

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

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT PHYSIQUE
N° : Ph/MAT/26/2020



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

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par: Bouallam Fatna

Intitulé

Etude des propriétés électroniques et
magnétiques du Fe/Pt et Fe/Ir

Soutenu le /06 /2020 devant le jury composé de:

IBRIR Miloud	Université de M'sila	Président
BOUSSENDEL Abdelmadjid	Université de M'sila	Rapporteur
ALLALI Djamel	Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2019/2020

Remerciements

Je tiens profondément à remercier tout d'abord DIEU l'unique à qui permis à ce travail de voir la lumière.

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.

JE tient à remercier les membres de jury, Monsieur IBRIJ Miloud, Professeur à l'Université Mohamed BOUDIAF de M'sila et ALLALI Djamel, 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.

Dédicace

Je dédie ce travail

A mon père que Dieu bénit son âme et fait le reste du paradis

A ma mère que Dieu la protégé et prolonge sa vie

A mes frères et à mes sœurs

A toute ma famille

A tous ceux qui me sont chers

Bouallam Fatna

Table des matières

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.1. Introduction.....	3
I. 2. Équation de Schrödinger.....	3
I. 3. L'approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique).....	5
I. 4 L'approximation de Hartree.....	7
I.5 Approximation de Hartree-Fock	8
I.6 Approximation de Hartree-Fock-Slater.....	8
I.7. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	9
I.7.1 L'approche de Thomas-Fermi Dirac	10
I. 7. 2 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	10
I. 7. 3 Les équations de Kohn- Sham (K-S)	11
I. 7. 4. Solution de l'équation de Kohn- Sham (K-S).....	12
I.8. La fonctionnelle d'échange-corrélation	15
I.8. 1 .L'approximation de la densité locale (LDA)	15
I. 8. 2 L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	15
I.9. Conclusion	16

Chapitre II

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

II. 1. Introduction	17
II.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	17
II.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :	20
II.3.1 Principe de la méthode LAPW	20
II.4. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)	22

II.5 Construction des fonctions radiales	22
II.5.1 Les fonctions radiales non relativistes	23
II.5.2 Les fonctions radiales relativistes	24
II.6 Détermination des coefficients Almet Blm	27
II.7. Résolution de l'équation de poisson	28
II.8 Amélioration de la méthode (FP-LAPW)	29
II.8.1. Les fenêtres d'énergies multiples	30
II.8.2 Développement en orbital local	31
II.9 Le code Fleur	31
II.10 Le couplage spin orbite	31
II.10.1 Détermination de $L \cdot \sigma$	32

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1 Détail de calcul	34
III.2 Moments magnétiques	35
III.3 Energie d'anisotropie magnétique	38
III.4 Conclusion	40
Bibliographie	



Introduction générale

Introduction générale

La structure électronique et les propriétés magnétiques et l'anisotropie magnétique des monocouches des métaux de transition ont fait l'objet cette dernière décennie de beaucoup de groupes de recherche théoriques et expérimentaux à cause de leurs diverses propriétés physiques intéressantes dans le domaine technologique. Le succès de cette étude basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), à reproduire et expliquer les propriétés physiques des matériaux, reflète leur efficacité et justifie leur utilisation intensive.

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, telles 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 meilleure 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 [1]. En effet, la GGA, en accord avec l'expérience, prédisait la structure cubique centrée comme étant la structure cristalline de l'état de base ferromagnétique du fer, alors que la LDA favorisait un réseau cubique à faces centrées (fcc) et un état non-magnétique. Bien que l'approximation GGA ait été souvent meilleure que LDA, les bandes interdites en général et les isolants en particulier, restent toujours mal décrits par cette approximation. Il est vrai que la GGA a permis une meilleure description des systèmes avec différents types de densités électroniques, mais cette approximation prédisait un caractère métallique pour des composés qui se sont avérés expérimentalement isolants [2, 3].

Les simulations de type ab-initio basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrées pour la résolution de l'équation de Schrödinger, ces méthodes sont devenues aujourd'hui un outil de base pour l'étude des propriétés physiques, électroniques, optiques, thermodynamique, et magnétiques des molécules et des matériaux. Parmi les méthodes ab initio qui concurrencent le monde de la physique numérique, la méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) qui fait leur preuve dans la précision de calcul.

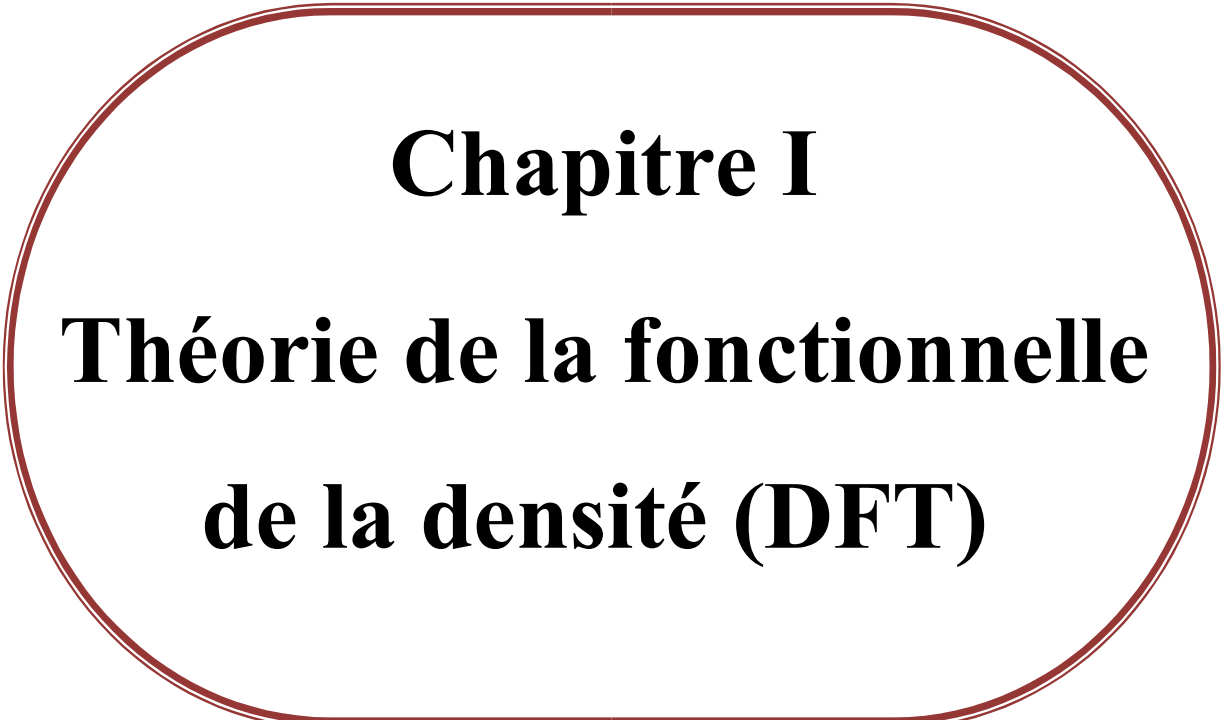
Introduction générale

L'objectif principal de ce travail est d'étudier des propriétés électroniques et magnétiques du Fe/Ir et Fe/Pt. Nous avons appliqué la méthode ab-initio, basée sur la théorie de la fonctionnelle dans le cadre de la méthode FP-LAPW pour calculer ces propriétés.

Le manuscrit est organisé comme suit : Dans le premier chapitre, nous présentons la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, avec l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour améliorer cette dernière méthode.

Le deuxième chapitre est consacré à la méthode de calcul de la structure électronique utilisée dans ce mémoire, nous abordons d'abord la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FLAPW).

Dans le dernier chapitre, nous présentons les principaux résultats obtenus telles que les propriétés électroniques et magnétiques (moment magnétique, l'aimantation), et on termine par une conclusion.



Chapitre I

**Théorie de la fonctionnelle
de la densité (DFT)**

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

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'électron et des noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci vient la reconnaissance qu'au moins presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique [4]. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, et comme l'a déclaré Dirac (en 1929) le progrès dépend du développement des techniques approximatives suffisamment précises. Pour décrire un matériau, il faut savoir ces propriétés (électroniques, structurales, optiques...). Et cela implique la connaissance des interactions entre les électrons et ions qui le constituent. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger [5].

Au cours de ce chapitre, nous allons discuter les différents niveaux d'approximations nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système complexe. Ces approximations communes aux deux méthodes HF et DFT sont les suivantes.

L'approximation adiabatique (Born-Oppenheimer) consiste à la séparation des mouvements nucléaires et électroniques. L'équivalence entre un système de particules en interaction et un système de particules indépendantes amène à faire l'approximation de Hartree-Fock qui se révèle à travers la décomposition de la fonction d'onde multiélectronique en un produit de fonctions spin orbitales mono électroniques, alors qu'en DFT c'est la densité électronique du système qui est exprimée comme une somme des densités associées à chaque particule.

I. 2. Équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est l'équation de base de la physique théorique des solides. 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 :

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

Où E : est l'énergie totale du système

Ψ : est la fonction d'onde

H: est l'Hamiltonien de ce système

Pour un système ayant N noyaux et n électrons. L'Hamiltonien s'écrit :

$$H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn} \quad (\text{I. 2})$$

Où

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \quad (\text{I. 3})$$

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_\alpha \nabla_\alpha^2 \quad (\text{I. 4})$$

$$V_{ee} = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (\text{I. 5})$$

$$V_{en} = -\sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \quad (\text{I. 6})$$

$$V_{nn} = -\sum_{\alpha, \alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \quad (\text{I. 7})$$

Avec :

e : La charge de l'électron.

m : La masse de l'électron.

M : La masse du noyau.

$r_{i,j}$: Défini la distance entre l'électron i et j l'électron.

$R_{\alpha,\beta}$: Est la distance entre les centres des noyaux α et β .

Z_α, Z_β : Les nombres atomiques des noyaux α et β

Dans les équations ci-dessus T_e , T_n , V_{ee} , V_{en} et V_{nn} sont respectivement l'énergie cinétique des électrons, l'énergie cinétique des noyaux, l'énergie d'interaction électron-électron, l'énergie d'interaction noyau-électron et l'énergie d'interaction noyau-noyau.

La solution de l'équation (I.2) conduit à la résolution d'un problème à N corps.

Il y a plusieurs théories (on cite : la théorie de la DFT et la théorie de Hartree- Fock comme exemples très utilisés) pour résoudre ce problème ; mais toutes ces théories sont basées sur deux approximations fondamentales, vu l'impossibilité de résoudre le problème de façon exacte. Ces approximations sont :

Approximation des noyaux gelés (ou approximation de Born-Oppenheimer),

Approximation des électrons indépendants (ou approximation de Hartree).

