dispositif est dans un état passant (état On).

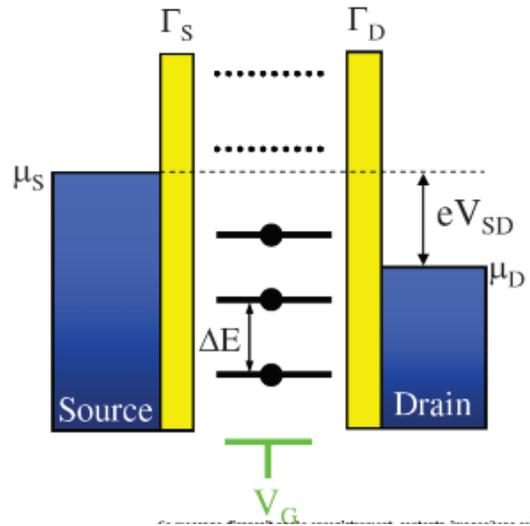


Fig. 1.16 Représentation schématisée du diagramme d'énergie d'une boîte quantique connectée à deux électrodes. Les niveaux discrets dans la boîte sont représentés par un ensemble de lignes discrètes. Les niveaux dont les énergies sont inférieures aux potentiels chimiques des électrodes de source et de drain sont occupés par des électrons, représentés par des points situés sur les niveaux discrets. La distance entre deux niveaux consécutifs est égale à  $E$ . La position des niveaux d'énergie dans la boîte, relativement aux niveaux de Fermi des électrodes, peut être changée par l'application d'une tension de grille, tandis que la tension change la position des niveaux de Fermi des électrodes l'un par rapport à l'autre.

Le transport à travers la boîte se fait de manière séquentielle. Un électron qui entre par un effet tunnel dans la boîte doit en ressortir vers l'autre électrode avant qu'un second électron puisse à son tour passer par effet tunnel dans la boîte. La mesure du courant en fonction de la tension de grille se traduit par une série de pics de courant.

Chaque pic correspond au passage d'un électron dans la boîte par effet tunnel séquentiel lorsqu'un niveau discret est aligné par rapport aux potentiels chimiques des électrodes. Entre chaque pic, la valeur du courant est grandement réduite à cause du blocage de Coulomb qui fixe le nombre d'électrons dans la boîte à une valeur bien définie et qui bloque ainsi le transport des électrons à travers la boîte. La distance séparant deux pics successifs de conductance correspond à une énergie :  $E_{add} = U_c + \Delta E$ , L'énergie d'addition  $E_{add}$  est l'énergie nécessaire pour ajouter ou enlever un électron à la boîte quantique.

L'énergie de charge importante engendre une forte barrière de Coulomb qui impose un transport des électrons par des effets tunnels séquentiels successifs à travers

la boîte. Ce régime de fonctionnement apparaît lorsque la boîte est très faiblement couplée avec les électrodes. Les électrons sont fortement localisés dans la boîte.

### 1.6.3 Effet Kondo [63-67]

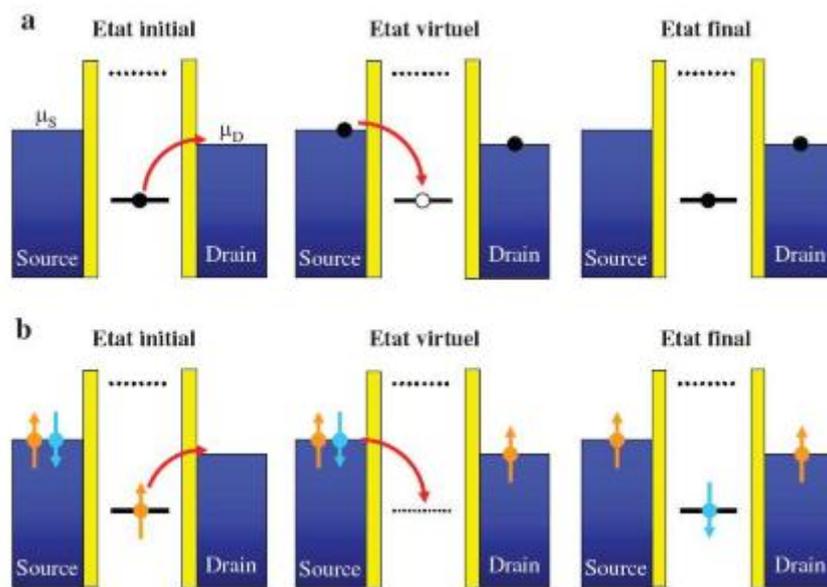
Dans le paragraphe précédent, nous avons considéré les propriétés de transport d'une boîte quantique faiblement couplée aux électrodes de source et de drain et dont le comportement est dominé par le blocage de Coulomb. Dans ce cas, le transport par des effets tunnels de premier ordre conduit à un courant uniquement aux pics de Coulomb. Cependant lorsque la boîte est bien couplée aux électrodes qui conduisent à des fluctuations quantiques sur le nombre d'électrons dans la boîte, même lorsque celle-ci est dans un régime de blocage de Coulomb, les processus tunnel d'ordre supérieur doivent être pris en considération.

La figure (Fig. 1.17) schématise un exemple de processus tunnel d'ordre supérieur à travers une boîte quantique. La boîte est initialement dans un état tel qu'il n'y a pas de niveau discret dans la boîte, aligné par rapport aux niveaux de Fermi des électrodes. Un niveau discret est occupé par un électron, mais puisque ce niveau n'est pas aligné par rapport aux potentiels chimiques des électrodes, l'électron ne peut pas sortir de la boîte vers une des électrodes par effet tunnel du premier ordre. Du fait de la conservation de l'énergie dans la boîte, le nombre d'électrons ne peut pas changer à cause de la barrière de Coulomb qui impose que le coût en énergie pour ajouter ou enlever un électron de la boîte est de l'ordre de  $U_c$ . Dans le cas de barrières tunnel opaques, le transport à travers la boîte ne peut se faire à cause du blocage de Coulomb qui empêche le transport séquentiel des électrons un par un entre deux pics de Coulomb successifs. Par contre, si les contacts sont suffisamment transparents, l'électron initialement à l'intérieur de la boîte, peut sortir vers une des électrodes et laisser la boîte temporairement dans un état virtuel, interdit en physique classique. Ceci n'est autorisé qu'à condition qu'un autre électron, provenant de l'autre électrode, passe par effet tunnel dans la boîte et ne remplace immédiatement l'électron initialement sorti. De cette manière, le système retrouve l'énergie qu'il avait perdue. L'échelle de temps caractéristique pour un tel processus de cotunneling doit satisfaire à la relation d'incertitude d'Heisenberg. Le système retrouve alors le même état d'énergie que l'état initial, mais un électron a été transporté à travers la boîte.

Par contre, lorsque la boîte a un spin de valeur finie, ce spin peut avoir un effet sur les processus de cotunneling. Ainsi, lorsque le spin de la boîte est pris en compte, des processus de cotunneling tels que celui schématisé sur Fig. 1.17, peuvent avoir lieu.

Initialement, la boîte possède un spin global «up » causé par le spin d'un électron individuel localisé dans la boîte, mais après que la boîte soit passée par un état virtuel intermédiaire, le spin de la boîte se renverse. Lorsque l'ensemble de ces processus de cotunneling, dans lesquels le spin de la boîte se renverse à chaque passage d'un électron, sont additionnés de manière cohérente, ces processus conduisent à l'apparition d'un nouvel état fondamental.

Dans cet état, les spins des électrons dans les réservoirs des électrodes de contacts et le spin de la boîte sont fortement corrélés et forment un état singulet de spin. Alors, le spin localisé dans la boîte est complètement écranté par les spins des électrons des réservoirs. Cet état est à l'origine de l'effet Kondo dans les boîtes quantiques et se traduit par l'apparition d'un pic étroit dans la densité d'états aux niveaux de Fermi des électrodes.

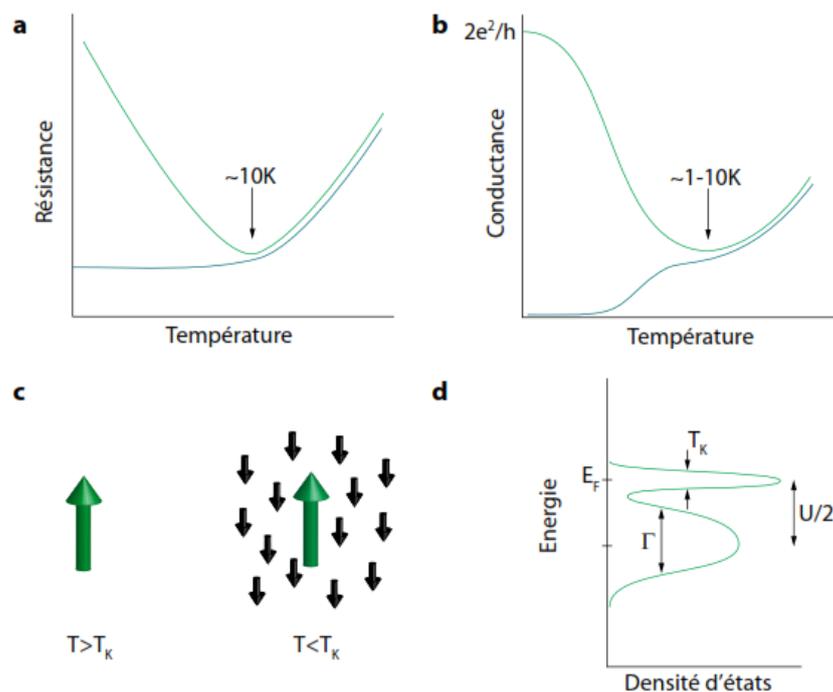


**Fig. 1.17 Transport de charge à travers une boîte quantique.**

L'effet Kondo est un effet général se manifestant dans d'autres systèmes que les boîtes quantiques. Il a été observé initialement dans des métaux nobles (par exemple Au) contenant une faible concentration d'impuretés magnétiques ( $<0.1$ ) d'atomes de Co

ou de Fe par exemple. Contrairement au comportement habituel d'un métal noble à basses températures, il a été observé, déjà depuis les années 1930, qu'en dessous d'une certaine température, la résistance de tels métaux dopés augmente de façon logarithmique avec la température. Comme cet effet n'apparaît uniquement qu'en présence d'impuretés magnétiques, il doit forcément être lié au spin des électrons.

Ce n'est qu'à partir de 1964 que Jun Kondo [68] expliqua cet effet comme provenant d'un écrantage du spin des impuretés magnétiques par les électrons libres du métal. Le moment magnétique de l'impureté interagit avec le spin des électrons de conduction par un couplage anti-ferromagnétique. Ce couplage entraîne une polarisation des électrons situés à proximité de l'impureté magnétique. Ces électrons, couplés avec l'impureté, forment un état à plusieurs électrons qui écrante le spin de l'atome ferromagnétique.



**Fig. 1.18** a) Evolution de la résistance d'un métal avec la température pour un métal sans et avec impureté magnétique; b) Pour une boîte quantique, la conductance diminue avec la température à cause du blocage de Coulomb. Si la boîte contient une impureté magnétique, elle va augmenter en dessous d'une certaine valeur de la température ; c) Pour  $T > T_K$ , l'impureté magnétique est bien découplée des électrons de conduction. Si  $T < T_K$ , les électrons de conduction et l'impureté magnétique interagissent de manière cohérente et forment le nuage Kondo ; d) Densité d'état d'une boîte quantique en fonction de l'énergie, les processus Kondo provoquent l'apparition pic au niveau de Fermi dont la largeur est donnée par la température Kondo  $T_K$ .

Cet écrantage entraîne, dans un métal, une augmentation des collisions entre les électrons de conduction au voisinage immédiat des impuretés magnétiques et ainsi une

augmentation de la résistance. La température en dessous de laquelle ce phénomène apparaît porte le nom de « température Kondo ». L'effet Kondo dans les boîtes quantiques a une origine tout à fait analogue à l'effet Kondo observé dans les métaux dopés. La principale différence est que l'effet Kondo conduit à une augmentation de la résistance dans les métaux dopés avec des impuretés magnétiques tandis que l'effet Kondo dans une boîte quantique entraîne une augmentation de la conductance. Dans une boîte quantique, l'effet Kondo couple plus fortement les deux électrodes et favorise le passage des électrons d'une électrode à l'autre. Du fait de la résonance Kondo, la probabilité de transmission d'un électron à travers la boîte quantique est augmentée de même que la conductance à des températures inférieures à  $T_K$ . L'état fondamental du système est un état singulet de spin et l'ensemble des processus de cotunneling conduit à l'apparition d'un pic de conductance au niveau de Fermi, appelé résonance Kondo.

Cette résonance est responsable de l'augmentation de la conductance à des températures inférieures à  $T_K$ . Le pic de conductance apparaît lorsqu'il n'y a pas de niveau d'énergie discret aligné par rapport aux niveaux de Fermi des électrodes et se situe au milieu de deux pics de Coulomb successifs. Bien que l'énergie de charge de la boîte a tendance à bloquer le passage des électrons à travers la boîte, l'effet Kondo tend à s'opposer au blocage de Coulomb pour permettre le passage des électrons. A des températures inférieures à  $T_K$ , la conductance augmente de façon logarithmique avec la température et peut atteindre une valeur maximale théorique égale à  $\frac{2e^2}{h}$ . Par contre, lorsque, l'état singulet de spin est détruit, la conductance du système diminue et le comportement de la boîte quantique est dominé par le blocage de Coulomb.

# Références bibliographiques

---

- [1] W. Thomson, Proceedings of the Royal Society of London **8**, 546 (1856).
- [2] N. H. Mott, Proceedings of the Royal Society A **153**, 699 (1936).
- [3] D. Thompson, L. Romankiw and A. Mayadas, IEEE Transactions on Magnetics **11**, 1039 (1975).
- [4] T. R. McGuire and R. I. Potter, IEEE Transactions on Magnetics **11**, 1018 (1975).
- [5] P. M. Tedrow and R. Meservey, Physical Review Letters **26**, 192 (1971).
- [6] M. Jullière, Physical Letters **54A**, 225 (1975).
- [7] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich and J. Chazelas, Physical Review Letters **61**, 2472 (1988).
- [8] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky and H. Sowers, Physical Review Letters **57**, 2442 (1986).
- [9] T. Valet and A. Fert, Physical Review B **48**, 7099 (1993).
- [10] T. Valet and A. Fert, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **121**, 378 (1993).  
Proceedings of the International Symposium on Magnetic Ultrathin Films, Multilayers and Surfaces.
- [11] S. X. Wang, Magnetic Information Storage Technology. Academic Press, San Diego (CA) USA, (1999).
- [12] Moodera, J. S., Kinder, L. R., Wong, T. M., and Meservey, R. Physical Review Letters **74**, 3273 (1995).
- [13] Herpin, A. Théorie du magnétisme. Bibliothèque des Sciences et Techniques Nucleaires, Saclay France, (1968).
- [14] Respaud, M., Carrey, J., Cours de Nanomagnétisme et Spintronique, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, (2009).

- [15] Kittel, C. Physique de l'état solide. Dunod, Paris, (2005).
- [16] Moodera, J. S. and Mathon, G. Journal of Magnetism and Magnetic Materials **200**, 248 (1999).
- [17] Zhu, J.-G. and Park, C. Materials Today **9**, 36 (2006).
- [18] Bowen, M., Maurice, J.-L., Barthélémy, A., Bibes, M., Imhoff, D., Bellini, V., Bertacco, R., Wortmann, D., Seneor, P., Jacquet, E., Vaurès, A., Humbert, J., Contour, J.-P., Colliex, C., Blügel, S., and Dederichs, P. H. Journal of Physics : Condensed Matter **19**, 315208 (2007).
- [19] Ikeda, S., Hayakawa, J., Ashizawa, Y., Lee, Y. M., Miura, K., Hasegawa, H., Tsunoda, M., Matsukura, F., and Ohno, H. Applied Physics Letters **93**, 082508 (2008).
- [20] Parkin, S. S. P., Kaiser, C., Panchula, A., Rice, P. M., Hughes, B., Samant, M., and Yang, S.-H. Nature Materials **3**, 862 (2004).
- [21] Slonczewski, J. C. Physical Review B **39**, 6995 (1989).
- [22] Wolf, S. A., Awschalom, D. D., Buhrman, R. A., Daughton, J. M., von Molnár, S., Roukes, M. L., Chtchelkanova, A. Y., and Treger, D. M. Science **294**, 1488 (2001).
- [23] Fert, A. and Jaffrès, H. Physical Review B **64**, 184420 (2001).
- [24] Jansen, R., Min, B. C., Dash, S. P., Sharma, S., Kioseoglou, G., Hanbicki, A. T., van Erve, O. M. J., Thompson, P. E., and Jonker, B. T. Physical Review B **82**, 241305 (2010).
- [25] Dash, S. P., Sharma, S., Patel, R. S., de Jong, M. P., and Jansen, R. Nature **462**, 491 (2009).
- [26] Jeon, K.-R., Min, B.-C., Shin, I.-J., Park, C.-Y., Lee, H.-S., Jo, Y.-H., and Shin, S.-C. Applied Physics Letters **98**, 262102 (2011).
- [27] Suzuki, T., Sasaki, T., Oikawa, T., Shiraishi, M., Suzuki, Y., and Noguchi, K. Applied Physics Express **4**, 023003 (2011).
- [28] Li, C., van 't Erve, O., and Jonker, B. Nature Communications **2**, 245 (2011).
- [29] R. Jansen, Nature Materials **11**, 400 (2012).

- [30] Taniyama, T., Wada, E., Itoh, M., and Yamaguchi, M. *NPG Asia Materials* **3**, 65 (2011).
- [31] Taniyama, T., Wastlbauer, G., Ionescu, A., Tselepi, M., and Bland, J. A. C. *Physical Review B* **68**, 134430 (2003).
- [32] Steinmuller, S. J., Gürtler, C. M., Wastlbauer, G., and Bland, J. A. C. *Physical Review B* **72**, 045301 (2005).
- [33] Park, Y. J., Hickey, M. C., Veenhuizen, M. J. V., Chang, J., Heiman, D., Perry, C. H., and Moodera, J. S. *Journal of Physics : Condensed Matter* **23**, 116002 (2011).
- [34] Naber, W. J. M., Faez, S., and van der Wiel, W. G. *Journal of Physics D : Applied Physics* **40**, R205 (2007).
- [35] Nonvolatile Electronics. Smith, C. H., Schneider, R. W.. LowField Magnetic Sensing with GMR Sensors. <http://www.nve.com/Downloads/lowfield.pdf>. Visité le 06.07.2013.
- [36] Engel, B., Rizzo, N., Janesky, J., Slaughter, J., Dave, R., DeHerrera, M., Dur-lam, M., and Tehrani, S. *IEEE Transactions on Nanotechnology* **1**, 32 (2002).
- [37] Slonczewski, J. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **159**, L1 – L7 (1996).
- [38] Berger, L. *Physical Review B* **54**, 9353 (1996).
- [39] Gambardella, P. and Miron, I. M. *Philosophical Transactions of the Royal Society A :Mathematical,Physical and Engineering Sciences* **369**, 3175 (2011).
- [40] Chen, E., Apalkov, D., Driskill-Smith, A., Khvalkovskiy, A., Lottis, D., Moon, K., Nikitin, V., Ong, A., Tang, X., Watts, S., Kawakami, R., Krounbi, M., Wolf, S., Poon, S., Lu, J., Ghosh, A., Stan, M., Butler, W., Mewes, T., Gupta, S., Mewes, C., Visscher, P., and Lukaszew, R. *IEEE Transactions on Magnetics* **48**, 3025 (2012).
- [41] Hrkac, G., Dean, J., and Allwood, D. A. *Philosophical Transactions of the Royal Society A :Mathematical,Physical and Engineering Sciences* **369**, 3214 (2011).
- [42] Pershin, Y. V. and Di Ventra, M. *Physical Review B* **78**, 113309 (2008).
- [43] Min, T., Sun, J. Z., Beach, R., Tang, D., and Wang, P. *Journal of Applied Physics* **105**, 07D126 (2009).

