

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° :



DOMAINE : Sciences de la matière
FILIERE : Physique
OPTION : Physique des Matériaux

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par: BENTALEB Bochra

Intitulé

**Effet de contrainte sur les propriétés
magnétiques des films minces de Fer**

Soutenu le 27 /06 /2018 devant le jury composé de:

LATELLI Hamida	Université de M'sila	Président
BOUSSENDEL Abdelmadjid	Université de M'sila	Rapporteur
BENHAMIDA Mohamed	Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2017/2018

REMERCIEMENTS

*Un très grand merci au bon DIEU qui est toujours présent avec moi dans
Le bonheur et dans le pire.*

Je remercie, en premier lieu, mon encadreur

*Monsieur BOUSSENDEL Abdelmadjid, Maitre de conférences
à l'université Mohamed BOUDIAF de M'sila, qui malgré ses
nombreuses occupations, à dispenser sans compter son temps
et ses conseils pour l'élaboration du mémoire.*

J'adresse un vif remerciement à Mr. H'mida Latelli,

*Professeur à l'université de M'Sila, qui a bien voulu me faire
l'honneur d'examiner ce travail et de présider le jury.*

*Je tiens à remercier aussi Mr. BENHAMIDA Mohamed, Maitre de
conférences à l'Université Mohamed BOUDIAF de M'sila, d'avoir
accepté d'évaluer ce travail, Mes remerciements s'adresse aussi à
mes enseignants du département de Physique.*

Mes remerciements les plus vifs à toute ma famille.

Mes remerciements à toutes mes amis...

Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

Dédicaces



Je dédie ce modeste travail

A la mémoire de ma mère...

A mon père.

A mon fiancé : Djamel Bezaf

Mes frères et à mes sœurs

Mes amies

Mon oncle : soufian

A toute ma famille

A tous ceux qui me sont chers

SOMMAIRE

<i>Introduction générale</i>	1
 CHPITRE I : La théorie de la fonctionnelle de densité	
I.1 Introduction :.....	3
I.2 L'équation de Schrödinger.....	3
I.3 L'approximation de Born-Oppenheimer :.....	4
I.4 L'approximations de Hartree-Fock :.....	5
I.5 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	7
I.5.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	7
I.5.2 Les équations de Kohn- Sham	8
I.5.3 L'approximation de la densité locale (LDA).....	9
I.5.4 L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	10
I.5.5 Résolution des équation de Kohn-Sham	10
Références	12
 CHPITRE II : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :	
II.1 Introduction :	14
II. 2 La méthode des ondes planes augmentées (APW) :.....	14
II.3 La méthode des ondes planes augmentées linéairisées (FP-LAPW) :.....	16
II.3.1 Principe de la méthode LAPW :.....	16
II.4 Les rôles des énergies de linéarisation E_l :.....	17
II.5 Construction des fonctions radiales	18
II.5.1 Les fonctions radiales non relativistes :	18
II.5.2 Les fonctions radiales relativistes :	20
II.6 Résolution de l'équation de Poisson :.....	23
II.7 Traitement des effets de spin- orbite:.....	25
II.8 Le code Fleur	25
Références	25

CHPITRE III : Le couplage spin orbite et l'anisotropie magnétique

III.1 Introduction :	27
III.2 Le couplage spin orbite	27
III.2.1 Détermination de $L \cdot \sigma$	28
III.3 L'anisotropie magnétique	29
III.3.1 Anisotropie uni axiale (la symétrie hexagonle)	30
III.3.2 Anisotropie cubique	30
III.3.3 Anisotropie de forme ou dipolaire	31
III.3.4 Anisotropie magnéto-élastique	31
Référence	32

CHPITRE IV : Résultats et discussions

IV.1 Détail de calcul	33
IV.2 Propriétés magnétiques de la monocouche Fe (001)	34
IV.3 Densité d'états (DOS)	36
IV.4 L'énergie de l'anisotropie magnétique	38
Références	41
Conclusion	42

Introduction générale

La science des matériaux est aujourd'hui joue un rôle très important pour l'application technologique, avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, magnétiques, mécaniques,...etc.

Des recherches théoriques et expérimentales sont fut pour l'étude des métaux de transition à cause de leurs propriétés physiques intéressantes dans le domaine technologique.

A notre connaissance, il n'existe que très peu d'études concernant ces matériaux et jusqu'à présent les caractéristiques détaillées n'ont pas été faites. Donc l'intérêt particulier de ce travail est une investigation détaillée de différentes propriétés physiques de ces matériaux qui sont très intéressants dans les applications technologiques.

Pour cela, des différentes méthodes faisant pour une compréhension fondamentale de la structure électronique et par conséquent des propriétés des matériaux. Les atouts de ces méthodes sont leur prédictibilité, la possibilité de pouvoir traiter à priori n'importe quel élément et elles sont susceptibles de remplacer des expériences très couteuses ou même irréalisables à l'état actuel dans les laboratoires.

Parmi les méthodes théoriques les plus connues est les plus utilisables, on cite la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) utilisée pour le calcul des propriétés physiques des matériaux. Elle est restée de loin la plus utilisée et la plus efficace pendant plusieurs années, elle est basée sur la théorie moderne de la fonctionnelle de densité (DFT) et implémentées respectivement dans le code de calcul FLEUR. Ces méthodes permettent en particulier de comprendre mieux la physique des métaux de transition. En effet, les méthodes de calcul de la structure électronique dans l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) se sont avérées efficaces pour déterminer les propriétés de l'état fondamental, tels que le moment magnétique intrinsèque, ou le couplage magnétique. L'approximation du gradient généralisé (GGA), qui exprime le potentiel d'échange et de corrélation, non seulement en fonction de la densité de charge, mais également en fonction de son gradient, a permis une meilleur représentation de l'interaction d'échange-corrélation. Cette approximation est en général supérieure à LDA et a permis, entre autre, de bien décrire l'état fondamental magnétique du fer.

De nos jours, la modélisation physique par simulation numérique joue un rôle de plus en plus prépondérant dans de nombreux domaines de la physique, grâce à leur succès dans la description et la prédiction des propriétés des matériaux .

Ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se présentent, et d'orienter l'industrie ou le génie des matériaux vers les meilleurs choix avec un coût minimum.

Les premières approches ont alors évidemment cherché à modéliser celle-là à l'échelle atomique. Ceci a donné naissance à un grand nombre d'approches qui peuvent être regroupées en deux grandes familles; classiques et quantiques les premières méthodes « quantiques » développées, sont celles de Hartree et de Hartree-Fock. Moyennant certaines approximations, on transforme la fameuse équation de Schrödinger en un système d'équations que l'on peut résoudre numériquement pour une molécule ou un agrégat.

Le Fe que nous avons choisi d'étudier dans ce travail cristallise dans la structure cubique centrée (cc), en dessous de sa température de Curie, le Fe est caractérisé par un ordre ferromagnétique.

L'objectif principal de ce travail est d'étudier l'effet des contraintes sur les propriétés magnétiques (moment magnétiques de spin , orbital et l'anisotropie magnétique) dans la monocouche Fe(001). Nous avons appliqué la méthode ab-initio, basée sur la théorie de la fonctionnelle dans le cadre de la méthode FP-LAPW.

Ce mémoire est donc organisé de la manière suivante:

Le premier chapitre est consacré à la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et les équations de Kohn-Sham.

Le deuxième chapitre est consacré à la méthode de calcul de la structure électronique utilisées dans cet mémoire, nous abordons d'abord la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW).

Dans le troisième chapitre nous présentons le couplage spin-orbite et l'anisotropie magnétique.

Les détails de nos résultats concernant l'étude de l'effet des contraintes sur les propriétés magnétiques (moment magnétiques de spin , orbital et l'anisotropie magnétique) dans la monocouche Fe (001) est présenté dans le quatrième chapitre.

Enfin, on termine par une conclusion.

I.1 Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant. Le calcul de l'état fondamental d'un système à N électrons dans un cristal est très difficile, chaque particule interagit avec toutes les autres particules.

L'équation de Schrödinger devient de ce fait mathématiquement insoluble. Plusieurs approximations ont été faites pour pallier à cette situation difficile. Une des méthodes utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), développée par Hohenberg et Kohn [1]. La DFT est la méthode la plus efficace dans le calcul des structures de bandes pour les solides, nous l'utiliserons par conséquent dans cette étude.

I.2 L'équation de Schrödinger

Un cristal est constitué d'un très grand nombre de particules en interaction : Les électrons qui sont des particules légères et les noyaux qui sont beaucoup lourds. Le calcul de l'énergie totale d'un système composé d'ions et d'électrons en interaction est obtenu dans le cas général par la résolution de l'équation de Schrödinger des états stationnaires:

$$\mathbf{H}\Psi = \mathbf{E}\Psi \quad (\text{I. 1})$$

Avec

\mathbf{H} : l'opérateur Hamiltonien du cristal.

Ψ : fonction d'onde décrivant l'état du système.

\mathbf{E} : L'énergie totale du système.

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_e + \mathbf{T}_N + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{NN} + \mathbf{V}_{eN} \quad (\text{I. 2})$$

L'opérateur Hamiltonien peut être décomposé en deux contributions, cinétique et potentielle.

\mathbf{T}_e : est l'énergie cinétique des électrons.

\mathbf{T}_N : est l'énergie cinétique des noyaux.

\mathbf{V}_{ee} : est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

\mathbf{V}_{NN} : est l'énergie potentielle de répulsion entre les noyaux.

V_{eN} : est l'énergie potentielle d'attraction électrons-noyaux.

on écrit ce Hamiltonien pour un système ayant N noyaux et n électrons :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_k^N \frac{\nabla_k^2}{M_k} + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_k^N \sum_l^N \frac{Z_k Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{kl}} + \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} \quad (I. 3)$$

où

m:est la masse de l'électron.

r_{ij} :est la distance entre l'électron i et l'électron j.

M_k :est la masse du noyau.

R_{kl} : est la distance entre le noyau k et le noyau l.

Z_k, Z_l : Les nombres atomiques des noyaux k et l. La résolution exacte de l'équation de Schrödinger (I-1) n'est possible que pour les systèmes hydrogénoïdes. Dans tous les autres cas (systèmes poly-électroniques), il faut faire recours à des approximations, en particulier à celle de Born-Oppenheimer.

