

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université M'Hamed BOUGARA –BOUMERDES



FACULTE DES SCIENCES

Département de physique

Spécialité: Physique Des Matériaux

Option: Couches Minces

MEMOIRE

Présentée par :

HAMDANI Thiziri

Pour obtenir le diplôme de Master en physique

Thème

***Étude le phénomène de couplage d'échange des couches
ferromagnétiques à travers des intercouches non magnétiques:
Simulation par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)***

Soutenue le 21/06/2017, devant le Jury :

Président	Mr ABAIDIA S H	professeur	UMBB
Examineur	Mr Zergoug Toufik	chargé de recherche	CRND
Rapporteur	Mr BLIZAK Salah	Maître de conférence A	UMBB

ملخص

من خلال هذا العمل قمنا بدراسة ظاهرة الاقتران المتبادل (CEI) وذلك باعتماد على النظرية الدالية للكثافة بالنسبة للانظمة المستقطبة سبينيا (SDFT). استخدمنا في هذه الدراسة معدن الايريديوم (Ir) كدعامة لافلام مغناطيسية رقيقة احادية الطبقة لسبيكة الحديد- كوبالت. تناولنا دراسة الخصائص المغناطيسية لهذه الافلام في الاتجاه (001) باستعمال طريقة الجهد التام ذو الموجات المستوية الخطية المتزايدة (FLAPW). درسنا الترتيب المغناطيسي لهذه الافلام بما في ذلك الاسترخاء لطبقات الاعلى. وجدنا ان افلام سبيكة الحديد- كوبالت $Fe_{1-x}Co_x$ الاحادية الطبقة تكون فيرومغناطيسية من اجل $x=0.5$ و $x=1$ وتأخذ اقصى قيمة للعزم المغناطيسي وكذا لطاقة تباين الخواص المغنيطوبلورية العمودية عند $x=1$. وجدنا ان الاقتران المتبادل ما بين الطبقات المغناطيسية يتذبذب مع زيادة سمك الطبقة الفاصلة, اي ان طبقات Ir الفاصلة تتوسط اقتران متبادل ما بين طبقات الفيلم المغناطيسي, مما يجر عنه اصطفاة للمغطة فيكون التزاوج اما فيرومغناطسيا او انتيفيرومغناطسيا و ذلك حسب سمك الطبقة.

بناء على هذه الخصائص المتحصل عليها من خلال هذه الدراسة يمكننا القول بان مثل هذه الانظمة للافلام الرقيقة يمكن استعمالها في بعض التطبيقات الالكترونية مثل رؤوس قراءة الاقراص الصلبة وكذا اللواقط المغناطيسية.

Résumé

Grâce à ce travail, nous avons étudié le phénomène de couplage d'échange intercouche (CEI) et en utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité de spin (SDFT). Nous avons utilisé dans cette étude le métal iridium (Ir) comme un substrat pour les films monocouche mince magnétique de l'alliage fer-cobalt. Nous avons eu affaire à l'étude des propriétés magnétiques de ces films dans la direction (001) selon La méthode de l'onde plane augmentée linéarisée à potentiel complet (FLAPW). Nous avons étudié l'ordre magnétique de ces films, en tenant compte de la relaxation des couches supérieures. Nous avons trouvé le film monocouche d'alliage fer-cobalt $Fe_{1-x}Co_x$ est ferromagnétique pour $x = 0,5$ et $x = 1$ avec des moments magnétiques intenses et d'anisotropie perpendiculaire forte lorsque $x=1$. Nous avons trouvé que CEI les oscille en fonction de l'épaisseur de la couche séparatrice d'Ir, l'Ir se positionne entre deux états de couplage FM et AFM qui dépend de leur épaisseur.

Sur la base de ces caractéristiques obtenues par cette étude, on peut dire que les films minces peuvent être utilisés dans certaines applications électroniques, tels que dans les lectures des têtes de disques durs et des capteurs magnétiques.

Abstract

In this work, we studied the phenomenon of interlayer exchange coupling (IEC) and using the spin density functional theory (SDFT). In this study, the iridium (Ir) metal was used as a spacer for the thin magnetic monolayer films of the iron-cobalt alloy. We have studied the magnetic properties of these films in the direction (001) using the full linearized augmented plan wave method (FLAPW). We studied the magnetic arrangement of these films, including relaxation for the upper layers. We have found that the iron-cobalt iron-cobalt $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ single-layer film ferromagnetic class for $x=0.5$ and $x = 1$ and take the maximum value the magnetic moment, as well as perpendicular anisotropy energy when $x = 1$. We found the IEC between the magnetic layers oscillates with the increase in the thickness of the intermediate layer. We found the interlayer exchange coupling between the magnetic layers are oscillations increase with the thickness of the separating layer Ir, The IR is mediated magnetic thin films in the IEC, so the coupling is stabilized AFM or FM depends on the thickness of the separator layer.

On the basis of these characteristics obtained by this study, it can be said that thin films can be used in certain electronic applications, such as in the readings of the hard disk heads and the magnetic sensors.

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail à

La plus chère personne dans la vie : ma mère.

Mon père.

Mes frères et Mes sœurs.

Ma tante feta.

REMERCIEMENTS

D'abord je remercie DIEU le tout puissant qui ma fait à ouvrir les ports et ma donné la force et la volonté.

Je remercie beaucoup mes très chers parents, Mohamed et Nassira, grâce à eux que je suis ici, surtout ma mère, qui a beaucoup souffert avec moi dans les années d'études université.

Je remercie mes frères Ahmed et Samir, et mes sœurs Amel, Lila et Roumaïssa qui ont toujours été là pour moi et pour leur encouragement.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon encadreur S BLIZAK maître de conférences A à l'université M'Hamed BOUGARA BOUMERDES (UMBB), qui a supervisé ce travail de recherche dont il est l'initiateur. Je le remercie pour son savoir, ces critiques précieuses, sa grande patience et sa disponibilité totale durant toute la période de simulation de ce travail.

J'exprime mes sincères remerciements à monsieur A KADI chef de département de physique.

J'adresse un vif remerciement à Messieurs S H ABAIDIA professeur à UMBB et Zergoug Toufik chargé de recherche à CRND, d'avoir accepté de faire partie du Jury.

J'adresse un vif remerciement à M^{elle} S AMI, Maître de conférences A à l'université de M'Hamed BOUGARA BOUMERDES.

Enfin, je voudrais remercier mes enseignants, mes amis, mes collègues et à tous ceux qui me sont chers.....

Liste des principales abréviations

DFT	La Théorie Fonctionnelle de la Densité
GMR	Magnétorésistance Géante
TMR	Magnétorésistance Tunnel
MRAM	Magnetic Random Access Memory
MTJ	Jonction Tunnel Magnétique
Dy	Dysprosium
Y	Yttrium
Gd	Gadolinium
Cr	Chromium
LDA	Local Density Approximation
LSDA	Local Spin Density Approximation
GGA	Generalized Gradient Approximation
APW	Ondes Planes Augmentées
LAPW	Linéaire des Ondes Planes Augmentées
FLAPW	Full Potential Linearized Augmented Planewave
LCAO	Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques
MF	Muffin-Tin
NM	Non Magnétique
FM	Ferromagnétique
AFM	Antiferromagnétique
FIM	Ferrimagnétique
AMC	Anisotropie Magnétocristalline
RKKY	Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida
TDOS	Densité Totale
CEI	Couplage d'Echange Intercouche

Table des Figures

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

Figure III.1 Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions : (a) potentiel total et (b) potentiel muffin-tin.

Figure III.2 Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur.

Figure II.3 Subdivision de la maille élémentaire en sphères atomiques (a) et en région interstitielle (b).

Figure II.4 Diagramme schématique pour des calculs fonctionnels auto-cohérents. Réalisé par un calcul FLAPW.

Figure II.5 La cellule unitaire dans les calculs de film contient deux régions sous vide semi-infinies.

Figure III.1 : Illustration des différentes orientations possibles de deux films ferromagnétiques en raison d'un couplage intercouche entre les couches intermédiaires paramagnétiques, diamagnétiques et antiferromagnétiques.

Figure III.2 Représentation du mécanisme de couplage peau d'orange. La rugosité corrélée entre les deux interfaces FM / NM crée des charges magnétostatiques qui induisent un couplage ferromagnétique.

Figure III.3 Couplage RKKY mesuré sur une tricoche CoNi/Ru/CoNi. D'après Parkin et al.

Figure III.4 : Représentation du mécanisme de diffusion dans les structures à magnétorésistance géante pour une configuration (a) parallèle et (b) antiparallèle des aimantations des couches FM.

Figure III.5 : Représentation du mécanisme de diffusion dans les structures à magnétorésistance tunnel pour une configuration (a) parallèle et (b) antiparallèle.

Figure III.6 La courbe d'optimisation $E_{tot}(htr)$ en fonction du produit $R_{MTmin}k_{max}$ de Ir .

Figure III.7 Le courbe de $E_{tot}(htr)$ en fonction du nombre de points $\mathbf{k}$.

Figure III.8 Variation de l'énergie totale E_{tot} (htr) en fonction V_0/V pour *Ir*.

Figure III.9 Structure de bandes pour Iridium.

Figure III.10 La densité total TDOS de *Ir* en bulk.

Figure III.11 Modélisation d'un film symétrique de 3d métau transition (les atomes noir) sur un substrat 7 couches de *Ir* (001). Indiqué sont les distances entre les couches d_{ij} et de la couche supérieure Δd , dans le cas d'un film en alliage.

Figure III.12 Couplage d'échange intercouche dans les films Fe/Ir/Fe (cercles rouge) a, Co/Ir/Co (carrés noir) b et FeCo/Ir/FeCo (triangle blue) c et d la somme de trois graphes, en fonction de nombre de couche Ir (001).