- [44] Krzysteczko, P., Münchenberger, J., Schäfers, M., Reiss, G., and Thomas, A. *Advanced Materials* **24**, 762 (2012).
- [45] Freitas, P. P., Cardoso, F. A., Martins, V. C., Martins, S. A. M., Loureiro, J., Amaral, J., Chaves, R. C., Cardoso, S., Fonseca, L. P., ao, A. M. S., Pannetier- Lecoecure, M., and Fermon, C. *Lab on a Chip* **12**, 546 (2012).
- [46] MacDonald, A. H. and Tsoi, M. *Philosophical Transactions of the Royal Society A :Mathematical,Physical and Engineering Sciences* **369**, 3098 (2011).
- [47] Heitmann, S. *Cobalt / Copper Multilayers : Interplay of Microstructure and GMR and Recrystallization as the Key Towards Temperature Stability*. PhD thesis, University of Bielefeld, (2004).
- [48] US Patent 6496337. Copper alloy GMR recording head (2002).
- [49] Parkin, S. S. P., More, N., and Roche, K. P. *Physical Review Letters* **64**, 2304 (1990).
- [50] Ma, J., Hu, J., Li, Z., and Nan, C.-W. *Advanced Materials***23**, 1061 (2011).
- [51] Casper, F., Graf, T., Chadov, S., Balke, B., and Felser, C. *Semiconductor Science and Technology* **27**, 063001 (2012).
- [52] Volkov, N. V. *Physics-Uspekhi* **55**, 250 (2012).
- [53] Bratkovsky, A. M. *Reports on Progress in Physics* **71**, 026502 (2008).
- [54] Karmakar, S., Kumar, S., Rinaldi, R., and Maruccio, G. *Journal of Physics : Conference Series* **292**, 012002 (2011).
- [55] R. Fiederling, M. Keim, G. Reuscher, W. Ossau, G. Schmidt, A. Waag and L. W. Molenkamp, *Nature* **402**, 787 (1999).
- [56] Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno and D. D. Awschalom, *Nature* **402**, 790 (1999).
- [57] Agnihotri, P. and Bandyopadhyay, S. *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures* **42**, 1736 (2010).

- [58] Jonker, B. T., Kioseoglou, G., Hanbicki, A. T., Li, C. H., and Thompson, P. E. *Nature Physics* **3**, 542 (2007).
- [59] Kastner. M.A. *Physics Today* **12**, 25 (1993).
- [60] Sanguinetti. S, Miotto. A, Castiglioni. S, Grilli. E, Guzzi. M, Henini. M, Polimeni. A, Patane. A, Eaves. L, Main. P.C. *Microelectronics Journal* **30**, 419 (1999).
- [61] Yamahata. G, Tsuchiya. Y, Mizuta. H, Uchida. K, Oda S. *Solid-State Electronics* **53**, 779 (2009).
- [62] Badolato. A, Winger. M, Hennessy. K. J, Hu. E. L, Imamoglu. A. *C. R. Physique* **9**, 850 (2008).
- [63] A.C. Hewson, Cambridge University Press, Cambridge, (1993).
- [64] I.L. Aleiner P.W. Brouwer L.I. Glazman, *Physics Reports* **358**, 309, (2002).
- [65] A.K. Zahid, *Physica E*, **17**, 572, (2003).
- [66] T. Fujii, K. Ueda, *Physica E*, **22**, 498, (2004).
- [67] A. M. Chang and J. C. Chen, *Rep. Prog. Phys.* **72**, 096501, (2009).
- [68] J. Kondo, *Prog. Theor. Phys.* **32**, 37, (1964).

# Chapitre 2

## Méthodes *ab-initio*

---

### 2.1 Introduction

En physique tout calcul qui se base seulement sur les lois de la physique sans aucun paramètre empirique est dit calcul 'depuis le premier principe' ou '*ab-initio*'. Pour calculer par exemple la structure électronique d'un matériau en utilisant l'équation de Schrödinger avec un ensemble d'approximations qui ne contiennent pas des paramètres empiriques est une approche *ab-initio*.

Décrire les propriétés électroniques d'un ou plusieurs atomes composés de  $N$  électrons, revient à calculer à l'aide de l'équation de Schrödinger la fonction d'onde à  $3N$  variables d'espace. L'équation de Schrödinger indépendante du temps et dans le cas non relativiste s'écrit :

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

où  $\Psi$  est la fonction d'onde,  $E$  est l'énergie totale du système et  $H$  l'hamiltonien. Ce dernier comporte les opérateurs d'énergies cinétiques du noyau et des électrons,  $T_n$  et  $T_e$ , ainsi que les opérateurs d'interactions coulombienne électron-électron  $V_{ee}$ , noyau-noyau  $V_{nn}$ , électron-noyau  $V_{en}$ .

$$H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{nn} + V_{en} \quad (2.2)$$

Dans le cas de l'atome d'hydrogène cette hamiltonien donne la solution exacte de l'équation de Schrödinger. A cause du potentiel d'interaction interélectronique dans un système à plusieurs électrons, la solution exacte demeure impossible. Pour franchir cet

obstacle on a recours à des approximations. La première vient du fait que le noyau a une masse 2000 fois plus grande que celle de l'électron, alors son mouvement est lent par rapport au mouvement des électrons, dans ce cas le noyau est considéré comme fixe, c'est l'approximation de Bohr-Oppenheimer ou adiabatique. De ce postulat, l'énergie cinétique est considérée comme nulle et l'interaction noyau-noyau devient constante qu'on peut la prendre comme la nouvelle origine des énergies. Le système devient purement électronique et l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$[T_e + V_{ee} + V_{en}]\psi = E_0\psi \quad (2.3)$$

où  $\psi$  est la fonction d'onde électronique.

Malgré la grande simplification apportée à l'équation 2.2 par cette approximation, l'équation 2.3 ne peut être résolue de façon exacte, il faut encore procéder à des simplifications. Une autre approximation basé sur la fonction d'onde  $\Psi$  appelée méthode de Hartree-Fock, consiste à prendre comme fonction d'essai un déterminant de Slater qui est une combinaison linéaire d'orbitales atomiques satisfaisant le principe de Pauli [1]. L'hamiltonien monoélectronique et le potentiel d'interaction interélectronique s'écrit :

$$H_e\phi_e = E_e\phi_e \quad (2.4)$$

avec :

$$H_e = -\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + V + V_{eff} \quad (2.5)$$

et

$$V_{eff} = V_H + V_X \quad (2.6)$$

où  $V_H$  et  $V_X$  sont respectivement le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange qui s'écrivent de la forme :

$$V_H = -\int \rho(r') \frac{dr'}{|r - r'|} \quad (2.7)$$

$$V_X \phi_i(r) = - \int dr' \sum_{j=1}^{N/2} \frac{\phi_j^*(r') \phi_j(r)}{|r-r'|} \phi_i(r') \quad (2.8)$$

avec :

$$\rho(r) = -2 \sum_i |\phi_i(r)|^2 \quad (2.9)$$

La résolution de ces équations se fait de manière auto-cohérente, cela veut dire que la résolution des équations monoélectronique fournit un deuxième jeu de fonctions monoélectronique à partir desquelles les termes  $V_H$  et  $V_X$  sont réévalués. La procédure est répétée jusqu'à l'obtention un jeu de fonctions qui n'évoluent pas (stationnaires). Cette solution ne tient pas compte la corrélation et ne décrit pas correctement les interactions interélectronique, ce qui implique l'ajout d'un autre terme qui est l'énergie de corrélation  $E_{cor}$  liée au fait que les électrons d'un système ont tendance à se déplacer en s'évitant les uns les autres [1]. Elle est définie comme la différence entre l'énergie totale exacte et l'énergie de Hartree-Fock obtenue avec cette méthode.

$$E_{cor} = E_{exacte} - E_{HF} \quad (2.10)$$

L'approximation de Hartree-Fock contient de lourds calculs qui font appel au déterminant de Slater et ne prend pas correctement la corrélation [2].

Une autre approche parfaitement adaptée aux systèmes étudiés en physique des solides qui comportent un nombre de particules de l'ordre de  $10^{23}$ , permet de simplifier largement le problème. Cette méthode nommée DFT pour théorie de la fonctionnelle densité, basée sur la densité électronique  $\rho(r)$  plutôt que sur des fonctions d'onde à plusieurs particules, permet de décrire l'état fondamental d'un système en incluant directement la corrélation.

## 2.2 Théorie de la fonctionnelle densité (DFT)[1]

### 2.2.1 Formalisme

La théorie de la fonctionnelle densité est basée sur les deux théorèmes d'Hohenberg et Khon [3] où toutes les propriétés de l'état fondamental d'un

système sont des fonctions de la seule densité électronique. Ces théorèmes sont les suivants :

**Théorème 1** *L'énergie totale de l'état fondamental  $E$  est une fonctionnelle unique de la densité de particules  $\rho(r)$  pour un potentiel extérieur  $V_{ext}(r)$  donné.  $E = E[\rho(r)]$ .*

**Théorème 2** *La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental.  $E[\rho_0] = \min E(\rho)$ .*

L'origine de ces théorèmes est tirée du travail de Slater et des travaux de Thomas et Fermi [4, 5]. Alors la fonctionnelle de l'énergie totale est écrite comme la somme deux termes:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (2.11)$$

avec :

$$F[\rho] = T[\rho] + \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{XC}[\rho] \quad (2.12)$$

$T[\rho]$  est la valeur moyenne de l'énergie cinétique, le deuxième terme correspond à l'interaction coulombienne de Hartree et tous les deux sont calculable d'une façon exacte. Le terme  $E_{XC}[\rho]$  est appelé l'énergie d'échange-corrélation. La résolution nécessite la minimisation de l'énergie totale. Cela conduit, via le principe variationnel de Lagrange aux équations de Kohn-Sham [5] où ils ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (2.13)$$

Nest le nombre d'électrons du système. Le potentiel d'échange-corrélation est alors donné par la dérivée fonctionnelle de  $E_{XC}[\rho]$  par rapport à la densité  $\rho$  [6]:

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho} \quad (2.14)$$

Kohn-Sham ont émis l'idée de transformé le système de  $N$  électrons qui interagissent entre eux en un système fictif de  $N$  électrons indépendants de même densité électronique. Le problème passe à  $N$  fonctions d'ondes monoélectroniques. Les nouvelles fonctions  $\varphi_i$  sont solution des équations Kohn-Sham :

$$\left[ -\frac{\Delta}{2} + V_H(r) + V_{ext}(r) + V_{XC}(r) \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (2.15)$$

La résolution des équations de Kohn-Sham se fait de manière auto-cohérente.

*Remarque :*

Là il s'agit juste d'une équivalence à l'équation de Schrödinger. Les valeurs propres des équations de Kohn-Sham sont de purs paramètres variationnels et ne représentent donc pas formellement les énergies propres du système et les  $\varphi_i$  ne sont pas les fonctions d'onde électroniques réelles [1].

### 2.2.2 Approximation de la densité locale L(S)DA

Il possible d'obtenir en principe l'énergie totale exacte si on connaît l'expression de l'énergie d'échange-corrélation. Or, sauf pour quelques systèmes simples comme le gaz d'électrons homogène, ce n'est pas le cas et où il faut appliquer des approximations. La première approximation pour l'énergie d'échange-corrélation est l'approximation locale de densité (LDA). Kohn et Sham ont proposé que la densité fluctue assez lentement à l'intérieur du système étudié, alors on suppose qu'elle est localement uniforme. L'énergie d'échange-corrélation dans ce cas s'écrit comme [7] :

$$E_{XC} = \int dr \rho(r) \varepsilon_{XC}^{HEG}(\rho(r)) \quad (2.16)$$

où  $\varepsilon_{XC}^{HEG}$  est l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz homogène d'électrons de densité constante et égale à sa valeur en  $r$ . Ainsi, pour un élément de volume  $dr$  centré au point  $A$  de position  $r$ , l'énergie d'échange-corrélation ne dépend que de la densité électronique au point  $A$ .

Il existe de nombreuses paramétrisations pour  $\varepsilon_{XC}^{HEG}$  et chacune d'entre elles mène à des résultats très similaires, comme par exemple Vosko, Wilk et Nusair [8] ou encore de Perdew et Zunger [9]. Le potentiel d'échange-corrélation du gaz d'électrons homogène est obtenu à l'aide de l'équation 3.14.

$$V_{XC}[\rho(r)] = \varepsilon_{XC}^{HEG}(\rho(r)) + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{XC}^{HEG}}{\delta \rho} \quad (2.17)$$

Jusqu'à présent cette approximation ne distingue pas deux électrons de même énergie, mais de spin différent dans la formulation de la densité. Pour les systèmes magnétiques, les propriétés de l'état fondamental sont dues à la différence de population des niveaux de spin up et down et pour prendre cette configuration en compte il faut faire appel à une approximation celle de la densité locale polarisée en spin (LSDA). L'introduction de spin consiste à considérer deux densités  $\rho_{\uparrow}$  et  $\rho_{\downarrow}$  dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation [10] :

$$E_{XC}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int dr \rho \varepsilon_{XC}^{HEG}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}). \quad (2.18)$$

Alors l'équation de Kohn et Sham est réécrite pour les deux canaux de spins :

$$\left[ -\frac{1}{2} \Delta + V_{eff}^{\uparrow} \right] \psi_i = \varepsilon_i^{\uparrow} \psi_i \quad (2.19)$$

$$\left[ -\frac{1}{2} \Delta + V_{eff}^{\downarrow} \right] \psi_i = \varepsilon_i^{\downarrow} \psi_i \quad (2.20)$$

avec :

$$V_{eff}^{\uparrow}[\rho(r)] = V_{ext}[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho_{\uparrow}}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] \quad (2.21)$$

$$V_{eff}^{\downarrow}[\rho(r)] = V_{ext}[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho_{\downarrow}}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] \quad (2.22)$$

Il est possible de calculer l'aimantation  $M$  qui est la différence entre la densité de spin up et la densité spin down :

$$M(r) = \rho_{\uparrow}(r) - \rho_{\downarrow}(r) \quad (2.23)$$

La LSDA a l'avantage dans la description des systèmes physiques dont la variation de la densité électronique est faible, comme dans le cas des métaux alcalins. Le défaut aussi réside aussi dans la sous-estimation de la valeur du gap dans les isolants et les semi-conducteurs [3, 6]. Elle est particulièrement insuffisante aussi dans les systèmes à électrons fortement corrélés.

### 2.2.3 Approximation LSDA+*U*

Cette approximation introduite par Anisimov, Zaanen et Andersen [11] dans le but de traiter les corrélations qui existe dans les couches *d* et *f* partiellement remplies, par l'ajout aux fonctionnelles de la LSDA un terme d'interaction coulombien de type Hubbard [12]. L'idée est assez simple et elle consiste à décrire les états électroniques fortement corrélés (*d* ou *f*) d'un système en utilisant le modèle de Hubbard, tandis que le reste des électrons de valence sont traités au niveau de la fonctionnelles standard de la DFT [13]. Alors la correction la plus simple d'Hubbard consiste à ajouter au Hamiltonien du système un terme d'interaction coulombienne interatomique *U*.

$$E_{LSDA+U} = E_{LSDA} - E_{DC} + E_U \quad (2.24)$$

où  $E_{LSDA}$  est la fonctionnelle de l'énergie totale LSDA.  $E_{DC}$  est la partie de l'énergie de corrélation déjà prise en compte dans la LSDA et  $E_U$  la correction de l'énergie de corrélation de type coulombienne.

## 2.3 Méthode FP-LAPW

Différentes méthodes de calcul ont été développées, basées sur le formalisme de la DFT. Toute utilisent le fait qu'il est possible de séparer les états électroniques en deux: les états de cœur, très proches du noyau, fortement liés et les états de valence. Quelque que soit l'approche utilisée, ces états sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux seuls états de valence. Les états du cœur sont traités soit par un calcul atomique ou bien leur contribution est introduite dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence, les électrons du cœur étant ainsi éliminés. Par conséquent, les méthodes de la DFT sont classées en deux grandes catégories: les méthodes tout électrons et les approches dites pseudo-potentiels. De même pour les

potentiels, il existe deux grandes classes: les potentiels tout électron et les pseudo-potentiels.

Dans la première catégorie, le potentiel peut être total (Full potentiel) dans le sens où aucune approximation n'est utilisée pour sa description. Si non, il peut être décrit par l'approximation Muffin Tin (MT) selon laquelle, le potentiel est supposé sphérique dans chaque atome du cristal.

Parmi les méthodes tout électron, on compte la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW). Cette méthode est plus précise à l'heure actuelle malgré qu'elle soit relativement lourde. Elle est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW).

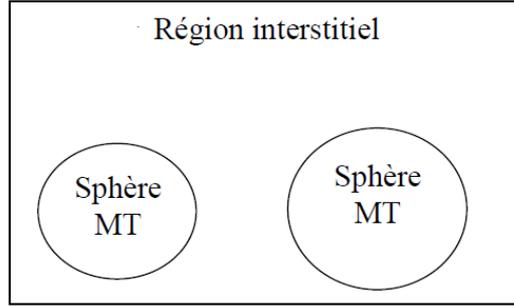
### 2.3.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937, Salter introduit des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre les équations de *Kohn et Sham* à un électron [14].

L'idée de cette méthode (APW) est que la cellule primitive est divisée en deux types de régions:

- Des sphères «Muffin-Tin» (MT) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons  $R_\alpha$ .
- Une région interstitielle restante.

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin» (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon  $R_\alpha$ . Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisse. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée: solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle.



**Fig. 2.1 Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT»**

Alors la fonction d'onde  $\Phi(r)$  est la forme

$$\Phi(r) = \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})r} \quad r < R_{\alpha} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) \quad r > R_{\alpha} \end{array} \right\} \quad (2.25)$$

où :  $R_{\alpha}$  représente le rayon de la sphère MT et  $\Omega$  le volume de la cellule.  $C_{\mathbf{G}}$  et  $A_{lm}$  les coefficients de développement en harmoniques sphériques  $Y_{lm}$ .

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (2.26)$$

$V(r)$  représente le potentiel Muffin-tin et  $E_l$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère comme le montre l'équation de Schrödinger suivante [15] :

$$(E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 U_2}{dr^2} \quad (2.27)$$

où  $U_1$  et  $U_2$  sont les solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ .

Slater justifie le choix de ces fonctions en notant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de *Schrödinger* lorsque le potentiel est constant [14]. Alors que les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque  $E_l$  est une valeur propre.

Pour assurer la continuité de la fonction  $\Phi(r)$  à la surface de la sphère MT, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction du coefficient  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi après les calculs:

$$\left\{ A_{lm} = \frac{4\pi i^2}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G J_l (|K + G|R_\alpha) Y_{lm}^* (K + G) \right\} \quad (2.28)$$

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

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères mais seulement pour l'énergie  $E_l$ , cette dernière doit être égale à celle de la bande d'indice  $G$ .

La méthode APW présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_l(R_\alpha)$  présente dans l'équation. Suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur de  $U_l(R_\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant ainsi une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées pour surmonter ce problème, notamment celles apportées par Koelling et par Andersen. Cette modification consiste à présenter la fonction d'onde  $\Phi(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $U(r)$  donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

### 2.3.2 Principe de la méthode LAPW

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} V(r) - E_l \right\} rU_l'(r) = rU_l(r) \quad (2.29)$$

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

$$\Phi(r) = \left\{ \begin{array}{ll} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})r} & r < R_{\alpha} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r > R_{\alpha} \end{array} \right\} \quad (2.30)$$

Où les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_l$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ . Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. Si l'énergie  $E_l$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs. Par conséquent, la fonction  $U_l$  peut être développée en fonction de sa dérivée  $\dot{U}_l$  et de l'énergie  $E_l$ :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E_l, r) + O(E - E_l)^2 \quad (2.31)$$

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

La méthode FP-LAPW assure la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Cependant dans cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit les fonctions d'onde correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de  $(E - E_l)^4$ . Malgré cet ordre d'erreurs, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_l$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Si  $U_l$  est égale à zéro à la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_l$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la discontinuité ne se posera pas dans la méthode FP-LAPW.

### 2.3.3 Base LAPW avec les orbitales locales LAPW+LO

Il faut en effet séparer les états de cœur qui ne participent pas directement à la liaison atomique des états de valence qui s'y impliquent. Les états de cœur doivent rester à l'intérieur de la sphère *muffin tin*. Mais à cause des hybridations électroniques,

certaines états sont appelés "semi cœur" puisqu'ils participent à la liaison mais pour une faible part. Afin de résoudre ce problème de gestion des divers états, des orbitales dites locales (Local Orbital : LO) sont introduites dans la base LAPW. Une orbitale locale est définie par :

$$\psi_{\alpha,LO}^{lm} = \begin{cases} \left( A_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + C_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(r', E_{2,l}^\alpha) \right) Y_m^l(r') & r \in S_\alpha \\ 0 & r \notin S_\alpha \end{cases} \quad (2.32)$$

Une orbitale locale est définie pour un  $l$  et un  $m$  donné et pour un atome  $\alpha$ , Elle est appelée locale car elle est nulle partout sauf dans la sphère *muffin tin* à laquelle elle se rapporte.

Deux énergies de linéarisation  $E_{1,l}^\alpha$  et  $E_{2,l}^\alpha$  sont définies pour deux états de même  $l$ . L'un est utilisé pour l'état de valence le plus haut et l'autre pour le plus bas (pour celui-ci une description avec uniquement  $u_l^\alpha$  sans sa dérivée suffit car il est considéré comme presque libre). Il n'y a plus de dépendance en  $\vec{k}$  et  $\vec{K}$ . Les trois coefficients  $A_{lm}^{\alpha,LO}$ ,  $B_{lm}^{\alpha,LO}$  et  $C_{lm}^{\alpha,LO}$  sont déterminés de façon à ce que l'orbitale locale soit normalisée et qu'elle a une valeur et sa dérivée nulles continûment sur la sphère *muffin tin*. Ces orbitales locales sont alors ajoutées à la base LAPW.