I.3 Approximation de Born- Oppenheimer

Du fait que les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons, d'après Born-Oppenheimer[2], on peut négliger leurs mouvements par rapport à ceux des électrons et on ne prend en compte que ceux des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_N des noyaux, l'énergie potentielle noyaux – noyaux V_{N-N} devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

L'Hamiltonien H du système s'écrit :

$$H_{\text{total}} = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad (I. 4)$$

alors:

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} \quad (I. 5)$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} \right] \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{I.6})$$

Pour trouver les fonctions et les valeurs propres d'un système électronique, on doit résoudre cette équation, mais ça reste impossible à cause du troisième terme qui dépend de $r_{i,j}$ et qui se présente toujours comme un problème à N corps. Pour se ramener à des équations à un électron, on distingue deux approximations différentes: approximation du champ auto-cohérente (Hartree, Hartree-Fock), et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

I.4 L'approximation de Hartree-Fock

En 1928, Hartree considère que chaque électron se déplace de façon indépendante dans le champ moyen créé par les noyaux et l'ensemble des autres électrons [3]. L'Hamiltonien peut être écrit comme une somme des Hamiltoniens chacune décrit le comportement d'un seul électron :

$$\mathbf{H} = \sum_i \mathbf{H}_i \quad (\text{I.7})$$

avec:

$$\mathbf{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \mathbf{U}_i(\vec{r}_i) + \mathbf{V}_i(\vec{r}_i) \quad (\text{I.8})$$

telque :

$$\mathbf{U}_i(\vec{r}_i) = - \sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_k^0|} \quad (\text{I.9})$$

C'est l'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les noyaux (k).

\vec{R}_k^0 : est la position fixe des noyaux (k).

$$\mathbf{V}_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I.10})$$

c'est le champ effectif de Hartree.

Le potentiel effectif est la somme de ces deux contributions :

$$\mathbf{V}_{\text{eff}}(\vec{r}) = \mathbf{V}_H(\vec{r}) + \mathbf{V}_N(\vec{r}) \quad (\text{I.11})$$

$V_H(\vec{r})$: Le potentiel de Hartree.

$V_N(\vec{r})$: Le potentiel d'interaction électron-toutes autres noyaux.

En introduisant le potentiel effectif dans l'équation de Schrödinger, on trouve :

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\Phi_i(\mathbf{r}) + V_{eff}(\vec{r})\Phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\Phi_i(\vec{r}) \quad (I.12)$$

où $V_{eff}(\vec{r})$ est un potentiel effectif qui tient compte de l'interaction de l' $i^{ème}$ électron avec les noyaux et de l'interaction moyenne avec les autres électrons.

La fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit de fonction d'ondes des électrons, et l'énergie de ce système égale à la somme des énergies de tous les électrons.

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \Phi_1(\mathbf{r}) \cdot \Phi_2(\mathbf{r}) \dots \Phi_N(\mathbf{r}) \quad (I.13)$$

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2 + \dots + \mathbf{E}_n \quad (I.14)$$

L'équation (I.13) est bien une solution de l'équation (I-12) mais ne respecte pas le principe de Pauli. L'approximation de «Hartree-Fock » [4, 5] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. La différence entre l'énergie du système multiélectronique réel, et l'énergie obtenue dans l'approximation de Hartree comme étant celle représentant le reste des interactions électroniques. L'une de ces interactions qui manque dans le modèle de Hartree est l'échange et la corrélation. L'échange est d'origine purement quantique. C'est cet effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité :

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_a, \dots, \vec{r}_b, \dots, \vec{r}_N) = -\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_b, \dots, \vec{r}_a, \dots, \vec{r}_N) \quad (I.15)$$

Ψ doit être antisymétrique. Donc, elle s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(\vec{r}_1) & \Phi_1(\mathbf{r})(\vec{r}_2) & \dots & \Phi_1(\vec{r}_n) \\ \Phi_2(\vec{r}_1) & \Phi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Phi_2(\vec{r}_n) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \Phi_n(\vec{r}_1) & \dots & & \Phi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (I.16)$$

avec,

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est le facteur de normalisation.

$\Psi_i(\vec{r}_i)$ est la fonction d'onde mono électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons.

Ces dernières méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

I.5 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de **Thomas** [6] et **Fermi** [7]

La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par **Hohenberg**, **Kohn** et **Sham** [8,9]. Cette théorie nous permet de substituer la détermination de l'état fondamental d'un système à N particules en interactions par la résolution de l'état fondamental d'un système de particules indépendantes, chacune évoluant dans un potentiel effectif $V_{\text{eff}}(r)$ prenant en compte toutes les interactions avec les autres particules, son idée fondamentale est que les propriétés exactes de l'état fondamental d'un système fermé formé de noyaux positionnés dans des sites fixes et d'électrons les entourant, sont des fonctionnelles de la seule densité électronique. Cette théorie est basée sur deux théorèmes fondamentaux proposés par Hohenberg et Kohn.

I.5.1 Théorèmes de Hohenberg - Kohn

Théorème 01 : L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(r)$ pour un potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$ donné: $E = E[\rho(r)]$

Théorème 02 : 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.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho)$$

Selon le théorème 01, l'énergie totale d'un système d'électrons en interaction de spins non polarisés, peut se mettre sous la forme :

$$E[\rho(r)] = T_0[\rho(r)] + E_{\text{ext}}[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{I. 17})$$

ou bien sous la forme :

$$\begin{aligned}
& E[\rho(\mathbf{r})] \\
& = T_0[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \\
& + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]
\end{aligned} \tag{I.18}$$

où

$T_0[\rho(\mathbf{r})]$: est l'énergie cinétique de la particule indépendante (non-interagissant).

$E_{ext}[\rho(\mathbf{r})]$: est l'énergie électrostatique d'interaction des électrons avec un potentiel extérieur

$V_{ext}(\mathbf{r})$ et de l'énergie d'interaction noyaux-noyaux.

$E_H[\rho(\mathbf{r})]$: désigne l'énergie coulombienne (énergie de Hartree).

$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$: est l'énergie d'échange-corrélation qui corrige les modifications faites auparavant sur l'interaction électron-électron.

Les expressions de $T_0[\rho(\mathbf{r})]$ et E_{xc} sont données par les relations suivantes:

$$T_0[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \int V_{eff}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \tag{I.19}$$

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r} - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \tag{I.20}$$

I.5.2 Les équations de Kohn- Sham

Ces équations ont pour objectif la détermination des fonctions d'ondes électroniques Ψ_0 qui minimisent l'énergie totale. Les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de Schrödinger d'une manière auto-cohérente. L'équation est donnée par [10] :

$$[-\nabla + V_{eN}(\vec{\mathbf{r}}) + V_H(\vec{\mathbf{r}}) + V_{XC}(\vec{\mathbf{r}})]\Psi_i(\vec{\mathbf{r}}) = E_i\Psi_i(\vec{\mathbf{r}}) \tag{I.21}$$

C'est là en donnant la somme de la densité de probabilité sur les orbitales occupées (on unité atomique u. a)

$$\rho(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{occ} \Psi_i^*(\vec{\mathbf{r}})\Psi_i(\vec{\mathbf{r}}) \tag{I.22}$$

où : $\Psi_i(\vec{r})$ est la fonction d'onde à une particule l'énergie mono particule, $V_{eN}(\vec{r})$ le potentiel coulombien dû aux noyaux, $V_H(\vec{r})$ potentiel de Hartree et $V_{xc}(\vec{r})$ le potentiel d'échange-corrélation. Ces potentiels sont donnés par:

$$\left\{ \begin{array}{l} V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \\ V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \\ V_{eN}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}, \vec{\tau}} \frac{Z_{\tau}}{|\vec{r} - \vec{R} - \vec{\tau}|} \end{array} \right. \quad (I.23)$$

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de Kohn-Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formule pour $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ et pour cela, on est obligé de passer par des approximations.

I.5.3 Approximation de la densité locale (LDA)

Pour approximer la fonctionnelle de la densité $E_{xc}[\rho(r)]$, Kohn et Sham proposant dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) [11], qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène .

Considérant une statistique de Fermi d'un gaz d'électrons uniforme pour exprimer l'échange. Ces développements ont été ensuite étendus à la prise en compte de la corrélation. Dans cette approximation l'énergie d'échange-corrélation s'écrit sous la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\mathbf{r})] d^3r \quad (I.24)$$

ϵ_{xc}^{hom} :est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz électronique uniforme de densité ρ que l'on connaît sa forme.

Le potentiel d'échange-corrélation V_{xc}^{LDA} peut écrire sous la forme :

$$V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} = \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\mathbf{r})] + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (I.25)$$

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'approximation de la densité de spin

Locale **LSDA** (Local Spin Density Approximation) où l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\downarrow}, \rho_{\uparrow}] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho_{\downarrow}(\mathbf{r}), \rho_{\uparrow}(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (I.26)$$

L'approximation de **LDA** donne des résultats acceptables dans de nombreux cas (mais pas dans toutes les cas). Les difficultés rencontrées avec **LDA**, nécessitent la recherche d'autres méthodes. Parmi les méthodes existantes est celle du **GGA** (Generalized Gradient Approximation) que nous allons aborder dans le paragraphe suivant.

I.5.4 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approche LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogènes, et de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. La méthode dite GGA (*Generalized gradient approximation*), a été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient. De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme :

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (I.27)$$

Qui peut être exprimée comme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}) d^3\mathbf{r} \quad (I.28)$$

E_{xc}^{GGA} Dépend de la densité électronique et aussi de l'amplitude du gradient de cette densité, et ε_{xc} dépend en particulier de la GGA utilisée.

I.5.5. Résolution des équations de kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'ondes que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme :

$$\Psi_i(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{j=1}^{\infty} C_{i,j} \Phi_j(\vec{\mathbf{r}}) \quad (I.29)$$

où :

$\Phi_j(\vec{r})$: Sont les fonctions de base.

$C_{i,j}$: Les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham se résume à la détermination des coefficients $C_{i,j}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs.

Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'interaction auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (I.1). On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(\mathbf{H} - \varepsilon_i \mathbf{S}) \mathbf{C}_I = \mathbf{0} \quad (\text{I. 30})$$

où :

H: représente la matrice Hamiltonien.

S : la matrice de recouvrement.

En suite, la nouvelle densité de charge peut être construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (I.22). Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{I. 31})$$

i:représente la $i^{\text{ème}}$ iteration et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée [12].