Table des matières

Introduction générale

Introduction générale :.....	1
Référence :.....	3

CHAPITRE I La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

I.1 Introduction :.....	4
I.2 Base théorique:.....	4
I.2.1 Équation de Schrödinger:	4
I.2.2 Hamiltonien de système :	5
I.3 Approximation de Born-Oppenheimer :	6
I.4 L'approximation de Hartree:.....	7
I.5 Approximation de Hartree-Fock :	8
I.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :	9
I.6.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :	9
I.6.2 Les équations de Kohn et Sham :	10
I.6.3 Cas des systèmes à spins polarisés :	11
I.6.4 Fonctionnelle d'échange et corrélation :	13
I.7 Résolution des équations de Kohn-Sham à une particule:	15
Référence :.....	18

Chapitre II Résolution des équations de Kohn-Sham

II.1 Introduction :.....	20
II.2 Choix des bases et des potentiels :.....	20
II.3 La méthode des Pseudopotentiels :.....	21
II.3.1 Construction d'un pseudopotentiel :	22
II.3.2 Correction non linéaire du cœur :.....	23
II.4 Ondes planes (PW) et ondes planes augmentées (APW) :	24
II.5 Les méthodes tout électron (FLAPW) :	25

II.5.1 La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) :	26
II.5.2 Géométrie du film pour les surfaces et les films minces :	29
Référence:	32
Chapitre III Phénomène de couplage. Résultats et discussions	
Partie I : Phénomène de couplage d'échange	34
I.1 Introduction :	34
I.2 Description du phénomène :	34
I.2.1 Définition des paramètres :	34
I.2.2 Anisotropie magnétocristalline :	37
I.3 Couplages dans les trisouches magnétiques :	37
I.3.1 Couplage direct par trou d'épingle :	38
I.3.2 Couplage de Néel ou peau d'orange :	38
I.3.3 Couplage dipolaire :	39
I.3.4 Couplage bilinéaire:	39
I.3.5 Couplage RKKY :	39
I.4 Utilisation de couplage d'échange :	40
I.4.1 La magnéto-résistance géante (GMR) :	41
I.4.2 La magnéto-résistance tunnel (TMR) :	41
Partie II : Résultats et discussions :	42
II.1 Détail des calculs :	42
II.2 Optimisation géométrique:	42
II.2.1 Optimisation de $RM_{Tmin} * k_{max}$:	43
II.2.2 Optimisation du nombre de points k :	44
II.2.3 Optimisation du volume de la cellule unitaire:	44
II.3 Structure des bandes :	46
II.4 Densité d'état totale TDOS :	46
II.5 Monocouches sur Ir (001)	47

II.5.1.Relaxation :	47
II.5.2 Moment et ordre magnétique :	48
II.5.3 Energie anisotropie magnétocristalline :	49
II.6 Couplage d'échange intercouche à travers Ir (001) :	50
II.6.1 Les films Fe/Ir/Fe, Co/Ir/Co et FeCo/Ir/FeCo:	51
II.7 Conclusion	52
Référence :	54
Conclusion générale	
Conclusion générale :	56

Introduction générale

Introduction générale :

A partir de 2007 il y a un développement de stockage grâce à des recherches qui portent sur le couplage d'échange des couches ferromagnétiques à travers des intercouches non magnétiques.

La première observation de phénomène de couplage d'échange de couches ferromagnétiques à travers des intercouches non magnétiques en 1986 pour les films Dy/Y/Dy, Gd/Y/Gd et pour le film Fe/Cr/Fe. [1, 2]

Pour étudier ce phénomène de couplage d'échange, nous utilisons la méthode *ab-initio* qui est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Le couplage d'échange est un phénomène très important dans l'industrie à cause de son utilisation dans le domaine de stockage surtout dans MRAM (Magnetic Random Access Memory) qui est basée sur l'effet d'échange (dans les capteurs magnétiques et les lecteurs média (GMR et TMR)).

La magnétorésistance géante (GMR) est découverte en 1988 dans le système FeCr. GMR est une différence de résistance pour un alignement parallèle et antiparallèle des directions de l'aimantation de deux couches magnétiques des métaux de transition traversées par une couche non magnétique, et la magnétorésistance tunnel (TMR) est géométriquement similaire à celle du GMR, la seule différence est que le séparateur métallique non magnétique est remplacé par un isolant et cette structure multicouche qui se compose d'une couche isolante mince (une barrière tunnel) intercalée entre deux couches métalliques ferromagnétiques (Électrodes) est appelée jonction tunnel magnétique (MTJ). [3] L'effet TMR a d'abord été observé par Jullière en 1975 [4] où est mesuré le changement de résistance électrique lors de la commutation de l'alignement relatif des moments magnétiques Fe et Co de parallèle à antiparallèle dans la structure MTJ de Fe / Ge-O / Co. [3]

Le système de multicouches alternées FM/NM/FM basé sur deux couches magnétiques des métaux de transition comme Fer, Cobalt, Nickel et leurs alliages séparés par une couche non magnétique comme l'Iridium, le Chrome et le cuivre. Dans notre travail nous choisissons le Fe, Co et FeCo et pour le métal non magnétique est l'Iridium (Ir) sur le plan (001).

Ce mémoire est organisé en trois chapitres :

Le chapitre 1 étudie le premier principe *ab initio* qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et ses approximations (Born-Oppenheimer, Hartree-Fock, ...ect) dans un système polarisé et non polarisé.

Le chapitre 2 est la résolution des équations de Kohn et Sham par les méthodes plus utilisées comme le pseudopotentiel, la méthode des ondes planes augmentées (APW), la méthode linéaire des Ondes Planes Augmentées (LAPW) et terminée par la méthode de l'onde plane augmentée linéarisée à potentiel complet (FLAPW).

Introduction générale

Dans le chapitre 3 est divisé en deux parties, dans première partie étudie le phénomène de couplage d'échange entre deux couches magnétiques séparées par une couche non magnétique, et la deuxième partie c'est pour les résultats de simulation sur le phénomène de couplage d'échange des couches ferromagnétiques à travers des intercouches non magnétiques.

Référence :

- [1] M. B. Salamon, S. Sinha, J. J. Rhyne, J. E. Cunningham, R. W. Erwin, J. Borchers, and C. P. Flynn, Phys. Rev. Lett. 56, 259 (1986).
- [2] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, and H. Sowers, Phys. Rev. Lett. 57, 2442 (1986).
- [3] T ZEENATH REDDY. PERPENDICULAR MAGNETIC ANISOTROPY MATERIALS FOR REDUCED CURRENT. SWITCHING DEVICES.
- [4] M. Julliere, Phys. Lett. A. 54, 225 (1975).

CHAPITRE I

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

I.1 Introduction :

La physique du solide a connu dans les cinquante dernières années un démarrage évident de par la mise au point de nouvelles techniques de calcul, plus véloce, plus précises, acceptant d'obtenir avec une grande rapidité les propriétés de nombreux solides.

Les matériaux solides sont constitués de particules : noyaux et électrons, dont le comportement est dirigé par les lois de la mécanique quantique. En principe, l'ensemble de leurs propriétés physiques sont à l'état fondamental.

Dans ce chapitre, nous allons introduire l'équation de base décrivant les propriétés physiques et chimiques de la matière condensée, l'équation de Schrödinger et nous montrons les limites d'une résolution directe (exacte ou approchée) basée sur la fonction d'onde.

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. C'est pour ça nous simplifions cette équation avec des approximations.

I.2 Base théorique:

Les méthodes quantiques appelées ab-initio sont utilisées essentiellement pour la détermination des propriétés physiques et chimiques de la matière. Ces calculs sont basés uniquement sur les équations de la mécanique quantique.

I.2.1 Équation de Schrödinger:

Dans la mécanique quantique, l'équation de Schrödinger occupe une place fondamentale. Pour les états stationnaires, elle prend la forme suivante [1] :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{I.1}$$

$\hat{H}$: l'opérateur Hamiltonien du système

E : l'énergie totale du système.

Ψ : fonction d'onde du système qui dépend des coordonnées des noyaux et des électrons.

I.2.2 Hamiltonien de système :

Hamiltonien de système est :

$$\hat{H} = T + V \quad (\text{I.2})$$

T et V sont les opérateurs associés respectivement à l'énergie cinétique et l'énergie potentielle.

$$T = T_e + T_n$$

$$V = V_{ee} + V_{en} + V_{nn}$$

T_e et T_n sont respectivement les opérateurs énergie cinétique des électrons et des noyaux.

V_{ee} , V_{en} et V_{nn} sont respectivement les opérateurs énergie potentielle électron-électron, électron-noyau et noyau-noyau.

Donc l'équation (I.2) devient :

$$\hat{H} = T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn} \quad (\text{I.3})$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2m_e} \sum_i^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar}{2M_a} \sum_a^M \nabla_a^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \frac{1}{r_{ij}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_a^M \frac{Z_a}{r_{ia}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a<b}^M \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} \quad (\text{I.4})$$

$$T_e = -\frac{\hbar}{2m_e} \sum_i^N \nabla_i^2$$

$$T_n = -\frac{\hbar}{2M_a} \sum_a^M \nabla_a^2$$

$\hbar$ est constante de Planck, m_e et M_a sont respectivement les masses d'un électron et du noyau.

L'opérateur ∇^2 représente laplacien.

$$V_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad r_{ij} = r_i - r_j$$

$$V_{nn} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a<b}^M \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}}, r_{ab} = R_a - R_b$$

$$V_{en} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_a^M \frac{Z_a}{r_{ia}}, r_{ia} = r_i - R_a$$

Dans un système d'unités atomiques (ua), on a:

$$\hbar = m_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$$

Donc l'Hamiltonien du système devient :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2M_a} \sum_a^M \nabla_a^2 + \sum_i^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^N \sum_a^M \frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_{a<b}^M \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} \quad (I.5)$$

Pour un système possédant M noyaux et N électrons, nous avons un problème à (N+M) particules en interaction électromagnétique. La résolution de l'équation de Schrödinger n'est possible que pour l'atome d'hydrogène. Pour les autres systèmes, des approximations s'imposent.