L'addition des orbitales locales augmente la taille de la base LAPW. Si pour chaque atome les orbitales locales des états  $p$  et  $d$  sont ajoutées, la base augmente de 8 fonctions par atome dans la cellule unité. Ce nombre reste relativement faible comparé à la taille typique d'une base LAPW (quelques milliers de fonctions). Le gain en précision qu'offrent les orbitales locales justifie amplement la faible augmentation du temps de calcul.

### 2.3.4 Méthode (APW+lo)

Le problème avec la méthode APW résulte en la dépendance en énergie de la base utilisée. Cette dépendance peut être écartée dans la méthode LAPW+LO, au prix de l'utilisation d'une base légèrement plus grande. Dans la méthode APW+lo abordée à

présent, la base utilisée est indépendante de l'énergie tout en préservant une taille identique à celle de la méthode APW. Dans ce sens, la base APW+lo combine les meilleures caractéristiques de celle des APW et LAPW+LO.

La base APW+lo contient deux types de fonctions. Le premier étant les APW's, avec un ensemble d'énergies fixées  $E_l^\alpha$ :

$$\psi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} u_l^\alpha(r', E_l^\alpha) Y_m^l(r') & r \in S_\alpha \\ \Omega^{-1/2} \exp[i(\vec{k} + \vec{K})\vec{r}] & r \in I \end{cases} \quad (2.33)$$

Comme on a pu le constater avec l'utilisation d'énergies fixées, cette base ne permet pas une bonne description des fonctions propres. Elle est donc augmentée par un deuxième type de fonctions. Ces dernières ne sont autres que les orbitales locales (lo), cependant elles diffèrent de celles employées avec la base LAPW (LO). Elles sont définies comme suit :

$$\psi_{\alpha, LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} \left( A_{lm}^{\alpha, LO} u_l^\alpha(r', E_l^\alpha) + B_{lm}^{\alpha, LO} u_l^\alpha(r', E_l^\alpha) \right) Y_m^l(r') & r \in S_\alpha \\ 0 & r \notin S_\alpha \end{cases} \quad (2.34)$$

Les deux coefficients  $A_{lm}^{\alpha, LO}$  et  $B_{lm}^{\alpha, LO}$  sont déterminés par normalisation, et en considérant que l'orbitale locale a une valeur zéro en bord de sphère *muffin tin* (mais sa dérivée est non nulle). Désormais, l'APW ainsi que l'orbitale locale sont continués en bord de sphère, tandis que leurs dérivées ne le sont pas.

### 2.3.5 Choix d'implémentation dans la DFT

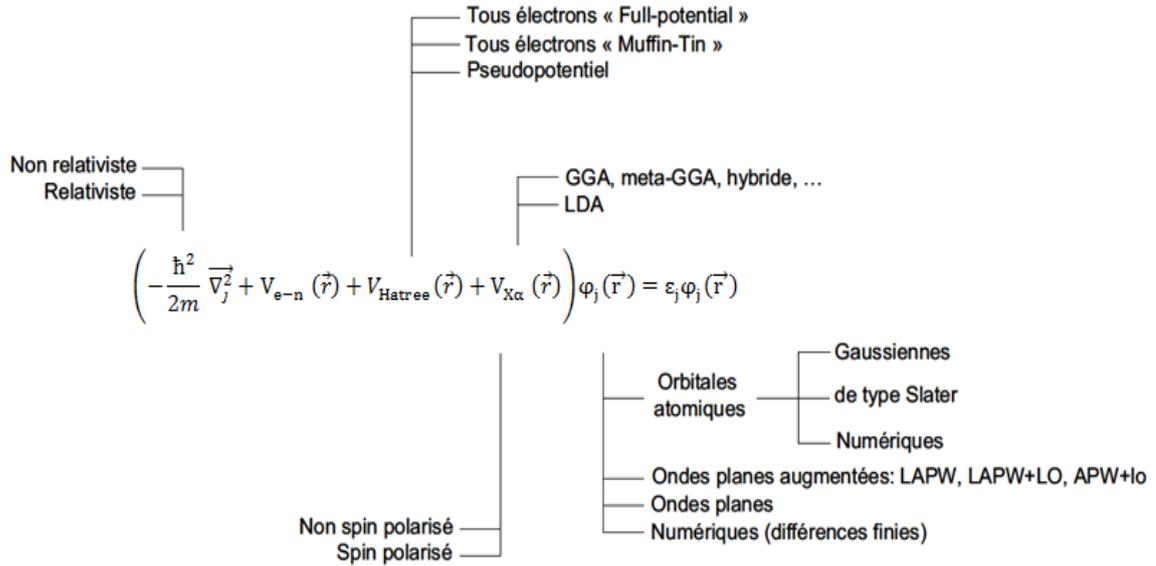


Fig. 2.2 Visualisation schématique des principaux choix d'implémentation dans la DFT.

Les choix d'implémentation consistent à définir le traitement de l'énergie cinétique et de l'énergie d'échange-corrélation ainsi que la nature de la base et du potentiel. Quatre principes généraux doivent être retenus concernant la sélection des caractéristiques d'implémentation :

- 1- L'énergie cinétique peut être traitée de façon *non-relativiste* dans le cas des éléments légers. Une formulation *relativiste* de l'énergie cinétique améliore les calculs entrepris pour des systèmes comportant des éléments lourds.
- 2- Le choix du traitement de l'échange-corrélation est relativement indépendant des conditions aux limites, de la forme du potentiel, et de la base choisie.
- 3- Les bases de type « orbitale localisée » ou « orbitales atomiques » (*i.e.* : numérique, de type Slater et de type Gaussienne) peuvent être utilisées à la fois pour des systèmes *non périodiques* (molécules) et des systèmes *périodiques*. Les bases d'« ondes planes » sont également utilisées pour traiter les *réseaux cristallins*.
- 4- Le traitement du potentiel est très étroitement lié au choix de la base. A titre d'exemple, une base d'ondes planes pure n'a de signification que dans le cadre de l'utilisation d'un « *pseudopotentiel* »

### 2.3.6 Code Wien2k

Historiquement, Wien2k a été développé par *Peter Balhaet, Karlheinz et Schwartz* de l'institut de Chimie des matériaux d'Université Technique de *Vienne* (Autriche)[16]. Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Les versions suivantes ont été WIEN93, WIEN97, WIEN2K [17].

Une application réussie de la méthode FP-LAPW est le programme Wien, un code développé par *Blaha, Schwartz et Luitz*. Il a été appliqué succès pour le gradient du champ électrique, les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition, les oxydes non ferromagnétiques et même les molécules.

Wien2k consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT. Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont:

**NN:** C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

**LSTART:** Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du coeur avec ou sans orbitales locales, Il est utilisé dans la génération du potentiel atomique tronqué au rayon muffin-tin.

**SYMMETRY:** Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

**KGEN :** Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

**DSTART :** Il génère une densité de départ pour le cycle *SCF* par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

**LAPWO :** Génère le potentiel à partir de la densité.

**LAPW1** : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

**LAPW2** : Calcul les densités de valence.

**LCORE** : Calcul les états du cœur et les densités.

**MIXER** : Mélange la densité d'entrée et de sortie, et vérifier le critère de convergence.

## 2.4 Approximation sans croisement (NCA)

### 2.4.1 Modèle de Hubbard

Le modèle de Hubbard est le modèle standard le plus simple pour décrire les interactions des électrons, sur un réseau. Selon le modèle, les électrons interagissent entre eux seulement lorsqu'ils sont placés sur le même site. Dans ce cas, ils possèdent donc des spins opposés. Autrement, les électrons peuvent sauter d'un site à l'autre. La compétition entre le mouvement des électrons et leur répulsion coulombienne détermine le caractère métallique ou isolant du matériau.

L'hamiltonien de Hubbard s'écrit en seconde quantification de la façon suivante:

$$H = \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} n_{i-\sigma} \quad (2.35)$$

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique. Elle se fait sur des sites  $\langle i, j \rangle$  qui sont voisins immédiats. Le terme représente la destruction d'un électron de spin  $\sigma$  sur un site  $j$  et la création d'un autre électron de spin  $\sigma$  sur le site  $i$ . Cela représente un saut d'un site à un autre. Le paramètre  $t$  est l'amplitude de saut. Le second terme dans l'hamiltonien correspond pour sa part à l'énergie potentielle de répulsion électrostatique. Pour chaque site sur lequel se trouve à la fois un électron de spin up et un électron de spin down, une énergie  $U$  est ajoutée à l'hamiltonien.

### 2.4.2 Equations de NCA

Dans les approches perturbatives dans lesquelles la perturbation n'est plus constituée des constantes de couplage mais plutôt du paramètre  $\frac{1}{N}$  où  $N$  est le nombre

d'états de spin de l'impureté, il est possible d'introduire une approche, dite approximation sans croisement (Non Crossing Approximation)[18].

Cette approximation consiste à ne garder que les diagrammes sans croisement dans le développement en  $\frac{1}{N}$ . Sous cette hypothèse, on peut écrire un système d'équations intégrales pour les self-énergie de l'impureté [19].

Dans le cadre d'une impureté dans un bain (SIAM) l'hamiltonien s'écrit :

$$H = H_b + H_{imp} + H_{int} \quad (2.36)$$

avec  $H_b$  est l'hamiltonien du bain (milieu) :

$$H_b = \sum_{k,\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} \quad (2.37)$$

$H_{imp}$  est l'hamiltonien de l'impureté :

$$H_{imp} = \sum_{\sigma} \varepsilon_o n_{\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{\sigma} n_{\sigma} n_{-\sigma} = \sum_{\sigma} \varepsilon_o n_{\sigma} + U n_{\uparrow} n_{\downarrow} \quad (2.38)$$

et finalement  $H_{int}$  est l'hamiltonien d'interaction :

$$H_{int} = \sum_{k,\sigma} V_{\sigma} (c_{k\sigma}^+ d_{\sigma} + c_{k\sigma} d_{\sigma}^+) \quad (2.39)$$

où  $c_{k\sigma}^+$  et  $c_{k\sigma}$  sont les opérateurs de création et d'annihilation respectivement d'électron de vecteur  $k$  et de spin  $\sigma$  dans le bain.  $d_{\sigma}^+$  et  $d_{\sigma}$  sont les opérateurs de création et d'annihilation respectivement d'électron de spin  $\sigma$  sur l'impureté.  $U$  est l'énergie de coulomb correspondant à la double occupation de l'impureté. Le couplage entre le bain et l'impureté est marqué par les éléments de matrice  $V_{\sigma}$ , ce couplage est caractérisé par la fonction d'hybridation suivante :

$$\Gamma_{\sigma}(\omega) = 2\pi \sum_k |V_{\sigma}|^2 \delta(\omega - \varepsilon_k) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_k \frac{|V_{\sigma}|^2}{\omega + i0^+ - \varepsilon_k} \quad (2.40)$$

Dans ce cas on distingue 4 états locaux : état avec zéro électron ( $E_0 = 0$ ), états a un seul électron avec spin up ou spin down ( $E_1 = \varepsilon_0$ ) et état a deux électrons ( $E_2 = 2\varepsilon_0 + U$ ). Alors les fonctions Green locaux sont définies de la manière suivantes :

$$P_i(\omega) = \frac{1}{\omega + i0^+ - E_i - \Sigma_i(\omega)} \quad (2.41)$$

Avec  $\alpha = \{0,1,2\}$  et  $\Sigma_\alpha(\omega)$  sont les self-énergies.

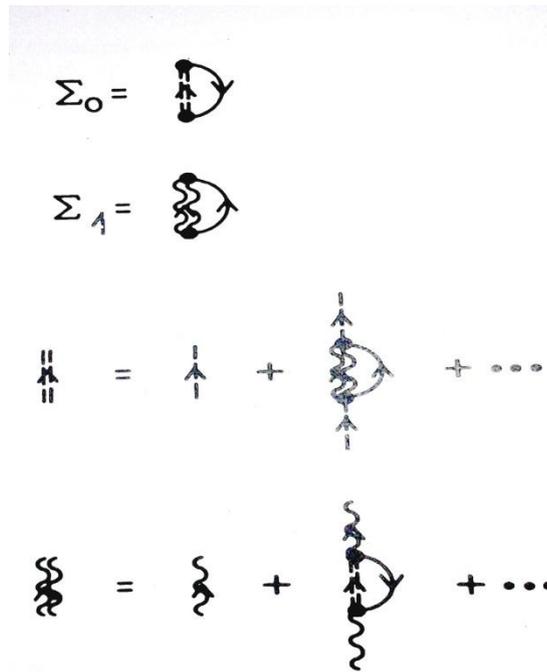


Fig. 2.3 Représentation graphique de la somme des diagrammes des équations intégrales avec des lignes non croisées.  $\Sigma_0$  et  $\Sigma_1$  sont les self-énergies de l'état vide et occupé. L'état vide est indiqué par une ligne ondulée et l'état occupé est indiqué par une ligne double. La ligne double indique le propagateur associé au self-consistant [20].

La sommation diagrammatique NCA conduit à l'ensemble des équations intégrales suivantes pour une impureté et un  $U$  fini [20]:

$$\Sigma_0(\omega) = 2 \int d\varepsilon \Gamma(\varepsilon) f(\varepsilon) P_0(\omega + \varepsilon) \quad (2.42)$$

$$\Sigma_1(\omega) = \int d\varepsilon \Gamma(\varepsilon) f(-\varepsilon) P_0(\omega - \varepsilon) + \int d\varepsilon \Gamma(\varepsilon) f(\varepsilon) P_2(\omega + \varepsilon) \quad (2.43)$$

$$\Sigma_2(\omega) = 2 \int d\varepsilon \Gamma(\varepsilon) f(-\varepsilon) P_1(\omega - \varepsilon) \quad (2.44)$$

Alors la partie imaginaire de la fonction de Green peut être obtenue finalement par :

$$G(\omega) = \frac{1}{Z_0} \int d\varepsilon e^{-\beta\varepsilon} [p_0(\varepsilon) P_1(\omega + \varepsilon) + p_1(\varepsilon) P_2(\omega + \varepsilon) - p_1(\varepsilon) P_0(\varepsilon - \omega)^* - p_2(\varepsilon) P_1(\varepsilon - \omega)^*] \quad (2.45)$$

avec  $p_\alpha(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}(P_\alpha(\omega))$  est la densité spectrale.

et  $Z_0 = \int d\varepsilon e^{-\beta\varepsilon} [p_0(\varepsilon) + 2p_1(\varepsilon) + p_2(\varepsilon)]$  la fonction de partition.

# Références bibliographiques

---

- [1] T. Chanier, Thèse de doctorat de l'université de Provence. 2008.
- [2] D.A. De Vito, thèse de doctorat de l'Université de Genève. 2003.
- [3] Hohenberg P. and Kohn W. *Phys. Rev. B*, **136** : 864 (1964).
- [4] L. H. Thomas. *Philos. Soc.* **23** :542 (1927).
- [5] E. Fermi. *Z. Phys.* **48** :73 (1928).
- [6] S. Cottenier, Katholieke Universiteit Leuven, Belgium, ISBN 90-807215-1-4 (2004).
- [7] R.M. Martin, Cambridge University Press, UK, ISBN 0521-78285-6. (2004).
- [8] W. Kohn and L. J. *Phys. Rev.* **140(4A)** :A1133 (1965).
- [9] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. *Can. J. Phys.* , **58** (8) :1200 (1980).
- [10] J. P. Perdew and Alex Zunger. *Phys. Rev. B*, **23**, 5048 (1981).
- [11] V. I. Anisimov, J. Zaanen and O. K. Andersen. *Phys. Rev. B*, **44**, 943 (1991).
- [12] E. R. Ylvisaker, W. E. Pickett, and K. Koepernik. *Phys. Rev. B*, **79**, 035103 (2009).
- [13] B. Himmetoglu, A. Floris, S. de Gironcoli, and M. Cococcioni. *Chemistry*, **114**, 49 (2014).
- [14] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **51**: 846 (1937).
- [15] D. D. Koelling and G. O. Arbman, *J. Phys. F*, **5**: 2041 (1975).
- [16] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, ISBN 39501031-1-2.2001)
- [17] P. Blaha, K. Schwarz, R. Augustyn, Computer code WIEN93, Technical University. Vienna (1993).
- [18] T. Pruschke, D. L. Cox, M. Jarrell, *Phys Rev. B* **47**:3553 (1993).

[19] A.C. Hewson, Cambridge university press. UK, ISBN 9780521363822. 1993.

[20] N. E. Bickers, Rev. Mod. Phys., **59** :845 (1987).

# Chapitre 3

## Résultats et discussion

---

### 3.1 Description du matériau utilisé

Le matériau de base de notre première étude est l'oxyde de magnésium MgO, qui est un élément II-VI du tableau périodique. Récemment ce matériau est devenu très célèbre dans le domaine de l'électronique de spin [1-3], car il permet d'avoir une magnéto-résistance géante dans les jonctions tunnel magnétique (MTJ), par exemple Fe/MgO/Fe. Par conséquent, il est de grand intérêt en tant que barrière à effet tunnel dans la spintronique.

L'oxyde de magnésium est un composé isolant ionique non-magnétique avec un grand gap [4-6], il se cristallise dans la structure rocksalt avec un paramètre de maille expérimental de 4.213 Å [7]. Alors le réseau est cubique à face centrée, où chaque cation Mg est entouré par six anions O et vice versa (Fig. 3.1), dans un arrangement octaédrique régulier. L'énergie de sa bande interdite est de 7.81 eV [8].

L'influence sur sa structure électronique par n'importe quelle impureté le rend à grand intérêt technologique. Il peut devenir un composé ferromagnétique s'il est dopé par le manganèse Mn [9], le chrome Cr [10], le vanadium V [11], ou même avec d'autre impureté non-magnétique comme par exemple le bore B, le carbone C ou l'azote N [12].

Dans cette partie du travail nous avons étudié en détail les propriétés magnétique de l'oxyde de magnésium dopé avec le manganèse MgO:Mn, on s'intéresse particulièrement à la stabilité de différents états de spin ( $S=1/2$  et  $S=5/2$ ), dont la configuration électronique normale du manganèse les électrons  $3d$  seront  $[1 \uparrow | 1 \uparrow | 1 \uparrow | 1 \uparrow]$  c'est l'état  $5/2$  alors que l'état  $1/2$  est  $[1 \downarrow | 1 \downarrow | 1 \uparrow | \ ]$ .

### 3.2 Détails de calcul

Nos calculs sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) avec la LSDA [13] ainsi que la LSDA+ $U$ , où nous avons ajouté le terme de corrélation de Hubbard qui prend en considération la forte corrélation des électrons de la couche 3d des métaux de transition [14]. En utilisant le code de calcul Wien2k [15] basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)[16].

Pour calculer les propriétés électronique et magnétique du composé MgO dopé avec une seule impureté Mn, on a utilisé une supercellule  $2 \times 2 \times 2$ , contient 32 atomes. Seule les électrons dans les états de valence sont pris en considération Mg (3s et 3p), O (2s et 2p) et Mn (3p, 4s et 3d). Avec nos calculs nous avons choisit  $R_{MT} \cdot K_{MAX} = 8$ , où  $R_{MT}$  est le rayon de la sphère muffin-tin et  $K_{MAX}$  est le module maximum du vecteur du réseau réciproque. Les rayons muffin-tin des éléments Mg, O et Mn sont respectivement 1.97, 2.08 et 1.85 a.u. Les calculs de la LSDA+ $U$  sont effectués avec une valeur de  $U_{eff} = U - J = 6 \text{ eV}$ , qui est une valeur caractéristique pour le manganèse [17].

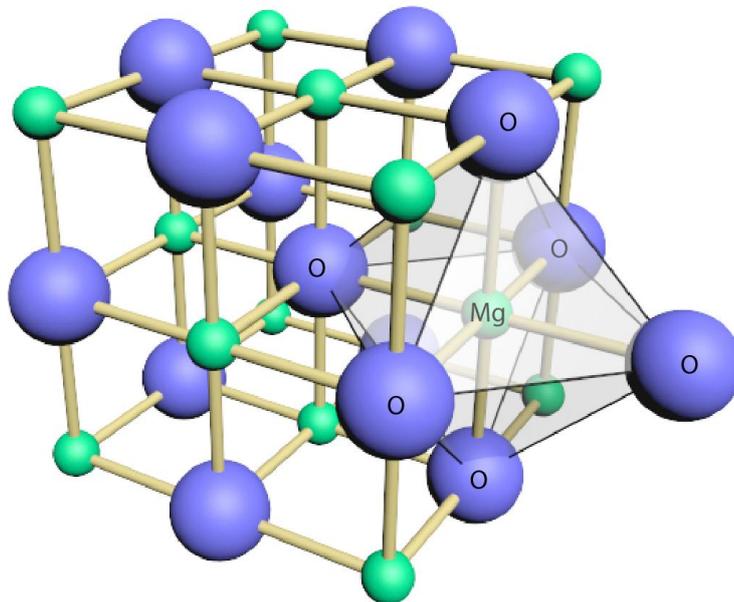


Fig. 3.1 Structure CFC du MgO.