I. 3. L'approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique)

Selon Born et Oppenheimer [6], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons, donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante.

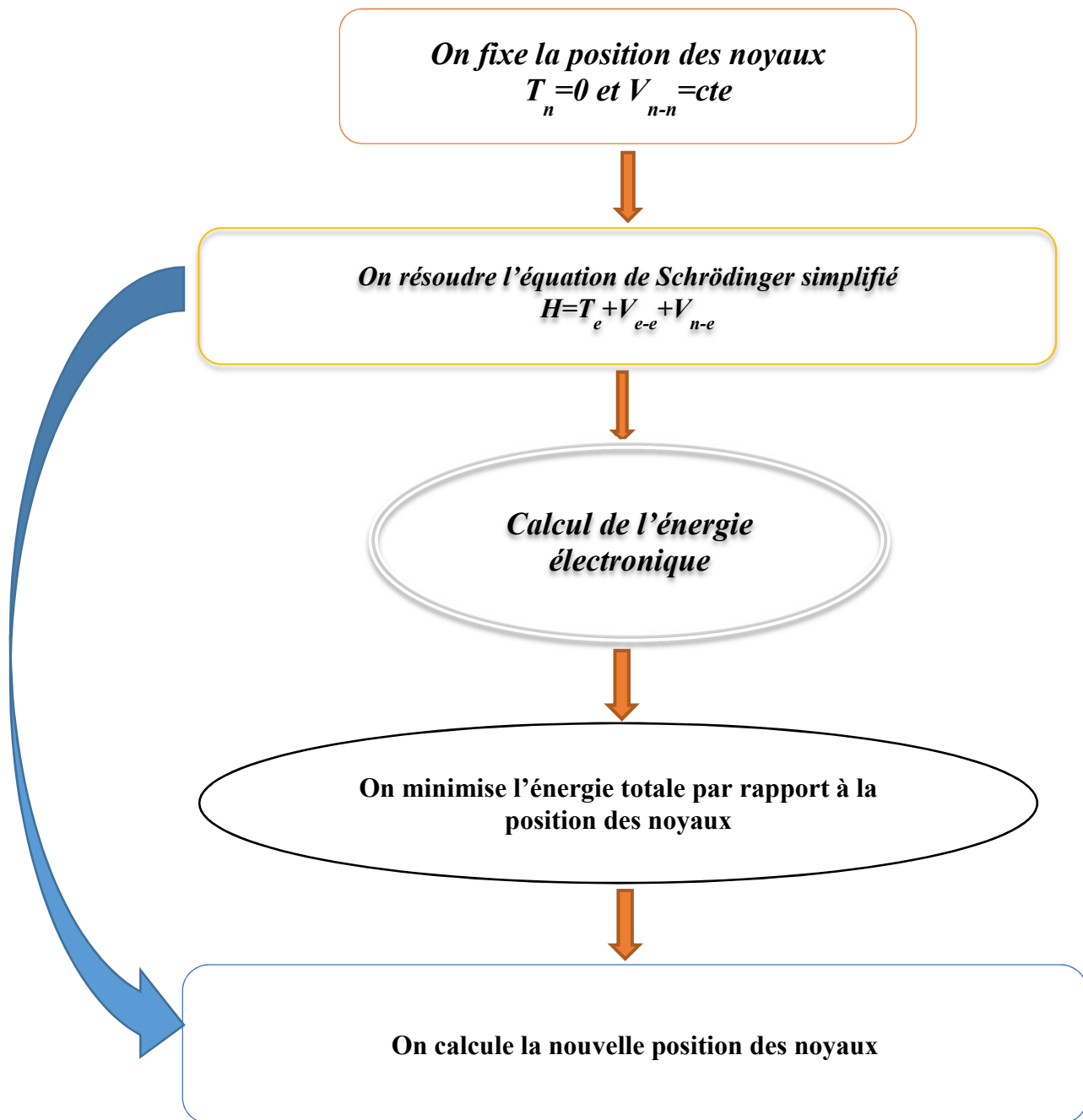
Nous pouvons donc définir un nouveau Hamiltonien, c'est celui des électrons H_e donné par :

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{en} \quad (I.8)$$

Alors :

$$-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{\alpha,i} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (I.9)$$

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 $\mathbf{r}_{i,j}$ 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).



Mise en œuvre algorithmique de L'approximation de Born-Oppenheimer

I. 4. L'approximation de Hartree

La résolution de l'équation (I.9) avec N corps est impossible. L'idée de Hartree [7] est de réduire le problème à celui d'une seule particule. Cette approximation consiste à supposer qu'un électron se déplace dans un potentiel créé par les noyaux et les autres électrons, dans ce cas on exprime la fonction d'onde globale $\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ comme un produit des fonctions d'onde à une particule $\phi(\mathbf{r})$ (fonctions mono-électroniques).

$$\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \phi_1(\mathbf{r}) \cdot \phi_2(\mathbf{r}) \dots \phi_N(\mathbf{r}) \quad (\text{I. 10})$$

Les équations de Schrödinger à une particule s'écrivent :

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I. 11})$$

Dans (I.11) le premier terme correspond à l'énergie cinétique et $V(\mathbf{r})$ est le potentiel que subit l'électron. Le choix de ce potentiel doit tenir compte de l'interaction électron-noyaux.

$$V_{en}(\mathbf{r}) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|} \quad (\text{I. 12})$$

Et de l'action des autres électrons. Dans l'approximation de Hartree on considère que les autres électrons forment une distribution de charges négative $\rho(\mathbf{r}')$. On peut donc dire que l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen $V_H(\mathbf{r})$ (potentiel de Hartree) provenant de l'ensemble des électrons voisins. Le potentiel résultant est exprimé par :

$$V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 \mathbf{r}' \quad (\text{I. 13})$$

Enfin on exprime le potentiel effectif comme la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{en}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \quad (\text{I. 14})$$

Avec le potentiel effectif exprimé en (I.8), l'équation de Schrödinger pour un électron indépendant i s'écrit :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{en}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right] \phi(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I. 15})$$

Les fonctions propres obtenues par la solution de l'équation (I.14) permettent de calculer une nouvelle densité électronique :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.16})$$

I.5. Approximation de Hartree-Fock:

Fock [8] a signalé que l'approximation de Hartree ne tient pas en compte l'antisymétrie de la fonction d'onde (le principe d'exclusion de Pauli), elle est donc valable pour les systèmes sans spins. Une généralisation simple de l'approximation de Hartree consiste à réécrire la fonction d'onde sous forme d'un déterminant de Slater. Ce déterminant comprend des fonctions d'ondes mono-électroniques construites comme combinaisons linéaires de toutes les fonctions de Hartree dans lesquelles des permutations de \mathbf{r}_i modulées des poids ± 1 sont effectuées de manière à obéir à la règle d'exclusion de Pauli.

$$\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_N) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{bmatrix} \quad (\text{I.17})$$

Suivant une procédure variationnelle, la meilleure fonction satisfait les équations de Hartree-Fock :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{en}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) - \sum_j \frac{d^3r'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \phi_j^*(\mathbf{r}')\phi_i(\mathbf{r}')\phi_j(\mathbf{r})\phi_i^*(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.18})$$

I.6. Approximation de Hartree-Fock-Slater

Afin de résoudre les équations de Hartree-Fock, Slater en 1951[9] a formulé une méthode qui s'appelle méthode X_α de Slater, dans cette méthode l'énergie d'échange dans l'approche de Hartree-Fock est donnée par :

$$E_{x\alpha}[\rho] = -\frac{9}{4}\alpha \left(\frac{3}{4\pi} \right) \int \rho^{\frac{3}{4}}(\mathbf{r}) d^3r \quad (\text{I.19})$$

L'énergie d'échange $E_{x\alpha}[\rho]$ est donnée ici comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ et contient aussi un paramètre ajustable α sans dimension.

Ce paramètre a été optimisé empiriquement par chaque atome [10, 11] et sa valeur se situe entre 0,7 et 0,8 pour la plupart des atomes. Dans le cas d'un gaz d'électrons homogène, sa valeur est exactement $\frac{2}{3}$ [12]. Avec cette méthode Slater a permis d'exprimer l'énergie et le potentiel par

une fonction proportionnelle à la puissance $\frac{1}{3}$ de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Le potentiel (dite de Kohn-Sham-Gaspar [12]), est donné par :

$$V_x(\mathbf{r}) = -\frac{2}{3}6\alpha \left[\frac{3}{4\pi} \rho(\mathbf{r}) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I.20})$$

Deux points essentiels sont soulevés cette expression. Premièrement la simplicité de ce potentiel par rapport à l'approximation de Hartree-Fock où le potentiel d'échange présente un caractère non local, alors que dans cette méthode de potentiel est local, deuxièmement il a été démontré [13] qu'il contient un terme des effets de corrélation entre électrons de spins antiparallèles. L'équation de Schrödinger correspondante pour les fonctions d'onde à une particule s'écrit :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{en}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_x(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.21})$$

Considérant cette méthode comme une véritable pré-DFT que nous exposons dans le paragraphe qui suit, elle a eu le mérite de donner la possibilité de conduire des calculs sur des systèmes physiques réels (dont des métaux et alliages magnétiques) avec des temps de calculs raisonnables dans les ordinateurs.

I.7. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (sous-entendu électronique) DFT (Density Functional Theory) trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas [14] et Fermi [15] à la fin des années 1920.

L'objectif principal de la théorie de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique (utilisée dans la théorie de Hartree-Fock) [7] par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Il s'agit d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement (parce qu'elle dépend seulement de 3 variables, par opposition à la fonction d'onde multiélectronique qui dépend de $3N$ variables) et conceptuellement (la densité électronique a un sens physique et ce n'est pas le cas pour la fonction d'onde qui est une grandeur mathématique et qui n'a pas un sens physique).

L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables comme, par exemple, l'énergie.

La DFT a été, à l'origine, principalement développé dans le cadre de la théorie quantique non relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps). La théorie fut, par la suite, étendue au domaine relativiste (équation de Dirac [16]).