I.3 Approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de Born-Oppenheimer [2] est la première simplification du problème. En raison de la grande différence entre la masse d'un électron et la masse d'un noyau, on considère, ce dernier, comme immobile (fixé). Ainsi, l'opérateur d'énergie cinétique devient nul $T_n = 0$ et l'opérateur d'énergie potentielle prend une valeur constante $V_{nn} = E_{nn}$ (l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer).

Dans cette approximation, la résolution de l'équation de Schrödinger revient à calculer les énergies électroniques des positions nucléaires fixes.

Les noyaux donc sont considérés comme des charges positives qui deviennent externe aux nuages électroniques. Le problème (N+M) corps devient N électron chargés négativement se déplaçant à l'extérieur des noyaux.

$$H_T \Psi(r, R) = E_T \Psi(r, R) \quad (I.6)$$

avec $\Psi(r, R) = \Psi_e(r) \Psi_n(R)$

$$H_e \Psi_e(r) = E_e \Psi_e(r) \quad (I.7)$$

$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^N \sum_a^M \frac{Z_a}{r_{ia}} = \sum_i^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_a^M \frac{Z_a}{r_{ia}} \right] \quad (I.8)$$

L'énergie totale doit donc tenir compte de la répulsion nucléaire :

$$E_T = E_e + \sum_a^M \sum_{b>a}^M \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}}$$

Dans une approche purement électronique, les vibrations du réseau sont négligées. Cela donne lieu à une approximation adiabatique plus simple a traité. La résolution du problème, revient à simplifier l'Hamiltonien initial du système. Mais, les interactions électrons-électrons demandent des approximations supplémentaires.

I.4 L'approximation de Hartree:

L'Hamiltonien du système devient plus simple comparant à l'expression initiale, grâce à la première approximation de Born-Oppenheimer, mais encore trop difficile à résoudre.

En 1928, Hartree [3] a proposé une méthode dont, la fonction d'onde à N électron $\psi_i(\vec{r}_i)$ est représentée comme le produit des fonctions d'ondes à un électron (mono-électroniques) :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_N(\vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\vec{r}_i) \quad (I.10)$$

Dans l'approximation de Hartree, les équations de Schrödinger mono-électronique s'écrivent :

$$H_i \psi_i = \varepsilon_i \psi_i$$

Avec
$$H_i = -\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 + V_{ext}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (I.11)$$

Où V_{ext} est le potentiel d'interaction électron-noyau.

$$H_i \Psi_i = -\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 + V_{ext}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} = E_i \Psi_i \quad (I.12)$$

La résolution de l'équation (I.12) de Hartree doit se faire de manière auto-cohérente.

I.5 Approximation de Hartree-Fock :

La généralisation de la méthode de Hartree qui prend en considération l'antisymétrie de la fonction d'onde $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_i, \dots, r_j, \dots) = -\Psi(r_1, r_2, \dots, r_j, \dots, r_i, \dots)$, imposée par le principe d'exclusion de Pauli, a été proposée en 1930 par Fock [4] et Slater [5]. Hartree Fock [6] a généralisé,

ensuite, cette méthode en remplaçant les fonctions d'onde de Hartree par un déterminant de Slater.

$$\Psi_{HF}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \vec{\varphi}_1(r_1) & \vec{\varphi}_1(r_2) & \dots & \vec{\varphi}_1(r_N) \\ \vec{\varphi}_2(r_1) & \vec{\varphi}_2(r_2) & \dots & \vec{\varphi}_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \vec{\varphi}_N(r_1) & \vec{\varphi}_N(r_2) & \dots & \vec{\varphi}_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (I.13)$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation.

L'énergie de l'état fondamental du solide serait donnée par sa valeur moyenne :

$$E_{HF} = \left\langle \Psi_{HF}(\vec{r}) | H | \Psi_{HF}(\vec{r}) \right\rangle$$

$$E = \sum_i^N \int \varphi_i^*(r_i) \left[-\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + V_{ext}(r_i) \right] \varphi_i(r_i) dr_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \int \frac{\varphi_i^*(r_i) \varphi_i(r_i) \varphi_j^*(r_j) \varphi_j(r_j)}{|r_i - r_j|} dr_i dr_j$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \int \frac{\varphi_i^*(r_i) \varphi_i(r_j) \varphi_j^*(r_i) \varphi_j(r_j)}{|r_i - r_j|} dr_i dr_j \quad (I.14)$$

Où les deux derniers termes de cette équation représentent l'énergie de Hartree-Fock E_{HF} :

$$E_{HF} = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \int \frac{\varphi_i^*(r_i) \varphi_i(r_i) \varphi_j^*(r_j) \varphi_j(r_j)}{|r_i - r_j|} dr_i dr_j - \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \int \frac{\varphi_i^*(r_i) \varphi_i(r_j) \varphi_j^*(r_i) \varphi_j(r_j)}{|r_i - r_j|} dr_i dr_j \quad (I.15)$$

$$E_{HF} = E_H + E_x$$

E_H : représente l'énergie de Hartree résultant de l'interaction électron-électron.

E_x : représente l'énergie de l'échange entre les électrons du système.

Ces méthodes, moins précises pour les solides, sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les systèmes comportent plusieurs atomes et molécules.

I.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une méthode de résolution des problèmes électronique multi-corps. L'idée est d'utiliser la densité électronique $\rho(\vec{r})$ au lieu des fonctions d'ondes $\Psi(\vec{r})$.

$$\rho(\vec{r}) = \int \int \dots \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N$$

Avec $|\Psi|^2 = \Psi^* \Psi$

I.6.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

La DFT a pris ses origines des travaux de Thomas [7] et Fermi [8] qui ont tentés d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de la densité électronique. Elle a été formellement établie en 1964 avec les théorèmes de Hohenberg et Kohn [9], comme une théorie exacte pour tous les systèmes à N -corps interagissant dans un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ indépendant du temps.

I.6.1.1 Première théorème :

Hohenberg et kohn ont montré que l'énergie totale E du système à l'état fondamental est une fonction unique de la densité électronique $\rho(\vec{r})$:

$$E = E[\rho(\vec{r})] \tag{I.16}$$

On peut écrire l'énergie totale du système comme suivant :

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + V_{en}[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \tag{I.17}$$

Où $T[\rho(\vec{r})]$ est le terme d'énergie cinétique, $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$ le terme d'interaction électron-électron, $V_{en}[\rho(\vec{r})]$ le terme d'interaction électrons-noyaux également le potentiel externe $V_{ext}[\rho(\vec{r})]$ et $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.

I.6.1.2 Deuxième théorème :

Pour un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ donné et un nombre N électrons, le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental ρ_0 .

$$E_0 = E(\rho_0) \leq \min E(\rho) \quad (I.18)$$

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \left[F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \right] \quad (I.19)$$

Pour trouvé le minimum de la fonctionnelle, on va dériver l'énergie totale du système $E[\rho(\vec{r})]$ par rapport à la densité $\rho(\vec{r})$:

$$\left[\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \right] = 0 \quad (I.20)$$

I.6.2 Les équations de Kohn et Sham :

L'aidé de Kohn et Sham [10] est comment faire le passage naturel d'un système de plusieurs particules à un système à une seule particule. On passe ainsi d'un problème avec une fonction d'onde $\Psi(\vec{r})$ à N électrons à un problème à N fonctions d'ondes mono-électroniques $\psi_i(\vec{r})$ appelées équations de Kohn-Sham.

$$[T_s(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r})] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (I.21)$$

$$T_s[\rho(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_i \Psi_i^*(\vec{r}) \vec{\nabla}^2 \Psi_i(\vec{r}) \quad \text{énergie cinétique du système sans interaction} \quad (I.22)$$

$$V_H = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \int \frac{\rho(r_i) \rho(r_j)}{|r_i - r_j|} dr_i dr_j \quad \text{potentiel de Hartree} \quad (I.23)$$

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad \text{potentiel d'échange et de corrélation} \quad (I.24)$$

Chapitre I La Théorie de le Fonctionnelle de le Densité

Dans ces expressions, ε_i représente l'énergie mono-électronique et $\psi_i(\vec{r})$ la fonction d'onde mono-électronique. Plus simplement, on peut écrire l'équation (I.21) sous la forme suivante :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}\right]\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (I.25)$$

Où V_{eff} est le potentiel effectif, il est la somme des trois potentiels cités :

$$V_{eff} = V_{ext} + V_H + V_{xc} \quad (I.26)$$

La fonction d'onde d'un tel système peut se mettre sous la forme du produit de N fonctions individuelles. Ces dernières permettent de déterminer la densité électronique $\rho(\vec{r})$ en tout point de l'espace.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (I.27)$$

I.6.3 Cas des systèmes à spins polarisés :

Si le système est polarisé, la densité totale revient à prendre la somme de deux densités électronique $\rho(\vec{r})$ et magnétique $m(\vec{r})$ (équation 1.28). $\rho(\vec{r})$ est décomposée en deux densités de spin : up et down (équation I.29).

$$\rho_T(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) + m(\vec{r}) \quad (I.28)$$

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r}) \quad (I.29)$$

$$m(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) - \rho_{\downarrow}(\vec{r}) \quad (I.30)$$

$$\varepsilon = \varepsilon(\rho, m) = \varepsilon(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) \quad (I.31)$$

Les équations (I.21) et (I.27) devient :

$$\begin{cases} [T_s(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc\uparrow}(\vec{r})]\psi_{i\uparrow}(\vec{r}) = \varepsilon_{i\uparrow}\psi_{i\uparrow}(\vec{r}) \\ [T_s(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc\downarrow}(\vec{r})]\psi_{i\downarrow}(\vec{r}) = \varepsilon_{i\downarrow}\psi_{i\downarrow}(\vec{r}) \end{cases} \quad (I.32)$$

$$\begin{cases} \rho_{\uparrow}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_{i\uparrow}^*(\vec{r}) \psi_{i\uparrow}(\vec{r}) \\ \rho_{\downarrow}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_{i\downarrow}^*(\vec{r}) \psi_{i\downarrow}(\vec{r}) \end{cases} \quad (I.33)$$

En remplaçant V_{eff} dans l'équation (I.32) on obtient l'équation (I.34) :

$$\begin{cases} [-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff\uparrow} - \varepsilon_{i\uparrow}] \psi_{i\uparrow}(\vec{r}) = 0 \\ [-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff\downarrow} - \varepsilon_{i\downarrow}] \psi_{i\downarrow}(\vec{r}) = 0 \end{cases} \quad (I.34)$$

Avec $V_{eff\uparrow\downarrow} = V_{ext} + V_H + \frac{\delta E_{xc}^{\uparrow\downarrow}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho_{\uparrow\downarrow}(\vec{r})}$

Où $V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}^{\uparrow\downarrow}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho_{\uparrow\downarrow}(\vec{r})}$ (I.35)

Le terme supplémentaire $\mu_B \underline{\sigma} \cdot B_{xc}(r)$ est ajouté dans l'équation (I.32) de Kohn-Sham.