La substitution de l'ion Mg par le Mn dans une supercellule de 32 atome correspond à une concentration de dopage de 6.25%. Une concentration qui ne permet pas de faire apparaitre le phénomène de distorsion de Jahn-Teller. Alors on a augmenté le nombre d'atomes utilisés avec une supercellule de 64 atome.

### 3.3 Résultats de l'MgO dopé Mn

#### 3.3.1 MgO pur

Avant d'aborder l'étude du MgO dopé Mn, on a procédé à l'étude du matériau dans son état pur. Puisque le matériau est non-magnétique nous avons utilisé l'approximation LDA pour obtenir le paramètre de maille  $a_0$  de la structure ainsi que l'énergie de la bande interdite  $E_g$ .

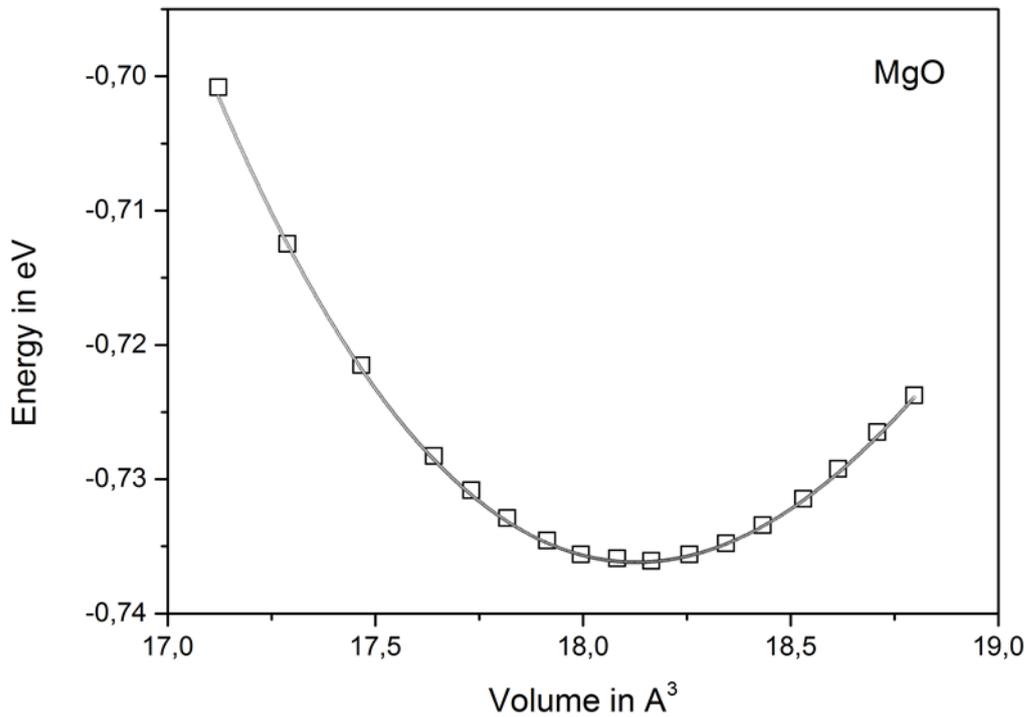


Fig. 3.2 variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenu par LDA

Les différents paramètres concernant l'oxyde de magnésium pur sont récapitulés dans le tableau ci-dessous.

	Paramètre de maille (Å)	Energie de la bande interdite (eV)
Nos calculs	4.1872	5.00
Autre calculs	4.1627 [18]	5.05 [19]
Expérience	4.2130 [7]	7.81 [8]

Tab. 3.1 Comparaison de différents paramètres obtenus avec d'autres calculs.

La structure de bande ainsi que la densité d'état sont présentées le long des lignes de haute symétrie de la zone de Brillouin.

En termes de bande d'énergie, le bas de la bande de conduction de l'oxyde de magnésium résulte essentiellement des états Mg (3s), alors que la bande de valence a un caractère O(2p) prédominant voir la densité partielle sur la figure 3.3.

Il est clair que l'énergie de la bande interdite calculée est très loin de la valeur expérimentale, à cause de l'approximation LDA qui généralement sous-estime cette énergie.

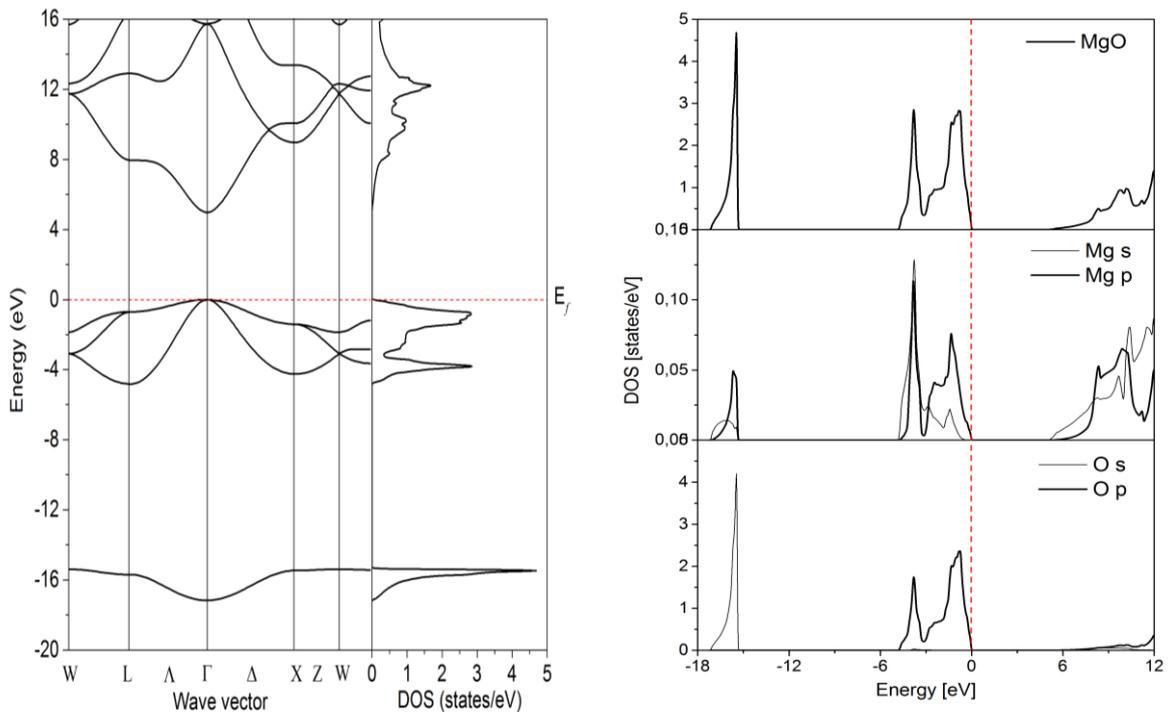
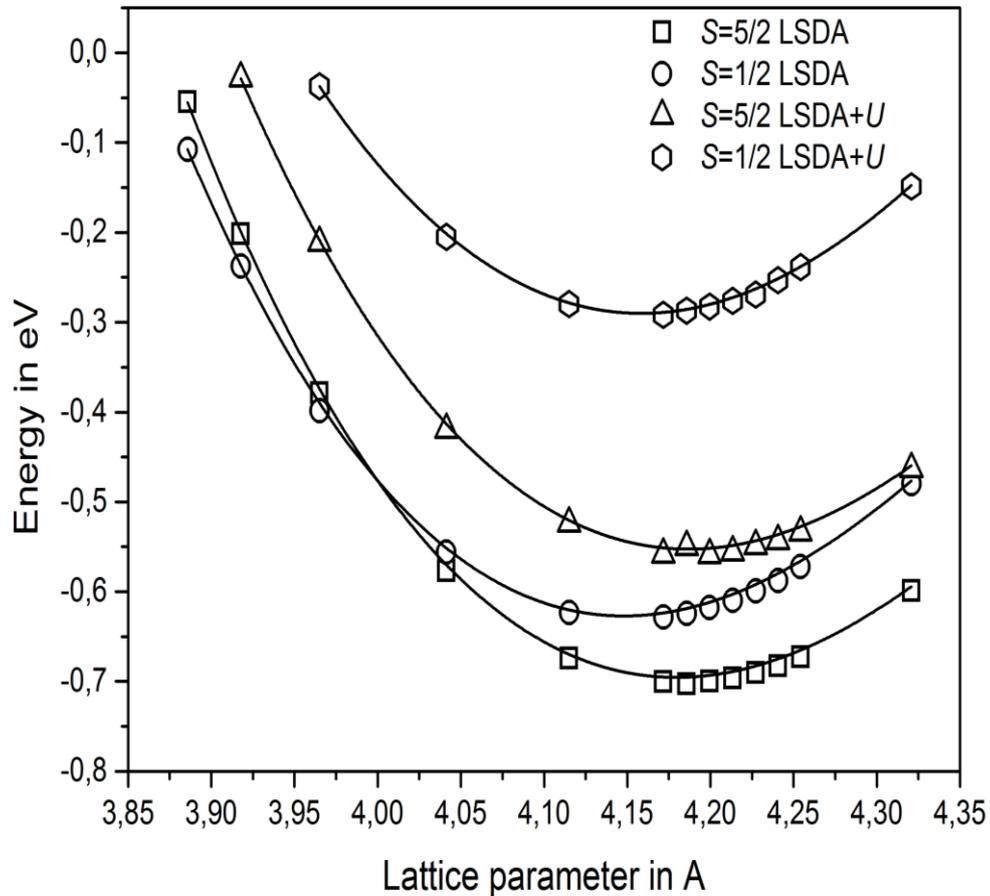


Fig. 3.3 Structure de bandes et la densité d'états totale et partielle du MgO obtenues par LDA.

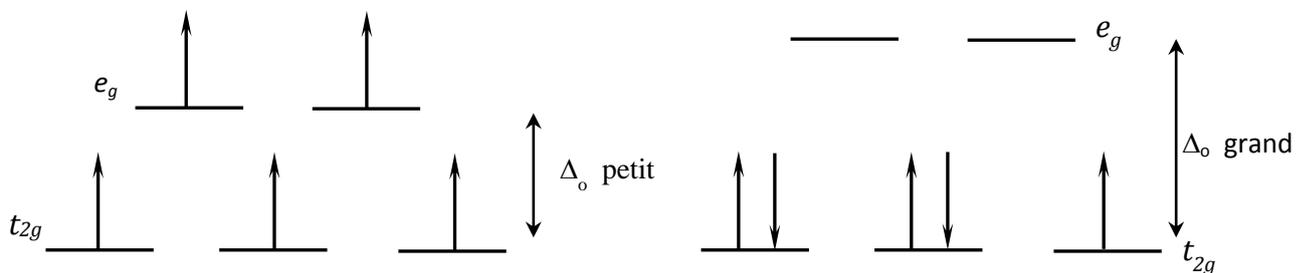
### 3.3.2 Stabilité magnétique de l'MgO dopé Mn

Dans le code WIEN2k, l'état magnétique initial peut être préparé avec différents moments magnétiques. En fonction de l'état initial choisi, nous avons trouvé deux solutions magnétiques différentes pour une large gamme de paramètres de maille (voir Fig.3.6). Cela est vrai pour les deux approximations utiliser LSDA et LSDA+ $U$ . où les deux solutions correspondent à la configuration  $d^5$  du manganèse.



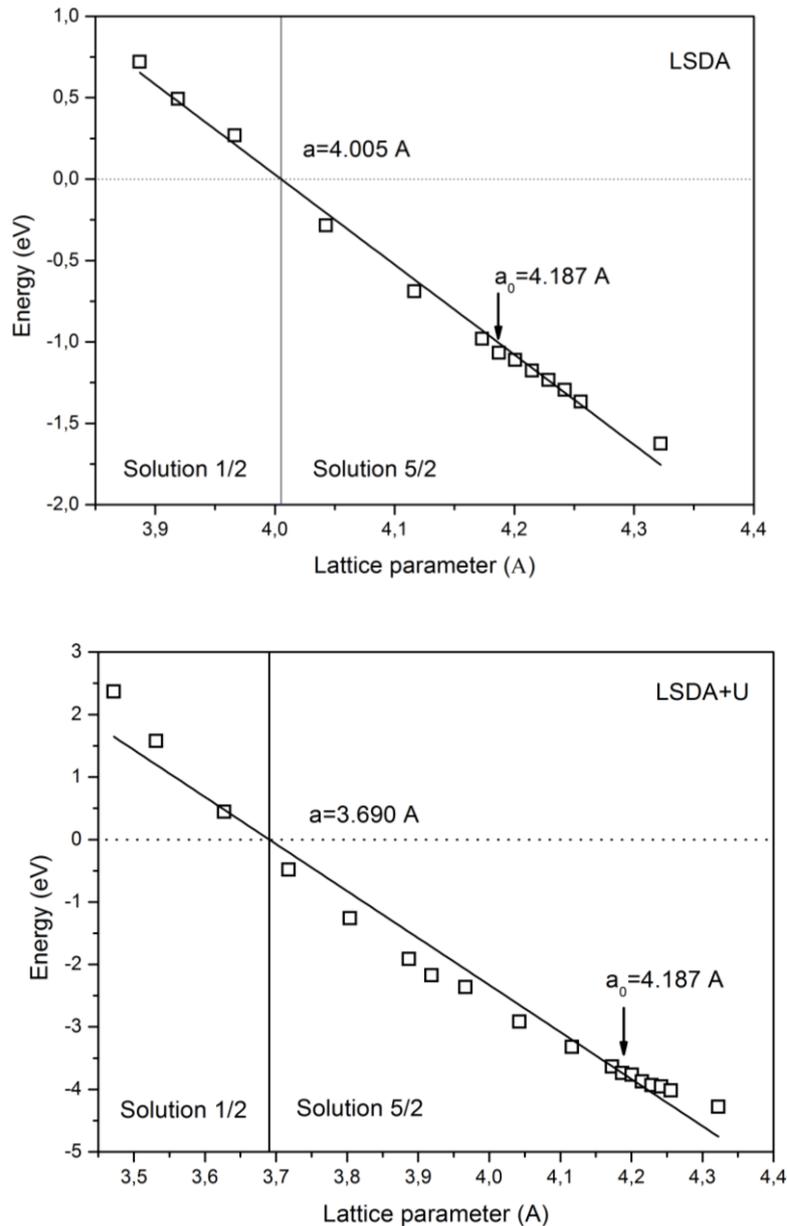
**Fig. 3.4** Energie totale en fonction du paramètre de maille pour solution 5/2 et 1/2 avec LSDA et LSDA+U.

Le champ cristallin cubique de l'oxyde de magnésium divise les états  $3d$  du manganèse Mn en un état  $t_{2g}$  triplement dégénéré de faible énergie et un état  $e_g$  doublement dégénéré de grande énergie. De préférence il faut faire appel à la séparation énergétique du champ ligand car il est dominé par des effets d'hybridation



**Fig. 3.5** Diagramme d'énergie d'un ion  $d^5$  en symétrie octaédrique. A gauche champ faible (haut spin), à droite champ fort (bas spin).  $\Delta_o$  est le paramètre du champ cristallin.

Dans la symétrie octaédrique avec la configuration  $d^5$ , il existe seulement deux états possible, soit les cinq électrons ont la même orientation du spin alors  $S = \frac{5}{2}$  est nous avons un haut spin, soit l'état  $e_g$  est complètement vide et l'état  $t_{2g}$  est rempli avec les cinq électrons qui conduit à un spin total de  $\frac{1}{2}$ , il est vrai que les deux situation sont possible mais ils ont des énergies différentes.



**Fig. 3.6** Différence d'énergie entre la solution de haut-spin et de bas spin pour MgO:Mn avec LSDA (ci-dessus) et en LSDA+U (ci-dessous) en fonction du paramètre de maille. La solution bas spin ( $S = 1/2$ ) est stable en dessous d'une valeur critique, ce qui est indiqué pour les deux approximations. Les deux valeurs critiques sont plus petites que le paramètre de maille expérimental de MgO. Le paramètre de maille correspondant indiqué  $a_0$  répond au minimum de l'énergie de LDA pour MgO.

D'après nos résultats, il est évident que la solution haut spin ( $S = \frac{5}{2}$ ) est stable pour de grand paramètres de maille et ça peut être facilement expliqué par l'interaction d'échange et par la séparation énergétique du champ de ligand. La grande distance entre Mn-O diminue le champ de ligand, et favorise la solution haut spin car la séparation d'échange est indépendante du paramètre de maille, alors que la solution bas spin ( $S = \frac{1}{2}$ ) ne peut être stable que si la séparation du champ de ligand devienne plus grand que la séparation d'échange.

### 3.3.3 Densité d'états DOS de l'MgO dopé Mn

Pour une meilleure compréhension, nous avons comparé la densité électronique DOS de la solution haut spin est comparée pour les deux approximations LSDA et LSDA+ $U$ . Dans tous les calculs qui seront discutés ci-dessous, le paramètre de maille optimisé a pour valeur  $a_0 = 4.187 \text{ \AA}$ , qui correspond au paramètre qui minimise l'énergie du MgO avec l'approximation LDA. L'énergie de la bande interdite dans le cadre de la LDA pour l'MgO pur est de 5.0 eV. Le maximum de la bande de valence du MgO est principalement dû à l'Oxygène (2p), tandis que les états de Mg (3s) constituent la partie inférieure de la bande de conduction.

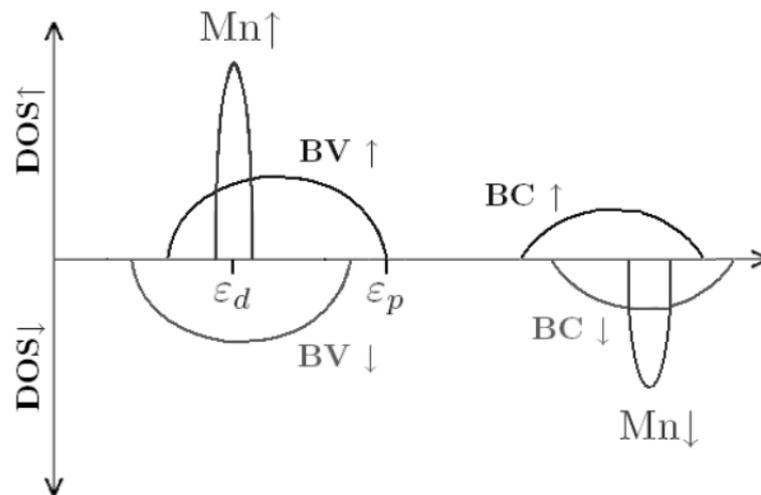


Fig. 3.7 Représentation schématique de la densité d'états des composés II-VI à base de Mn pour lesquels l'hybridation entre les niveaux 3d du Mn et les niveaux p de la bande de valence est faible.  $\epsilon_d$  et  $\epsilon_p$  sont les énergies des niveaux p de l'anion et d de l'ion métal de transition.

### 3.3.3.1 Densité d'états DOS solution 5/2

La différence de l'énergie entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction ne change pas par l'addition de l'impureté du manganèse Mn. Nous constatons clairement l'énergie de la bande interdite (gap) sur les figures 3.8 et 3.9.