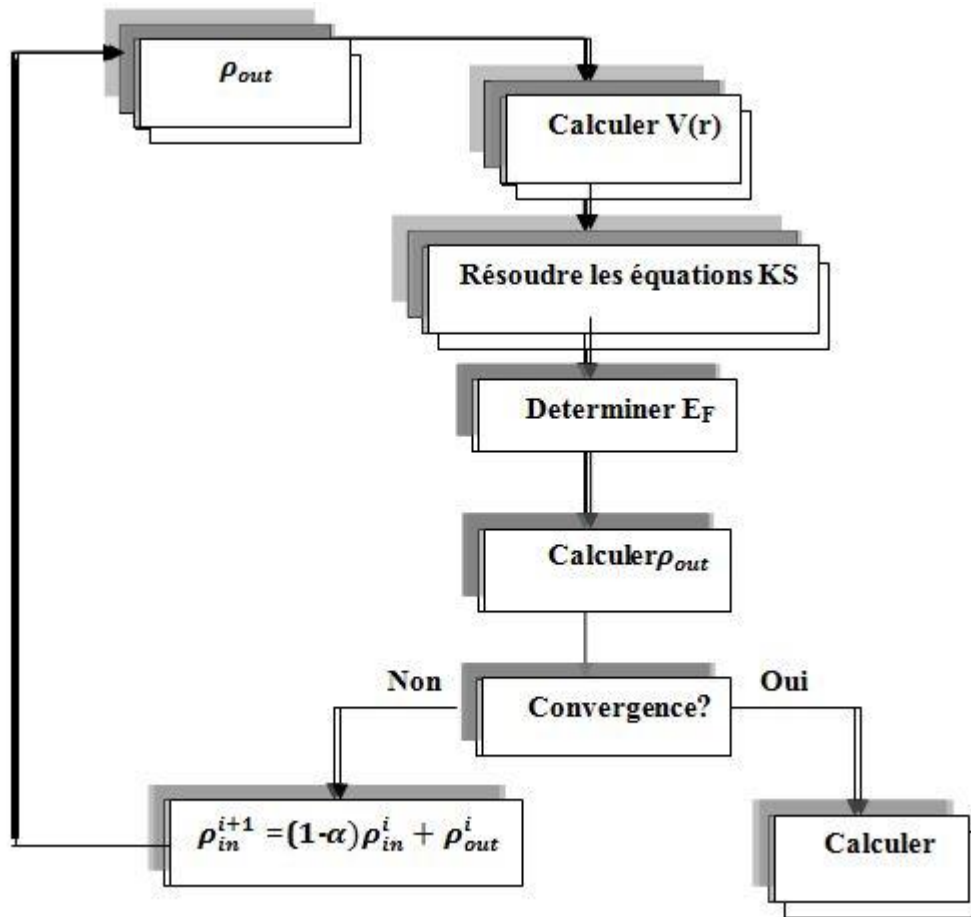


Figure (I.1) : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

Références:

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev. B 136. 864 (1969).
- [2] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. **87**, 457(1927).
- [3] D.Vogel, P.Krueger, and J. Pollmann,Phys.Rev.B55, 12 836(1997).
- [4] D.Vogel, P.Krueger, and J. Pollmann,Phys.Rev.B55, 12 836(1997).
- [5] D.R.Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [6] L. H. Thomas, Cambridge Philos. Soc. 23,542 (1927).
- [7] E. Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928).
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B **136**,864 (1964).
- [9] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A 1133 (1965).

[10] W. Kohn and L J. Sham Phys. Rev 140 (4A) 1133 (1965).

[11] L. J. Sham, W. Kohn, Phys. Rev 145 (1966) 561.

[12] M. D. Segall, R. Shah, C. J. Pickard, M. C. Payne, Phys. Rev. B54 (1996) 16317-16320.

II.1 Introduction

Il existe différentes méthodes de calculs de structures électroniques pour la résolution des équations de la DFT. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des méthodes les plus précises.

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen [1], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater. [2, 3]. Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [4] a été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi la méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère «muffin-tin» MT, développe le potentiel sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{\ell m} V_{\ell m}(r) Y_{\ell m}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_K V_K e^{iKr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II. 1})$$

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW (full potentiel LAPW).

donc avant d'exposer le principe de LAPW, nous allons revoir les différents aspects de la méthode APW.

II.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater expose la méthode APW (augmented plane wave) dans son article [3]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «muffin-tin» (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_s . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure II.1)

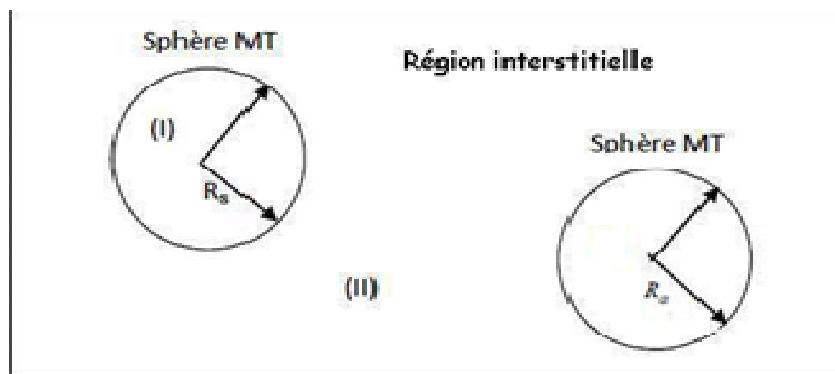


Fig. (II.1) : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

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

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r > R_s(I) \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_s(MT) \end{cases} \quad (\text{II. 2})$$

où :

R_s : Représente le rayon de la sphère muffin-tin.

Ω : est le volume de la cellule élémentaire.

G : est le vecteur du réseau réciproque.

C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmonique sphériques Y_{lm} .

Notons que l'origine des coordonnées sphériques est prise aux centres des sphères atomiques.

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II. 3})$$

où E_l : paramètre d'énergie.

$V(r)$: Le composant sphérique du potentiel dans la sphère.

Les fonctions radiales sont définies par l'équation précédente, sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [2]. Comme le montre l'équation suivante:

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II. 4})$$

U_1 et U_2 : sont les solutions radiales pour ces énergies E_1 et E_2 respectivement.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

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

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_s)} \sum_G C_G j_l(|K + g|R_s) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II. 5})$$

J_l : La fonction de Bessel.

où l'origine est prise au centre de la sphère et r_0 est son rayon, Ainsi les A_{lm} sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et le paramètre d'énergie E_l sont des coefficients variationales dans la méthode (APW).

Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de cœur et se comportent comme des fonctions radiales. Pour l'énergie E_l . Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec E_l es égale à la bande d'énergie indiquée par G. ceci signifiait que les bandes d'énergie ne peuvent pas obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La fonction $U_l(r)$ est dépendante de E_l , et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportés sur la méthode APW. Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson [1], ainsi que celui de Koelling [5].

La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie.

II.3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

II.3.1 Principe de la méthode LAPW

Dans cette méthode, Les fonctions de base à dans la sphère muffin-tin sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales et leurs dérivés par rapport à l'énergie. Les fonctions $U_l(E, r)$ sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $\dot{U}_l(E, r) = \frac{dU_l(E, r)}{dE}$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II. 6})$$

Les fonctions d'onde s'écrivent comme suite :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{G})\mathbf{r}} & r > R_s. \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_s. \end{cases} \quad (\text{II.7})$$

où B_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction \dot{U}_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} .

Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l comme suit [6] :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + 0((E - E_l)^2) \quad (\text{II.8})$$

Avec : $0((E - E_l)^2)$ dénote l'erreur quadratique commise.

La méthode (FP-LAPW) entraîne une erreur sur les fonctions d'ondes de l'ordre de $0((E - E_l)^2)$ et une autre sur l'énergie de bande de l'ordre $0((E - E_l)^4)$ [7], Nous pouvons obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie par un seul E_l . Dans le cas de l'impossibilité, on divise la fenêtre énergétique en deux parties.

II.4. Les rôle des énergies de linéarisation E_l

Nous avons cité déjà au-dessus que les erreurs commises dans la fonction d'onde (la densité de charge) sont l'ordre de $0((E - E_l)^2)$ et dans les bandes d'énergie de l'ordre de $0((E - E_l)^4)$, ce qui indique qu'il faut choisir un paramètre E_l près du central de la bande où on veut obtenir un bon résultat, et on peut optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et en sélectionnant l'ensemble qui donne l'énergie la plus inférieure. Malheureusement, quand ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles échouent misérablement dans plusieurs d'autres.

La raison de cet échec est décrite dans la présence et l'étendue de l'état du cœur (seulement connu comme état de semi-cœur) dans plusieurs éléments en particulier :

Métal alcalin, les terres rares, récemment les métaux de transitions et les actinides.

Comme mentionné, les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ sont orthogonales à chaque état du cœur, cette condition n'est jamais satisfaite exactement excepté pour le cas où les états du cœur ne posséderaient pas le même l .

Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur dans la méthode (FP-LAPW) sont sensibles aux choix de E_l . Le cas le plus critique, là où il y a un chevauchement entre les bases (FP-LAPW) et les états du cœur, ce qui introduit de faux états du cœur dans le spectre d'énergie, ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes.

Ces dernières sont facilement identifiées, elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans la sphère, et ont un caractère l de l'état de cœur.

Pour éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut mettre le paramètre d'énergie E_l égal à l'énergie de l'état du cœur [8].

II.5 Construction des fonctions radiales

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

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

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

On note aussi qu'il y a deux types de fonctions radiales : les fonctions radiales non relativistes et les fonctions radiales relativistes.

II.4.1 Les fonctions radiales non relativistes

Les fonctions radiales $U_l(r)$ dans ce cas sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et une énergie fixe E_l .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\mathbf{r}) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{II. 9})$$

où $V(\mathbf{r})$: est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\mathbf{r}) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II. 10})$$

Les solutions radiales doivent être normalisées à l'intérieur des sphères muffin-tin, donc :

$$\int_0^{R_s} [rU_l(r)]^2 dr = 1 \quad (\text{II. 11})$$

Et donc par l'utilisation de (II.14), il apparaît que la fonction $U_l(r)$ et sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ sont orthogonales :

$$\int_0^{R_s} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (\text{II. 12})$$

La fonction $\dot{U}_l(r)$ est normalisée :

$$N_l = \int_0^{R_s} [r\dot{U}_l(r)]^2 dr = 1 \quad (\text{II. 13})$$

On peut remplacer cette condition de normalisation dans la méthode FP-LAPW par la suivante :

$$R_s^2 [U_l'(R_s)\dot{U}_l(R_s) - U_l(R_s)\dot{U}_l'(R_s)] = 1 \quad (\text{II. 14})$$

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

$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta\dot{U}_l(E) + \dots \quad (\text{II. 15})$$

Avec

ce choix, la norme de $\dot{U}_l(\mathbf{r})$, soit $(\|\dot{U}_l(r)\|)$, indique l'ordre de la grandeur de l'énergie E_l . En particulier, selon Anderson [9] les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables quand :

$$\|\dot{U}_l\| \cdot |E_l - E| \leq 1 \quad (\text{II. 16})$$

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

Diviser le domaine d'énergie en fenêtres, et traiter chaque fenêtre séparément avec une énergie E_l appartenant à chaque état.

Utiliser un développement sous la forme d'orbitales locales (méthode quadratique).

Réduire la taille des sphères, ce qui revient à réduire la norme de la dérivé de $U_l(r)$.

Les deux première options sont les plus utilisées et seront exposées dans la suite. La dernière n'est pas disponible dans tous les programmes et elle n'a été appliquée, à notre connaissance, que par Goedecker[10].

II.5.2. Les fonctions radiales relativistes

Les corrections relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière. Dans la méthode FP-LAPW, les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère MT et sont négligés dans la région interstitielle. En effet, la vitesse de l'électron est limitée par le cut off dans l'espace des k [11].