I.7.1. L'approche de Thomas-Fermi Dirac

Cette modèle de Thomas-Fermi, laquelle considère l'énergie d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel dépendante de la distribution de densité de ces électrons $\rho(r)$. Cette idée forme la base de la méthode de Thomas-Fermi (1927), utilisent l'expression locale de l'énergie cinétique et l'énergie d'échange et de corrélation du gaz d'électrons homogène considéré comme un ensemble de fermions indépendants à la température $T=0^\circ\text{k}$ pour construire la même quantité

pour le système inhomogène sous cette façon :

$$E = \int \varepsilon_i[\rho(r)]dr \quad (\text{I.22})$$

$$\text{La densité du gaz homogène : } \rho = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{\frac{2}{3}} E_f^{\frac{3}{2}} \quad (\text{I.23})$$

Avec : E_f est l'énergie de Fermi.

$$\text{L'énergie cinétique du gaz homogène : } T = \frac{3}{5} \rho E_f \quad (\text{I.24})$$

de (I.22) et (I.23), on obtient la densité d'énergie cinétique comme suit :

$$T = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{5}{3}} \quad (\text{I.25})$$

L'énergie cinétique de Thomas-Fermi par unité de volume dans un tel gaz dépend seulement de la densité ρ des électrons donnée comme suit :

$$T_{\text{TF}} = \int T dr \Rightarrow T_{\text{TF}} = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} dr \quad (\text{I.26})$$

donc l'énergie totale d'un système d'électrons :

$$E = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} dr + \int V(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' \quad (\text{I.27})$$

I. 7. 2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de Hohenberg et Kohn [17] (1964). Les deux théorèmes sont comme suit :

Théorème 01 : L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(\vec{r})$ pour un potentiel externe $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ donnée. Il signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour savoir toutes les fonctions d'onde. Par conséquent, l'énergie totale E d'un système d'électrons interagissant dans un potentiel extérieur est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental, ρ_0 , par:

$$E = \langle \varphi | H | \varphi \rangle = F[\rho] + \int V_{\text{ext}}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{I. 28})$$

$$F[\rho] = \langle \varphi | U + T | \varphi \rangle \quad (\text{I. 29})$$

T et U sont respectivement l'énergie cinétique et l'interaction inter-particules qui ne s'intéresse pas à un potentiel extérieur. Sachant l'appel à l'approximation de Hartree, on trouve :

$$F[\rho] = \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + G[\rho] \quad (\text{I. 30})$$

$G[\rho]$: Représente l'énergie cinétique et aussi la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le terme d'interaction de Hartree. Les fonctionnelles de la densité électronique $F[\rho]$ et $G[\rho]$ sont valables quelque soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons

Théorème 02 : La fonctionnelle de l'énergie totale à plusieurs particules possède un minimum qui s'intéresse à l'état fondamental. La densité des particules de l'état fondamental vérifie :

$$E[\rho_0] = \text{Min}E(\rho) \quad (\text{I. 31})$$

Hohenberg et Kohn ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie $E[\rho]$, ainsi que toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. Trouvant que l'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle.

I. 7. 3. Les équations de Kohn- Sham (K-S)

Kohn et Sham [18] ont écrit la densité électronique comme une somme de densité à une particule, et ils ont utilisé un principe variationnelle pour déterminer l'état fondamental du système. Ils ont montré que la vraie densité est donné par la solution auto-cohérente de l'ensemble des équations à une particule de type Schrödinger, encore appelée équation Kohn-Sham sont données par :

$$[-\nabla^2 + V_{eN}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r})]\Psi_i(\vec{r}) = E_i\Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I. 32})$$

Où la charge est donnée en sommant la densité de probabilité sur les orbitales occupées (on

unité atomique u. a)

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\text{occ}} \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.33})$$

Où : $\Psi_i(\vec{r})$ est la fonction d'onde à une particule l'énergie mono particule, $V_{eN}(\vec{r})$ le potentiel coulombienne 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 :

$$\begin{cases} V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r' \\ V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \\ V_{eN}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}, \tau} \frac{Z_\tau}{|\vec{r}-\vec{R}-\vec{\tau}|} \end{cases} \quad (\text{I.34})$$

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. 7. 4. Solution de l'équation de Kohn- Sham (K-S)

La résolution des équations de Kohn-Sham (KS) est basée sur deux points :

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

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_j C_{ij} \varphi_j(\vec{r}) \quad (\text{I.35})$$

$\varphi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base et les C_{ij} sont les coefficients de développement. La résolution des équations de KS se résume en la détermination des coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale, par l'application du principe variationnelle de Rayleigh-Ritz.

La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs.

Il faut être prudent pour les fonctions d'onde partielles Ψ_i et les énergies partielles ε_i . Elles ne sont pas les fonctions d'onde et les énergies des électrons. Seulement la densité électronique totale et l'énergie totale qui représentent la densité et l'énergie du système à l'état fondamental.

Deuxièmement, cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle qui s'appelle : champ auto-cohérent (Self Consistent Field : SCF), et qui est 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 :

$$(H_{ij} - \varepsilon_i S_{ij}) C_{ij} = 0 \quad (I.36)$$

Où :

$$H_{ij} = \langle \varphi_i^b | H | \varphi_j^b \rangle$$

$$S_{ij} = \langle \varphi_i^b | H | \varphi_j^b \rangle$$

H_{ij} Représente la matrice hamiltonienne et S_{ij} la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite, avec les vecteurs propres de cette équation séculaire, en utilisant la densité de charge totale. Cette dernière peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées en utilisant l'équation (I.28).

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

$$: \quad \rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (I.37)$$

Où : i représente la $i^{ème}$ itération et α est un paramètre de mixage. Ainsi, la procédure d'itération peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

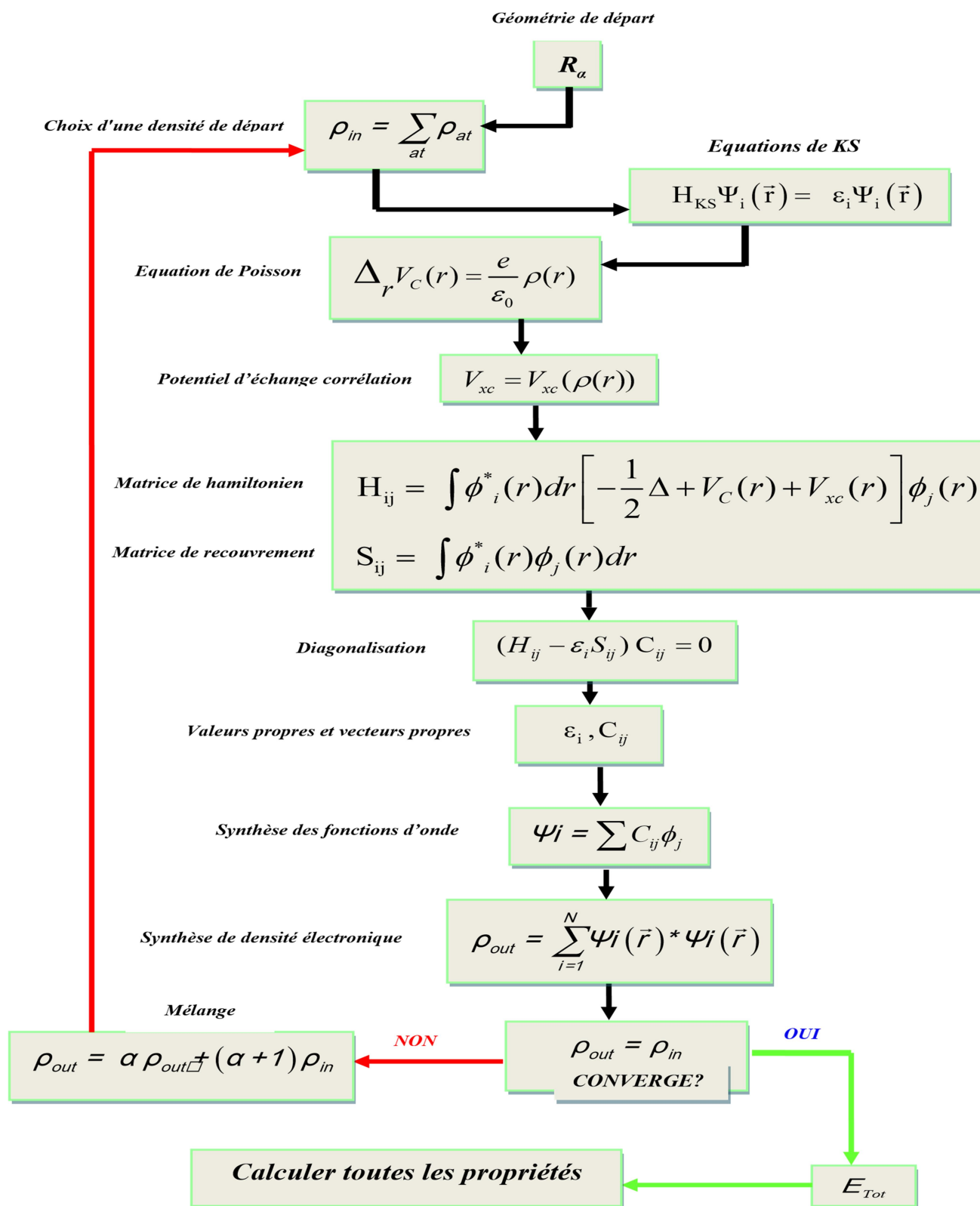


Figure I.1 : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

I.8. La fonctionnelle d'échange-corrélation

Le fait que la fonctionnelle d'échange-corrélation rassemble tous les termes inconnus, résultant de l'application de l'approximation des électrons indépendants, sa détermination nécessite de faire d'autres approximations [19].

I.8.1 .L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation la plus simple de l'énergie d'échange-corrélation est celle de la densité locale (LDA). L'idée de LDA est de substituer la densité électronique d'un système réel par celle d'un gaz d'électrons homogène. En autre terme, on suppose que dans une petite région spatiale, la distribution de charges d'un gaz non- homogène à une densité similaire à une distribution de charges d'un gaz homogène.