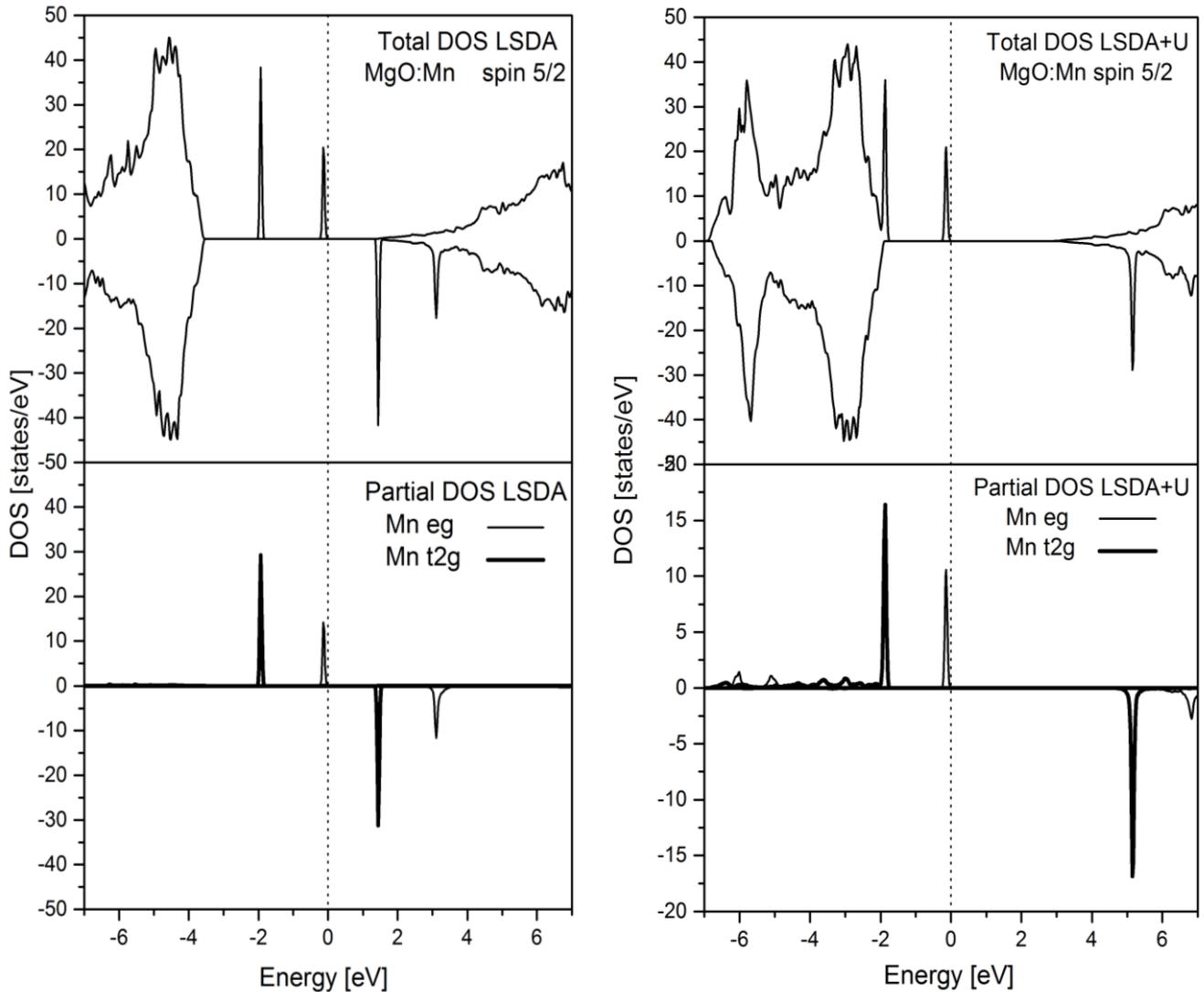


Fig. 3.8 Diagramme de densité d'états pour la solution haut spin pour LSDA (à gauche) et LSDA+U (à droite).

Avec la LSDA les niveaux  $3d$  de l'impureté Mn sont situés au milieu de la bande d'énergie interdite. La séparation énergétique du champ ligand entre l'état  $t_{2g}$  et  $e_g$  est autour 2 eV pour les spins majoritaire et minoritaire. Comme on peut s'y attendre, le rapport du poids spectral entre le triplet et le doublet est environ 3/2. Les niveaux  $3d$  sont visibles sous forme de pics distincts dans la bande d'énergie interdite correspondant à des états d'énergie localisés à la seule exception des états  $e_g$  inoccupés

avec des spins minoritaire qui sont dissous dans la bande de conduction. L'énergie d'échange pour la solution 5/2 est environ 3.5 eV beaucoup plus grand que celle de la solution 1/2.

La solution haut spin représente un état isolant, à la fois par la LSDA et la LSDA+ $U$ , mais la bande d'énergie interdite dans LSDA avec une valeur de 1.5 eV est excessivement petite, cette valeur est améliorée avec l'approximation LSDA+ $U$  (Fig. 3.8). Là, les niveaux 3*d* occupés baissent dans l'énergie et les pics 3*d* de spin minorité se trouvent dans la bande de conduction, le niveau de  $t_{2g}$  inoccupé est environ 5eV au-dessus du niveau de Fermi. Cette position de l'énergie devrait être visible dans les méthodes spectroscopiques qui mesurent les états inoccupés, comme la spectroscopie de photoémission inverse (IPES) ou la spectroscopie électronique à perte d'énergie (EELS). Les bandes d'énergie occupées, d'autre part, peuvent être visible dans des expériences de photoémission. La comparaison de la solution haut spin avec la LSDA et LSDA+ $U$  (Fig. 3.8), nous a permis de constaté que les niveaux occupés ne sont pas très sensibles à l'interaction de Coulomb  $U$ .

### 3.3.3.2 Densité d'états DOS solution 1/2

La solution bas spin ( $S = 1/2$ ) est représentée sur la figure 3.9. Elle est radicalement différente de la solution haut spin. Tout d'abord, il présente un comportement demi-métallique. Le spin majoritaire de l'état  $t_{2g}$  (à -1 eV dans LSDA et à -2 eV dans LSDA+ $U$ ) est occupé avec trois électrons. Par conséquent, deux électrons restent pour la bande de  $t_{2g}$  de spin minorité, qui est partiellement rempli conduisant à un comportement demi-métallique. Le comportement demi-métallique conduit à un couplage ferromagnétique entre les différents sites d'impuretés par le mécanisme de double échange [20]. Ce qui est en contraste avec le cas isolant ( $S = 5/2$ ) où il est prévu le super-échange antiferromagnétique pour être un mécanisme d'échange pertinent pour les spins voisines.

Pour la solution  $S = 1/2$ , la densité d'état (DOS) obtenue par LSDA+ $U$  est plus réaliste que celle obtenue avec LSDA. Les différentes positions des pics peuvent être vérifiées par les spectroscopies évoquées ci-dessus.

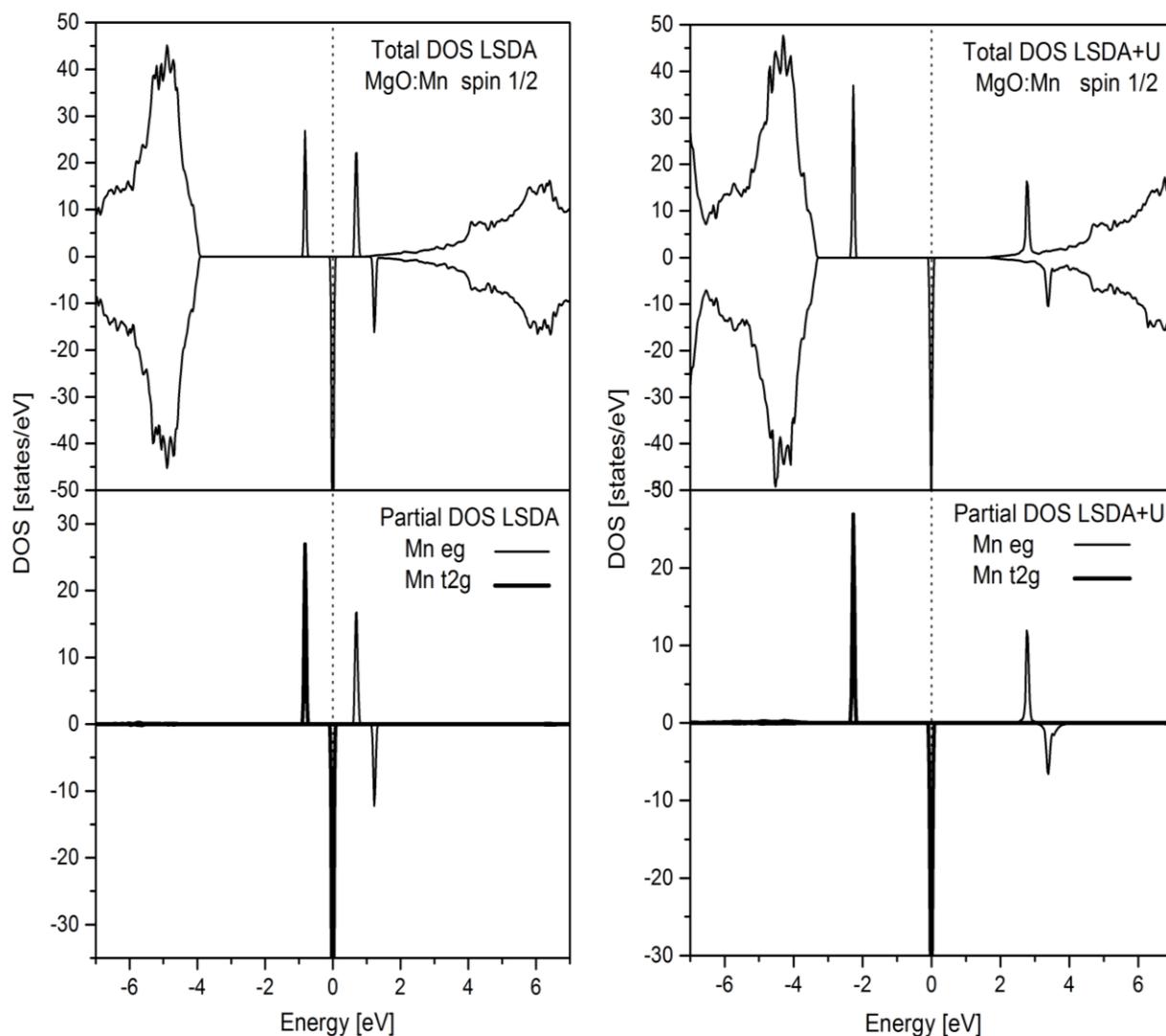


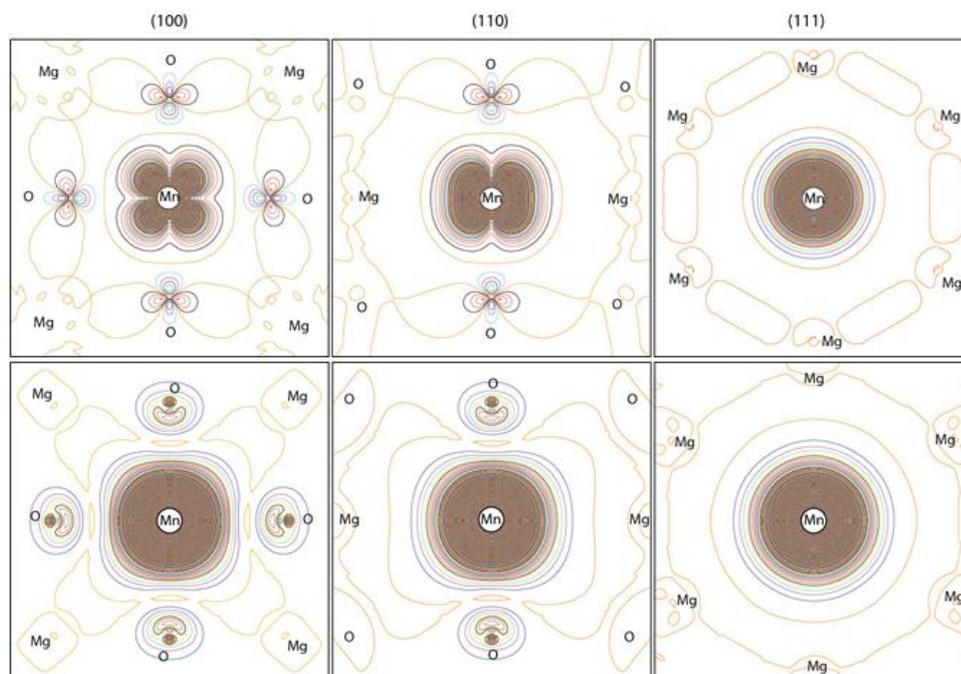
Fig. 3.9 Diagramme de densité d'états pour la solution bas spin pour LSDA (à gauche) et LSDA+ $U$  (à droite).

### 3.3.3.3 Densité électronique

La densité électronique résolue en spin du composé MgO dopé Mn pour les deux solutions haut et bas spin, calculer à partir de LSDA+ $U$  est représentée sur la figure 3.10, pour différent plans (100), (110) et (111).

D'après la figure 3.10, il est claire que le moment magnétique total dans les deux cas (haut et bas spin) résultat des états  $3d$  du Mn et les états  $2p$  de l'oxygène. On remarque

que l'atome du Manganèse est le contributeur principal du moment magnétique total du composé, avec une légère polarisation des six atomes d'oxygène voisins.



**Fig. 1.10** Densité de spin pour les deux solutions dans les trois plans (100), (110) et (111), (solution 1/2 en haut, solution 5/2 en bas).

La contribution au moment magnétique total de chaque atome du composé est montrée dans le tableau ci-dessous.

		Mg	O	Mn	Total
$M (\mu_B)$	Bas spin	0.00	0.01	0.95	1.00
	Haut spin	0.00	0.04	4.41	5.00

**Tab. 3.2** Moment total et local du composé MgO :Mn.

### 3.3.4 Influence de la distorsion de Jan-Teller

L'effet Jahn-Teller a été formulé par E. Teller et H. Jahn en 1937 [21]. Le postulat est le suivant : *Toute molécule non-linéaire possédant un niveau fondamental dégénéré subira une distorsion géométrique qui lèvera cette dégénérescence, ce qui diminuera l'énergie totale de cette dite molécule.*

Il est clair que tout niveau d'énergie partiellement rempli provoque l'apparition d'une distorsion pour lever cette instabilité. Cette définition s'applique aussi aux atomes de métaux de transition isolés dans un semiconducteur quelconque.

Il est important de savoir qu'il existe plusieurs modes d'effet Jahn-Teller : pseudo, dynamique et statique. Le dernier est le plus courant et celui modélisé dans ce travail. Il est l'exacte application du postulat cité ci-dessus, il se manifeste donc par une déformation permanente de l'environnement proche de l'impureté.

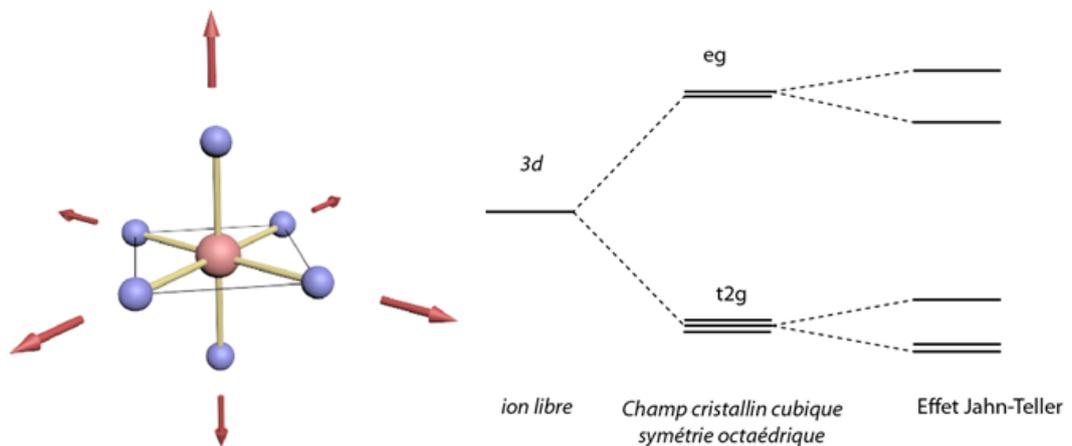
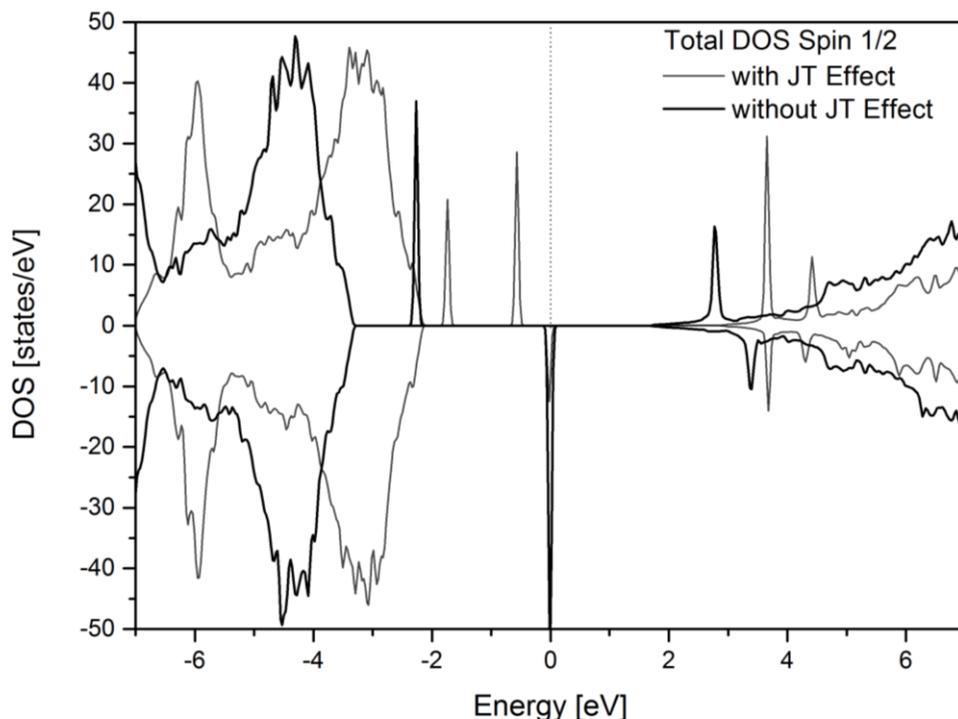


Fig. 3.11: Représentation du spectre monoélectronique des niveaux d'énergie des orbitales 3d sous l'influence du champ cristallin (à gauche). Représentation schématique du mode de distorsion (à droite).

En raison du niveau  $t_{2g}$  partiellement rempli, la solution bas spin pourrait montrer un effet Jahn-Teller. Une situation similaire apparaît dans le GaN:Mn où l'effet Jahn-Teller a été récemment étudié par des méthodes *ab initio* [22-24].

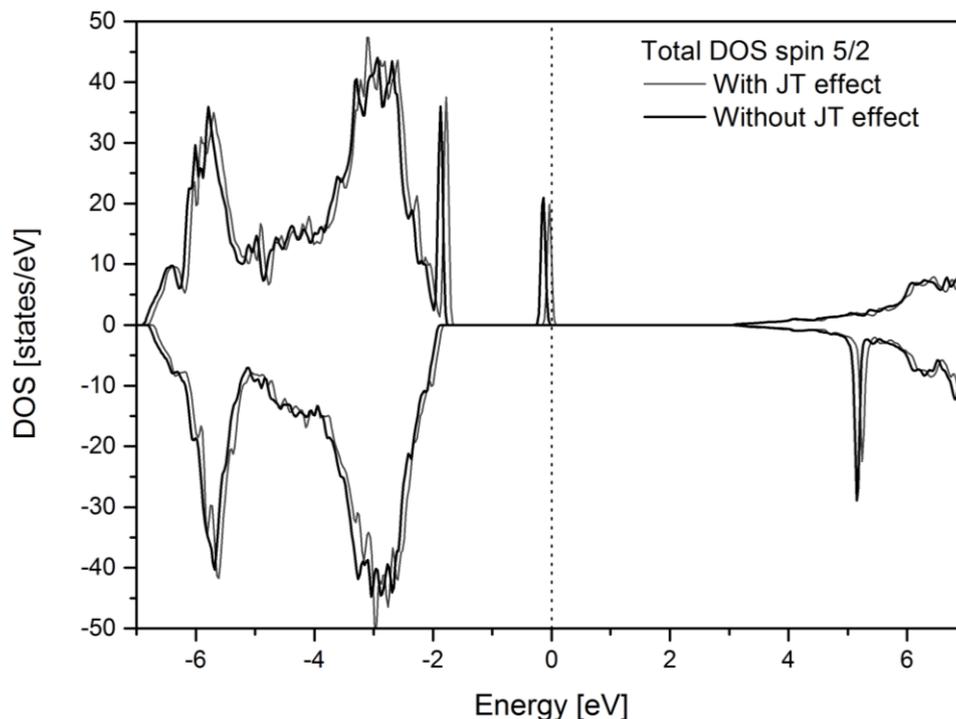
Avec notre cas la déformation octaédrique n'est pas complète avec la supercellule de 32 atomes. Alors, nous avons étudié une supercellule de 64 atomes avec un déplacement Jahn-Teller statique des six atomes d'oxygène qui entourent l'impureté du manganèse à l'aide de l'approximation LSDA+ $U$ . En minimisant l'énergie, nous trouvons en effet un changement radical dans la densité d'état pour la solution  $S = 1/2$  (Fig. 3.10) mais pas pour  $S = 5/2$  (Fig. 3.11).



**Fig. 3.12** L'influence de la distorsion de Jahn-Teller sur la densité électronique du MgO :Mn avec la méthode LSDA+*U*. Avec Jahn-Teller ligne mince, sans Jahn-Teller ligne épaisse.

Comme il est clair sur la figure. 3.12, les niveaux  $t_{2g}$  sont maintenant séparés, le niveau de Fermi, est situé à la frontière supérieure de la sous-bande inférieure de  $t_{2g}$ . Un tel comportement isolant est confirmé par un examen plus approfondi sur le DOS autour du niveau de Fermi (non représenté). Il convient de noter, toutefois, que l'effet Jahn-Teller pourrait être évité par des effets dynamiques, le dopage ou l'influence de la température qui n'ont été pas étudiés dans ce travail.