La modification relativiste consiste à remplacer (II.10) et (II.11) par les équations de Dirac correspondantes et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Koellin et Harmon[11], voir aussi Rosicky [12], Wood et Boring[13], Takeda [14], Macdonald et al [15], ont présenté une technique pour résoudre ces équations de Dirac avec un potentiel sphérique dans lesquelles l'effet de spin-orbite est initialement négligé, mais peut être inséré ultérieurement.

L'hamiltonien de Dirac est donné par :

$$H_D = C\alpha\mathbf{p} + (\beta - 1)mc^2 + V(r) \quad (\text{II. 17})$$

où C ; est la vitesse de la lumière, \mathbf{p} est l'impulsion, $V(\mathbf{r})$ est la partie sphérique du potentiel, m est la masse de l'électron et les deux matrices α et β sont données par :

$$\alpha = \begin{bmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{bmatrix} \quad ; \quad \beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (\text{II. 18})$$

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

$$\Psi = \begin{bmatrix} \phi \\ \chi \end{bmatrix} \quad (\text{II. 19})$$

ϕ est appelé la grande composante de la fonction d'onde et χ la petite. L'équation de Schrödinger conduit à :

$$c(\sigma p)\chi = (\varepsilon - V)\phi \quad \text{II. 20}$$

$$c(\sigma p)\phi = (\varepsilon - V + 2mc^2)\chi \quad (\text{II. 21})$$

A partir de ces deux équations, il vient

$$\frac{1}{2m}(\sigma p)\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1}(\sigma p)\phi + V\phi = \varepsilon\phi \quad (\text{II. 22})$$

En utilisant l'approximation

$$\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1} \approx 1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2} \quad (\text{II. 23})$$

Avec

$$pV = Vp - i\hbar\nabla V \quad (\text{II. 24})$$

$$(\sigma\nabla V)(\sigma p) = (\sigma\nabla p) + i\sigma[\nabla, p] \quad (\text{II. 25})$$

On obtient l'équation différentielle vérifiée par Φ

$$\left[\left(1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)\frac{p^2}{2m} - V\right]\phi - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\nabla V\nabla\phi) + \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\sigma[\nabla V, p])\phi = \varepsilon\phi \quad (\text{II. 26})$$

Dans le cas où le potentiel possède une symétrie sphérique, l'équation devient :

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3c^2} - \frac{\hbar^2}{8m^3c^2}\frac{dV}{dr}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}(\vec{L}\cdot\vec{S})\right]\phi = \varepsilon\phi \quad (\text{II. 27})$$

Les deux premiers termes correspondent à l'équation de Schrödinger non relativiste, les deux derniers proviennent respectivement de la correction de masse et de Darwin. Quant au dernier terme, il correspond au couplage spin-orbite. A cause de ce dernier terme, Ψ n'est plus une fonction propre du moment de spin.

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

$$\Psi_{k\mu} = \begin{bmatrix} g_k \mathcal{X}_{k\mu} \\ -if_k \sigma_r \mathcal{X}_{k\mu} \end{bmatrix} \quad (\text{II. 28})$$

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

$$\frac{df_k}{dr} \equiv f'_k = \frac{1}{c}(V - E)g_k + \left(\frac{k-1}{r}\right)f_k \quad (\text{II. 29})$$

$$\frac{dg_k}{dr} \equiv g'_k = -\frac{(k+1)}{r}g_k + 2Mc f_k \quad (\text{II. 30})$$

où

$$M \equiv m + \frac{1}{2c^2}(E - V) \quad (\text{II. 31})$$

k : le nombre quantique relativiste.

$\mathcal{X}_{k\mu}$: représente les deux composantes spin-orbite.

m et c , la masse et la vitesse de la lumière.

Le traitement des deux équations couplées (II.29) et (II.30) donne :

$$\left(\frac{-1}{2M}\right) \left[g''_k + \frac{2}{r} g'_k - \frac{l(l+1)}{r^2} g_k \right] - V' / 4M^4 c^2 + V g_k - \frac{k+1}{r} V' g'_k / 4M^4 c^2 = E g_k \quad (\text{II. 32})$$

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

Pour résoudre ces équations pour un potentiel sphérique on utilise une technique présentée par Koelling et Harmon, Takeda, Macdonald et al [16]. Dans cette technique on utilise une nouvelle fonction :

$$\phi_k \equiv \frac{1}{2Mc} g'_k \quad (\text{II. 33})$$

Qui donne, compte tenu de l'équation (II.30):

$$f_k = \phi_k + \frac{1}{2Mc r} (k+1) g_k \quad (\text{II. 34})$$

A partir de l'équation (II.34), on négligeant le dernier terme et en remplaçant g'_k par sa valeur, on obtient l'expression :

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

Dans la quelle on a remplacé l'indice k par l . Les équations (II.33) et (II.34) forment un système d'équations couplées. On peut le résoudre de la même façon que pour l'équation radiale standard de Dirac. L'équation (II.28) devient :

$$\Psi_{k\mu} \cong \begin{bmatrix} \tilde{\phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_l \mathcal{X}_{k\mu} \\ -i \left(-\phi_l + \frac{(k+1)}{2Mc r} g_l \right) \sigma_r \mathcal{X}_{k\mu} \end{bmatrix} \quad (\text{II. 35})$$

et l'équation (II.35) écrite avec les nombres quantiques lm :

$$\Psi_{lms} = \begin{bmatrix} g_l y_{lm} \mathcal{X}_s \\ \frac{i}{2Mc} \sigma_r \left(-g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma \cdot L \right) y_{lm} \mathcal{X}_s \end{bmatrix} \quad (\text{II. 36})$$

Où \mathcal{X}_s est l'opérateur de spin non relativiste (spin-haut, spin-bas).

Pour faciliter la résolution des équations séculaires relativistes (II.34) (II.35) Louks [17] définit les fonctions suivantes :

$$\begin{cases} p_l = r g_l \\ Q_l = r C \phi_l \end{cases} \quad (\text{II.37})$$

Qui donne:

$$p'_l = 2M Q_l + \frac{1}{r} p_l \quad (\text{II.38})$$

$$Q'_l = -\frac{1}{r} Q_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E) \right] p_l \quad (\text{II.39})$$

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

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{1}{(2Z/C)} ([l(l+1) + 1 - (2Z/C)^2]^{1/2} - 1) \quad (\text{II.40})$$

Le terme de spin-orbite $(\frac{V'}{4M^2C^2})(k+1)P$ est alors ajouté à l'équation (II.39). La dérivée par rapport à l'énergie conduit à des équations semblables à celles du cas non relativiste, soit :

$$\dot{p}'_l = 2(\dot{M}Q_l + M\dot{Q}_l) + \frac{1}{r} \dot{p}_l \quad (\text{II.41})$$

$$\dot{Q}_l = -\frac{1}{r} Q_l \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] \dot{p}_l - \left[\frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1 \right] P_l \quad (\text{II.42})$$

Les composantes g_l et f_l peuvent être déterminées en utilisant les définitions de P_l , Q_l et ϕ_l .

Les deux composantes sont utilisées dans la construction de la densité de charge ou l'évaluation des éléments de matrice (pour les composantes non sphériques de l'Hamiltonien, par exemple). Ainsi la quantité U_l^2 est remplacée dans l'équation (II.11) de normalisation par le terme $g^2 + f^2$.

II.6 Résolution de l'équation de Poisson

Dans l'équation de Kohn et Sham. le potentiel utilisé contient le potentiel d'échange corrélation et le potentiel de Coulomb (une somme du potentiel de Hartree et le potentiel nucléaire).

À l'aide de l'équation de Poisson. On peut déterminer le potentiel coulombien.

on a:

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{II.43})$$

On peut résoudre cette équation dans le réseau réciproque. Pour faire cela Hamann[18] et Weinert[19] ont proposé une méthode de résolution dite "pseudo-charge", elle est essentiellement basée sur les deux observations suivantes.

1-la densité de charge est continuée et varié lentement dans les régions interstitielles. Par contre, elle varié rapidement dans la région de cœur.

2-Le potentiel coulombien dans la région interstitielle ne dépend pas seulement des charges dans cette région, mais aussi, des charges dans la région de cœur.

La densité de charge est décrite par une série de Fourier dans la région interstitielle comme suit:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_G \rho(G) e^{iG \cdot r} \quad (\text{II. 44})$$

Et les ondes planes $e^{iG \cdot r}$ sont calculées à partir de la fonction de Bessel J_l .

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(Gr)}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \sigma_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{II.45})$$

$$e^{iG \cdot r} = 4\pi e^{iG \cdot r_\alpha} \sum_{lm} i^l j_l(|G||r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad (\text{II. 46})$$

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

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_v V_v^{PW}(r) K_v(r) \quad (\text{II. 47})$$

Où V_{PW} : Le potentiel interstitiel.

Soit

$$K_v(r) = \sum_{lm} C_{v,m} V_{lm}^{PW}(r) \quad (\text{II. 48})$$

Donc

$$V_{PW}(r) = \sum_{lm} C_{lm} T_{lm}(r) \quad (\text{II. 49})$$

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

$$V_v(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[\frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right. \\ \left. + r^l \int_0^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{Rr} dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right\} \quad (\text{II. 50})$$

Où $\rho_v(r')$: sont les parties radiales de la densité de charge.

II.7. Traitement des effets de spin-orbite

Dans l'étude non relativiste le terme spin-orbite est important pour le calcul de la structure de bandes et des propriétés électroniques des matériaux qui contiennent des éléments lourds ou des substances magnétiques.

On peut calculer les éléments de la matrice de spin-orbite à l'intérieur d'une sphère, comme suit [20] :

$$\begin{aligned}
 \langle \varphi_G^\sigma | H^{SO} | \varphi_{G'}^{\sigma'} \rangle = & \sum_{lm'l'm'} [A_{lm}^*(G) A_{l'm'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle] \\
 & + B_{lm}^*(G) + A_{l'm'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle \\
 & + A_{lm}^*(G) + B_{l'm'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | \dot{U}_{l'm'}^{\sigma'} \rangle \\
 & + B_{lm}^*(G) + B_{l'm'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^\sigma | H^{SO} | \dot{U}_{l'm'}^{\sigma'} \rangle
 \end{aligned} \tag{II.51}$$

avec

$$\langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle = 4\pi\sigma_{ll'} (\chi_\sigma^\dagger Y_{lm}^* \sigma \cdot LY_{l'm'} \chi_{\sigma'}) \int dr P_l P_{l'} \left(\frac{1}{2Mc} \right)^2 \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \tag{II.52}$$

Où P_l est la partie la plus importante de la fonction radiale U_l et V la partie sphérique du potentiel.

II.8 Le code Fleur

Développé essentiellement à Juelich[21] par le groupe de Stefan Blögel et Gustav Billmeyer, le code Fleur est une implémentation de la méthode FLAPW mais en s'intéressant au système de dimension réduite surface et chaîne par exemple. Dans notre cas on a étudié les couches minces, Fleur est plus performant car il ajoute aux deux régions (interstitielle+Muffin-tin) une région de vide où la fonction d'onde décroît exponentiellement.