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (I.33)$$

$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$:détermine l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme. C'est en général ,donc la dépendance de potentiel d'échange et de corrélation est de la forme:

$$V_x = C_x \rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}} \quad (I.34)$$

I.8.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Pour améliorer certains nombres de problème de la LDA pour certaines applications, il faut introduire des termes en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation, c. à. d tenant compte de l'inhomogénéité de la densité électronique. Cette amélioration est connue sous le nom de L'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximation) [20]. Ainsi la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons. Dans ce cas, la contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] \cdot |\nabla\rho(\vec{r})| d^3\vec{r} \quad (I.35)$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] \cdot |\nabla\rho(\vec{r})|$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

Les travaux de Perdew et ses collaborateurs [21] qui sont appliqués sur plusieurs systèmes ont montré des résultats prometteurs. Par exemple pour le Fer la LDA a montré que le Fe-fcc non magnétique avait une énergie totale plus basse que celle du bcc-Fe ferromagnétique expérimentalement, ils ont observé que le bcc-Fe possède l'état fondamental la plus basse et qui a été confirmé par les calculs ab-initio avec l'utilisation de GGA. Ces travaux montrent que l'approximation GGA fait des améliorations importantes substrats obtenus par rapport à ceux des LDA , Il existe plusieurs versions de la GGA par-exemple :

- ✓ PW-GGA introduite par Perdew et Wang en 1992,
- ✓ PBE-GGA introduite par Perdew, Burke et Ernzerhof en 1996,
- ✓ Meta-GGA introduite par Tao et al en 2003,
- ✓ WC-GGA introduite par Wu-Cohen en 2006, etc...

I.9. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une méthode très efficace dans la résolution de l'équation de Schrödinger à N corps, c'est la DFT qui utilise uniquement la densité électronique en tant que la fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme le cas dans la méthode de Hartree et Hartree - Fock et aussi nous avons exprimées l'énergie d'échange et de corrélation à partir des approximations de LDA et GGA.

Chapitre II

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées

(FP-LAPW)

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

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. Dans cette méthode aucune hypothèse de forme particulière n'est faite au niveau du potentiel.

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen [22], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater. [23, 24]. Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [25]. 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 :

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{l,m}(\mathbf{r})Y_{l,m}(\mathbf{r}) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_G V_G e^{iGr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II. 1})$$

et la densité de charge $\rho(\mathbf{r})$, a une représentation similaire, donnée par

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{l,m}(\mathbf{r})Y_{l,m}(\mathbf{r}) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_G \rho_G e^{iGr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II. 2})$$

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

Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappelons les bases de la méthode APW (augmented plane wave).

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

En 1937, Slater [23] proposa comme base les fonctions d'ondes planes augmentées (APW : Augmented Plane Wave) pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, cette dernière correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la DFT.

La méthode APW est basée sur l'approximation « Muffin-tin » pour décrire le potentiel cristallin.

Selon cette approximation la cellule unitaire est divisée en deux régions :

- (i) Des sphères appelées « Muffin-tin » qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome α de rayon R_α .
- (ii) Une région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères voir (Figure (II.1)), dans lesquelles deux catégories appropriées de bases sont utilisées :
 1. Des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques « Muffin-tin » (région I).
 2. Des ondes planes pour la région interstitielle (région II).

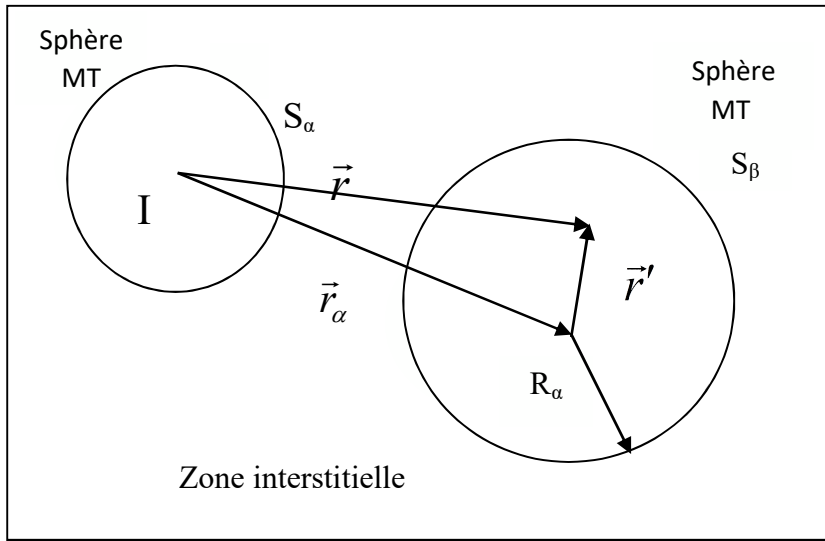


Figure II.1 : Partition de l'espace selon la méthode APW

(I) : Zone « Muffin-tin »

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

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \quad (I) \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \quad (MT) \end{cases} \quad (II.3)$$

R_α : 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} sont les coefficients du développement en harmoniques 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 :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{II. 4})$$

$V(\mathbf{r})$ Représente le potentiel muffin-tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II. 4) sont orthogonales à tout état propre du cœur.

Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [23] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II.5})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 .

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 calculer les coefficients A_{lm} , on impose la continuité de la fonction d'onde à la limite de la sphère muffin-tin. Pour vérifier cette condition on développe les ondes planes en fonction des harmoniques sphériques, sachant que :

$$e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{-l}^{+l} i^l j_l(|\mathbf{G} + \mathbf{K}|) Y_{lm}(\theta, \varphi) Y_{lm}^*(\theta_G, \varphi_G) \quad (\text{II. 6})$$

Où $|\mathbf{G} + \mathbf{K}|, (\theta_G, \varphi_G)$ sont les coordonnées sphériques du vecteur $(\mathbf{G} + \mathbf{K})$, j_l sont les fonctions de Bessel sphériques.

On remplace l'équation (II. 6) dans l'équation (II. 4)

En faisant $r = R_\alpha$ et $\phi_{MT} = \phi_l$, on peut déterminer les coefficients A_{lm} .

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l(R_\alpha)} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} j_l(|\mathbf{K} + \mathbf{G}|) Y_{lm}^*(\mathbf{K} + \mathbf{G}) \quad (\text{II. 7})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, ainsi les coefficients A_{lm} sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes C_G , les paramètres d'énergie E_l sont des coefficients variationnels 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 APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec E_l est 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 [26], ainsi que celui de Koelling [27].

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)

Pour un cristal, l'espace est divisé en deux régions : la première région est la sphère de Muffin-tin et la deuxième, c'est l'espace restant qui représente la région interstitielle. La fonction de base de la méthode (FP-LAPW) possède des ondes planes dans la région interstitielle et harmoniques sphériques multiplient par les fonctions radiales dans les sphères.

II.3.1 Principe de la méthode LAPW

Les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)$ $Y_{lm}(r)$ et leurs dérivés par rapport à l'énergie. $\dot{U}_l(r)$ $Y_{lm}(r)$

Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode (APW) et la fonction $\dot{U}_l(r)$ $Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II. 8})$$

La fonction d'onde s'écrit comme suite :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{G})\mathbf{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 9})$$

Où

A_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction U_l .

B_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction \dot{U}_l .

Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale.

Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée et de l'énergie E

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + 0((E - E_l)^2) \quad (\text{II. 10})$$

Où $0((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

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

Takeda et Kubler [28] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la

méthode LAPW standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées.

Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [29] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base augmenter sans l'énergie de cut-off des ondes planes.

II.4. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)

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

II.5. Construction des fonctions radiales

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la région interstitielle et elles sont développées sous la forme des fonctions radiales à l'intérieur de la sphère muffin-tin, à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continuées à la limite de la sphère MT. Ainsi, la construction des fonctions de base de cette méthode revient à déterminer :

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

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_α . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cut-off,

tels que $R_\alpha G_{max} = l_{max}$, ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FP-LAPW est assurée pour $R_\alpha G_{max}$ compris entre 7 et 9.

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

II.5.1. Les fonctions radiales non relativistes

Le premier type c'est : les fonctions radiales non relativistes dont les fonctions radiales $U_l(r)$ sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et une énergie fixe E_l .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{II. 11})$$

Où $V(r)$: est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT.

La dérivée par rapport à l'énergie E_l donne l'équation différentielle suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II. 12})$$

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère MT.

$$\int_0^{r_0} [rU_l(r)]^2 dr = 1 \quad (\text{II. 13})$$

U_l Est une solution homogène de l'équation inhomogène (II. 13) de la forme

$$h\dot{U}_l - EU_l = U_l$$

En utilisant la condition de normalisation (Eq(II. 11)), il apparait dans l'immédiat que la fonction $U_l(r)$ et sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ sont orthogonales :

$$\int_0^{r_0} r^2 U_l(r)\dot{U}_l(r)dr = 0 \quad (\text{II. 14})$$

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

$$N_l = \int_0^{r_0} [r\dot{U}_l(r)]^2 dr = 1 \quad (\text{II. 15})$$

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

$$r_0^2 [U'_l(R_\alpha)\dot{U}_l(R_s) - U_l(R_\alpha)\dot{U}'_l(R_\alpha)] = 1 \quad (\text{II. 16})$$

Avec

$$U_1'(E, r) \equiv \left(\frac{\partial U_1(E, r)}{\partial r} \right)$$

$$\dot{U}_1(E, r) \equiv \left(\frac{\partial U_1(E, r)}{\partial E} \right)$$

Cette équation sert à déterminer numériquement les fonctions $U_1(r)$ et $\dot{U}_1(r)$. Avec cette normalisation on peut développer $U_1(r)$ sous la forme :

$$U_1(E + \delta) = U_1(E) + \delta \dot{U}_1(E) + \dots \quad (\text{II. 17})$$

Avec ce choix, la norme de $\dot{U}_1(r)$, soit $(\|\dot{U}_1(r)\|)$, indique l'ordre de la grandeur de l'énergie E_1 . En particulier, selon Anderson [12] les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables quand :

$$\|\dot{U}_1\| |E_1 - E| \leq 1 \quad (\text{II. 18})$$

Si un tel choix impossible, plusieurs options sont disponibles :

- 1- On divise les rangs d'énergie dans les fenêtres, et chacune fenêtres est traitée séparément.
- 2- On emploie un développement sous la forme d'orbitales locales (ceci est effectivement la méthode quadratique).
- 3- On réduit la taille de la sphère, donc, on réduit la norme de la dérivée.

Les deux premières options sont les plus utilisées $\dot{U}_1(r)$.

II.5.2. Les fonctions radiales relativistes

Dans le cas des éléments lourds qui ont un nombre atomique élevé, on tient compte de l'effet relativiste. Les effets relativistes concernent seulement les fonctions radiales dans les sphères MT. Pour introduire cet effet, il faut remplacer les équations (II-9) et (II-10) par les équations de Dirac et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Dans le but de résoudre ces équations, Koelling et Harman [30] trouvaient une technique qui néglige l'effet spin-orbite (Roskey [31], Wood et Boring [32] Tekeda [33], Macdonald et al [34]).