$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$ est le magnéto de Bohr, B_{xc} est le champ magnétique d'échange et de corrélation

des expériences d'électrons et $\underline{\sigma}$ sont les matrices de Pauli. Les systèmes magnétiques sont dans un espace de spin bidimensionnel et les fonctions de base $\psi_{i\sigma}$ portent un marqueur de spin supplémentaire $\sigma = \pm 1$. [11]

Donc l'équation (I.32) devient :

$$\begin{cases} [T_s(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + \mu_B B_{xc}(r) + V_{xc\uparrow}(\vec{r})] \psi_{i\uparrow}(\vec{r}) = \varepsilon_{i\uparrow} \psi_{i\uparrow}(\vec{r}) \\ [T_s(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) - \mu_B B_{xc}(r) + V_{xc\downarrow}(\vec{r})] \psi_{i\downarrow}(\vec{r}) = \varepsilon_{i\downarrow} \psi_{i\downarrow}(\vec{r}) \end{cases} \quad (I.36)$$

Dans le cas de magnétisme colinéaire, comme le ferromagnétique ou antiferromagnétisme (ferri), $\underline{\sigma} \cdot B_{xc}$ se réduit à $\underline{\sigma}_Z \cdot B_{xc}$. L'hamiltonien devient diagonal dans l'espace de spin, la densité de magnétisation m_Z est alors donnée par les densités de spin up et spin down

$m_z(\vec{r}) = \rho_\uparrow(\vec{r}) - \rho_\downarrow(\vec{r})$ et l'effort d'un calcul magnétique est juste deux fois celui d'un non magnétique.

En général, le moment magnétique $M = \int d\vec{r} m(\vec{r}) = \int d\vec{r} (\rho_\uparrow(\vec{r}) - \rho_\downarrow(\vec{r}))$ est une quantité vectorielle. Ainsi, la recherche de la structure magnétique, qui peut être effectuée, ressemble dynamiquement à l'optimisation de la structure dynamique combinant des molécules la dynamique et le recuit simulé. [11]

La résolution du système d'équations de Kohn-Sham doit être de façon auto-cohérente. Cette résolution se fait de manière itérative où l'expression analytique du terme d'échange-corrélation est inconnue $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

I.6.4 Fonctionnelle d'échange et corrélation :

Nous sommes dans un système des spins polarisés, pour calcul l'énergie d'échange et la corrélation, nous utilisons deux approximations : approximation de la densité locale des spins (LSDA : local spin density approximation) et approximation gradient généralisé (GGA: generalized gradient approximation).

I.6.4.1 Approximation de la densité locale des spins (LSDA) :

La généralisation de la LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte, conduit à la LSDA [12]. Le système est décrit par deux fonctions dans un espace à trois dimensions. L'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de deux spins up et down $E_{xc}[\rho_\uparrow(\vec{r}), \rho_\downarrow(\vec{r})]$.

Le moment magnétique dans un système polarisé:

❖ L'opérateur moment de spin :

$$\hat{m}_s = -\mu_B g_s \hat{S} \quad (I.37)$$

Où $\hat{S}$ est l'opérateur de spin, g_s est le facteur gyromagnétique de spin ($g_s = 2.0023$) et

μ_B est le magnéton de Bohr ($\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$).

❖ L'opérateur moment orbital :

$$\hat{m}_l = -\mu_B \hat{L} \quad (I.38)$$

Chapitre I La Théorie de le Fonctionnelle de le Densité

Où $\hat{L}$ est l'opérateur moment cinétique.

On définit l'approximation de la LSDA à l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int d^3r [\rho_{\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r)] \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) \quad (\text{I.39})$$

Où $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow})$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène. De plus, $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow})$ peut être considérée que comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation:

$$\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) = \varepsilon_x(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) + \varepsilon_c(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) \quad (\text{I.40})$$

Il existe différents schémas de paramétrisation pour l'énergie d'échange et corrélation $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow})$. Les plus anciens sont ceux de Dirac [13] et Wigner [14]. D'autres sont plus récents, comme ceux de von Barth et Hedin [15,16] et Vosko, Wilk et Nusair (*WXO*). [17] Ils conduisent tous à des résultats similaires avec une précision numérique de ε_{xc} telle que le calcul du terme E_{xc}^{LSDA} est suffisamment fiable. [12]

Dans cette partie nous illustrons ce qui précède en suivant le formalisme de von Barth et Hedin [15,16] qui ont fourni l'un des premiers schémas de $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow})$. L'énergie d'échange par particule conduit à l'expression d'un gaz spin polarisé :

$$E_x = -3\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} [\rho_{\uparrow}^{4/3} - \rho_{\downarrow}^{4/3}] \quad (\text{I.41})$$

Où la densité totale ρ représente la somme de deux densités spin up et spin down : $\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}$

On peut définir deux limites pour le gaz d'électrons :

- 1) Le cas paramagnétique $\rho_{\uparrow} = \rho_{\downarrow}$.
- 2) Le cas ferromagnétique $\rho_{\uparrow} \neq \rho_{\downarrow}$.

Ceci exprime seulement l'échange $\varepsilon_x(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow})$. La contribution due à la corrélation $\varepsilon_c(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow})$, doit être ajoutée à partir de la méthode Monte Carlo quantique (Quantum Monte-Carlo, QMC). Nous pouvons, alors, utiliser l'équation (I.40).

La LSDA est une approximation ab-initio. Elle est très utilisée dans les systèmes à distribution électronique homogène. Et elle donne une bonne approximation pour ceux où la variation de la densité électronique est suffisamment lente (systèmes électroniques itinérants). [12]

D'autre part, la LSDA ajoute des termes en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange-corrélation.

I.6.4.2 Approximation généralisée du gradient (GGA) :

En général, la méthode GGA est introduite d'une façon semi-locale pour traiter la non-homogénéité de la densité. Alors que la LSDA améliore les résultats dans les cas des problèmes atomiques et moléculaires. A la différence de LSDA, la GGA ne dépend pas seulement de la densité mais aussi du gradient.

Le terme d'échange-corrélation s'écrit comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int f[(\rho_{\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r)), \nabla(\rho_{\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r))] d^3r \quad (I.42)$$

f est une fonction de la densité locale et de son gradient.

Perdew et al [18, 19] ont montré que la GGA conduit à une augmentation systématique des paramètres de maille pour certains matériaux contenant des éléments lourds. En comparaison avec la LSDA, elle améliore aussi la précision sur les énergies totales et les propriétés de l'état fondamental.

I.7 Résolution des équations de Kohn-Sham à une particule:

Le théorème de Kohn-Sham permet d'aboutir à un ensemble d'équations de Schrödinger mono-électroniques connues sous le nom de Kohn-Sham :

$$[T_s + V_{ext} + V_H + V_{xc}] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (I.43)$$

Ces équations doivent être résolues numériquement selon un processus itératif où un certain nombre de représentation de la densité, le potentiel et surtout les orbitales de Kohn-Sham sont envisagés. Pour minimiser le temps de calcul, un choix de représentation se fait pour maintenir suffisamment la précision. Les orbitales de Kohn-Sham sont donnés par :

$$\psi_i(r) = \sum_{\alpha} C_{i\alpha} \psi_{\alpha}(r) \quad (I.44)$$

Chapitre I La Théorie de le Fonctionnelle de le Densité

Où $\psi_\alpha(r)$ sont les fonctions de bases, et les $C_{i\alpha}$ sont les coefficients associer.

La résolution self-consistante des équations de Kohn-Sham revient à déterminer les coefficients $C_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale.

Pour réécrite l'énergie en utilisant les valeurs propres à une particule, pour éliminer la fonctionnelle inconnue $T_s(\rho)$.

$$E[\rho] = E_{nn}[\rho] + \sum_{occup} \varepsilon_i + E_{xc}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] - \frac{1}{2} \int \rho(r) V_H(r) d^3r - \int (\rho_\uparrow(r) V_{xc,\uparrow}(r) + \rho_\downarrow V_{xc,\downarrow}(r)) d^3r \quad (I.45)$$

Où $E_{nn}[\rho]$ représente l'énergie d'interaction noyau-noyau et V_H .

ρ et V_{xc} sont données respectivement par les équations (I.23), (I.33) et (I.35).

Les équations de $\rho(r)$, $V_H(r)$ et $V_{xc}(r)$ sont résolues d'une manière self-consistant (la figure I.1). En introduisant une densité de départ ρ_{in} , l'équation séculaire $(H - \varepsilon_i S)C_i = 0$ est diagonalisée en assurant que les orbitales sont orthogonales. La nouvelle densité ρ_{out} est calculée en utilisant l'équation (I.32). Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, cette densité d'entrée sera mélangée avec la densité calculée de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (I.46)$$

Où i le nombre d'itération, et α le paramètre de mélange. La procédure est pour suivie jusqu'à la convergence.

Il y'a une séparation des orbitales de KS des deux composantes de spin, et les deux ensembles d'équations à une particule doivent être résolues pour les obtenir.

Plusieurs méthodes sont utilisées pour résoudre les équations de Kohn-Sham comme la méthode du pseudo potentiel, la méthode de la combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO), la méthode des ondes planes augmentées (LAPW) et méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FPLAPW).