Références

- [1] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [2] J. C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [3] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry **1**,35 (1964).
- [4] E.Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A.J.Freeman, Phys. Rev B **24**, 864 (1981).

- [5] D. D. Koelling and G. O. Arbman, J. Phys. F **5**, 2041 (1975).
- [6] S. Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L) APW methods : a step-by step introduction (institut voor Kern-en Stralingsfysica, K.ULeuven, Belgium), ISBN 90 807215 (2002).
- [7] B. Kanoun, Thèse de doctorat. First- principles study of structural, Elastic and Electronic properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlNMn systems, université de Tlemcen (2004).
- [8] J. P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof ; Phys. Rev. Lett. **77** 3865 (1996).
- [9] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [10] S. Goedecker, Phys. Rev. B **47**, 9881 (1993).
- [11] D. D. Koelling and B. N. Harmon, J. Phys. C **10**, 3107 (1977).
- [12] F. Rosicky, P. Weinberg and F. Mark, J. Phys. B **9**, 2971 (1976).
- [13] J. H. Wood and A. M. Boring, Phys. Rev. B **18**, 2701 (1978).
- [14] T. Takeda, J. Phys. F **9**, 815 (1979).
- [15] A. H. Macdonald, W. E. Pickett and D. D. Koelling, J. Phys. C **13**, 2675 (1980).
- [16] D. D. Koelling and B. Harmon, J. Phys. C **10**, 3107 (1977).
- [17] T. L. Loucks, «The augmented Plane Wave Method» Benjamin, New York (1967).
- [18] D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. **42**, 662 (1979).
- [19] M. Weinert, J. Math. Phys. **22**, 2433 (1981).
- [20] C. Chauvin, Thèse de doctorat ‘‘les ondelettes comme fonctions de base dans le calcul de structures électroniques’’, Université de Grenoble (2005).
- [21] www.flapw.de

Le couplage spin orbite et l'anisotropie magnétique

III.1. Introduction

Le mouvement orbital de l'électron donne naissance à un champ magnétique interne proportionnel à \vec{L} . Ce champ peut interagir avec le moment magnétique intrinsèque \vec{S} associé au spin du même électron en appelle cette interaction (faible): couplage spin-orbite.

III.2. Le couplage spin orbite

Le couplage spin-orbite, à l'origine de l'anisotropie magnétocristalline et du déblocage du moment orbital des matériaux ferromagnétiques [1]. Ce terme comme nous le verrons plus tard, contient un produit scalaire de moment cinétique orbital et de moment cinétique de spin, c'est-à-dire, il fait intervenir un angle entre les axes cristallographiques et l'aimantation, l'Hamiltonien de Dirac peut être transformé, avec des termes supplémentaires, en un Hamiltonien analogue à l'Hamiltonien de Schrödinger. Dans cette partie nous intéressons au traitement du terme de couplage spin-orbite, en posant :

$$H = H_0 + H_{SOC} \quad (\text{III. 1})$$

où H_0 est l'Hamiltonien de Kohn-Sham semi relativiste.

La méthode de la seconde variation consiste d'abord à résoudre le problème aux valeurs propres et aux vecteurs propres de H_0 , puis à calculer l'action du terme SOC sur ces vecteurs Propres, par diagonalisation de l'Hamiltonien total. Pour un système ordonné, les valeurs propres de H_0 s'écrivent :

$$H_0 |n, K, \sigma\rangle = \varepsilon_{n,K}^\sigma |n, K, \sigma\rangle \quad (\text{III. 2})$$

Dans la méthode FLAPW les fonctions d'onde sont données par :

$$|n, K, \sigma\rangle = \phi_{n,K}^\sigma(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{n,K}^\sigma(r) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})r} & r \in I \\ \sum_{lm} [A_{n,K}^{lm\sigma} U_l^\sigma(r) + B_{n,K}^{lm\sigma} \bar{U}_l^\sigma(r) Y_{lm}(r)] & r \in \text{MT} \end{cases} \quad (\text{III. 3})$$

où l'indice I représente la région interstitielle et MT les sphères muffin-tin. Dans la région MT le potentiel cristallin possède la symétrie sphérique et se développe sur les harmoniques du réseau, dans ce cas H_{SOC} devient :

$$H_{SOC} = \xi(r) \cdot L \cdot \sigma \quad (\text{III. 4})$$

où

$\xi(r) = \frac{1}{2m^2 c^2 r} \frac{dV}{dr}$, σ sont les matrices de Pauli et L est l'opérateur du moment orbital.

III.2.1 Détermination de $L \cdot \sigma$

Pour déterminer la partie angulaire du couplage spin-orbite $L \cdot \sigma$, nous supposons que l'axe de quantification des spins (la direction de l'aimantation) est suivant un axe u déterminé par les angles θ et φ par rapport à l'axe z . L'opération de rotation du SOC est donnée par :

$$[L \cdot \sigma]_Z = R(L \cdot \sigma) R^\dagger \quad (\text{III. 5})$$

Où R est l'opérateur de la matrice de rotation [2].

$$R(\theta, \varphi) = \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{-i\frac{\varphi}{2}} & \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{i\frac{\varphi}{2}} \\ -\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{-i\frac{\varphi}{2}} & \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{i\frac{\varphi}{2}} \end{pmatrix} \quad (\text{III. 6})$$

On écrit l'opérateur de spin σ en termes de matrices de Pauli σ_x , σ_y et σ_z

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{III. 7})$$

Et l'opérateur du spin-orbite prend la forme :

$$L \cdot \sigma = \begin{pmatrix} L_z & L^- \\ L^+ & -L_z \end{pmatrix} \quad (\text{III. 8})$$

Où

L^- et L^+ sont les opérateurs du moment orbitales donnés par :

$$L^- = L_x - iL_y, \quad L^+ = L_x + iL_y \quad (\text{III. 9})$$

Substituons les équations (III.8), (III.6) dans l'équation (III.5), on trouve :

$$[L \cdot \sigma]_Z = \begin{pmatrix} \left[\cos(\theta) L_z + \frac{1}{2} \sin(\theta) (e^{-i\varphi} L^- + e^{-i\varphi} L^+) \right] & \left[\cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{-i\varphi} L^- - \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{i\varphi} L^+ - \sin(\theta) L_z \right] \\ \left[-\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{-i\varphi} L^- + \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{i\varphi} L^+ - \sin(\theta) L_z \right] & - \left[\cos(\theta) L_z + \frac{1}{2} \sin(\theta) (e^{-i\varphi} L^- + e^{i\varphi} L^+) \right] \end{pmatrix}$$

(III.10)

Les éléments de matrice de l'Hamiltonien totale s'écrivent :

$$\langle n, K, \sigma | H | n', K, \sigma' \rangle = \varepsilon_{n,K} \delta_{n,n'} \delta_{\sigma,\sigma'} + \langle n, K, \sigma | H_{SOC} | n', K, \sigma' \rangle \quad (\text{III. 11})$$

et les éléments de matrice de H_{SOC} sont donnés par :

$$\langle n, K | H_{SOC} | n', K \rangle = \begin{pmatrix} H_{n,n',k}^{\uparrow\uparrow} & H_{n,n',k}^{\uparrow\downarrow} \\ H_{n,n',k}^{\downarrow\uparrow} & H_{n,n',k}^{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} \quad (\text{III. 12})$$

Les éléments non diagonaux $H_{n,n',k}^{\uparrow\downarrow}$, couplent les deux composantes de spin, et par conséquent, les deux sous bandes de spin majoritaire ne sont pas indépendantes. En plus de l'écart en énergie des niveaux $\varepsilon_{n,K}$ dû aux éléments diagonaux du SOC, il se produit un renversement de spin dû aux éléments non diagonaux.

III.3. L'anisotropie magnétique

Considérons un corps aimanté et soit M l'aimantation. On constate expérimentalement que M préfère s'orienter vers certaines directions plutôt que vers d'autres; donc toutes les directions ne sont pas équivalentes. Ce phénomène est appelé anisotropie magnétique. Les directions privilégiées sont nommées directions de facile aimantation ou directions faciles, alors que les autres seront des directions difficiles.

L'anisotropie est une propriété fondamentale des matériaux magnétiques [3,4]. C'est la dépendance de l'énergie interne ou la densité d'énergie libre par rapport à l'orientation spontanée de l'aimantation, qui crée une direction facile ou difficile de l'aimantation. L'aimantation totale d'un système préfère s'aligner le long d'un axe préférentiel coûtant le moins d'énergie.

Pour un matériau ferromagnétique donné, il existe une ou plusieurs directions préférentielles de l'aimantation, pour lesquelles l'énergie magnétique totale est minimale. Ces directions définissent l'anisotropie magnétique du système dont les contributions sont de différentes natures :

Elle provient du couplage spin-orbite qui se traduit par le blocage des moments magnétiques par le champ cristallin [5]. De ce fait un matériau ferromagnétique s'oriente plus facilement selon certaines directions cristallographiques appelées direction de facile aimantation (par opposition aux directions de difficile aimantation) qui dépendent des symétries du cristal (cubique, hexagonal, etc.).

L'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline (MAE) est défini comme la différence d'énergie :

$$\text{MAE} = E(\text{axe difficile}) - E(\text{axe facile}) \quad (\text{III.13})$$

Parfois, la direction difficile et la direction facile ne sont pas connus d'avance, dans ce cas l'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline référée comme la différence entre deux axes cristallographiques, ou dans un cristal hexagonal par exemple, on peut écrire :

$$\text{MAE} = E(\text{axe } a) - E(\text{axe } c) \quad (\text{III.14})$$

On peut aussi définir l'anisotropie magnéto-cristalline, où l'énergie dépendante de l'orientation de l'aimantation, $E_A(\theta)$ comme :

$$E_A(\theta) = E(\theta) - E(\text{axeref.}) \quad (\text{III.15})$$

Où axe réf. Indique l'axe choisi comme référence, (généralement est l'axe facile ou l'axe de symétrie du cristal) et θ est l'angle mesurée à partir de lui.

III.3.1. Anisotropie uni axiale (la symétrie hexagonale)

L'anisotropie uniaxiale est une anisotropie qui présente une direction facile (ou difficile) suivant un seul axe alors que le plan perpendiculaire à cet axe contient les directions difficiles (faciles). Le cas du Co par exemple, à la température ambiante, l'axe c'est une direction facile, alors que toute direction dans le plan de base est une direction difficile.

L'énergie d'anisotropie ne dépend que de l'angle θ entre l'aimantation et l'axe de l'hexagone). Elle est donnée par:

$$E = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta \quad (\text{III.16})$$

Où θ est l'angle que fait l'aimantation M avec l'axe d'anisotropie, K_1 et K_2 sont des constantes.