L'Hamiltonien de Dirac pour une seule particule est donné par :

$$H_D = C\alpha p + (\beta - 1)mc^2 + V(r) \quad (\text{II. 19})$$

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

$$\alpha = \begin{bmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{bmatrix} \quad ; \quad \beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (\text{II. 20})$$

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

$$\Psi = \begin{bmatrix} \Phi \\ \chi \end{bmatrix} \quad (\text{II. 21})$$

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

$$c(\sigma p)\chi = (\varepsilon - V)\phi \quad (\text{II. 22})$$

$$c(\sigma p)\phi = (\varepsilon - V + 2mc^2)\chi \quad (\text{II. 23})$$

A partir de ces deux équations, il vient

$$\frac{1}{2m}(\sigma p) \left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1} (\sigma p)\phi + V\phi = \varepsilon\phi \quad (\text{II. 24})$$

En utilisant l'approximation

$$\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1} \approx 1 - \frac{\varepsilon - V}{2m^2} \quad (\text{II. 25})$$

Avec

$$pV = Vp - i\hbar\nabla V \quad (\text{II. 26})$$

$$(\sigma\nabla V)(\sigma p) = (\sigma\nabla p) + i\sigma[\nabla, p] \quad (\text{II. 27})$$

On obtient l'équation différentielle vérifiée par Φ

$$\left[\left(1 - \frac{\varepsilon - V}{2m^2}\right) \frac{p^2}{2m} - V\right]\phi - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\nabla V\nabla\phi) + \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\sigma[\nabla V, p])\phi = \varepsilon\phi \quad (\text{II. 28})$$

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

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3c^2} - \frac{\hbar^2}{8m^3c^2} \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\vec{L} \cdot \vec{S})\right]\phi = \varepsilon\phi \quad (\text{II. 29})$$

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 :

$$\Psi_{k\mu} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{k\mu} \\ -if_k \sigma_r \chi_{k\mu} \end{bmatrix} \quad (\text{II. 30})$$

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

$$\frac{df_k}{dr} \equiv f'_k = \frac{1}{c}(V - E)g_k + \left(\frac{k-1}{r}\right)f_k \quad (\text{II. 31})$$

$$\frac{dg_k}{dr} \equiv g'_k = -\frac{(k+1)}{r}g_k + 2Mc f_k \quad (\text{II. 32})$$

Où

$$M \equiv m + \frac{1}{2c^2}(E - V) \quad (\text{II. 33})$$

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.31) et (II.32) donne :

$$\left(\frac{-1}{2M}\right) \left[g_k'' + \frac{2}{r} g_k' - \frac{l(l+1)}{r^2} g_k \right] - V' g_k / 4M^4 c^2 + V g_k - \frac{k+1}{r} \quad (\text{II. 34})$$

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 considération par la suite.

On utilise une technique présentée par Koelling et Harmon, Takeda, Macdonald et al [34] ;

Pour résoudre ces équations pour un potentiel sphérique. Dans cette technique on utilise une nouvelle fonction :

$$\phi_k \equiv \frac{1}{2Mc} g_k' \quad (\text{II. 35})$$

Qui donne, compte tenu de l'équation (II.32) :

$$f_k = \phi_k + \frac{1}{2Mc r} (k+1) g_k \quad (\text{II. 36})$$

A partir de l'équation (II.36), 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.35) et (II.36) 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.30) devient :

$$\Psi_{k\mu} \cong \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_l \mathcal{X}_{k\mu} \\ -i \left(-\phi_l + \frac{(k+1)}{2Mc r} g_l \right) \sigma_r \mathcal{X}_{k\mu} \end{bmatrix} \quad (\text{II. 37})$$

Et l'équation (II.37) écrite avec les nombres quantiques l et m :

$$\Psi_{lms} = \begin{bmatrix} g_l y_{jlm} \mathcal{X}_s \\ \frac{i}{2Mc} \sigma_r \left(-g_l' + \frac{1}{r} g_l \sigma \cdot L \right) y_{lm} \mathcal{X}_s \end{bmatrix} \quad (\text{II. 38})$$

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

Pour faciliter la résolution des équations séculaires relativistes (II.36) (II.37) Loucks [35] définit les fonctions suivantes :

$$\begin{cases} p_1 = r g_1 \\ Q_1 = r C \phi_1 \end{cases} \quad (\text{II.39})$$

Qui donne :

$$p_1' = 2M Q_1 + \frac{1}{r} p_1 \quad (\text{II.40})$$

$$Q_1' = -\frac{1}{r} Q_1 + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E) \right] p_1 \quad (\text{II.41})$$

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 :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{1}{(2Z/C)} ([l(l+1) + 1 - (2Z/C)^2]^{1/2} - 1) \quad (\text{II.42})$$

Le terme de spin-orbite $(\frac{V'}{4M^2C^2})(k+1) P$ est alors ajouté à l'équation (II.43). La dérivée par rapport à l'énergie conduit à des équations semblables à celles du cas non relativiste, soit :

$$\dot{P}_1' = 2(\dot{M} Q_1 + M \dot{Q}_1) + \frac{1}{r} \dot{P}_1 \quad (\text{II.43})$$

$$\dot{Q}_1 = -\frac{1}{r} Q_1 \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_1) \right] \dot{P}_1 - \left[\frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1 \right] P_1 \quad (\text{II.44})$$

Les composantes g_1 et f_1 peuvent être déterminées en utilisant les définitions de P_1 , Q_1 et ϕ_1 .

On utilise les deux composantes pour construire de la densité de charge ou l'évaluation des éléments de matrice. Ainsi la quantité U_l^2 est remplacée dans l'équation (II.11) de normalisation par le terme $g^2 + f^2$.

II.6. Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}

Les fonctions de base ainsi que leurs premières dérivées de la méthode LAPW doivent être continues aux limites des sphères MT. Cela permet de déterminer les coefficients A_{lm} et B_{lm} pour chaque vecteur d'onde et pour chaque atome. Dans la région interstitielle les fonctions de base s'écrivent sous la forme :

$$\phi(K_n) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{iK_n \cdot r} \quad (\text{II.45})$$

Avec : $\mathbf{K}_n = \mathbf{k} + \mathbf{K}_n$ et Ω est le volume de la cellule élémentaire.

Et dans les sphères MT s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire.

$$\phi(K_n) = \sum_{lm} [A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(E_l)] Y_{lm}(r) \quad (\text{II.46})$$

\mathbf{K} est le vecteur d'onde, et \mathbf{K}_n est un vecteur du réseau réciproque.

Au contraire du formalisme de la méthode APW standard dans laquelle l'énergie E_l est constante, la méthode FLAPW permet de choisir des valeurs différentes du paramètre E_l suivant la valeur du moment angulaire.

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

$$\phi(\mathbf{k}_n, R_s) = 4\pi\Omega^{-1/2} \sum_{lm} i^l j_l(\mathbf{k}_n, R_s) Y_{lm}^*(\mathbf{k}_n) Y_{lm}(R_s) \quad (\text{II. 47})$$

On tient compte de la continuité du moment angulaire, on obtient :

$$A_{lm}(\mathbf{k}_n) = 4\pi R_s^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(\mathbf{k}_n) \cdot a_l(\mathbf{k}_n) \quad (\text{II. 48})$$

$$a_l(k_n) = \frac{\dot{U}_l(d/dr)j_l(k_n R_s) - (d\dot{U}_l/dr)j_l(k_n R_s)}{R_s^2 [(dU_l/dr)\dot{U}_l - U_l(d\dot{U}_l/dr)]} \quad (\text{II. 49})$$

$$B_{lm}(\mathbf{k}_n) = 4\pi R_s^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}(\mathbf{k}_n) b_l(\mathbf{k}_n) \quad (\text{II. 50})$$

. Où $j_l(k_n R_s)$ est remplacé par $j_l(n)$

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

II.7. Résolution de l'équation de poisson

Le potentiel utilisé dans l'équation de Kohn et Sham 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 :

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{II. 51})$$

Hamann [36] et Weinert [37] ont proposé une méthode de résolution dite "pseudo-charge", Pour résoudre cette équation dans le réseau réciproque. Elle est essentiellement basée sur les deux observations suivantes.

- La densité de charge variée rapidement dans la région de cœur. Par contre elle est continuée et varié lentement dans les régions interstitielles. Et le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend des charges dans cette région, comme il dépend des charges dans la région de cœur.

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

$$\rho(\vec{r}) = \sum_G \rho(G) e^{iG \cdot r} \quad (\text{II. 52})$$

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

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(GR)}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \sigma_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{II.53})$$

$$e^{iG \cdot r} = 4\pi e^{iG \cdot r_\alpha} \sum_{lm} i^l j_l(|G||r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad (\text{II. 54})$$

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

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_V V_V^{PW}(r) K_V(r) \quad (\text{II. 55})$$

Où : V_{PW} : Le potentiel interstitiel.

Soit

$$K_V(r) = \sum_{lm} C_{v,m} V_{lm}^{PW} \quad (\text{II. 56})$$

Donc

$$V_{PW}(r) = \sum_{lm} C_{lm} T_{lm}(r) \quad (\text{II. 57})$$

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

$$V_V(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[\frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_V(r') \right. \\ \left. + r^l \int_0^R dr' r'^{l-1} \rho_V(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{Rr} dr' r'^{l+2} \rho_V(r') \right\} \quad (\text{II. 58})$$

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

II.8. Amélioration de la méthode (FP-LAPW)

Le but de la méthode FP-LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au Voisinage des énergies de linéarisation E_l . Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies E_l . Au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une Seule valeur de E_l . N'est pas

suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie : par exemple, les matériaux avec des orbitales 4f [38, 39] et les éléments des métaux de transition [40, 41]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur.