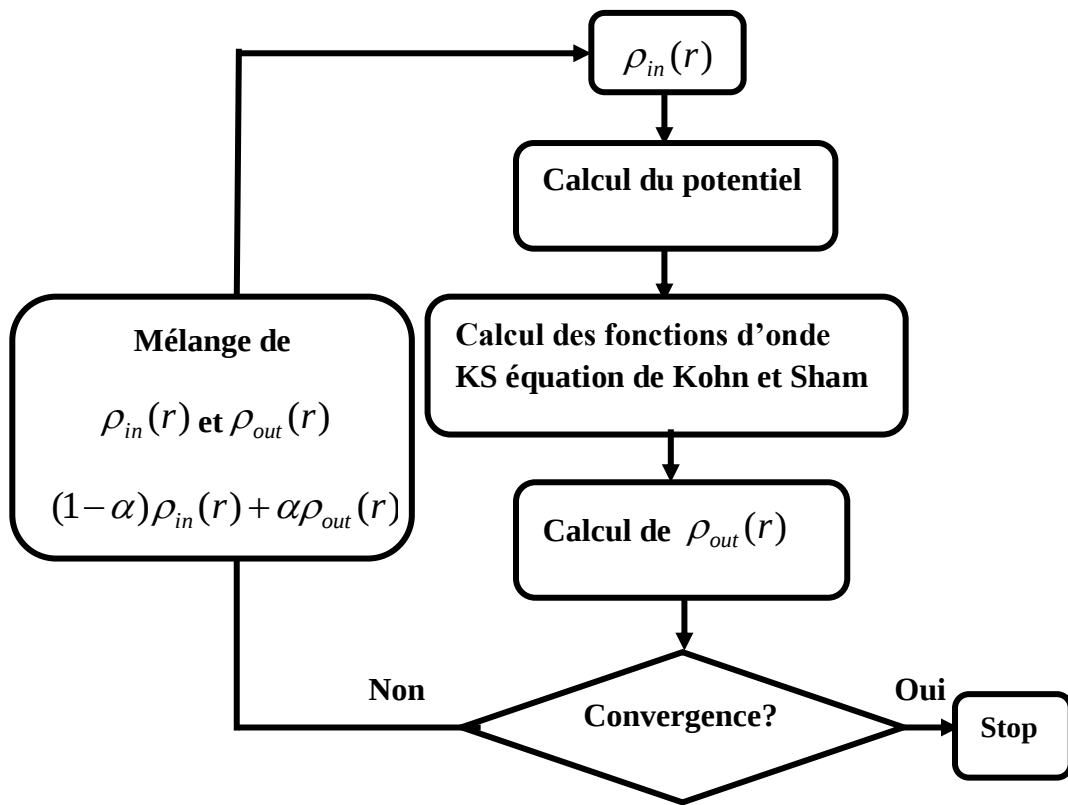


Figure I.1 Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). [20]

Référence :

- [1] R. HOFFMANN, J. CHEM. Phys., 39 1397 (1963); (b) R. Hoffmann, W. N. Lipscomb J. Chem. Phys., 36 2179, 3489 (1962).
- [2] D. Born and J. Oppenheimer, J.R. Ann. Phys. Rev. 84, 457 (1927).
- [3] Hartree D. R. The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field : parts i,ii,iii. Proc. Cambridge Phil. Soc. 11.
- [4] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, 795 (1930).
- [5] J.C.Slater, Phys. Rev. 81, (1951) 385-390.
- [6] THESE S BAHLOULI Thèse de doctorat «Etude de l'influence d'échange et corrélation sur les propriétés électroniques et magnétiques des nouveaux matériaux à base de Ruthénium» physique option Sciences des matériaux USTO-MB, 2013/2014.
- [7] L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc., 26, 376 (1930)
- [8] E. Fermi, Z. Phys., 48, 73 (1928).
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [10] Kohn, W. and L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. Physical Review, 1965. 140(4A): p. A1133-A1138.
- [11] A 7 Density Functional Theory in Practice.
- [12] A FAKHIM LAMRANI THÈSE DE DOCTORAT «Modélisation et Simulation par la DFT des Propriétés Magnétiques et Structures Electroniques des Oxydes Magnétiques Dilués» Matière condensée et modélisation des systèmes UNIVERSITÉ MOHAMMED V FACULTE DES SCIENCES Rabat le 16/05/ 2015.
- [13] P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Philos. Soc. 26 (1930) 376.
- [14] E. Wigner, Phys. Rev. 46 (1934) 1002.
- [15] L. Hedin et B. I. Lundqvist, J. Phys. C 4 (1971) 2064.
- [16] U. von Barth et L. Hedin, J. Phys. C 5 (1972) 1629.

- [17] S. H. Vosko, L. Wilk et M. Nusair, Can. J. Phys. 58 (1980) 1200.
- [18] Perdew, J.P. and A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. Physical Review B, 1981. 23(10): p. 5048-5079.
- [19] Perdew, J.P. and Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. Physical Review B, 1992. 45(23): p. 13244-13249.
- [20] A MAIZIA, MEMOIRE de Magister en physique « Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques des Oxydes du Zinc et d'Etain ZnO et SnO_2 », Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed BOUDIAF.

Chapitre II

Résolution des équations de Kohn-Sham

II.1 Introduction :

Pour déterminer les propriétés électroniques, structurales et magnétiques des matériaux à savoirs, les structures de bandes, l'énergie de cohésion, la densité de charge, ... etc.

Cependant, plusieurs réflexions ont été faites dans les domaines scientifiques afin d'obtenir une précision de ces propriétés à travers la résolution des équations de Kohn-Sham. Plusieurs méthodes ont été développées dans le but de mieux comprendre certains phénomènes qui se manifestent dans les matériaux, comme les métaux de transition, les métaux magnétiques et les semi conducteurs. Dans ce mémoire, cités quelque méthodes comme : la méthode des pseudopotentiels, la méthode des ondes planes augmentées (APW) et la méthode linéaire des Ondes Planes Augmentées (LAPW) et La méthode l'onde plane augmentée linéarisée à potentiel complet (FLAPW).

II.2 Choix des bases et des potentiels :

Au sein de l'expression quantique du système (voir chapitre I) le terme d'échange et de corrélation a été établi selon les approximations précédemment décrites (LSDA, GGA). Il reste à définir le potentiel effectif du système avec V_{eff} . Sachant qu'il est possible de traiter séparément les états électroniques de valence et ceux de cœur, plusieurs choix sont possibles. On peut distinguer deux catégories de potentiels : les potentiels tout électron et les pseudopotentiels. Un potentiel tout électron peut être total (FP : Full Potential), dans le sens où il contient tous les électrons du système sans la moins approximation, ou de type Muffin-Tin (MF), lorsqu'on suppose que le potentiel est sphérique dans chaque atome du cristal et constant dans la région entre ces sphères.

Dans le cas d'un pseudopotentiel, seuls les électrons de valence seront traités explicitement lors du calcul, les autres états de cœur étant figés à l'intérieur d'un potentiel constant. Le choix d'un potentiel adapté au type de calcul envisagé conditionne l'exactitude du résultat.

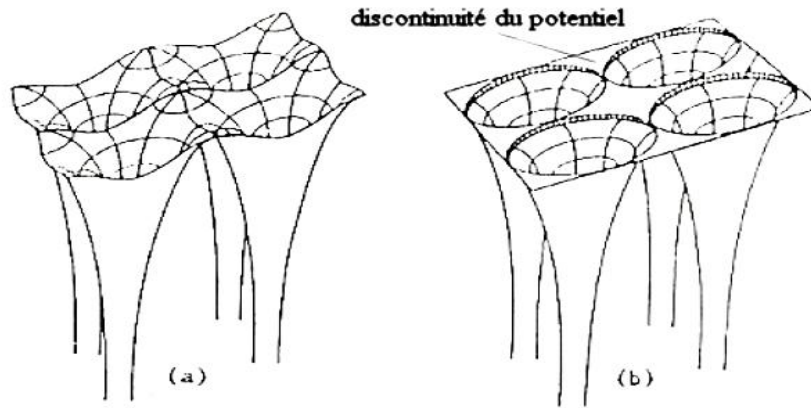


Figure II.1 Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions : (a) potentiel total et (b) potentiel muffin-tin. [1]

A l'instar du choix du potentiel, le choix de la base des fonctions d'onde à calculer est essentiel, car il détermine l'efficacité du calcul en fonction des propriétés que l'on souhaite étudier [2]. Quelle que soit la méthode utilisée, leur point commun est la résolution de des équations de Kohn-Sham. Aussi on distingue deux grandes classes de méthodes : les méthodes tout électron et les approches pseudopotentiels. Parmi les méthodes tout électron, nous présenterons celle des ondes planes (PW : Plane Waves) et des ondes planes augmentées (APW : Augmented Plane Waves) après décrivons la méthode des ondes planes linéarisées augmentées (LAPW).

II.3 La méthode des Pseudopotentiels :

La méthode des pseudopotentiels est introduite pour simplifier les calculs. Elle consiste à diminuer le système {noyaux + tous les électrons (AE)} à celui d'un système d'électrons de valence dans le pseudopotentiel composé du potentiel du noyau et des électrons de cœur. Cependant, le calcul sera miniature uniquement aux électrons de valence qui seront choisis. L'idée de base proposée par Fermi et alors la simplification des calculs de structures électroniques par élimination des états de cœur. Au sein d'un solide ou d'une molécule, les orbitales de valence sont peu localisées et s'étendent loin du noyau. L'effet des électrons de cœur sera remplacé par un pseudopotentiel effectif.

II.3.1 Construction d'un pseudopotentiel :

Les pseudopotentiels sont des potentiels qui conduisent pour une configuration électronique de référence d'un atome isolé aux mêmes valeurs propres que celles obtenues dans un calcul AE de l'atome isolé. Le calcul est réalisé par la DFT sur tous les électrons de l'atome considéré. Les fonctions d'ondes doivent être les mêmes au delà d'un rayon choisie appelé rayon de coupure r_c .