En général la constante K_2 est très petite et on peut la négliger. Dans ce cas l'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline uniaxiale s'écrirait :

$$E_K = K_U \sin^2 \theta \quad (\text{III.17})$$

où $K_U = K_1$ est la constante d'anisotropie magnéto-cristalline uniaxiale.

III.3.2. Anisotropie cubique

Ce type d'anisotropie est rencontré lorsqu'on a une symétrie cubique. Dans le cas du fer par exemple (Fe a une structure cubique centrée), on constate que l'aimantation préfère s'orienter suivant les arêtes du cubes (les directions [100], [010] et [001] sont des directions faciles) plutôt que suivant la diagonale (la direction [111] est donc une direction difficile).

L'énergie d'anisotropie du système dépend de l'orientation de l'aimantation par rapport aux axes cristallins :

$$E = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_1^2\alpha_3^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 \quad (\text{III. 18})$$

Où α_1, α_2 et α_3 sont les cosinus directeurs de l'aimantation par rapport aux axes cubiques, et K_1 et K_2 sont les constantes d'anisotropie du matériau [6].

III.3.2. Anisotropie de forme ou dipolaire

L'orientation des axes faciles est conditionnée par la forme du matériau considéré. Un corps est aimanté, sous l'action d'un champ extérieur, un champ opposé à l'aimantation est créé à l'intérieur de ce corps. ce champ noté H_D est champ démagnétisant. Le champ total à l'intérieur du corps devient :

$$H_T = H + H_D \quad (\text{III. 19})$$

où H : le champ appliqué, et H_T est le champ total.

Le champ démagnétisant s'écrit:

$$\vec{H}_D = -N\vec{M} \quad (\text{III. 20})$$

où N est le tenseur de champ démagnétisant et dépend de la forme de l'objet étudié.

L'énergie propre du champ démagnétisant est donnée par l'interaction entre ce champ H_D et l'aimantation M :

$$\vec{E}_D = -\frac{1}{2}\vec{M}H_D = +\frac{N}{2}M^2 \quad (\text{III. 21})$$

Cette énergie est à l'origine de l'anisotropie de forme. L'amplitude de l'énergie d'anisotropie de forme dépend directement de la forme de l'échantillon et pas de la structure cristalline.

III.3.3. Anisotropie magnéto-élastique

L'orientation des axes faciles est conditionnée par les déformations imposées à un matériau.

L'énergie magnéto-élastique provient de la magnétostriction. La magnétostriction est la déformation spontanée du réseau sous l'effet d'un champ magnétique extérieur. Il provient d'un couplage entre les propriétés magnétiques et mécaniques au sein du matériau.

Comme l'énergie d'interaction entre les atomes magnétiques dépend de la direction de leurs moments, la distance d'équilibre entre deux atomes en dépend également, ce qui induit un couplage anisotrope entre les atomes magnétiques. C'est l'origine microscopique de la magnétostriction [7].

Considérons un système soumis à une contrainte σ . Soit λ la constante de magnétostriction linéaire suivant la direction de la contrainte. L'anisotropie magnétique induite par cette contrainte est égale à $K_\sigma = 3/2 \lambda \sigma$. L'énergie magnéto-élastique est alors donnée par :

$$E_\sigma = -\frac{3}{2} \lambda \sigma \cos^2 \theta \quad (\text{III. 22})$$

avec θ l'angle entre la contrainte et l'aimantation.

Références

- [1] H. Ebert " Relativistic Band Structure of Magnetic Solids" in " Electronic Structure and Physical Properties of Solids", Ed. H. Dreyssé (Springer, 1998).
- [2] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloe, *Mécanique Quantique* (Hermann, Paris, 1996), vol. I, chap. IV, complement B, pp. 418-422.
- [3] R. F. Pearson. *In Experimental Magnetism*. Wiley, Chichester 1979, Ch.3., 1979.
- [4] B.D. Cullity. *Introduction To Magnetic Materials*. MA, 1972.
- [5] B.D. Cullity. *Introduction to Magnetic Material*. Addison-Wesley, New York, 1972.
- [6] C. Kittel, "Physique de l'état solide", 7ème édition, Paris 1998.
- [7] A. Herpin, "Théorie du magnétisme", 1ère édition, Saclay 1968.

Résultats et discussions

Dans cette section nous étudions l'effet de contrainte sur les propriétés magnétiques et l'anisotropie magnétique de la monocouche du Fe (001) par la méthode FLAPW. Le Fer cristallise dans une structure cubique centrée (bcc) avec une distribution électronique:



Les positions des deux atomes de la monocouche Fe (001) que nous allons étudier dans ce travail sont: (0.0.0) et (1/2.1/2.0) respectivement comme montre dans la figure (Fig.IV.1.a - 1.b)

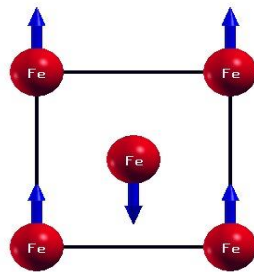


Fig (IV-1.a) : La configuration antiferromagnétique de la monocouche de Fe(001) .

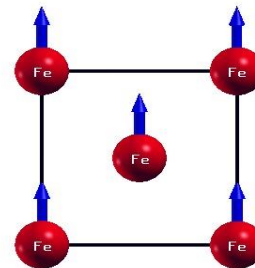


Fig (IV-1.b) : La configuration ferromagnétique de la monocouche de Fe(001) .

Le Fer est un métal de transition 3d qui ont une propriété remarquable d'avoir une aimantation spontanée en absence de champ magnétique à des températures inférieures à la température de Curie (T_c) [1].

IV.1 Détail de calcul

Nous utilisons la méthode de linéarisation des ondes planes augmentées à potentiel total (FLAPW), appliquée dans le cadre du code Fleur [2] avec l'utilisation de l'approximation du gradient généralisé (GGA). Le cut-off des fonctions d'ondes planes qui limite le nombre des vecteurs de réseau réciproque qui entre dans le développement des fonctions d'onde de Kohn-Sham sur les fonctions de la base LAPW, $K_{max} = 4.0 \text{ a.u}^{-1}$ et le cut-off dans l'espace réciproque qui limite le nombre d'onde planes utilisées dans le développement de la densité de charge et le potentiel dans la région interstitielle $G_{max} = 12.0 \text{ a.u}^{-1}$, et le cut-off dans l'espace réciproque qui limite le potentiel « échange-corrélation » $G_{maxxc} = 10.2 \text{ a.u}^{-1}$, et le rayon de la sphère muffin-tin est: $2.43 \text{ \AA} \leq r_{MT} \leq 2.74 \text{ \AA}$ pour le Fer. Les fonctions d'onde ainsi que la densité de charge et le potentiel à l'intérieur de la sphère muffin-tin sont

développés jusqu'à $l_{max} = 10$. La convergence de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline dans la zone de Brillouin MAE est obtenue pour un nombre de points k égale à 1024

IV.2. propriétés magnétiques de la monocouche Fe (001)

Le Fer est cristallisé dans une structure « bcc ». son paramètre de réseau expérimental est $a = \sqrt{2}a_0$ ($a_0 = 2.886 \text{ \AA} = 5.4545 \text{ u.a}$) [3].

Les calculs de l'énergie totale de la configuration Ferromagnétique et la configuration antiferromagnétique du Fe (001) montre que :

$E_{FM} - E_{AF} = -0.018 \text{ htr} < 0$, c'est à dire que l'état Ferromagnétique du Fer est le plus stable par rapport à l'état antiferromagnétique, dans ce cas nous allons étudier les propriétés magnétiques de la monocouche Fe (001) pour une configuration Ferromagnétique.

Pour voir l'effet de la contrainte sur les propriétés magnétiques, nous avons calculé de manière autocohérente les moments magnétiques de spin et d'orbital de la monocouche Fe (001) pour une différentes valeurs du paramètre a (dilatation de +2% jusqu'à +10% et contraction de -2% jusqu'à -10%). Les valeurs trouvées sont représentées dans le tableau (IV.1).

Paramètre a (u.a)	m_s (μ_B)	m_{or} (μ_B)
-10% $a = 6.94$	3.06	0.09
- 8% $a = 7.09$	3.10	0.10
- 6% $a = 7.24$	3.14	0.11
- 4% $a = 7.40$	3.18	0.12
- 2% $a = 7.55$	3.21	0.13
$a = 7.71$	3.24	0.14
+ 2% $a = 7.86$	3.27	0.15
+ 4% $a = 8.01$	3.29	0.16
+ 6% $a = 8.17$	3.32	0.18
+ 8% $a = 8.32$	3.35	0.19
+10% $a = 8.48$	3.37	0.21

Tableau. IV.1: Résultats des moments de spin et d'orbital du monocouche Fe(001) pour plusieurs valeurs du paramètre de réseau a calculés par la méthode GGA.

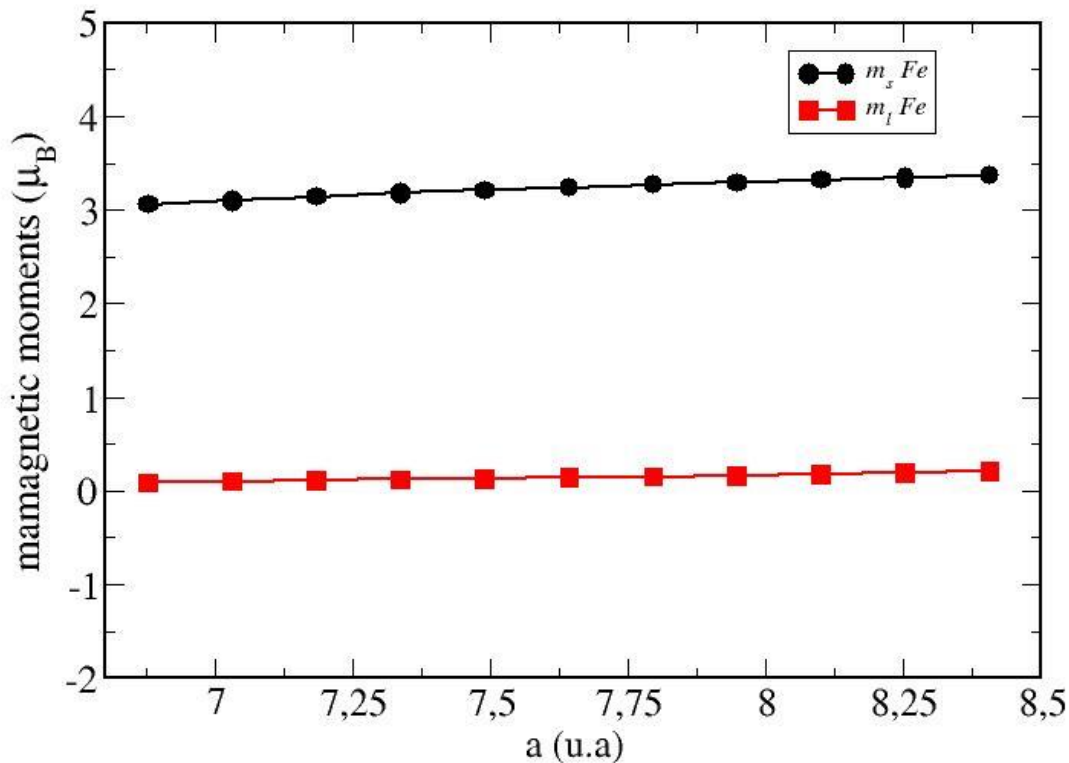


Fig. IV.2 : Variation des moments magnétiques de spin m_s et orbital m_{or} de la monocouche Fe(001) en fonction du paramètre a .