Il existe deux moyens pour traiter cette situation :

- L'usage des fenêtres d'énergie multiple
- L'utilisation d'un développement en orbitales locales

II.8.1. Les fenêtres d'énergies multiples

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l [42]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la Figure (II .2)

Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble d' E_l est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode FP-LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

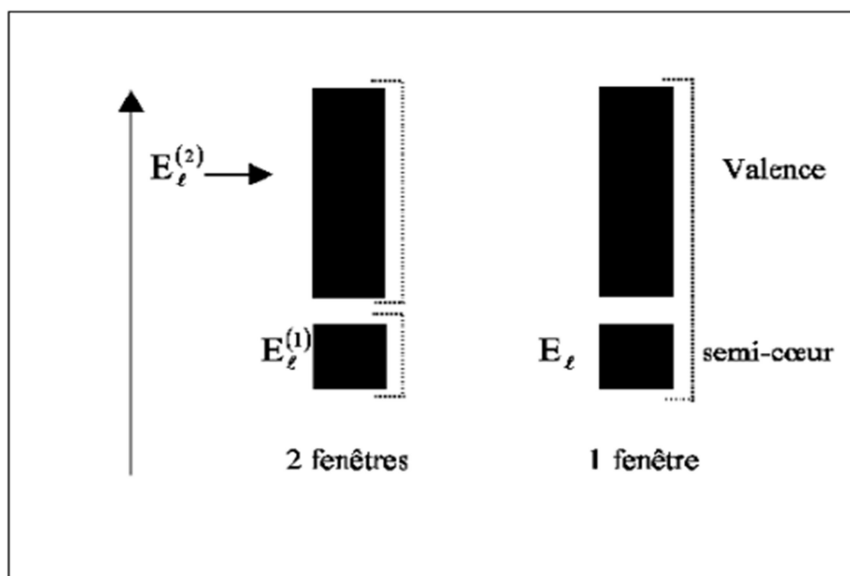


Figure II . 2 : les fenêtres d'énergie multiple

II.8.2. Développement en orbital local

Dans cette technique, on traite tous les états énergétiques avec une seule fenêtre d'énergie. Tekeda [42], Perta [43], smrka [44], Shaughnessy [45] et Singh [46] proposent une combinaison linéaire de deux fonctions radiales. Les dérivés de ces fonctions par rapport à l'énergie sont égaux, mais les énergies de linéarisation correspondantes sont différentes.

La fonction propre a la forme suivante :

$$\Phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad (\text{II. 59})$$

Où C_{lm} : sont ses coefficients possédant la même nature de coefficients A_{lm} et B_{lm}

II.9. Le code Fleur

Le code Fleur est une implémentation de la méthode FLAPW qui développer essentiellement à Juelich [47] par le groupe de Stefan Blügel et Gustav Bilhmayr, mais en s'intéressant au système de dimension réduit surface et chaine par exemple. Dans notre cas on a étudié les couches minces, Fleur est plus performante car il ajoute aux deux régions (interstitielle+Muffin-tin) une région de vide où la fonction d'onde décroît exponentiellement.

II.10. Le couplage spin orbite

Le mouvement orbital de l'électron donne naissance à un champ magnétique interne proportionnel à L^2 . Ce champ peut interagir avec le moment magnétique intrinsèque S^z associé au spin du même électron en appelle cette interaction (faible) : couplage spin-orbite.

Le couplage spin-orbite, à l'origine de l'anisotropie magnétique et du déblocage du moment orbital des matériaux ferromagnétiques [48]. 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 :

$$H = H_0 + H_{SOC} \quad (\text{II. 60})$$

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 :

$$H_0 |n, K, \sigma\rangle = \varepsilon_{n,K}^\sigma |n, K, \sigma\rangle \quad (\text{II. 61})$$

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

$$|n, K, \sigma\rangle = \Phi_{n,K}^\sigma(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{n,K}^\sigma(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in I \\ \sum_{lm} [A_{n,K}^{lm\sigma} U_l^\sigma(\mathbf{r}) + B_{n,K}^{lm\sigma} \dot{U}_l^\sigma(\mathbf{r})] Y_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} \in \text{MT} \end{cases} \quad (\text{II. 62})$$

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 H_{SOC} cas devient :

$$H_{SOC} = \xi(r) \cdot \mathbf{L} \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (\text{II. 63})$$

Où

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

II.10.1. Détermination de $\mathbf{L} \cdot \boldsymbol{\sigma}$

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

$$[\mathbf{L} \cdot \boldsymbol{\sigma}]_z = R(\mathbf{L} \cdot \boldsymbol{\sigma}) R^\dagger \quad (\text{II. 64})$$

Où R est l'opérateur de la matrice de rotation [31]

$$R(\theta, \varphi) = \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{-i\frac{\varphi}{2}} & \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{i\frac{\varphi}{2}} \\ -\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{-i\frac{\varphi}{2}} & \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{i\frac{\varphi}{2}} \end{pmatrix} \quad (\text{II. 65})$$

On écrit l'opérateur de spin $\boldsymbol{\sigma}$ en termes de matrices de Pauli σ_x, σ_y et σ_z

$$\boldsymbol{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{II. 66})$$

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

$$\mathbf{L} \cdot \boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} L_z & L^- \\ L^+ & -L_z \end{pmatrix} \quad (\text{II. 67})$$

Où

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

$$L^- = L_x - iL_y \quad , \quad L^+ = L_x + iL_y \quad (\text{II. 68})$$

Substituons les équations, (II. 67); (II. 65) dans l'équation, (II. 64)

On trouve :

$$[\mathbf{L} \cdot \boldsymbol{\sigma}]_z = \begin{pmatrix} \left[\cos(\theta)L_z + \frac{1}{2} \sin(\theta) (e^{-i\varphi}L^- + e^{i\varphi}L^+) \right] & \left[\cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right)e^{-i\varphi}L^- - \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)e^{i\varphi}L^+ - \sin(\theta)L_z \right] \\ \left[-\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)e^{-i\varphi}L^- + \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right)e^{i\varphi}L^+ - \sin(\theta)L_z \right] & - \left[\cos(\theta)L_z + \frac{1}{2} \sin(\theta)(e^{-i\varphi}L^- + e^{i\varphi}L^+) \right] \end{pmatrix} \quad (\text{II. 69})$$

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

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

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

$$\langle n, \mathbf{K} | H_{SOC} | n', \mathbf{K} \rangle = \begin{pmatrix} H_{n,n',\mathbf{K}}^{\uparrow\uparrow} & H_{n,n',\mathbf{K}}^{\uparrow\downarrow} \\ H_{n,n',\mathbf{K}}^{\downarrow\uparrow} & H_{n,n',\mathbf{K}}^{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} \quad (\text{II. 70})$$

Les éléments non diagonaux $H_{n,n'}^{\uparrow\downarrow}$, couplent les deux composantes de spin, et par conséquent, les deux sous-bandes de spin majoritaire et minoritaire 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 (spin flip).

Chapitre III

Résultats et discussion

Résultats et discussion

Dans cette section nous étudions les propriétés magnétiques d'une monocouche de Fe (001) sur le Pt ($a_{\text{Fe}} = a_{\text{Pt}} = 3.92 \text{ \AA}$) et L'Ir ($a_{\text{Fe}} = a_{\text{Ir}} = 3.84 \text{ \AA}$) par la méthode FLAPW.

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.III.1) ci-dessous.

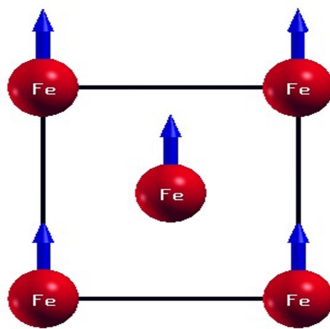


Figure III.1. La configuration ferromagnétique de la monocouche de Fe(001) .

III.1 Détail de calcul

Nous allons utiliser pour les calculs la méthode des ondes planes augmentées à potentiel total (FPLAPW) implémentée dans le code Fleur [47] et pour l'échange et corrélation nous utilisons 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 $K_{max} = 4.0 \text{ a.u}^{-1}$ 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: $2.43 \text{ \AA} \leq r_{MT} \leq 2.49 \text{ \AA}$ 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 magnétique dans la zone de Brillouin MAE est obtenue pour un nombre de points k égale à 2500.

III.2 Moments magnétiques

Nous avons calculé les moments magnétiques de spin et orbital de la monocouche de Fer pour différentes valeurs du nombre de points k pour deux systèmes ($a_{Fe} = a_{Pt}$ et $a_{Fe} = a_{Ir}$), de manière auto-cohérente. Les valeurs trouvées sont indiquées dans les tableaux III.1 et III.2 et les figures III.2 et III.3.

D'après les tableaux III.1 et III.2 et les figures III.2 et III.3, on note que les valeurs des moments magnétiques sont indépendants du nombre de points k avec une valeur constante de $3.19 \mu_B$ pour le cas du $a_{Fe} = a_{Pt}$ et $3.16 \mu_B$ pour le cas du $a_{Fe} = a_{Ir}$.

On remarque aussi que le moment magnétique orbital est beaucoup plus petit que le moment magnétique de spin ($0.1147 - 0.125 \mu_B$) pour les deux systèmes. 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 la plupart des métaux de transition et que le moment magnétique orbital est négligeable.

L'augmentation des moments magnétiques de spin de la monocouche du Fer est représentée sur les figures de la densité d'états (figures III.4 et III.5). Les DOS sont calculés à partir des valeurs propres de l'équation de Kohn-Sham et sont obtenus après intégration sur tous les vecteurs " k " de la première zone de Brillouin. On voit que les états occupés du spin up sont situés en dessous du niveau de Fermi, par contre les états de spin down sont situés au-dessus du niveau de Fermi, ce qui donne une valeur importante du moment magnétique de spin.

Tableau III.1. Valeurs des moments magnétiques de spin et orbital d'une Monocouche de Fer ($a_{Fe} = a_{Pt}$)

N de points k	Moment magnétique de spin (μ_B)	Moment magnétique orbital (μ_B)
100	3.18	0.125
256	3.20	0.125
1024	3.196	0.125
2500	3.198	0.125
4096	3.198	0.125
4900	3.199	0.126

Tableau III.2. Valeurs des moments magnétiques de spin et orbital d'une Monocouche de Fer ($a_{\text{Fe}} = a_{\text{Ir}}$)

N de points k	Moment magnétique de spin (μ_B)	Moment magnétique orbital (μ_B)
100	3.164	0.1147
256	3.1599	0.1145
1024	3.1607	0.1145
2500	3.1607	0.1145
4096	3.1610	0.1145
4900	3.1609	0.1145