Pseudopotentiels à normes conservées (NCPP) :

Dans le cadre du formalisme sans spin, chaque état propre de l'équation de Schrödinger atomique est défini par trois nombres quantique n , l et m . La fonction d'onde s'écrit:

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (\text{II.1})$$

Etant donné la symétrie sphérique de l'atome, on considère uniquement l'équation de Schrödinger radiale ou intervient la solution $R_{n,l}(r)$.

Les pseudopotentiels à norme conservée doivent vérifier les conditions suivantes :

- 1) Egalité des valeurs propres pseudo (ps) et réelle (AE) pour une configuration donnée :

$$\varepsilon_{n,l}^{AE} = \varepsilon_{n,l}^{ps}$$

- 2) Les fonctions d'ondes réelles et pseudo sont égales au delà du rayon de coupure r_c .

$$R_{n,l}^{AE}(r) = R_{n,l}^{ps}(r) \text{ pour } r > r_c$$

- 3) Les pseudofonctions ne possèdent pas de nœuds.
- 4) La conservation de la norme pour chaque état de valence.

$$\int_0^{r_c} |R_{n,l}^{AE}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_{n,l}^{ps}(r)|^2 r^2 dr \quad (\text{II.2})$$

En utilisant ces pseudo-fonctions injectées dans l'équation de Schrödinger, on obtient le pseudopotentiel écranté par tous les électrons y compris ceux de valence. Cela se fait par inversement de l'équation de Schrödinger.

$$V_{e,l}^{ps} = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [rR_l^{ps}(r)] \quad (\text{II.3})$$

Chapitre II Résolution des équations de Kohn-Sham

Ce pseudopotentiel est non local du fait de sa dépendance en l . en séparant les parties locales et non locales, après on obtient le pseudopotentiel semi local :

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V_{ion,local}^{ps}(r) + \sum_l V_{non\ local}^{ps}(r) \hat{P}_l \quad (II.4)$$

$\hat{P}_l$: Project la 1^{ère} composante du moment angulaire.

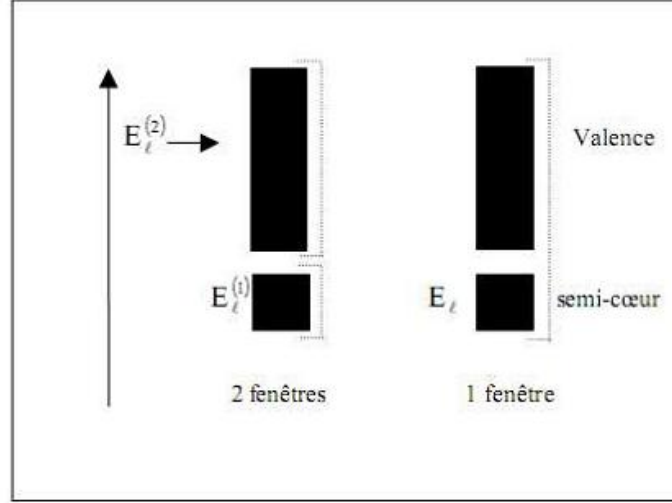


Figure II.2 Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur

Le pseudopotentiel ainsi formé est celui qui doit remplacer $V_{ext}(r)$ dans les équations de Kohn et Sham [3] pour un l donné.

Kleinman et Bylander (KB) [4] ont proposé une forme de la partie non locale du pseudopotentiel.

II.3.2 Correction non linéaire du cœur :

Quand on utilise les pseudopotentiels, on suppose que les contributions des électrons de cœur sont séparées de celles de valence lors du calcul de l'énergie ou de la génération du pseudopotentiel. La densité électronique est séparée en densité de cœur et une de valence comme suivant:

$$\rho(r) = \rho_c(r) + \rho_v(r) \quad (II.4)$$

Ce ci revient à supposer que l'énergie est linéaire par rapport à la densité, cette approximation est valable pour les éléments légers et lorsque les densités respectives sont séparées spatialement, mais pour les éléments plus lourds comme les métaux de transition, cette relation induit une erreur sur l'énergie.

$$E_{xc}[\rho_c + \rho_v] \neq E_{xc}[\rho_c] + E_{xc}[\rho_v] \quad (\text{II.5})$$

Nous négligeons donc la non-linéarité de l'échange et corrélation quand nous utilisons un pseudopotentiel. Lorsque le recouvrement ne peut pas être négligé, nous devons prendre en considération le caractère non linéaire de l'échange et corrélation Louie [5], pour cela on définit l'énergie d'échange et corrélation associée aux électrons de valence comme :

$$E_{xc}[\rho_v] = E_{xc}[\rho_c + \rho_v] - E_{xc}[\rho_c] \quad (\text{II.6})$$

ρ_c est prise égale à la densité de cœur dans la configuration atomique qui a servi à générer le pseudopotentiel. Ce qu'il faut décrire de manière précise, c'est la région en dehors de la région de cœur, c'est-à-dire uniquement le pied de la densité du cœur. Nous allons donc adoucir la densité de cœur dans le même esprit que pour les états de valence, en conservant la densité exacte pour $r > r_{NLCC}$. On choisit un rayon suffisamment petit permettant de décrire correctement la région de recouvrement entre la valence et le cœur.

II.4 Ondes planes (PW) et ondes planes augmentées (APW) :

Une onde plane est une onde périodique, sa périodicité du réseau cristallin étant définie par tout vecteur d'onde $\vec{G}$ de l'espace réciproque.

$$f(\vec{r}) = e^{i(\vec{G} \cdot \vec{r})} \quad (\text{II.7})$$

Le choix d'une base fait d'ondes planes peut s'avérer judicieux, en majeure partie grâce à la naïveté de ces fonctions, qui ne nécessitent aucune supposition sur la forme de la fonction d'onde finale. En effet, d'après le théorème de Bloch, toute fonction d'onde peut être écrite comme le produit d'une fonction $u_{\vec{g}}$ qui caractérise la périodicité du réseau et d'une onde plane, telle que :

$$\psi(\vec{r}) = u_{\vec{g}}(\vec{r}) e^{i\vec{g} \cdot \vec{r}} \quad (\text{II.8})$$

Par conséquent, si la fonction périodique est également une onde plane, alors la mise en équation du système sera beaucoup plus simple que dans le cas d'un ensemble de bases localisées autour des atomes. Les fonctions de ce type de base sont le plus souvent constituées d'une partie radiale et d'une partie angulaire et peuvent, dans certains cas, se superposer les unes aux autres ce qui conduit à une représentation erronée du système étudié. Ce problème ne se pose pas lors de l'utilisation d'une base d'ondes planes. [2]

Chapitre II Résolution des équations de Kohn-Sham

En 1937, Slater [6, 7] a proposé d'améliorer ce modèle en divisant l'espace en deux régions (Les détails de cette méthode peuvent être trouvés dans le livre de Loucks [8]) (figure II.3) :

- Première région des sphères « Muffin-Tin » de rayon R_α autour des atomes.
- Deuxième région une zone interstitielle entre les atomes.

On peut traiter séparément ces deux régions.

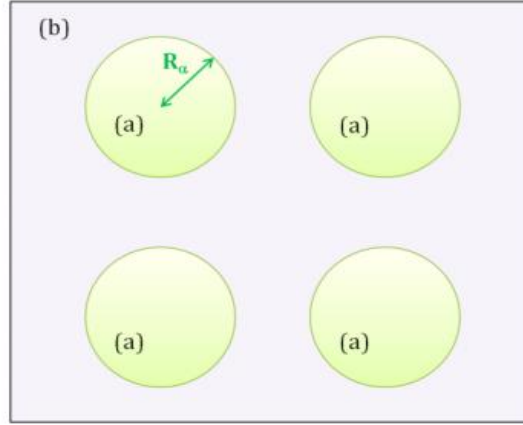


Figure II.3 Subdivision de la maille élémentaire en sphères atomiques (a) et en région interstitielle (b)

Dans les régions proches du noyau ($r < R_\alpha$), le potentiel est de symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales et la solution de l'équation de Schrödinger en va résoudre la seule partie, la partie radiale. La solution de cette partie tandis qu'entre les sphères ($r > R_\alpha$), le potentiel est considéré constant et les fonctions d'onde utilisées sont des ondes planes. Les fonctions d'onde qui possèdent à la fois l'enveloppe de l'onde plane dans la région interstitielle et l'enveloppe radiale dans la partie sphérique sont alors appelées les ondes planes augmentées (APW : Augmented Plane Waves).

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{lm} A_{lm} U_l(\vec{r}, E_l) Y_{lm}(\vec{r}), \text{ pour } r < R_\alpha \quad (\text{II.9})$$

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{g} + \vec{G}) \cdot \vec{r}}, \text{ pour } r > R_\alpha \quad (\text{II.10})$$

Où $\psi(\vec{r})$ est la fonction d'onde, Ω le volume de la maille unitaire, A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques de Y_{lm} . $U_l(\vec{r}, E_l)$ est la solution radiale de l'équation de Schrödinger :

$$\left\{ -\frac{\delta^2}{\delta \vec{r}^2} + \frac{l(l+1)}{\vec{r}^2} + V(\vec{r}) - E_l \right\} \vec{r} U_l(\vec{r}, E_l) = 0 \quad (\text{II.11})$$

II.5 Les méthodes tout électron (FLAPW) :

La méthode de l'onde plane augmentée linéarisée à potentiel complet (FLAPW full-potential linearized augmented planewave) est un algorithme de tous les électrons (les états de cœur sont inclus). Il est universellement applicable à tous les atomes du tableau périodique en particulier aux métaux de transition et aux terres rares et aux systèmes multi-atomiques avec structures compactes et ouvertes.

La capacité de calcul des forces atomiques exercées sur les atomes ouvre le chemin de l'optimisation de la structure. La méthode FLAPW est revue, les extensions modernes du jeu de base LAPW sont discutées, des extensions de la méthode aux géométries adaptées aux applications en nanosciences telles que les géométries de film et de fil sont présentées. Détails pour les utilisateurs pratiques, p.ex. Des paramètres importants contrôlant la précision des résultats et une analyse du temps CPU sont donnés pour le code FLEUR, une implémentation particulière de la méthode FLAPW.