A partir du tableau **Tableau. IV.1** et la figure **Fig. IV.2** on remarque que les valeurs des moments magnétiques sont proportionnelles à a (de $3.06 \mu_B$ à $3.37 \mu_B$ pour le moment de spin et $0.09 \mu_B$ à $0.21 \mu_B$ pour le moment orbital), de plus la contribution du moment magnétique orbital au moment magnétique total est presque négligeable ce qui implique que le magnétisme devient de l'interaction du spin dans les métaux de transition. Une augmentation remarquable du moment magnétique de spin de la monocouche Fe (001) par rapport au moment du volume ($2.16\mu_B$) [4]. Nous pouvons dire que plus la coordination diminue plus le moment magnétique augmente ce qui explique aussi la variation du moment magnétique entre les différentes monocouches. La réduction du nombre de coordination conduit à une réduction de la largeur de bande, car elle est proportionnelle à $Z^{1/2}$ ($W \propto Z^{1/2}$), où Z est le nombre de plus proche voisins.

IV. 3. Densité d'états (DOS)

La densité d'états (DOS) totale de la monocouche Fe(001) est calculée en utilisant l'approximation GGA. Les figures (IV.3, IV.4 et IV.5) représentent la densité d'états totale de la monocouche Fe (001) non relaxée, Fe(+10%) et Fe (-10%) respectivement.

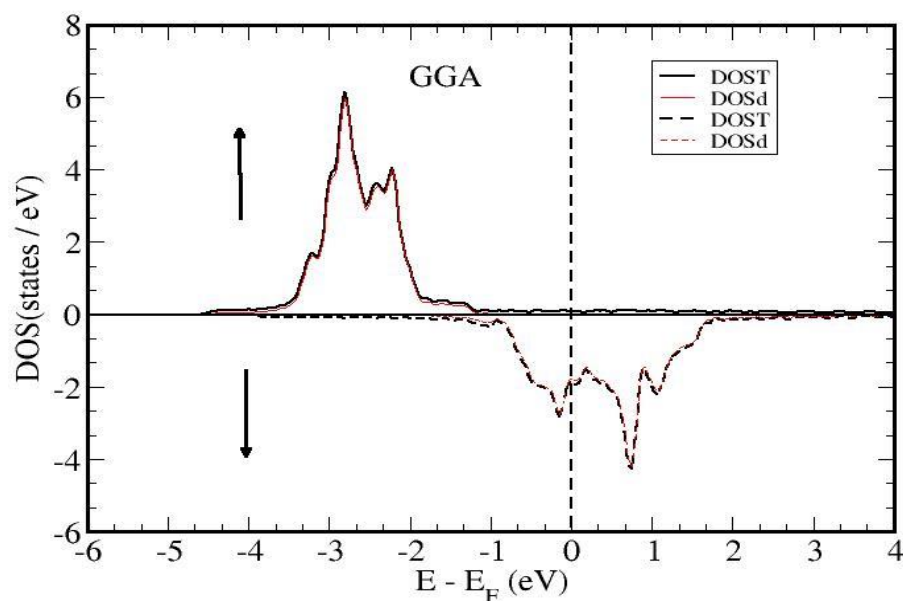


Fig. IV.3 : Densité d'états d'une monocouche du Fe (001) calculée par GGA

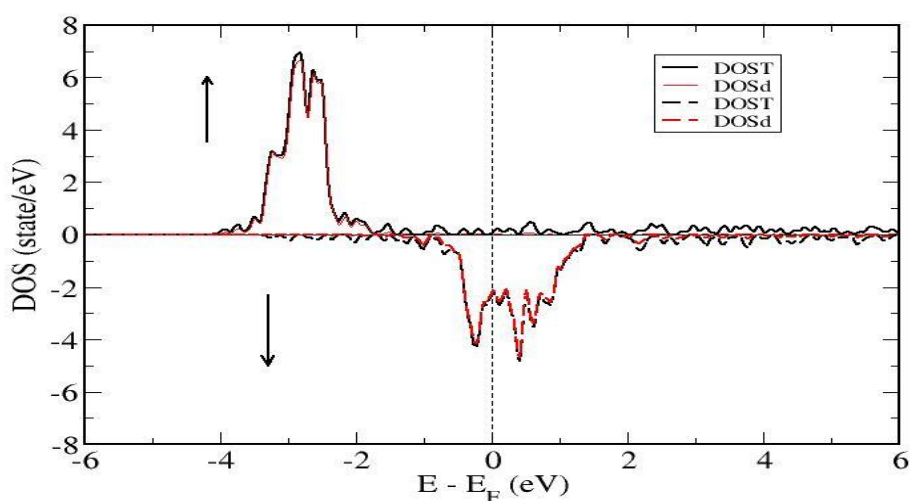


Fig. IV. 4: La densité d'états de la monocouche Fe(001) avec une dilatation de +10% du paramètre de réseaux calculée par GGA .

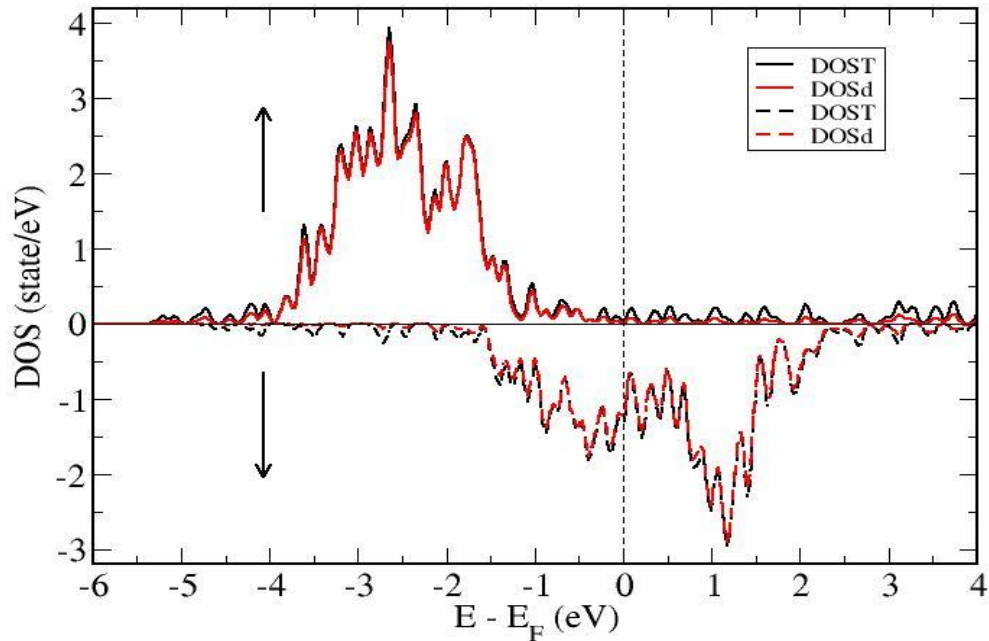


Fig. IV.5: Densité d'états de la monocouche Fe(001) avec une compression de -10% du paramètre de réseaux calculée par GGA .

Les courbes de densités d'états électronique (DOS: Density of states) représentent le nombre d'états électroniques en fonction de l'énergie, Pour la représentation des DOS, l'origine des énergies est généralement fixée au niveau de Fermi. La densité d'états totale permet, par exemple, d'accéder aux propriétés de conduction électronique d'un matériau.

Les DOS sont calculées à partir de valeurs propres de l'équation Kohn-Sham et s'obtiennent après intégration surtout les vecteurs "K" de la première zone de Brillouin [5].

Sur les figures de la densité d'état totale électronique par spin (DOST) et la densité d'état de la couche d en fonction de l'énergie total, les états occupés du spin up sont situés en dessous du niveau de Fermi et les états du spin down sont situés au dessus du niveau de Fermi. Ce qui donne une valeur importante du moment magnétique sachant que la valeur du moment magnétique est calculée vi la relation suivante :

$$\mu = \mu_B(N^+ - N^-)$$

où : N^+ : Nombre des électrons de spin up.

N^- : Nombre des électrons de spin down.

μ_B : magnéton de Bohr.

De plus la densité d'état totale (spdf) est la même que celle de la couche d ce qui implique que la contribution des couches spdf au magnétisme est négligeable, et le magnétisme de la monocouche Fe (001) devient de la couche d .

IV.4. L'énergie de l'anisotropie magnétique

Beaucoup de travaux théoriques ont été consacrés au calcul de l'énergie d'anisotropie magnétoeristalline (MAE) par l'approximation de l'énergie totale (TE) d'une manière self-consistent. L'énergie d'anisotropie magnétoeristalline peut être calculée comme la différence dans l'énergie totale entre deux directions cristallographiques, La présence du couplage spin-orbite (SOC) réduit la symétrie, dans ce cas on a besoin de faire une convergence de l'énergie d'anisotropie magnétique en fonction du nombre de points k dans la zone de Brillouin (BZ). **La figure (IV.7)** montre la variation de l'énergie d'anisotropie magnétique (MAE) en fonction du nombre de points k . On remarque que nous avons besoin au minimum de 1024 points k pour converger MAE dans la zone de Brillouin (BZ).

Sur **le tableau IV.2**, nous présentons les calculs de l'énergie d'anisotropie magnétique suivant plusieurs directions (autre que les directions des axes) en fonction de l'angle Θ que fait l'aimantation avec l'axe c et l'angle φ entre l'axe a et la projection de l'aimantation sur le plan (xy) (**voir figure IV.8**).