Dans la pratique, les impuretés Mn dans l'MgO acquièrent une configuration haut spin  $S=5/2$ . Ils sont donc d'excellentes réalisations de spin qubit. En raison de la symétrie sphérique de la charge et la densité de spin pour la configuration  $d^5$ , le couplage spin-orbite devrait être faible. Néanmoins, il peut être crucial pour l'état  $S = 5/2$  de le couplé aux impuretés au voisinage et aux spins nucléaires, et devrait éventuellement être étudié davantage avec d'autres études ab initio. Une compréhension détaillée du couplage de spin locale avec son environnement est important pour réduire la décohérence du spin qubit.



**Fig. 3.13** Diagramme de la densité d'état totale pour la solution 5/2 (LSDA+U). L'influence de la distorsion de Jahn-Teller est pratiquement nulle. Avec Jahn-Teller ligne mince, sans Jahn-Teller ligne épaisse.

La solution demi-métallique ferromagnétique  $S = 1/2$  qui a déjà été proposé [25] est seulement métastable pour le paramètre de maille expérimental, mais peut être stabilisé par une pression externe. Nous avons évalué les valeurs de pression correspondantes dans les méthodes LSDA et LSDA+ $U$  à 25 et 134 GPa, respectivement. Le paramètre de maille doit être réduit d'environ 5%, ce qui est une valeur considérable, cependant une alternative pourrait être l'utilisation de la pression chimique pour réduire la distance Mn-O. Nous avons montré également que le comportement de l'état demi-métallique de la solution  $S=1/2$  pourrait disparaître par l'effet Jahn-Teller.

Enfin, nous tenons à souligner l'importance de notre travail pour l'utilisation de MgO comme une barrière tunnel. Dans ce cas, les impuretés Mn devraient changer le courant d'effet tunnel et la performance de la barrière à effet tunnel. La présence de deux solutions magnétiques, une stable et l'autre métastable, pourrait influencer la diffusion des porteurs de charge. Cependant, les détails de ces processus doivent encore être élucidés.

### 3.4 Résultats des deux boîtes quantiques

#### 3.4.1 Description du modèle

Notre modèle est constitué de deux électrodes non magnétiques (bain) avec deux boîtes quantiques (impuretés) en parallèles (Fig 3.14). Nous avons considéré que les deux boîtes sont suffisamment loin pour que le couplage de Hund soit si faible et que nous pouvons le négliger. Le couplage des deux boîtes quantique avec les deux électrodes et considéré comme identique. Pour simplifier encore le problème nous avons considéré que les deux boîtes quantiques ont la même énergie.

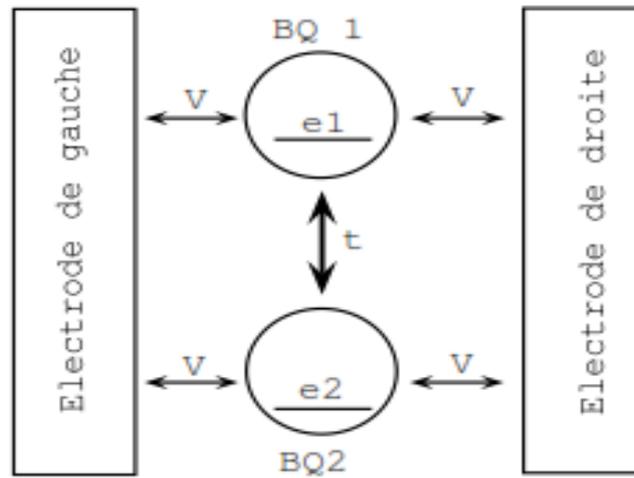


Fig. 3.14 Schéma du modèle avec deux boîtes quantiques en parallèles.

Le couplage est un couplage tunnel d'amplitude faible. Ainsi les boîtes conservent le caractère d'atome artificiel malgré le couplage avec les deux électrodes. L'Hamiltonien correspondant aux deux boîtes quantiques d'énergies  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon$  connectées à deux électrodes non magnétiques peut être écrit de la manière suivante :

$$H = H_e + H_d + H_i \quad (3.1)$$

$H_e$  est l'Hamiltonien qui décrit les électrons dans les deux électrodes s'écrit :

$$H_e = \sum_{\alpha k \sigma} \varepsilon_{\alpha k \sigma} c_{\alpha k \sigma}^+ c_{\alpha k \sigma} \quad (3.2)$$

où  $\varepsilon_{\alpha k\sigma}$  est l'énergie d'un électron de vecteur d'onde  $k$ , de spin  $\sigma$  dans l'électrode  $\alpha$  (gauche ou droite),  $c_{\alpha k\sigma}^+$  (respectivement  $c_{\alpha k\sigma}$ ) est l'opérateur de création (respectivement annihilation) d'un électron de vecteur d'onde  $k$ , de spin  $\sigma$  dans l'électrode  $\alpha$ .

$H_i$  est l'hamiltonien de couplage tunnel des électrodes avec les deux boites qu'on peut l'écrire :

$$H_i = \sum_{\alpha k\sigma} V (c_{\alpha k\sigma}^+ d_{m\sigma} + c_{\alpha k\sigma} d_{m\sigma}^+) \quad (3.3)$$

avec  $d_{m\sigma}^+$  (respectivement  $d_{m\sigma}$ ) est l'opérateur de création (respectivement annihilation) d'un électron de spin  $\sigma$  dans la boite quantique  $m$  (1 ou 2).

$H_d$  est l'hamiltonien qui décrit les électrons dans les boites quantiques ainsi que le couplage entre eux.

$$H_d = \sum_{\sigma m} \varepsilon_m n_{m\sigma} + U n_{m\uparrow} n_{m\downarrow} + \sum_{\sigma} t (d_{1\sigma}^+ d_{2\sigma} + d_{2\sigma}^+ d_{1\sigma}) \quad (3.4)$$

$U$  est l'énergie d'interaction de Coulomb dans les deux boites quantiques,  $n_{m\sigma} = d_{m\sigma}^+ d_{m\sigma}$ .

Le couplage entre les électrodes et les deux boites est marqué par les éléments de matrice  $V_{\sigma}$ , ce couplage est caractérisé par la fonction d'hybridation suivante :

$$\Gamma_{\alpha\sigma}(\omega) = 2\pi \sum_k |V_{\sigma}|^2 \delta(\omega - \varepsilon_{\alpha k\sigma}) \quad (3.5)$$

dans notre cas on va considérer une fonction d'hybridation semi-circulaire de la forme  $\Gamma = \frac{2}{\pi D} \sqrt{D^2 - \omega^2}$ .

### 3.4.2 Etats propres et les fonctions propres

Dans notre système avec deux boites quantiques nous avons recensé 16 états que nous pouvons les définir de la manière suivante :

$|\alpha, \beta\rangle = \{|0,0\rangle, |\downarrow, 0\rangle, |\uparrow, 0\rangle, |0, \downarrow\rangle, |0, \uparrow\rangle, |2,0\rangle, |\downarrow, \downarrow\rangle, |\uparrow, \downarrow\rangle, |\uparrow, \uparrow\rangle, |\downarrow, \uparrow\rangle, |0,2\rangle, |2, \downarrow\rangle, |2, \uparrow\rangle, |\downarrow, 2\rangle, |\uparrow, 2\rangle, |2,2\rangle\}$ , de ces états on distingue :

L'état vide (zéro électron) :  $\{|0,0\rangle\}$ , les états à un électron :  $\{|\downarrow, 0\rangle, |\uparrow, 0\rangle, |0, \downarrow\rangle, |0, \uparrow\rangle\}$ , les états à deux électrons :  $\{|2,0\rangle, |\downarrow, \downarrow\rangle, |\uparrow, \downarrow\rangle, |\uparrow, \uparrow\rangle, |\downarrow, \uparrow\rangle, |0,2\rangle\}$ , les états à trois électrons :  $\{|2, \downarrow\rangle, |2, \uparrow\rangle, |\downarrow, 2\rangle, |\uparrow, 2\rangle\}$ , et finalement l'état à quatre électrons :  $\{|2,2\rangle\}$ .

Le couplage entre les deux boîtes rend l'hamiltonien non diagonal dans cette base, alors on va écrire l'hamiltonien dans une autre base où il sera diagonal pour qu'on puisse introduire la NCA.

$$\hat{H}_d = \sum_{i=1}^{16} E_i X_{ii} \quad (3.6)$$

Avec  $X_{ii} = |i\rangle\langle i|$  et  $E_i$  sont les valeurs propre.

Etats		( $N_{\text{electron}}, N_{\text{état}}, N_{\text{spin}}$ )	Energie (états propres)	Notation	Singulet/Triplet
$ 0,0\rangle$	1	(0,1,0)	0	$ 0\rangle$	S
$ \downarrow, 0\rangle$	2	(1,1,-1/2)	$e - t$	$ d \downarrow\rangle$	T
$ \uparrow, 0\rangle$	3	(1,1,1/2)	$e - t$	$ d \uparrow\rangle$	T
$ 0, \downarrow\rangle$	4	(1,2,-1/2)	$e + t$	$ s \downarrow\rangle$	S
$ 0, \uparrow\rangle$	5	(1,2,1/2)	$e + t$	$ s \uparrow\rangle$	S
$ 2,0\rangle$	6	(2,1,0)	$2e + \frac{U}{2} - \sqrt{\frac{U^2}{4} + 4t^2}$	$ s11\rangle$	S
$ \downarrow, \downarrow\rangle$	7	(2,2,-1)	$2e$	$ t -\rangle$	T
$ \uparrow, \downarrow\rangle$	8	(2,2,0)	$2e$	$ t0\rangle$	T
$ \uparrow, \uparrow\rangle$	9	(2,2,1)	$2e$	$ t +\rangle$	T
$ \downarrow, \uparrow\rangle$	10	(2,3,0)	$2e + U$	$ a\rangle$	T
$ 0,2\rangle$	11	(2,4,0)	$2e + \frac{U}{2} + \sqrt{\frac{U^2}{4} + 4t^2}$	$ s2\rangle$	S
$ 2, \downarrow\rangle$	12	(3,1,-1/2)	$3e + U - t$	$ 3s \downarrow\rangle$	S
$ 2, \uparrow\rangle$	13	(3,1,1/2)	$3e + U - t$	$ 3s \uparrow\rangle$	S
$ \downarrow, 2\rangle$	14	(3,2,-1/2)	$3e + U + t$	$ 3d \downarrow\rangle$	T
$ \uparrow, 2\rangle$	15	(3,2,1/2)	$3e + U + t$	$ 3d \uparrow\rangle$	T
$ 2,2\rangle$	16	(4,1,0)	$4e + 2U$	$ 4\rangle$	S

Tab.3.3 Tableau qui résume les notations utilisées et l'énergie propre calculée.

Pour chaque état propre nous avons calculé les fonctions propres correspondantes :

### Etats du singulet

$$\begin{aligned}
 |0\rangle &= |0\rangle \\
 |s \downarrow\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{1\downarrow}^+ + d_{2\downarrow}^+)|0\rangle \\
 |s \uparrow\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{1\uparrow}^+ + d_{2\uparrow}^+)|0\rangle \\
 |s11\rangle &= \cos\varphi |\tilde{s}11\rangle - \sin\varphi |\tilde{s}2\rangle \\
 |s2\rangle &= \sin\varphi |\tilde{s}2\rangle + \cos\varphi |\tilde{s}11\rangle
 \end{aligned}$$

avec

$$\begin{aligned}
 |\tilde{s}11\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{1\uparrow}^+d_{2\downarrow}^+ + d_{1\downarrow}^+d_{2\uparrow}^+)|0\rangle \\
 |\tilde{s}2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{1\uparrow}^+d_{1\downarrow}^+ + d_{2\uparrow}^+d_{2\downarrow}^+)|0\rangle
 \end{aligned}$$

et  $\tan 2\varphi = \frac{4t}{U}$

$$\begin{aligned}
 |3s \downarrow\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{1\uparrow}^+d_{1\downarrow}^+d_{2\downarrow}^+ + d_{1\downarrow}^+d_{2\uparrow}^+d_{2\downarrow}^+)|0\rangle \\
 |3s \uparrow\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{1\uparrow}^+d_{1\downarrow}^+d_{2\uparrow}^+ + d_{1\uparrow}^+d_{2\uparrow}^+d_{2\downarrow}^+)|0\rangle \\
 |4\rangle &= d_{1\uparrow}^+d_{1\downarrow}^+d_{2\uparrow}^+d_{2\downarrow}^+|0\rangle
 \end{aligned}$$

### Etats du triplet

$$\begin{aligned}
 |d\downarrow\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{1\downarrow}^+ - d_{2\downarrow}^+)|0\rangle \\
 |d\uparrow\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{1\uparrow}^+ - d_{2\uparrow}^+)|0\rangle \\
 |t-\rangle &= d_{1\downarrow}^+d_{2\downarrow}^+|0\rangle \\
 |t0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{1\uparrow}^+d_{2\downarrow}^+ + d_{1\downarrow}^+d_{2\uparrow}^+)|0\rangle \\
 |t+\rangle &= d_{1\uparrow}^+d_{2\uparrow}^+|0\rangle \\
 |a\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{1\uparrow}^+d_{1\downarrow}^+ - d_{2\uparrow}^+d_{2\downarrow}^+)|0\rangle \\
 |3d \downarrow\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{1\uparrow}^+d_{1\downarrow}^+d_{2\downarrow}^+ - d_{1\downarrow}^+d_{2\uparrow}^+d_{2\downarrow}^+)|0\rangle
 \end{aligned}$$

$$|3s \uparrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{1\uparrow}^+ d_{1\downarrow}^+ d_{2\uparrow}^+ - d_{1\uparrow}^+ d_{2\uparrow}^+ d_{2\downarrow}^+) |0\rangle$$

### 3.4.3 Self-énergies et fonction spectrale

Le calcul dans le cadre de la NCA exige la définition pour chaque état local  $|i\rangle$  un propagateur ionique  $P(\omega)$  et la fonction spectrale  $\rho(\omega)$  correspondante par :

$$\rho(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}\Gamma(\omega) \quad (3.7)$$

$$P_i(\omega) = \frac{1}{\omega + i0^+ - E_i - \Sigma_i(\omega)} \quad (3.8)$$

avec  $\Sigma_i(\omega)$  et la self énergie pour chaque état local  $|i\rangle$ . Ce qui nous a conduits à calculer  $\Sigma_i(\omega)$  par :

$$\begin{aligned} \Sigma_i(\omega) = & \sum_{f i \sigma} \frac{1}{\pi} \int d\varepsilon f(-\varepsilon) \Gamma_\sigma(\varepsilon) P_i(\omega - \varepsilon) |N_\sigma^{fi}|^2 \\ & + \sum_{f i \sigma} \frac{1}{\pi} \int d\varepsilon f(\varepsilon) \Gamma_\sigma(\varepsilon) P_i(\omega + \varepsilon) |N_\sigma^{if}|^2 \end{aligned} \quad (3.9)$$

La projection sur l'état  $d_{m\sigma}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{1\uparrow}^+ + d_{2\uparrow}^+)$  (couplage avec les électrodes) donne :

$$d_{m\sigma}^+ = \sum_{if} N_\sigma^{fi} X^{fi} \text{ où } X^{fi} = |f\rangle\langle i|$$

alors on peut obtenir les éléments de matrices  $N_\sigma^{fi}$  par :

$$N_\sigma^{fi} = \langle f | d_{m\sigma}^+ | i \rangle \quad (3.10)$$

Après avoir calculé les self-énergies il est possible d'obtenir la fonction de Green qui nous permis de tracé la densité d'état.

$$\begin{aligned} \ll d_{1\uparrow}^+ d_{1\uparrow} \gg = & \frac{1}{Z_0} \left\{ \sum \int d\varepsilon e^{-\beta\varepsilon} p_i^*(\varepsilon) P_f(\omega + \varepsilon) |M^{fi}|^2 \right. \\ & \left. - \sum \int d\varepsilon e^{-\beta\varepsilon} p_i(\varepsilon) P_f^*(\varepsilon - \omega) |M^{if}|^2 \right\} \end{aligned} \quad (3.11)$$

où  $p_i(\varepsilon)$  est la densité spectrale :

$$p_i(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}P_i(\varepsilon) \quad (3.12)$$

et les éléments de matrice  $M^{fi}$  sont définis par  $M^{fi} = \langle f | d_{1\uparrow}^+ | i \rangle$ . La fonction de partition  $Z_0 = \sum \int d\varepsilon e^{-\beta\varepsilon} p_i(\varepsilon)$ .

#### 3.4.4 Résultats du modèle utilisé :

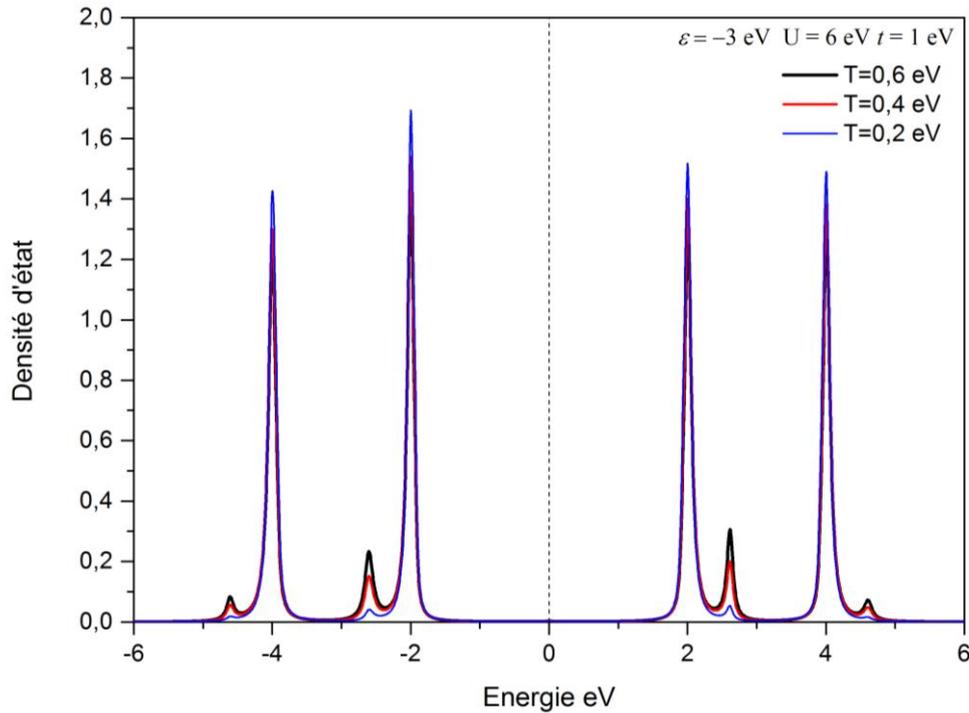
Notre modèle à deux boîtes quantique en parallèle connectées à des électrodes non magnétique est introduit dans un programme sur fortran afin d'effectuer des calculs numériques. Le programme permis les entrées suivantes :

- La température des électrodes  $T$ .
- Les énergies des deux boîtes quantiques  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon$ .
- L'énergie d'interaction de Coulomb  $U$ .
- Le couplage entre les deux boîtes quantiques  $t$ .
- Le couplage aux électrodes  $\Gamma$ .

Nos résultats sont présentés en variant ces paramètres et voir l'évolution de la fonction spectrale.

#### L'influence de la température

Dans ces conditions on voit clairement que la densité d'état est sensible à la variation de la température.



**Fig. 3.15** Fonction spectrale pour différentes valeurs de la température  $T$  (le couplage aux électrodes est de  $\Gamma = 0.05 \text{ eV}$ ).

Au fur et à mesure qu'on baisse la température les pics à  $-4 \text{ eV}$ ,  $-2 \text{ eV}$ ,  $2 \text{ eV}$  et  $4 \text{ eV}$  deviennent de plus en plus intense alors que les pics satellites  $-4.6 \text{ eV}$ ,  $-2.6 \text{ eV}$ ,  $2.6 \text{ eV}$  et  $4.6 \text{ eV}$  disparaissent, un résultat qui se concorde avec la limite atomique ( $\beta \rightarrow \infty$ ). Dans cette configuration on est à un remplissage de 50% c'est-à-dire  $n = 2$ .

### L'influence du couplage entre les boîtes

Pour cette configuration ( $\varepsilon = -3 \text{ eV}$ ,  $U = 6 \text{ eV}$  et  $T = 0.6 \text{ eV}$ ) on remarque que les pics s'éloignent du niveau de Fermi, lorsque le couplage entre les deux boîtes devient de plus en plus faible. Lorsque le couplage  $t$  est complètement nul, on a seulement deux pics c'est le cas d'un système avec une seule boîte [26] et on remarque que l'espacement entre les deux pics correspond exactement  $U = 6 \text{ eV}$ . Dans ce cas aussi il est clair qu'on est à un remplissage de 50% ( $n = 2$ ).