II.5.1 La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) :

Les méthodes LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) développée par Andersen [9] sont une amélioration des méthodes APW. Les fonctions de base utilisées dans la région deuxième (interstitielle) sont toujours des ondes planes, mais cette fois-ci, les fonctions de base à l'intérieur des sphères sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(\vec{r}, E_l)$, et de leurs dérivées $\dot{U}_l(\vec{r}, E_l)$ par rapport à l'énergie, multipliées par les harmoniques sphériques Y_{lm} . Les fonctions radiales $U_l(\vec{r}, E_l)$ sont définies exactement comme dans la méthode APW et les fonctions dérivées $\dot{U}_l(\vec{r}, E_l)$ doivent satisfaire comme suivants :

$$\left\{ -\frac{\delta^2}{\delta \vec{r}^2} + \frac{l(l+1)}{\vec{r}^2} + V(\vec{r}) - E_l \right\} \vec{r} U_l(\vec{r}, E_l) = \vec{r} U_l(\vec{r}, E_l) \quad (\text{II.12})$$

Chapitre II Résolution des équations de Kohn-Sham

La fonction d'onde s'écrit ainsi :

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{lm} [A_{lm} U_l(\vec{r}, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(\vec{r}, E_l)] Y_{lm}(\vec{r}), \text{ pour } r < R_\alpha \quad (\text{II.13})$$

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_{\vec{G}} e^{i(\vec{g} + \vec{G}) \cdot \vec{r}}, \text{ pour } r > R_\alpha \quad (\text{II.14})$$

Où B_{lm} sont des coefficients de la dérivée en énergie. Cette linéarisation des méthodes APW améliore la convergence des calculs et fournit des résultats de meilleure qualité.

La méthode LAPW contient de quelques avantages par rapports à la méthode APW, en peut résumer comme suivant :

- Les énergies des bandes sont bien précises grâce à une seule diagonalisation dans LAPW, par contre la méthode APW il est nécessaire de calculer l'énergie de chaque bande.
- Les fonctions de base de LAPW sont d'une grande souplesse à l'intérieur des sphères ce qui est conséquence de la liberté variationnelle en opposition à l'APW où le paramètre d'énergie est pris fixe au lieu d'être variationnel.
- Le temps de calcul dans la méthode LAPW est considérablement miniature et la convergence est rapidement atteinte.

Pour résoudre l'équation de Kohn-Sham voir chapitre I équation (I.36)), a partir de FLAPW :

Le potentiel externe $V_{\text{ext}}(\{\mathbf{R}\})$ dépend explicitement des positions $\{\mathbf{R}\}$ de tous les atomes, qui changent à certaines étapes pour optimiser la structure atomique ou chaque étape temporelle d'un algorithme de dynamique moléculaire. Ainsi, l'hamiltonien $H(\{\mathbf{R}\})$ et les fonctions d'ondes $\psi_i(\{\mathbf{R}\}, r)$ sont aussi dépend des positions atomique.

Après la condition d'auto-cohérent de la densité ρ a été remplie, les positions atomiques sont déplacées par une étape de dynamique moléculaire ou dynamique statique $\{\mathbf{R}[t]\} \rightarrow \{\mathbf{R}[t + \Delta t]\}$. Ainsi, pour les étapes de temps moléculaire de N_{MD} , le problème de la valeur propre doit être résolu $N_{MD} N_{\text{iter}}$ fois. Ces arguments suggèrent une structure de boucle particulière d'une méthode typique des premiers principes et une séquence particulière de la façon dont les différents éléments sont calculés qui peut résumer dans la figure II.4.

Chapitre II Résolution des équations de Kohn-Sham

Les codes typiques utilisent les potentiels de corrélation et les énergies de *LDA* de Hedin et Lundqvist [10] ou Vosko, Wilk et Nusair [11], ou fonctionnels *GGA* de Perdew et al [12, 13] sont donnés comme expressions analytiques de la densité et de leurs dérivées dans le cas du *GGA*.

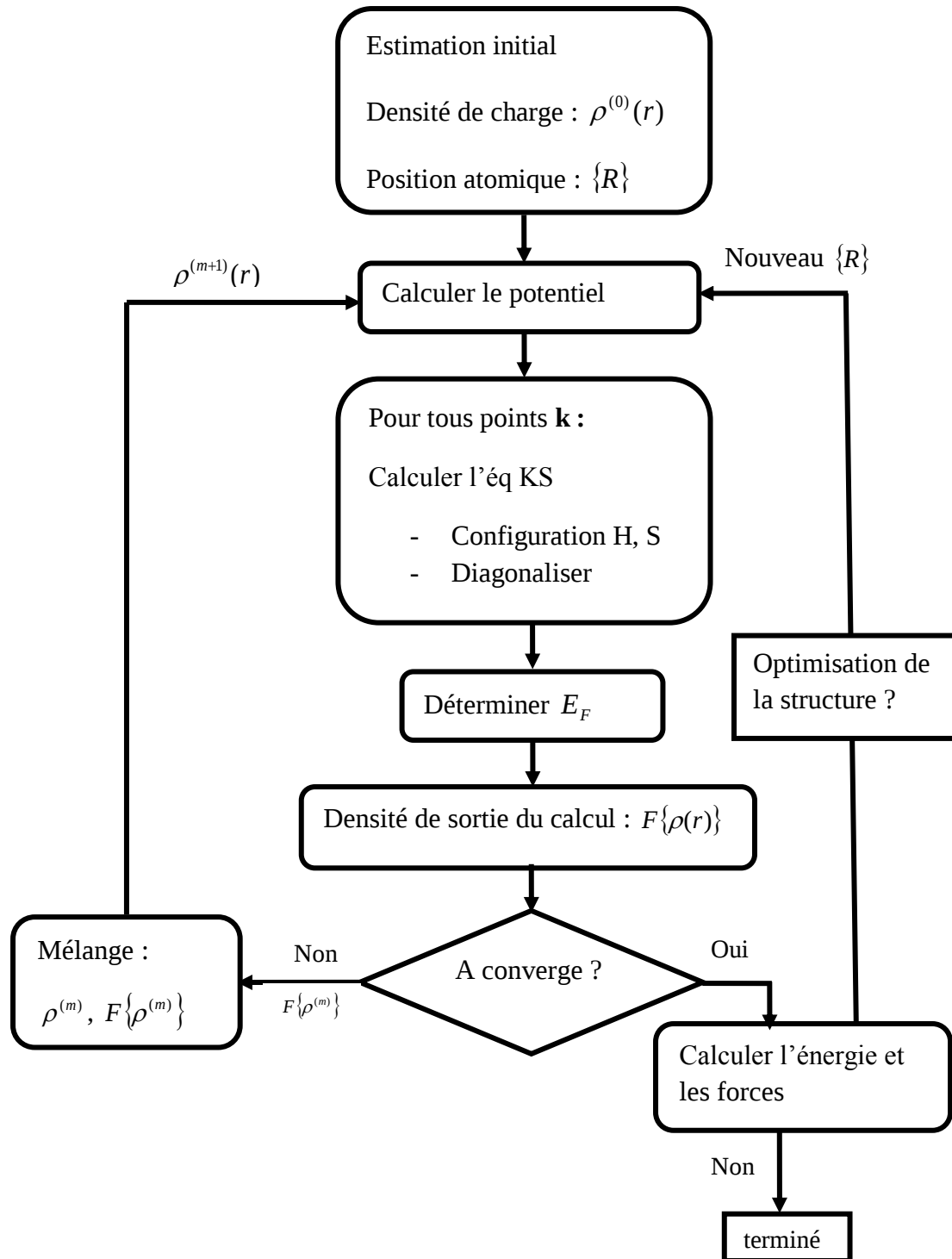


Figure II.4 Diagramme schématisé pour des calculs fonctionnels auto-cohérents. Réalisé par un calcul FLAPW. [14]

II.5.2 Géométrie du film pour les surfaces et les films minces :

Aujourd'hui, la physique des surfaces et des films est un domaine d'intérêt majeur et d'investigation. Cependant, les surfaces sont difficiles à traiter parcequ'elles rompent la symétrie de translation, c'est-à-dire qu'il n'y a que la symétrie bidimensionnelle parallèle à la surface à gauche pour être utilisé pour réduire le problème, et le problème semi-infini reste perpendiculaire à la surface. Dans le cas des calculs du film est divisé en trois régions : Muffin-Tin, Interstitielle et la région du vide (voir la figure II.5). La région deuxième (interstitielle) s'étend maintenant de $-D/2$ à $D/2$ dans la direction z , qui est défini comme étend la direction perpendiculaire au film. [14]

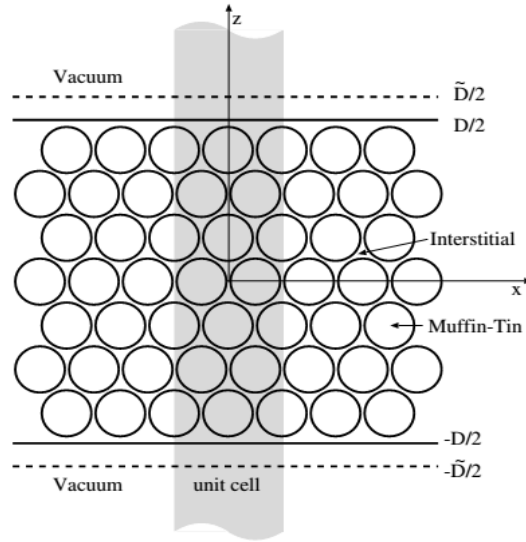


Figure II.5 La cellule unitaire dans les calculs de film contient deux régions sous vide semi-infinies. [14]

La représentation des fonctions d'ondes à l'intérieur des sphères des Muffin-Tin reste exactement comme dans le cas en bulk. Comme la périodicité le long de la direction z est perdue, la cellule unitaire s'étend principalement de $-\infty$ à ∞ dans la direction z . Cependant, les fonctions d'ondes peuvent être étendues en termes d'ondes planes, et les vecteurs d'ondes perpendiculaires au film ne sont pas défini en terme de D , mais en terme de $\tilde{D}$, pour obtenir un gain de variation liberté en choisi $\tilde{D}$ qui est plus grand que D . Par conséquent, les ondes planes ont la forme : [14]

$$\varphi_{G_{\parallel}G_{\perp}}(k_{\parallel}, r) = e^{i(G_{\parallel}+k_{\perp})r_{\parallel}} e^{iG_{\perp}z} \text{ avec } G_{\perp} = \frac{2\pi n}{\tilde{D}} \quad (\text{II.15})$$

Où $G_{\parallel}$ et $G_{\perp}$ sont les ondes bidimensionnelles et vecteurs Bloch, $r_{\parallel}$ est le composant parallèle de r et $G_{\perp}$ est le vecteur d'onde perpendiculaire au film. Les fonctions d'ondes dans la troisième région (vide ou vacuum region en anglais) sont construites dans le même esprit que les fonctions dans Muffin-Tin. Ils sont composés d'ondes planes parallèles au film, et la fonction $U_{G_{\parallel}}(k_{\parallel}, z)$ dépend de z , qui résout l'équation de Schrödinger d'une dimension équation (II.16), plus son énergie dérivée $\dot{U}_{G_{\parallel}}(k_{\parallel}, z)$.