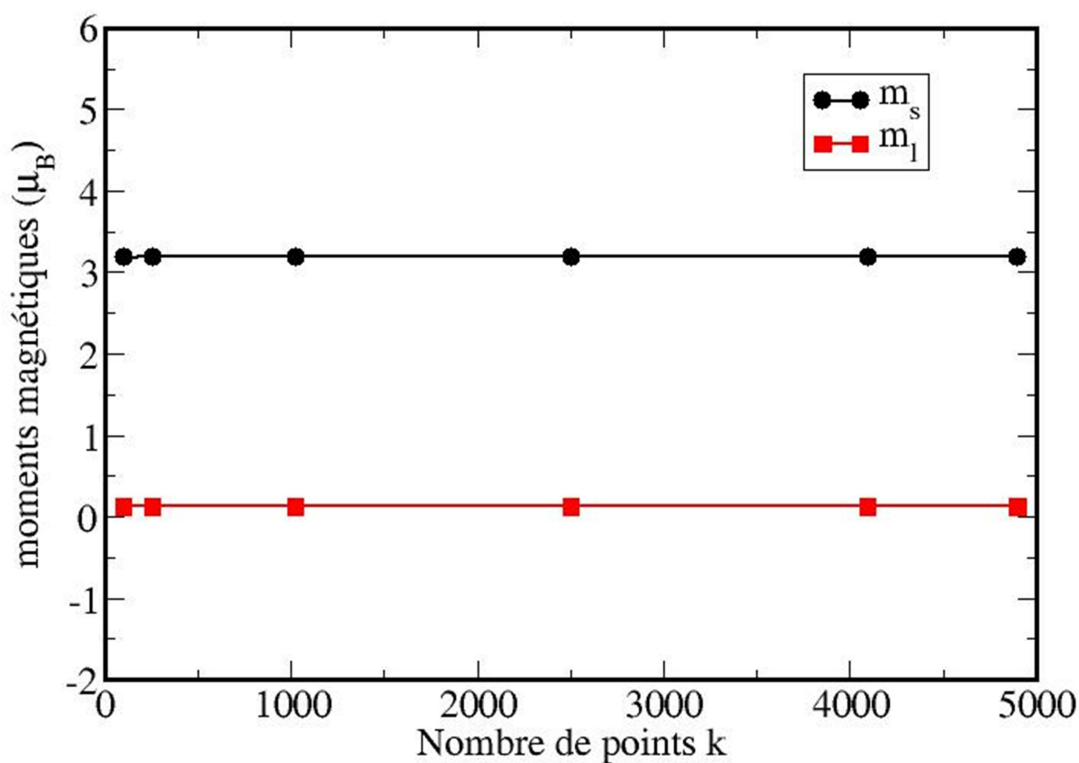


Figure III.2. Variation du moment magnétique de spin et orbital en fonction du nombre de points k de la monocouche Fe ($a_{\text{Fe}} = a_{\text{Pt}}$)

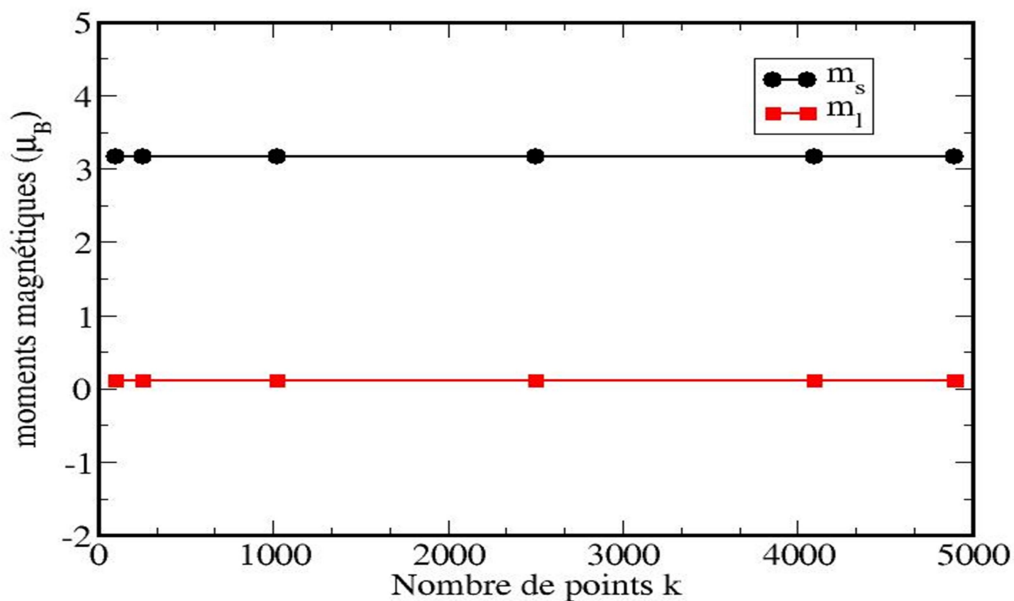


Figure III.3. Variation du moment magnétique de spin et orbital en fonction du nombre de points k de la monocouche Fe ($a_{\text{Fe}} = a_{\text{Ir}}$)

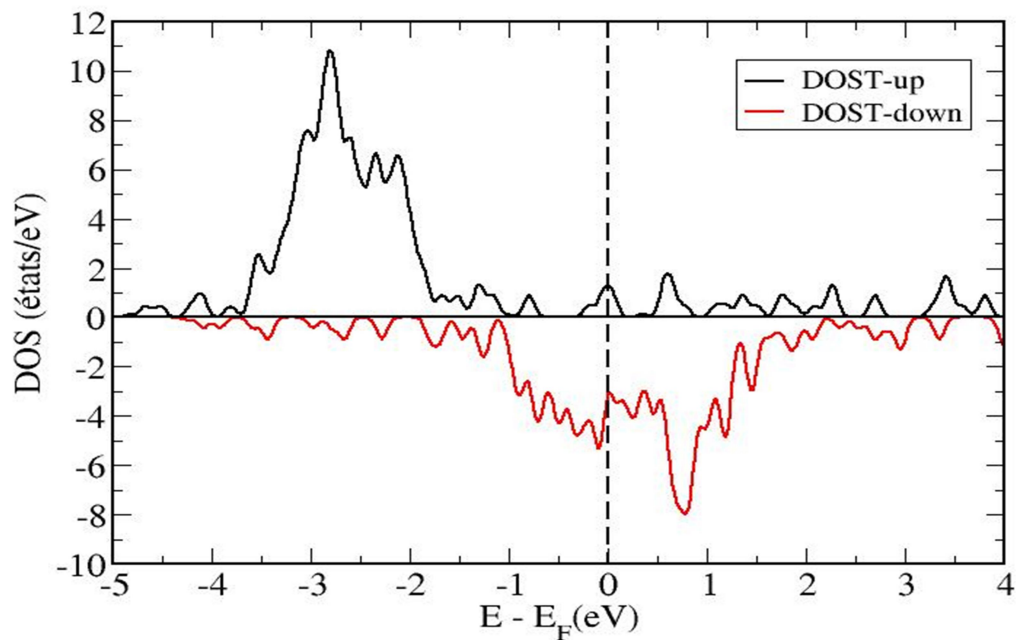


Figure III.4. Densité d'états totale de la monocouche Fe ($a_{\text{Fe}} = a_{\text{Pt}}$)
Calculée par la méthode GGA

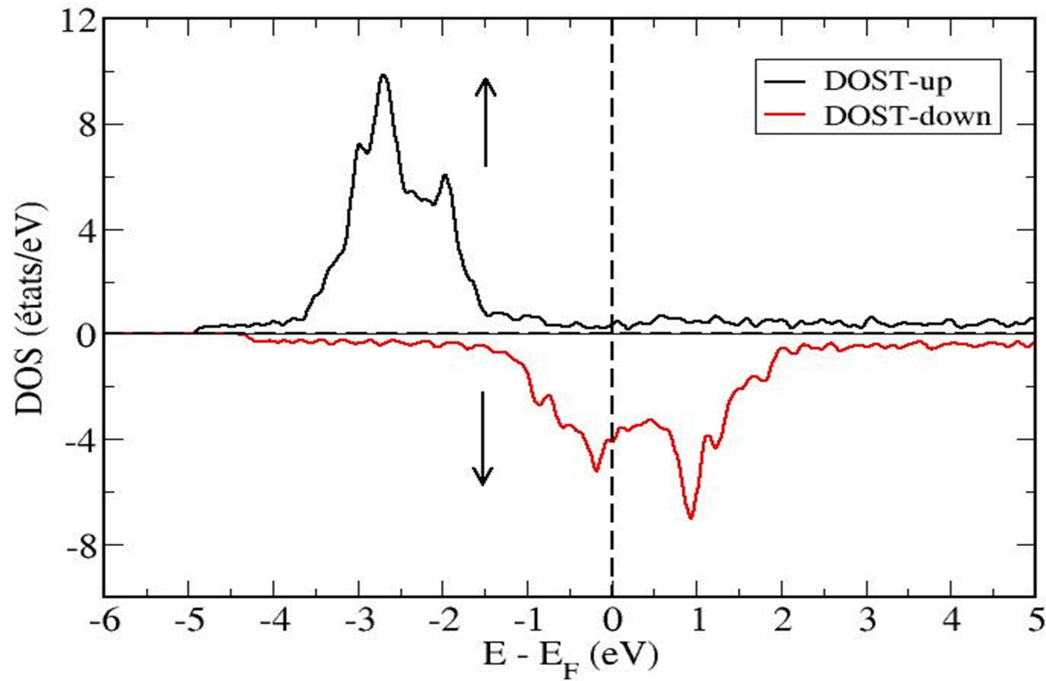


Figure III.5. Densité d'états totale de la monocouche Fe ($a_{\text{Fe}} = a_{\text{Ir}}$)
Calculée par la méthode GGA

III.3. Energie d'anisotropie magnétique

Selon Van Vleck [49], l'anisotropie magnétique provient principalement du couplage spin orbite (SOC). L'énergie d'anisotropie magnétique est la différence de l'énergie totale entre l'axe facile et difficile, et c'est principalement le couplage spin-orbite. Dans ce travail, nous calculons le MAE en utilisant l'approche de l'énergie totale (TE) [50]:

$$\Delta E = E_{[001]} - E_{[110]} \quad (\text{III.1})$$

Qui peut être approximée par :

$$\Delta E = \sum_i \varepsilon_{i[001]} - \sum_i \varepsilon_{i[110]} \quad (\text{III.2})$$

Connue sous le nom d'approche du théorème de force (FT) [51].

La dernière approche est basée sur l'hypothèse que la densité de charge reste inchangée dans les deux sens jusqu'à une approximation du premier ordre [51].

Pour calculer l'énergie d'anisotropie magnétique, un échantillonnage élevé dans la zone de Brillouin (BZ) et un calcul précis de la structure de bande sont nécessaires et la convergence

de l'énergie d'anisotropie magnétique (MAE) par rapport au nombre de k points dans la zone de Brillouin est vérifiée comme le montre la figure III.6. Nous pouvons voir qu'il faut plus de 2500 points k dans le premier BZ pour faire converger le MAE.

Nous avons calculé l'énergie d'anisotropie magnétique par la méthode du théorème de force (FT). La figure III.6 et le tableau III.3 montrent nos calculs pour la monocouche Fe en fonction du nombre de points k, pour les deux cas ($a_{Fe} = a_{Pt}$ et $a_{Fe} = a_{Ir}$).