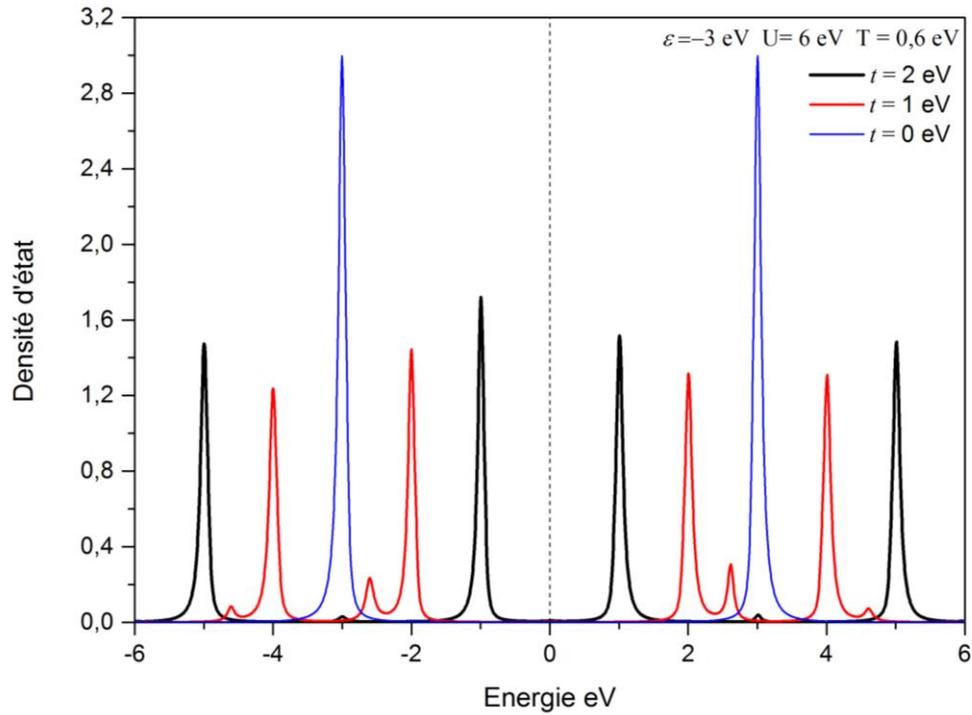


Fig. 3.16 Fonction spectrale pour différentes valeurs du couplage  $t$  (le couplage aux électrodes est  $d_e = 0.05$  eV).

### L'influence de l'interaction de Coulomb

La variation de  $U$  montre que les pics satellites fusionnent avec les pics principaux au fur et à mesure que  $U$  augmente.

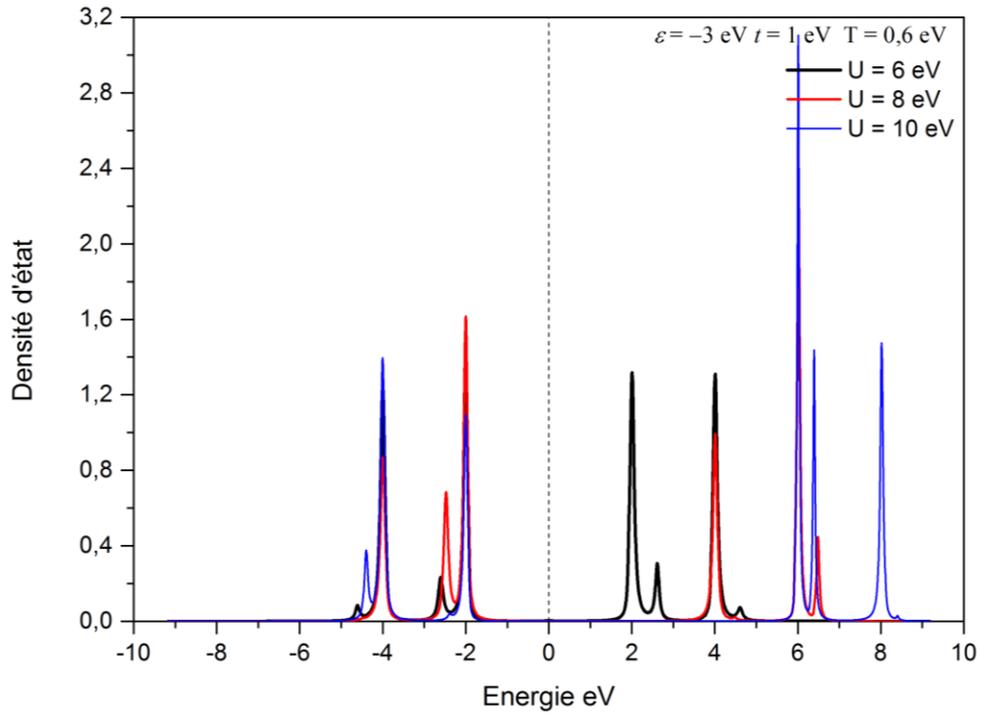


Fig. 3.17 Fonction spectrale pour différentes valeurs d'interaction de Coulomb  $U$  (le couplage aux électrodes est de  $\Gamma = 0.05$  eV).

### L'influence de l'énergie des boîtes

Lorsqu'on varie l'énergie des boîtes on remarque qu'on passe par différent

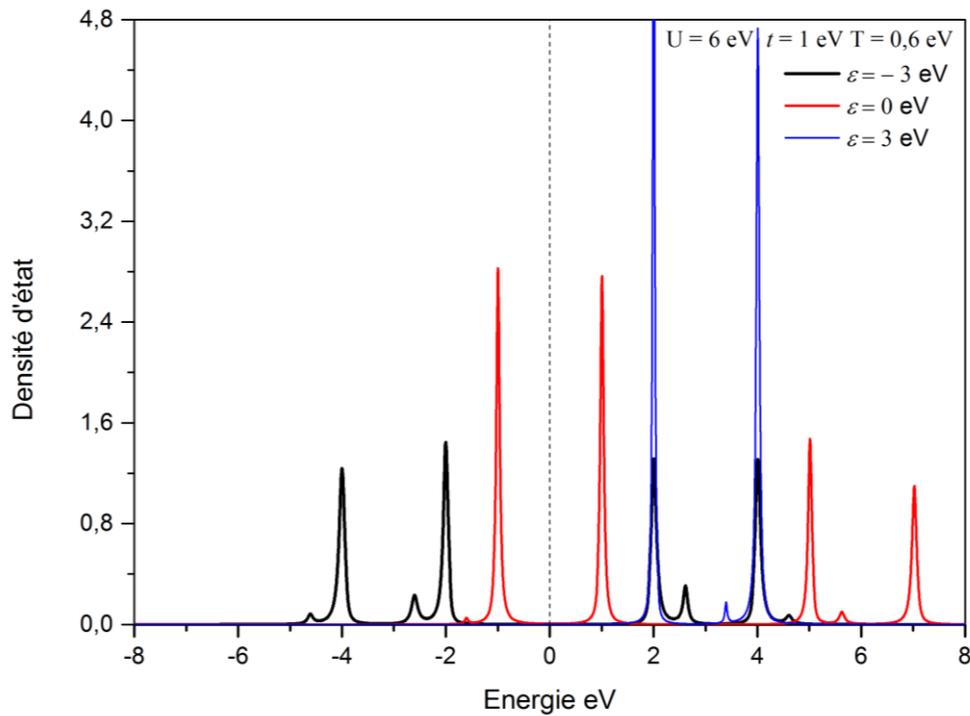


Fig. 3.18 Fonction spectrale pour différentes valeurs d'énergie des boîtes  $\varepsilon$  (le couplage aux électrodes est de  $\Gamma = 0.05$  eV).

remplissage :  $n = 0$  pour  $\varepsilon = 3 \text{ eV}$ ,  $n = 1$  pour  $\varepsilon = 0 \text{ eV}$  et  $n = 2$  pour  $\varepsilon = -3 \text{ eV}$ , en gardant les paramètres  $U = 6 \text{ eV}$ ,  $t = 1 \text{ eV}$  et  $T = 0.6 \text{ eV}$ .

### L'influence du couplage aux électrodes à haute température

Lorsque le couplage aux électrodes varie en grandissant on voit que les pics perdent en intensité et deviennent de plus en plus large. La raison est que lorsque le couplage est fort on a plus d'électrons qui entre en interaction avec les électrons des deux boites. Là les deux boites perdent leurs caractéristiques d'atomes artificiels.

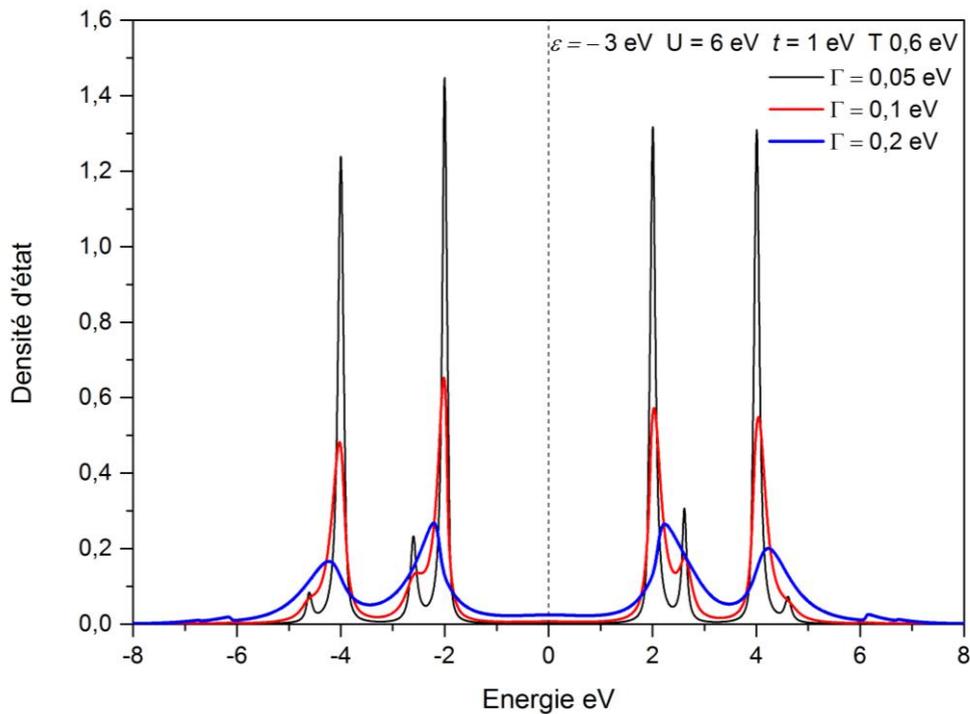
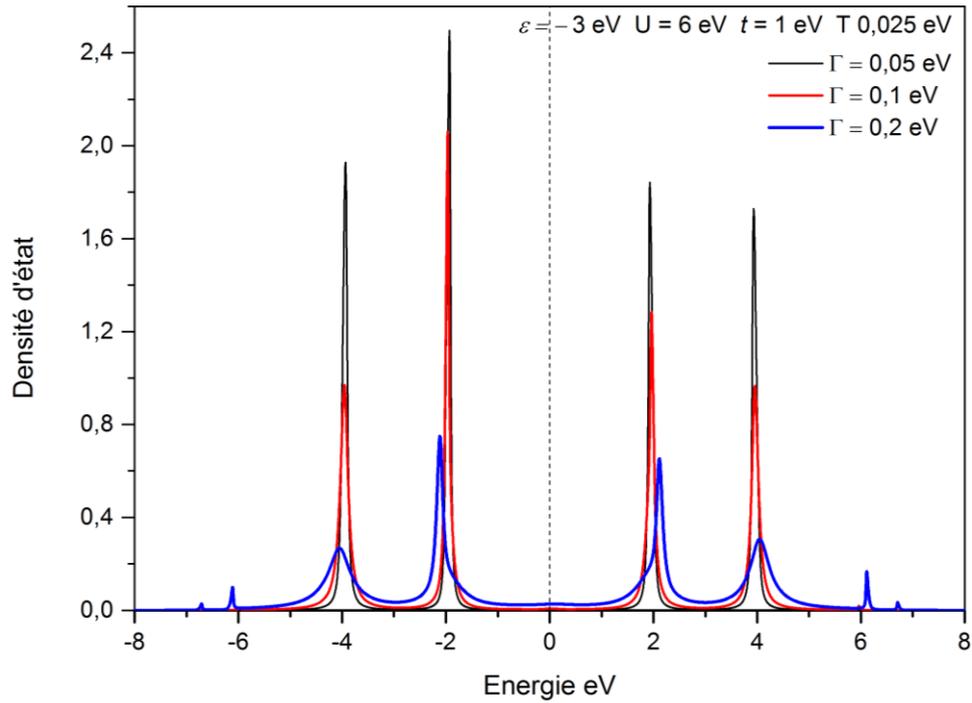


Fig. 3.19 Fonction spectrale pour différentes valeurs de couplage aux électrodes  $\Gamma$  à haute température.

### L'influence du couplage aux électrodes à haute température

Dans ce cas le risque moins élevé de perdre cette caractéristique avec une température plus basses, on remarque que l'élargissement des pics est moins important qu'avec une température élevée  $T = 0.6 \text{ eV}$ .



**Fig. 3.20** Fonction spectrale pour différentes valeurs de couplage aux électrodes  $\Gamma$  à température basse.

Suite aux résultats trouvés nous avons pu vérifier le bon déroulement de notre calcul numérique, avec ce modèle, les courbes montrent la fonction spectrale pour différentes valeurs d'énergie et du couplage ainsi les valeurs d'interaction de Coulomb  $U$  des boîtes à basse et haute température avec  $\Gamma = 0.05$  eV.

## Références bibliographiques

---

- [1] Z. Bai, L. Shen, Q. Wu, M. Zeng, J.-S.Wang, G. Han, and Y. P. Feng, Phys. Rev. B **87**, 014114 (2013).
- [2] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki, and K. Ando, Nature Mater. **3**, 868 (2004).
- [3] S. S. P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P. M. Rice, B. Hughes, M. Samant, and S.-H. Yang, Nature Mater.**3**, 862 (2004).
- [4] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnar, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. M. Treger, Science **294**, 1488 (2001).
- [5] V. V. Bannikov, I. R. Shein, and A. L. Ivanovskii, Tech. Phys. Lett. **33**, 541 (2007).
- [6] S. Bertaina, L. Chen, N. Groll, J. Van Toll, N. S. Dalal, and I. Chiorescu, Phys. Rev. Lett. **102**, 050501 (2009).
- [7] Y. Fei, Am. Miner. **84**, 272 (1999).
- [8] R. C. Whited, J. C. Flaten, and W. C. Walker, Solid State Commun. **13**, 1903 (1973).
- [9] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, Phys. Rev. B **44**, 943 (1991).
- [10] L.-J. Shi, Phys. Lett. A **374**, 1292 (2010).
- [11] C. Arhammar, C. MoysesAraujo, K. V. Rao, S. Norgren, B. Johansson, and R. Ahuja, Phys. Rev. **B 82**, 134406 (2010).
- [12] Z. Bai, L. Shen, Q. Wu, M. Zeng, J.-S.Wang, G. Han, and Y. P. Feng, Phys. Rev. B **87**, 014114 (2013).
- [13] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [14] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, Phys. Rev. B **44**, 943 (1991).

- [15] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2K: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Vienna University of Technology, Vienna, 2001), ISBN 3-95010311-2.
- [16] E. Sjostedt, L. Nordstrom, and D. J. Singh, *Solid State Commun.* **114**, 15 (2000).
- [17] B. Gu, N. Bulut, T. Ziman, and S. Maekawa, *Phys. Rev. B* **79**, 024407 (2009).
- [18] J. E. Jaffe, J. A. Snyder, Z. Lin, and A. C. Hess, LDA and GGA calculations for high-pressure phase transitions in ZnO and MgO, *Phys. Rev. B* **62**, 1660 (July 2000).
- [19] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Thomson Learning Publication, 1976, p. 80.
- [20] K. Sato, L. Bergqvist, J. Kudrnovsky, P. H. Dederichs, O. Eriksson, I. Turek, B. Sanyal, G. Bouzerar, H. KatayamaYoshida, V. A. Dinh, T. Fukushima, H. Kizaki, and R. Zeller, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 1633 (2010).
- [21] H. A. Jahn et E. Teller : Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I orbitale degeneracy. *Proc. R. Soc. Lond. A*, **161**, 220, 1937.
- [22] X. Luo and R. M. Martin, *Phys. Rev. B* **72**, 035112 (2005).
- [23] A. Stroppa and G. Kresse, *Phys. Rev. B* **79**, 201201 (2009).
- [24] F. Viot, R. Hayn, and A. Boukourt, *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 025503 (2011).
- [25] V. Sharma, G. Pilania, and J. E. Lowther, *AIP Adv.* **1**, 032129 (2011).
- [26] P. Lombardo, Y. Ezzaidi, R. Hayn, *Physica E*, **44**: 168-171, (2011).

# Conclusion générale

---

Ce travail nous a permis l'étude de la structure électronique et les propriétés magnétique de l'oxyde de magnésium MgO dopé par le manganèse Mn. Le matériau présente un grand intérêt pour les dispositifs spintronique et en particulier dans le domaine des jonctions magnétiques à effet tunnel MJT et le domaine pour la construction des qubit, ainsi notre travail nous a permis d'étudier un système à deux boîtes quantiques, un système qui représente la base des transistor à un seul électron SET.

La présentation dans le premier chapitre de la spintronique à pour intérêt de souligne les principaux enjeux physique à surmonter pour manipuler les spins électroniques dans les applications innovantes. Les méthodes *ab initio* basées sur la théorie de la fonctionnelle densité sont décrites au deuxième chapitre. Nous exposons la LSDA (approximation de la densité locale polarisée en spin) qui utilise le potentiel d'échange-corrélation du gaz d'électrons homogène pour décrire l'énergie du système étudié. Cette fonctionnelle est insuffisante pour décrire l'état fondamental des composés à électrons fortement corrélés tel que les matériaux II-VI dopés par des métaux de transition. La LSDA+ $U$ , qui se distingue de la LSDA par une correction de type Hubbard pour les électrons des couches  $3d$ , est suggérée pour décrire l'état fondamental de ces composés. Brièvement nous présentons le principe de la méthode des fonctions Green ainsi que l'approximation NCA (Non-Crossing Approximation) que nous utilisons dans le calcul de la fonction spectrale de deux boîtes quantiques en parallèles.

Nos résultats sont présentés dans le troisième chapitre dans l'ordre suivant : dans les cas les plus normales, l'oxyde de magnésium dopé avec du manganèse qui est un métal de transition de configuration  $d^5$ , affiche un état haut spin une bonne configuration pour des applications qubit. Sharma. V et al. ont proposé une solution bas spin pour utilisation en qubit, et qui donne au matériau la possibilité d'être demi-métallique, malheureusement, nos calculs ont bien montrés que cette solution (bas spin) dans les conditions normales n'est pas stable. Le calcul de la densité d'état avec la LSDA+ $U$  montre que la solution est bien possible avec l'apparition d'un pic important

dans le niveau de Fermi pour les spins down. Un pic qui va disparaître avec l'introduction de la distorsion de JT (état  $t_{2g}$  partiellement rempli). Néanmoins cette solution reste intéressante pour de nombreuses applications, alors qu'elle peut être stabilisée par la réduction de la distance Mn-O par la pression chimique par exemple.

Dans le cas des boîtes quantiques nous avons établi un modèle très simplifié où nous avons pris une et même énergies pour les deux boîtes, les potentiels chimiques des deux électrodes sont aussi égaux. Pour simplification aussi nous avons considéré que les deux boîtes sont très loin, pour que le couplage de Hund ne se manifeste pas, ainsi que l'interaction de coulomb entre les deux, le couplage entre les boîtes quantique et les deux électrodes est le même. C'est simplifications nous ont permis de traité le problème à l'équilibre pour différents remplissage (0, 1, 2, 3, 4 électrons) des deux boîtes. Alors nous avons vérifiés nos résultants par la symétrie électron-trou et la limite atomique.

Finalement et comme perspective qu'ouvre cette thèse, et que cette dernière étude peut être améliorée par l'introduction pas à pas de tous les paramètres de la simplification pour pouvoir calculer le courant polarisé en spin à travers les deux boîtes quantiques.

# Transition between high-spin and low-spin states in Mn-doped MgO

S. Meskine<sup>\*1,2</sup>, A. Boukourt<sup>1,2</sup>, R. Hayn<sup>1</sup>, and A. Zaoui<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Aix-Marseille Université, IM2NP-CNRS UMR 7334, Campus St. Jérôme, Case 142, 13397 Marseille Cedex 20, France

<sup>2</sup> Laboratoire d'Elaboration et Caractérisation Physico Mécanique et Métallurgique des Matériaux (ECP3M), Département de Génie Electrique, Faculté des Sciences et de la Technologie, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 27000 Mostaganem, Algeria

<sup>3</sup> Modelling and Simulation in Materials Science Laboratory, Physics Department, University of Sidi Bel-Abbes, 22000 Sidi Bel-Abbes, Algeria

Received 12 March 2013, revised 15 November 2013, accepted 18 November 2013

Published online 14 February 2014

**Keywords** electronic structure, MgO, spin qubits, spintronics

\* Corresponding author: e-mail [said.meskine@gmail.com](mailto:said.meskine@gmail.com)

Using first-principle band structure methods, we investigate the electronic and magnetic properties of Mn-doped MgO in rock salt structure. Two approaches have been compared: the local spin-density approximation (LSDA) and the LSDA + U with a Hubbard-like Coulomb term. In both approximations,

by reducing the lattice parameter, a transition from the high-spin ( $S = 5/2$ ) to a low-spin ( $S = 1/2$ ) state has been found. The high-spin state is insulating, whereas the low-spin state corresponds to a half-metallic ferromagnet if the Jahn–Teller effect can be avoided.