	MAE (meV)
Paramètre a (u.a)	E[001] - E [110]
-10% a = 6.88	-1.26
- 8% a = 7.03	-1.26
- 6% a =7.18	-1.26
- 4% a =7.34	-1.29
- 2% a =7.49	-1.35
a = 7.64	-1.42
+ 2% a = 7.79	-1.51
+ 4% a = 7.95	-1.64
+ 6% a =8.10	-1.81
+ 8% a = 8.25	-1.97
+10% a = 8.41	-2.20

Tableau IV.2: Valeurs de l'énergie d'anisotropie magnétique (MAE) de la monocouche Fe (001) en fonction de a

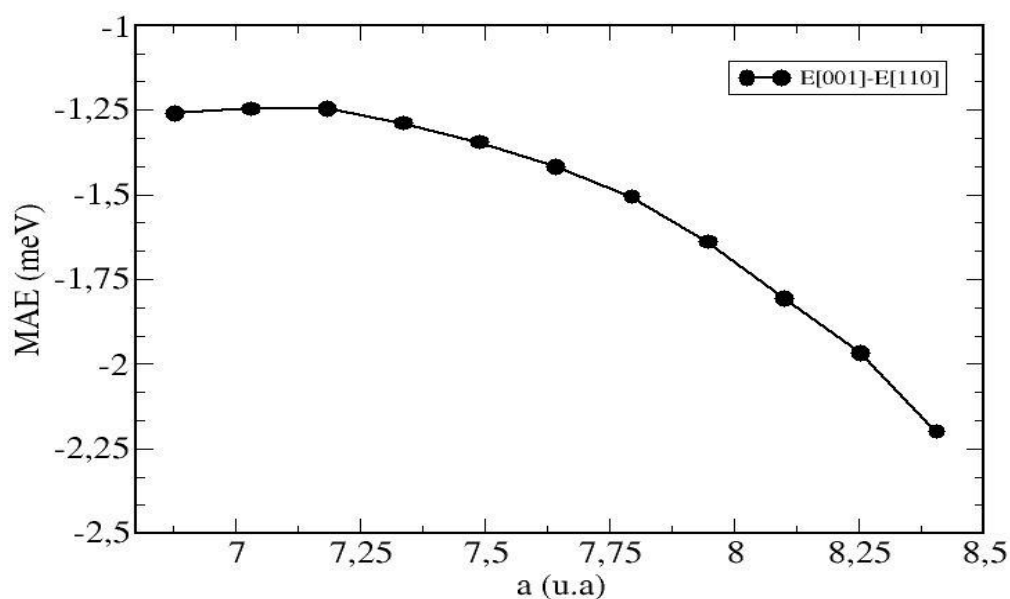


Fig.IV.6: Energie d'anisotropie magnétique (MAE) de la monocouche Fe(001) en fonction du paramètre a en utilisant la méthode GGA.

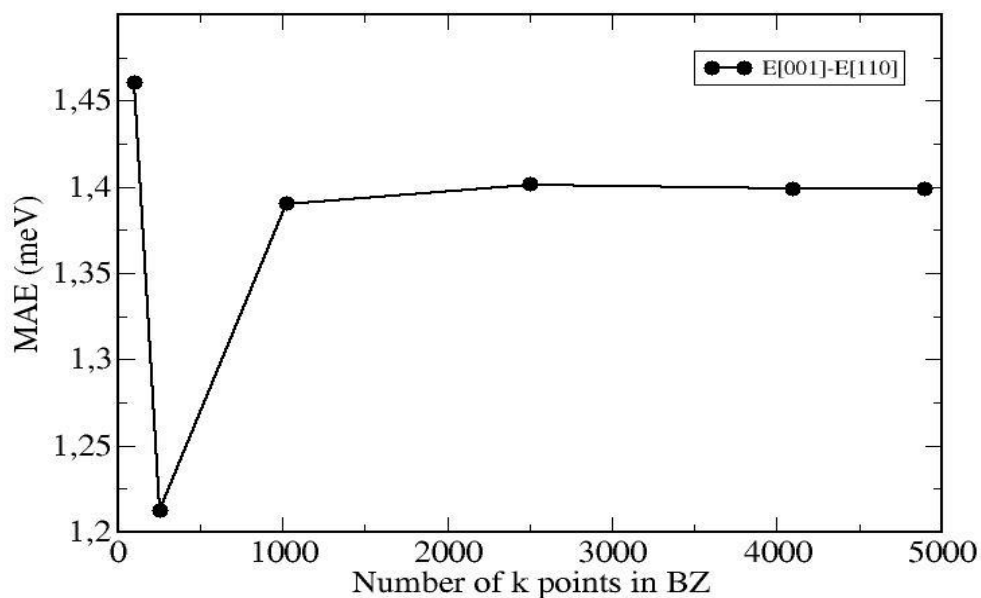


Fig.IV.7: Variation de l'énergie d'anisotropie magnétique de la monocouche Fe(001) en fonction des points k .

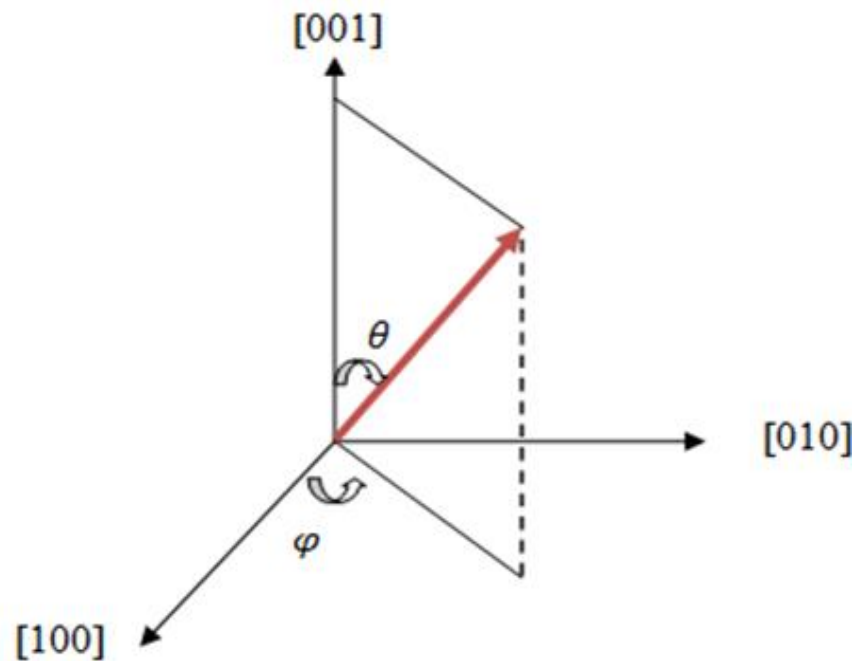


Fig. IV.8: Orientation de l'aimantation par rapport aux axes de coordonnées.

A partir du **tableau (IV.2)** et **la figure (IV.6)**, on remarque que la direction facile de l'aimantation à partir des calculs selfconsistent de l'énergie totale par la méthode GGA est suivant l'axe [001] (out of plane) et la direction difficile et dans le plan (xy) (in plane) avec une valeur de l'énergie d'anisotropie magnétique de l'ordre de 1.42 meV. On note aussi qu cette direction reste inchngée lorsqu'on fait une compression sur le paramètre de réseau **a** de - 2% jusqu'au -10% et la valeur de l'énergie d'anisotropie magnétique est diminuée jusqu'à 1.26 meV de même aussi la direction facile reste inchangée si on fait une dilatation sur le paramètre de réseau **a** de +2% jusqu'au +10%, avec une augmentation remarquable de l'énergie d'anisotropie magnétique de 2.20 meV.

Références

- [1] Introduction au magnétisme Layadi Abdelhamid OPU 2004.
- [2] <http://www.flapw.de>
- [3] Physique de l'état solide, Chales Kittel, 7ème Édition, Éditeur Dunod 1998, QC 176 K62
1998 F ; ISBN 2-10-003267-4
- [4] V. L. Morzzi, J. Janak and A. R. Williams, "Calculated Electronic Properties of Metals",
Pergamon Press, New-York (1978)
- [5] A. R. Makintosh and O. K. Andersen, in electron at the Fermi Surface, edited by M.
Springford (Cambridge University Press, 1980).

Conclusion générale

Au cours de ce mémoire, nous avons étudié l'effet des contraintes sur les propriétés magnétiques (moments de spin, moments orbital et l'anisotropie magnétique) dans la monocouche Fe (001), pour ce faire, nous allons effectué des calculs par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la DFT, et on a utilisé l'approximation du gradient généralisée (GGA), implémentée dans le code Fleur. Pour calculée l'énergie d'anisotropie magnétique nous allons inclus le couplage spin-orbite.

Dans cette conclusion, nous tenons, à souligner les points essentiels suivants:

A partir des figures de la densité d'état (DOS) on a montré que le moment magnétique de la monocouche Fe (001) est plus important par rapport au moment du volume trouvé expérimentalement et cette forte magnétisme devient de la couche d et la contribution des couches s, p, f au moment magnétique total est presque négligeable.

La différence de l'énergie totale entre les deux configurations FM et AFM montre que la configuration Ferromagnétique est la plus stable dans la monocouche Fe (001).

Le calcul de l'énergie d'anisotropie magnétique par la méthode de l'énergie totale montre que la direction facile de l'aimantation est selon l'axe [001] et la direction difficile est dans le plan avec une valeur de MAE de 1.42 meV.

On note aussi que la direction facile reste inchngée lorsqu'on fait une compression sur le paramètre de réseau a de -2% jusqu'au -10% et la valeur de l'énergie d'anisotropie magnétique diminue jusqu'à 1.26 meV, même direction aussi aussi si on fait une dilatation sur le paramètre de réseau a de +2% jusqu'au +10%, avec une augmentation remarquable de l'énergie d'anisotropie magnétique de 2.20 meV.

ملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة تأثير الإجهاد على الخصائص المغناطيسية و تباين المناحي المغناطيسي للطبقة الرقيقة للحديد Fe(001) وهذا بطريقة التدرج العام (GGA) وذلك باستعمال دالة الموجات المستوية المتزايدة خطيا (FPLAPW) والتي تتركز على نظرية دالية الكثافة. في جميع الحالات التفاعل السبيني المداري موجود. نتائج حسابات طريقة GGA بينت أن الطبقة الرقيقة للحديد Fe(001) تمتلك عزم مغناطيسي معتبر مقارنة بالعزم الكتلي كما ان الاتجاه السهل للمغطة يبقى ثابت وفق المحور [001] وهذا سواءا في حالة احداث انضغاط او تمدد لثابت الشبكة.

Résumé

Dans ce travail nous avons étudié l'effet de contrainte sur les propriétés magnétiques et l'anisotropie magnétique de la monocouche Fe(001) par l'approximation du gradient généralisé (GGA), dans le cadre de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FPLAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité. Dans tous les cas le couplage spin-orbite est incluse. Les calculs avec GGA montrent que la monocouche Fe(001) présente un moment magnétique important par rapport à celui du volume, ainsi que direction facile de l'aimantation reste inchangée selon l'axe [001] lorsqu'on fait soit une compression ou une dilatation sur le paramètre de réseau.

Abstract

We have study in this work the stress effect on the magnetic properties and magnetic anisotropy of the Fe(001) monolayer, using the Full potential linearized augmented plane waves method (FPLAPW) based on the density functional theory within the generalized gradient approximation (GGA), In all cases the spin-orbit coupling is included. The GGA calculations predict that the Fe (001) monolayer has a large magnetic moment with respect to the massif, and the easy direction of the magnetization remains unchanged along the axis [001] when one makes a compression or a dilation on the lattice parameter.