Les résultats des calculs montrent que l'axe facile de l'aimantation est dans la direction [001] et l'axe difficile de l'aimantation est dans le plan pour les deux systèmes avec une valeur de l'énergie d'anisotropie magnétique de l'ordre de 1.30 meV dans le cas du $a_{Fe} = a_{Pt}$ et 1.25 meV dans le cas du $a_{Fe} = a_{Ir}$.

Tableau III.3. Valeurs de l'énergie de l'anisotropie magnétique en meV.

N de points k	MAE= $\Delta E = E[001] - E[110]$ $a_{Fe} = a_{Pt} = 3.92 \text{ \AA}^\circ$	MAE= $\Delta E = E[001] - E[110]$ $a_{Fe} = a_{Ir} = 3.84 \text{ \AA}^\circ$
100	-1.28	-0.93
256	-1.26	-1.10
1024	-1.32	-1.2
2500	-1.30	-1.25
4096	-1.30	-1.25

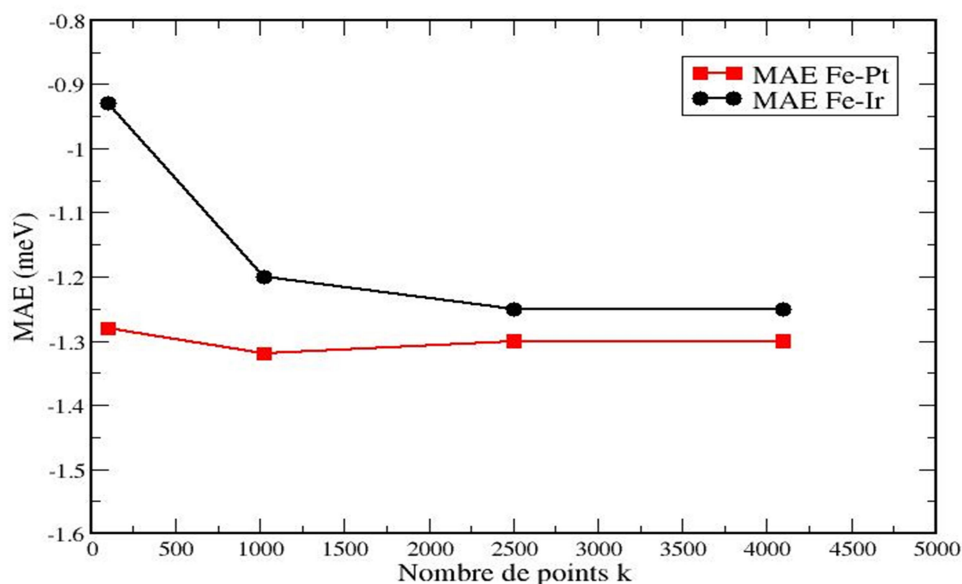


Figure III.6. Convergence de l'énergie de l'anisotropie magnétique en fonction du nombre de points k de la monocouche Fe (courbe rouge $a_{Fe} = a_{Pt}$, courbe noire $a_{Fe} = a_{Ir}$) dans la zone de Brillouin.

III.4. Conclusion

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés magnétiques de la monocouche Fe(001) sur le Pt ($a_{\text{Fe}} = a_{\text{Pt}}$) et sur l'Ir ($a_{\text{Fe}} = a_{\text{Ir}}$), en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéaires à plein potentiel (FPLAPW). Nous avons montré que le moment magnétique de spin est très important comparable au moment magnétique orbital qui est presque négligeable ce qui confirme que l'origine du moment magnétique est provient du spin dans les métaux de transition. Les calculs de l'énergie d'anisotropie magnétique montre un axe facile dans la direction [001] et un axe difficile dans le plan pour les deux cas avec une valeur de l'énergie d'anisotropie magnétique de l'ordre de 1.30 meV (cas du platine) et 1.25 meV (cas de l'iridium).

Bibliographie

- [1] C. Amador, W. R. L. Lambrecht and B. Segall, Phys. Rev. B **56**, 1870 (1992).
- [2] K. Terakura, A. R. Williams, T. Oguchi and J. Kübler, Phys. Rev. Lett. **52**, 1830 (1984).
- [3] K. Terakura, A. R. Williams, T. Oguchi and J. Kübler, Phys. Rev. B **30**, 4734 (1984).
- [4] I. H. Calderon, "Optical properties and electronic structure of wide band gap II-VI Semiconductors", in II-VI semiconductors materials and their Applications, Taylor and Francis New York, 113-170 (2002).
- [5] C. Kittel, Introduction à la physique de l'état solide. 5^e Édition Dunod (1972).
- [6] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. **87**, 457 (1927)
- [7] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. **24**, 89 (1928).
- [8] V. Fock, Z. Phys. **61**, 126(1930); **62**, 795 (1930); *ibid* **62**, 795(1930).
- [9] J. C. Slater, Phys. Rev. **81**, 385(1951)
- [10] J. Schwarz, Phys. Rev. B **5**, 2466-2468 (1972).
- [11] W. Kohn et P. Vashista, *Theorie of the Inhomogeneous Electron Gas*, P 79-147. (Ed. S. Lundquist and N. H. March, Newyork) (1983).
- [12] R. Gasper, Acta Phys. Hung. **3**, 263-285 (1954).
- [13] V. A. Gubanov, A.I. Lichtenstein and A.V. Postnikov, *magnetism and electronic Structure of crystals*, édité par Springer-Verlag (1992).
- [14] L.H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc. **23**, 542 (1927).
- [15] E.Z. Fermi, Phys. **48**, 73 (1928).
- [16] P.A.M. Dirac. Note on exchange phenomena in the thomas-fermi atom. Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc., **26**:376, 1930.

- [17] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136,864 (1964).
- [18] W. Kohn and L. J. Sham Phys.Rev 140 (4A) 1133 (1965).
- [19] A.ROUABHIA, Thèse de Magister “‘Étude ab initio des propriétés structurales et Magnétiques des antipérovskites Fe₃MC (M= Zn, Al, Ga, et Sn)’”. Université des Sciences et de la Technologie d’Oran- Mohamed Boudiaf, (2010).
- [20] J.A.White and D.M.Bird. Implementation of gradient-corrected exchange-correlations potentials in Car-Parrinello total-energy calculations. Pys .Rev. B. 50(70):4957, Aug1994.
- [21] J. P. Perdew, K. Burke .Rev. B **54**, 16533 (1996).
- [22] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [23] J. C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [24] J. C. Slater Advances in Quantum Chemistry **1**, 35 (1964).
- [25] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, A. J. Freeman Phys. Rev. B 24, 864 (1981).
- [26] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [27] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, (1975) 2041.
- [28] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, (1979) 661.
- [29] D. Singh, Phys. Rev. B 43, (1991) 6388.
- [30] D. D. Koelling and B. N. Harmon, J. Phys. C **10**, 3107 (1977).
- [31] F. Rosicky, P. Weinberg and F. Mark, J. Phys. B **9**, 2971 (1976).
- [32] J. Wood and A. M. Boring, Phys. Rev. B **18**, 2701 (1978).
- [33] T. Takeda, J. Phys. F **9**, 815 (1979).
- [34] A. H. Macdonald, W. E. Pickett and D. D. Koelling, J. Phys. C **13**, 2675 (1980).
- [35] T. L. Loucks," *The augmented plane wave method*", Benjamin, New York (1967).
- [36] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, 662 (1979).
- [37] M. Weinert, J. Math. Phys. 22, 2433 (1981).
- [38] W. Kohn, Phys. Rev. 74, 1763 (1948).
- [39] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).
- [40] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [41] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [42] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).

- [43] J. Petru and L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 35, 62 (1985).
- [44] L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 34, 694 (1984).
- [45] G.R. Evans, M.I. Drby, J. Phys. F 14, 1671(1987).
- [46] D.J. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [47] www.flapw.de
- [48] H. Ebert "Relativistic Band Structure of Magnetic Solids" in " Electronic Structure
- [49] Van Vleck J H 1937 Phys. Rev. **52** 1178
- [50] Weinert M, Watson R E and Davenport J W 1985 Phys. Rev. **B32** 2115
- [51] Wang D, Wu R and Freeman A J 1993 Phys. Rev. Lett. **70** 869

ملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص المغناطيسية لطبقة الحديد بثابت شبكة البلاتين ($a_{Fe} = a_{Pt}$) وبثابت شبكة الايريديوم ($a_{Fe} = a_{Ir}$). باستعمال طريقة الموجات المستوية المزادة خطيا. لقد بينا بأن العزم المغناطيسي السبيني له قيمة معتبرة مقارنة بالعزم المغناطيسي المداري والذي يعتبر مهمل وهذا مما يدل على أن أصل العزم المغناطيسي ناتج عن السبين للمعادن الانتقالية. حسابات طاقة التباين المغناطيسي بينت بأن الاتجاه السهل للمغطة هو وفق الاتجاه [001] والاتجاه الصعب يكون في المستوي لكتنا الحالتين وقيمة طاقة التباين المغناطيسي تقدر بـ 1.30 meV (حالة البلاتين) و 1.25 meV (حالة الايريديوم).

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés magnétiques de la monocouche Fe sur Pt ($a_{Fe} = a_{Pt}$) et sur Ir ($a_{Fe} = a_{Ir}$), en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéaires à plein potentiel (FPLAPW). Nous avons montré que le moment magnétique de spin est très important comparable au moment magnétique orbital qui est presque négligeable ce qui confirme que l'origine du moment magnétique est provient du spin dans les métaux de transition. Les calculs de l'énergie d'anisotropie magnétique montre un axe facile dans la direction [001] et un axe difficile dans le plan pour les deux cas avec une valeur de l'énergie d'anisotropie magnétique de l'ordre de 1.30 meV (cas du platine) et 1.25 meV (cas de l'Iridium).

Abstract

In this work, we have study the magnetic properties of the Fe monolayer on Pt ($a_{Fe} = a_{Pt}$) and on Ir ($a_{Fe} = a_{Ir}$), using Full-potential linear augmented plane-waves method (FPLAPW). We have shown that the magnetic spin moment is very large, comparable to the orbital magnetic moment which is almost negligible, which confirms that the origin of the magnetic moment is become to the spin in the most of transition metals. The results of calculation show that the easy axis of magnetization is out of plane [001] and the hard axis is in plane with a value of the magnetic anisotropy energy of the order of 1.30 meV (case of platinum) and 1.25 meV (case of Iridium).