© 2014 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

**1 Introduction** Spintronics is a new branch of science and technology with the purpose to manipulate the electron spin and not only its charge for information processing [1]. In the recent past, it has already seen spectacular successes like for instance the discovery of the giant magnetoresistance effect (GMR) that has found numerous technological applications. That effect led to a tremendous increase of the information density stocked in magnetic hard disks by an important improvement of the read heads.

One of the actual problems in spintronics is the search of new materials that are semiconducting and magnetic at the same time. Despite a considerable progress in recent years, a reliable diluted magnetic semiconductor (DMS) who remains ferromagnetic at room temperature is still lacking. There is a large number of DMS materials, which had been investigated, most of them belong to the III–V (GaAs, GaN, etc.) or II–VI semiconductor class (CdTe, ZnSe, and others) that are doped with transition metal ions like Mn [2, 3]. In the present study, we will concentrate on MgO:Mn for which a half-metallic ferromagnetic state (with spin  $S = 1/2$ ) was recently proposed [4]. The magnetism of MgO with magnetic or non-magnetic impurities was also studied in other works [5–7].

The most advanced part of spintronics digresses completely from classical electronics since it aims to manipulate single spins. The final hope is to find a material for quantum

computing or quantum information processing. The material MgO:Mn is also interesting for that purpose since its large spin ( $S = 5/2$ ) of the  $Mn^{2+}$  ion allowed recently a “multiphoton coherent manipulation” [8] and is therefore a very good representation of a large-spin qubit.

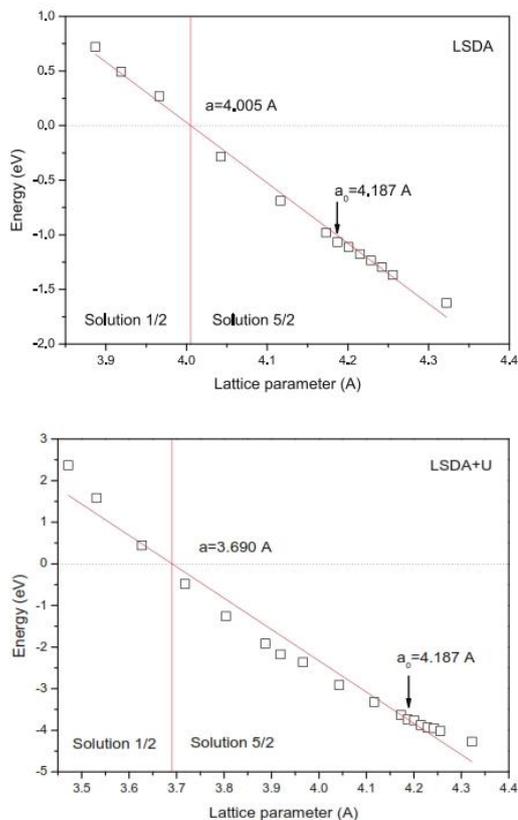
It is apparent that the prediction of half-metallic ferromagnetism in MgO:Mn is in contradiction to the use of  $Mn^{2+}$  ions as large spin qubits. The resolution of this contradiction is the main purpose of the present paper. To this end we performed a first principle study of Mn impurities in bulk MgO by using the local spin-density approximation (LSDA) and the LSDA + U methods. As will be explained in detail below, we find two solutions, a high-spin solution ( $S = 5/2$ ) that is stable for the experimental lattice constant and a low-spin solution ( $S = 1/2$ ) that can be stabilized in the compressed lattice. We also show that the half-metallic behavior of the low-spin solution disappears in the case of a static Jahn–Teller distortion.

**2 Material parameters of MgO** MgO is a II–VI compound being a nonmagnetic ionic insulator with a wide band gap [5, 9]. Recently, it became famous since it allows a giant magnetoresistance in magnetic tunnel junctions (MTJ) of the form Fe/MgO/Fe or similar ones [10–12]. Therefore, it is of huge interest as a tunneling barrier in spintronics. MgO

crystallizes in the rocksalt structure with an experimental lattice constant of 4.213 Å [13]. The lattice is face centered cubic (fcc), with each O anion surrounded by six Mg cations and vice versa, in a regular octahedral arrangement. It has a band gap of 7.81 eV [9]. The influence of all kinds of impurities on its electronic structure is of highest technological interest. MgO was proposed to become ferromagnetic by doping with Mn [4], Cr [5], V [6], or other, nonmagnetic impurities B, C, or N [7]. Here, we will investigate in detail the magnetic properties of MgO:Mn. We are especially interested in the stability of the different spin states ( $S = 1/2$  or  $5/2$ ) for both approximations, LSDA and LSDA + U.

**3 Method of calculation** Our calculations are based on the density functional theory (DFT) in the LSDA [14], or with additional Hubbard correlation terms describing on-site electron–electron repulsion associated with the 3d narrow bands (LSDA + U approach) [15]. We are using the WIEN2k code [16] of the full potential-linear augmented plane wave (FP-LAPW) method [17]. In this method, the unit cell is partitioned into non-overlapping muffin-tin spheres around the atomic sites and an interstitial region. In both regions, different basis sets are used. The scalar-relativistic Kohn–Sham equations based on the DFT are solved in a self-consistent scheme. We have used Mg (3s and 3p), O (2s and 2p), and the Mn (3p, 4s, and 3d) electrons in the valence states. We study the Mn impurity in MgO using a  $(2 \times 2 \times 2)$  supercell containing 32 atoms to calculate its electronic and magnetic properties. The relevant convergence parameter is  $R_{\text{MT}} \cdot K_{\text{max}}$ , which is the upper limit of the angular momentum expansions of the wave functions inside the non-overlapping spheres surrounding the atomic sites. In our calculations it was chosen to be  $R_{\text{MT}} \cdot K_{\text{max}} = 8$ , where  $K_{\text{max}}$  is the maximum modulus of reciprocal lattice vector, and  $R_{\text{MT}}$  is the muffin-tin spheres radius. The muffin-tin radii of Mg, O, and Mn were chosen as 1.97, 2.08, and 1.85 a.u., respectively. The LSDA + U calculations are performed with a value of  $U_{\text{eff}} = U - J = 6$  eV. That is a characteristic value for Mn [18], but the results to be discussed below are not very sensitive to the actual value of  $U_{\text{eff}}$ . We replace one of the Mg ions by Mn in the 32 atoms supercell corresponding to a doping concentration of 6.25%. To study the Jahn–Teller effect we used a supercell of 64 atoms.

**4 Results and discussion** In the WIEN2k code, the initial magnetic state can be prepared with different magnetic moments. In dependence on the chosen initial state, we found two different magnetic solutions for a wide range of lattice parameters (see Fig. 1). That is true for both functionals, LSDA and LSDA + U. Both solutions correspond to a  $d^5$  configuration. The cubic crystal field of MgO splits the Mn 3d states into a lower triplet of  $t_{2g}$  and an upper doublet of  $e_g$  states. It is better to call it ligand field splitting since it is dominated by hybridization effects to the nearest oxygen neighbors. The electrostatic field contribution is only small. In cubic ligand field with  $d^5$  configuration exist only two possible spin states, either all

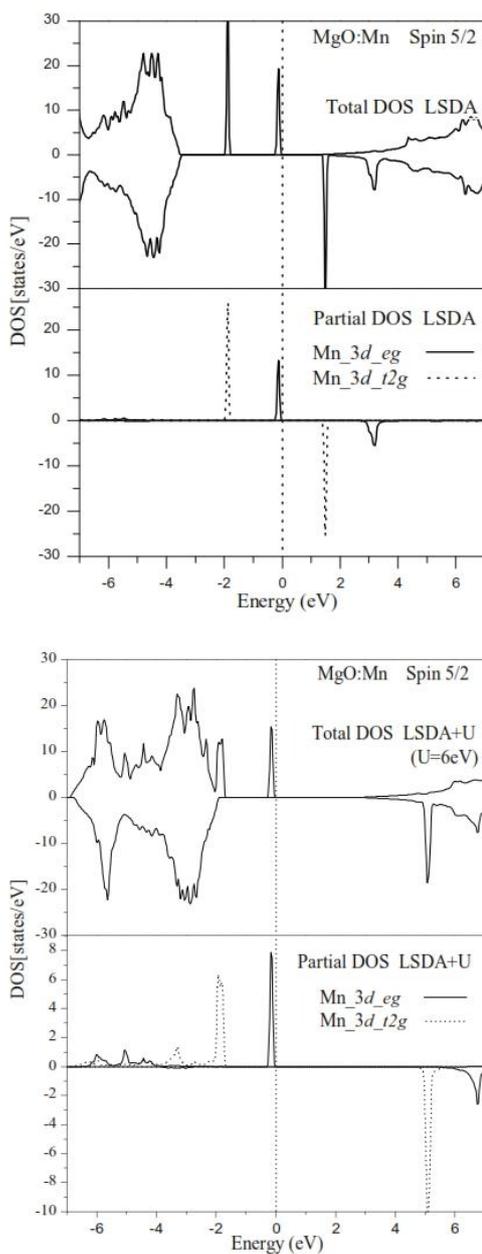


**Figure 1** Energy difference between the high-spin and the low-spin solution of MgO:Mn in LSDA (above) and in LSDA + U (below) as a function of the lattice constant. The low-spin solution ( $S = 1/2$ ) is stable below a critical value, which is indicated for both approximations. Both critical values are smaller than the experimental lattice constant of MgO being 4.213 Å. The indicated lattice constant corresponds to the LSDA energy minimum of MgO. The broken line is a linear fit to the numerical data (squares).

the five electrons have the same spin direction ( $S = 5/2$ ) or the  $e_g$  states are completely empty and the  $t_{2g}$  states are filled with five electrons which leads to  $S = 1/2$ . Both solutions are possible but they have different energies.

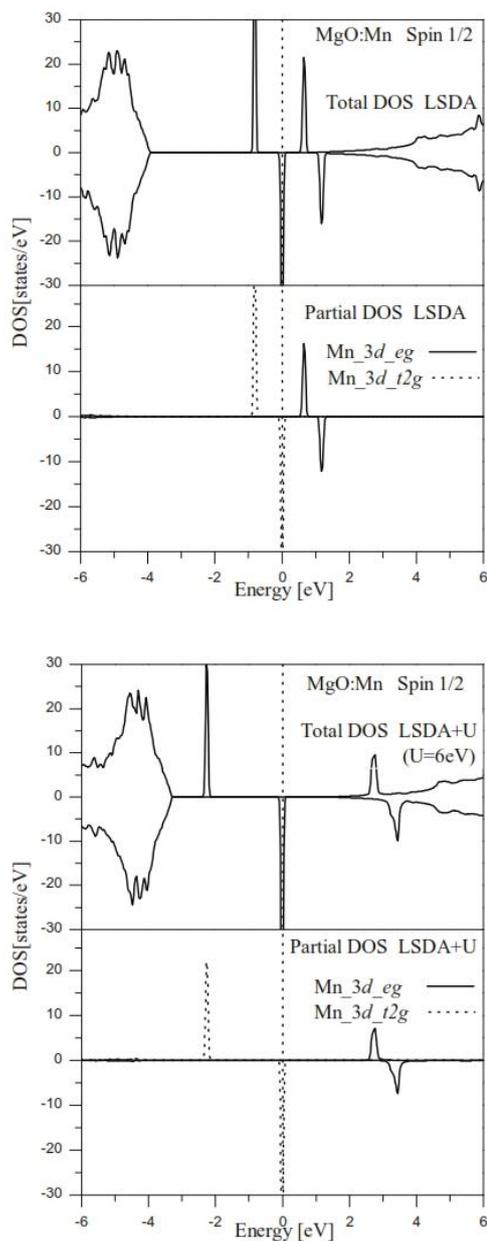
The high-spin solution is stable for large lattice constants. That is easy to understand by the interplay of exchange and ligand field splitting. A large Mn–O distance decreases the ligand field and favors the high-spin solution since the exchange splitting is independent of the lattice constant. The low-spin solution can only be stabilized if the ligand field splitting becomes larger than the exchange splitting.

For a more detailed understanding, we compare in Fig. 2 the DOS of the high-spin solution in LSDA and LSDA + U. In all calculations that will be discussed below the lattice constant is fixed to  $a_0 = 4.187$  Å, which corresponds to the LSDA energy minimum of MgO. For pure MgO, the LSDA band-gap is 5.0 eV. The valence-band maximum in MgO is mainly due to the O (2p) states, while the Mg (3s) states



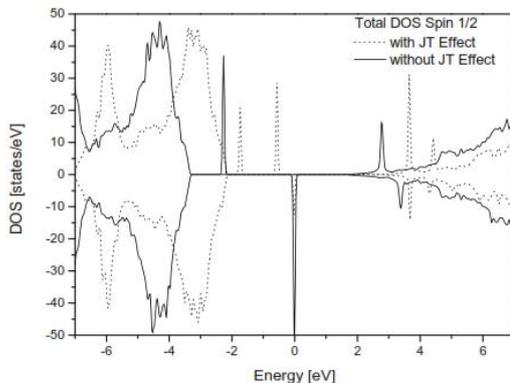
**Figure 2** Density of states of the high-spin solution in LSDA (above) and in LSDA + U (below).

constitute the bottom of the conduction band. The energy difference between the top of the valence band and the bottom of the conduction band does not change by adding Mn impurities. The MgO band-gap is clearly visible in Figs. 2 and 3. In LSDA, the Mn 3d levels are located in the middle of the band-gap. The ligand-field splitting between  $t_{2g}$  (below) and  $e_g$  (above) is about 2 eV for majority and minority spin.



**Figure 3** Total and partial densities of states of the low-spin solution in LSDA (above) and in LSDA + U (below).

The spectral weight ratio between triplet and doublet is about 3:2 as can be expected. The 3d levels are visible as separate peaks in the band-gap corresponding to localized energy states with the only exception of the unoccupied  $e_g$  states with minority spin that is dissolved in the conduction band. The exchange splitting of the  $S = 5/2$  solution is about 3.5 eV, much larger than the exchange splitting of the  $S = 1/2$  solution since each uncompensated spin contributes to it.



**Figure 4** Influence of the Jahn–Teller effect on the total and partial densities of states for spin 1/2 (LSDA + U method).

The high-spin solution represents an insulating state, both in LSDA and in LSDA + U. But the energy gap in LSDA of about 1.5 eV is unrealistically small, which is improved in the LSDA + U method (Fig. 2 below). There, the occupied 3d levels go down in energy and the 3d minority spin peaks lie in the conduction band, the unoccupied  $t_{2g}$  level is at about 5 eV above Fermi level. That energy position should be visible in spectroscopic methods that measure unoccupied states, as inverse photoemission spectroscopy (IPES) or electron energy loss spectroscopy (EELS). The occupied bands, on the other hand, are visible in photoemission experiments. Comparing the LSDA solution above with the LSDA + U solution below (Fig. 2), one notes that the occupied levels are not very sensitive to the Coulomb interaction  $U$ .

The low-spin solution ( $S=1/2$ ) is visible in Fig. 3 and differs drastically from the high-spin solution. First of all, it shows half-metallic behavior. The majority spin  $t_{2g}$  level (at  $-1$  eV in LSDA and at  $-2$  eV in LSDA + U) is occupied with three electrons. Therefore, two electrons remain for the minority spin  $t_{2g}$  band, which is partially filled leading to half-metallic behavior. The half-metallic behavior leads to a ferromagnetic coupling between the different impurity sites by the double-exchange mechanism [3]. That is in contrast to the insulating case ( $S=5/2$ ) where the antiferromagnetic super-exchange is expected to be the relevant exchange mechanism for neighboring spins. For the  $S=1/2$  solution as well, the LSDA + U DOS is more realistic than the LSDA one. The several peak positions can be checked by the spectroscopies discussed above.

Due to the partially filled  $t_{2g}$  level, the low-spin solution might show a Jahn–Teller effect. A similar situation appears in GaN:Mn where the Jahn–Teller was recently investigated by *ab initio* methods [19–21]. To check that possibility, we investigated a 64 atoms supercell with a static Jahn–Teller displacement of the 6 oxygen atoms that surround the impurity. The distorted octahedra is not complete for a 32 atoms supercell. By optimizing the energy, we find indeed a dramatic change of the DOS for  $S=1/2$  but not for  $S=5/2$ . As it is shown in Fig. 4, the  $t_{2g}$  levels are now split. From

simple electron counting arguments follows already that the Fermi-level is located at the upper boarder of the lower  $t_{2g}$  sub-band. Such an insulating behavior is confirmed by a closer look on the DOS around the Fermi-level (not shown). It should be noted, however, that the Jahn–Teller effect might be avoided by dynamical effects, doping or temperature influence that were not studied in our work.

**5 Conclusions and perspectives** At the experimental lattice constant, substitutional Mn impurities in MgO carry a high spin  $S=5/2$ . They are therefore excellent realizations of a large spin qubit. Due to the spherically symmetric charge and spin density of the  $d^5$  configuration, the spin–orbit coupling is expected to be small. Nevertheless, it might be crucial for the coupling of the  $S=5/2$  spin to neighboring impurities and to nuclear spins, and should eventually be investigated in further *ab initio* studies. A detailed understanding of the coupling of the local spin to its environment is important to reduce the decoherence of the spin qubit.

The half-metallic ferromagnetic solution with  $S=1/2$  that was previously proposed [4] is only metastable for the experimental lattice constant, but might be stabilized by external pressure. We calculated the corresponding pressure values within the LSDA or LSDA + U methods to be 25 or 134 GPa, respectively. The lattice constant has to be reduced by about 5%, which is a considerable value, however. An alternative could be the use of chemical pressure to reduce the Mn–O distance. We showed also that the half-metallic behavior of the  $S=1/2$  solution might disappear by the Jahn–Teller effect. Finally, we would like to point out the importance of our work for the use of MgO as a tunneling barrier. In that case, Mn impurities are expected to change the tunneling current and the performance of the tunneling barrier. The presence of two magnetic solutions, one stable and the other metastable, might influence the scattering of charge carriers. However, the details of these processes have still to be elucidated.

## References

- [1] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnar, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. M. Treger, *Science* **294**, 1488 (2001).
- [2] H. Ohno, *Science* **281**, 951 (1998).
- [3] K. Sato, L. Bergqvist, J. Kudrnovsky, P. H. Dederichs, O. Eriksson, I. Turek, B. Sanyal, G. Bouzerar, H. Katayama-Yoshida, V. A. Dinh, T. Fukushima, H. Kizaki, and R. Zeller, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 1633 (2010).
- [4] V. Sharma, G. Pilania, and J. E. Lowther, *AIP Adv.* **1**, 032129 (2011).
- [5] L.-J. Shi, *Phys. Lett. A* **374**, 1292 (2010).
- [6] C. Arhammar, C. Moyses Araujo, K. V. Rao, S. Norgren, B. Johansson, and R. Ahuja, *Phys. Rev. B* **82**, 134406 (2010).
- [7] V. V. Bannikov, I. R. Shein, and A. L. Ivanovskii, *Tech. Phys. Lett.* **33**, 541 (2007).
- [8] S. Bertaina, L. Chen, N. Groll, J. Van Toll, N. S. Dalal, and I. Chiorescu, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 050501 (2009).

- [9] R. C. Whited, J. C. Flaten, and W. C. Walker, *Solid State Commun.* **13**, 1903 (1973).
- [10] S. S. P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P. M. Rice, B. Hughes, M. Samant, and S.-H. Yang, *Nature Mater.* **3**, 862 (2004).
- [11] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki, and K. Ando, *Nature Mater.* **3**, 868 (2004).
- [12] Z. Bai, L. Shen, Q. Wu, M. Zeng, J.-S. Wang, G. Han, and Y. P. Feng, *Phys. Rev. B* **87**, 014114 (2013).
- [13] Y. Fei, *Am. Miner.* **84**, 272 (1999).
- [14] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [15] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991).
- [16] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2K: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Vienna University of Technology, Vienna, 2001), ISBN 3-9501031-1-2.
- [17] E. Sjöstedt, L. Nordstrom, and D. J. Singh, *Solid State Commun.* **114**, 15 (2000).
- [18] B. Gu, N. Bulut, T. Ziman, and S. Maekawa, *Phys. Rev. B* **79**, 024407 (2009).
- [19] X. Luo and R. M. Martin, *Phys. Rev. B* **72**, 035112 (2005).
- [20] A. Stroppa and G. Kresse, *Phys. Rev. B* **79**, 201201 (2009).
- [21] F. Viot, R. Hayn, and A. Boukourt, *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 025503 (2011).