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V_0(z) - E_{vac}(G_{\parallel} + k_{\perp})^2 \right) U_{G_{\parallel}}(k_{\parallel}, z) = 0 \quad (\text{II.16})$$

E_{vac} est le paramètre d'énergie sous vide et $V_0(z)$ est la partie moyenne planaire du vide potentiel. Comme le cas de $\dot{U}_l$ dans les Muffin-Tin, la fonction $\dot{U}_{G_{\parallel}}(k_{\parallel}, z)$ est calculé à partir d'une semblable à l'équation de Schrödinger, qui peut être obtenue à partir de la dérivée de l'équation (II.16) en ce qui concerne l'énergie :

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V_0(z) - E_{vac} + (G_{\parallel} + k_{\parallel})^2 \right) \dot{U}_{G_{\parallel}}(k_{\parallel}, z) = U_{G_{\parallel}}(k_{\parallel}, z) \quad (\text{II.17})$$

Le résultat basé sur la fonction de la forme :

$$\varphi_{G_{\parallel}G_{\perp}}(k_{\parallel}, r) = \{a_{G_{\parallel}G_{\perp}}(k_{\parallel})U_{G_{\parallel}}(k_{\parallel}, z) + b_{G_{\parallel}G_{\perp}}(k_{\parallel})\dot{U}_{G_{\parallel}}(k_{\parallel}, z)\} e^{i(G_{\parallel} + k_{\parallel})r_{\parallel}} \quad (\text{II.18})$$

Les coefficients $a_{G_{\parallel}G_{\perp}}(k_{\parallel})$ et $b_{G_{\parallel}G_{\perp}}(k_{\parallel})$ sont déterminés exactement de la même manière que est fait dans Muffin-Tin en exigeant que les fonctions soient continues et différentiables à la limite du vide. [14]

Dans l'équation (II.16), un seul paramètre d'énergie E_{vac} est utilisé. Au lieu de cela, on peut utiliser toute une série de paramètre E_{vac}^i pour couvrir une région énergétique. Un choix possible des paramètres énergie pourrait être $E_{vac}^i = E_{vac}^{G_{\perp}} = E_{vac} - G_{\perp}^2$, qui correspond à $G_{\perp}$ dépendantes de fonctions $U_{G_{\parallel}G_{\perp}}(k_{\parallel}, r)$.

Enfin, nous voudrions résumer l'ensemble de base utilisé pour le calcul de film mince avec la méthode FLAPW:

$$\varphi_{G_{\parallel}G_{\perp}}(k_{\parallel}, r) = \begin{cases} e^{i(G_{\parallel}+k_{\parallel})r_{\parallel}} e^{iG_{\perp}z} & \text{interstitielle} \\ \left\{ a_{G_{\parallel}G_{\perp}}(k_{\parallel}) U_{G_{\parallel}}(k_{\parallel}, z) \right\} & \text{vide} \\ + b_{G_{\parallel}G_{\perp}}(k_{\parallel}) \dot{U}_{G_{\parallel}}(k_{\parallel}, z) & \\ \sum_L a_L^{\mu G}(k) U_L(r) Y_L(\hat{r}) + b_L^{\mu G}(k) \dot{U}_L(r) Y_L(\hat{r}) & MT \end{cases} \quad (\text{II.19})$$

Cette expression a été proposée par H. Krakaur, M. Posternak et A. J. Freeman. [15] D'autre part, la densité et le potentiel de charge sont développés sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_s \rho_s \Phi_s^{3D}(r) & r \in \text{région interstitielle} \\ \sum_s \rho_s(z) \Phi_s^{2D}(r) & r \in \text{vide} \\ \sum_s \rho_v^{\mu}(r) K_v(\hat{r}) & r \in \text{Muffin} - \text{Tin} \end{cases} \quad (\text{II.20})$$

$\rho_s(z) \Phi_s^{2D}(r)$ contient des informations importantes pour l'analyse et l'interprétation des résultats de la topographie STM et de la spectroscopie sur la base du modèle Tersoff-Hamann [16] tel qu'établi par Heinze et al. [17]

Référence:

- [1] Pisani, C., Quantum-mechanical ab-initio calculation of the properties of crystalline materials . Lecture notes in Chemistry, ed. C. Pisani. 1996, Heidelberg: Springer-Verlag. 327.
- [2] E BRUYER THÈSE Propriétés structurales, électroniques et ferroélectriques de systèmes $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = lanthanides) et d'hétérostructures $\text{SrTiO}_3/\text{BiFeO}_3$ Spécialité : Molécules et Matière Condensée UNIVERSITE D'ARTOIS – FACULTE DES SCIENCES.
- [3] W. Kohn et J. Sham, Phys. Rev. 140 A1133 (1965).
- [4] L. Kleinman, D.M. Bylander, Phys. Rev. Lett., 48 (1982) 1425.
- [5] S. Louie, S. Froyen and M. Cohen, Phys. Rev. B 26, 1738 (1982).
- [6] Slater, J.C., Wave Functions in a Periodic Potential. Physical Review, 1937. 51(10): p. 846-851.
- [7] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1964).
- [8] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [9] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [10] L. Hedin and B. I. Lundqvist, Explicit local exchange-correlation potentials, J. Phys. C (Solid State Physics) 4, 2064 (1971).
- [11] S. H. Vosko and L. Wilk and N. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, Can. J. Phys. 58, 1200 (1980).
- [12] J. P. Perdew, J. A. Chevary , S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson , D. J. Singh, and C. Fiolhais, Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, Phys. Rev. 46, 6671 (1992).
- [13] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [14] Stefan Blügel and Gustav Bihlmayer; Full-Potential Linearized Augmented Planewave Method.

- [15] H. Krakauer, M. Posternak and A. J. Freeman, Linearized augmented plane-wave method for the electronic band structure of thin films, Phys. Rev . B 19, 1706 (1979).
- [16] J. Tersoff and D. R. Hamann, Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope, Phys. Rev. Lett. 50, 1998 (1983).
- [17] S. Heinze, S. Blügel, R. Pascal, M. Bode, R. Wiesendanger , Prediction of Corrugation Reversal in STM-images of bcc-(110)-surfaces: W(110), T a(110), F e(110), Phys. Rev. B 58, 16432 (1998).

Chapitre III

Phénomène de couplage. Résultats et discussions

Partie I : Phénomène de couplage d'échange

I.1 Introduction :

Pour qu'un matériau soit ferromagnétique, il doit nécessairement exister des interactions entre les moments magnétiques qui tendent à le faire s'aligner mutuellement. Ces interactions, d'origine purement quantique, sont dues au spin des électrons responsable du magnétisme [1].

L'interaction d'échange est l'interaction de couplage entre ces spins. Un grand nombre de mécanismes, couplant des spins localisés dans un solide, ont été identifiés, dès la première moitié du vingtième siècle. Cet échange correspond à la constante ou intégralité d'échange J , il ya dans l'hamiltonien de spin d'Heisenberg qui a été établi par trois physiciens : Heisenberg [2], Dirac [3] et Van Vleck [4] dans les années trente. Ce hamiltonien s'écrit pour deux atomes distincts 1 et 2 comme suit:

$$H_{ech} = -2J_{12}S_1S_2 \quad (III.1)$$

Où S_1 et S_2 sont les opérateurs vectoriels de spin des atomes respectifs 1 et 2.

On peut généraliser pour plusieurs atomes, l'équation (III.1) devient :

$$H_{ech} = -2 \sum_{i>j} J_{ij}S_iS_j \quad (III.2)$$

I.2 Description du phénomène :

I.2.1 Définition des paramètres :

Dans les structures magnétiques stratifiées avec des éléments magnétiques 3d et leurs alliages, trois types de couplage peuvent être identifiés : ferromagnétique (FM), antiferromagnétique (AFM) et type 90° de sorte que l'angle entouré par les aimantations présente une valeur intermédiaire.

Pour une description phénoménologique, il faut distinguer le cas où l'intercouche se compose d'un matériau sans ordre magnétique statique et le cas où un tel ordre est présent comme la figure III.1 [5].

Dans la figure III.1 les films ferromagnétiques sont indiqués par la tonalité gris foncé et les intercouches par le ton gris de combat. (a) on suppose que l'intercouche ne présente aucun ordre magnétique statique alors que dans (b) l'ordre statique est supposé, à savoir les monocouches avec les aimantations alignées alternativement vers le haut et vers le bas. On suppose que l'aimantation M_1 du film sur le côté gauche de (a) et (b) pointe vers le haut. En raison du couplage, l'aimantation du film sur le côté droit, M_2 , peut montrer les alignements de base parallèles, antiparallèles ou perpendiculaires comme indiqué.

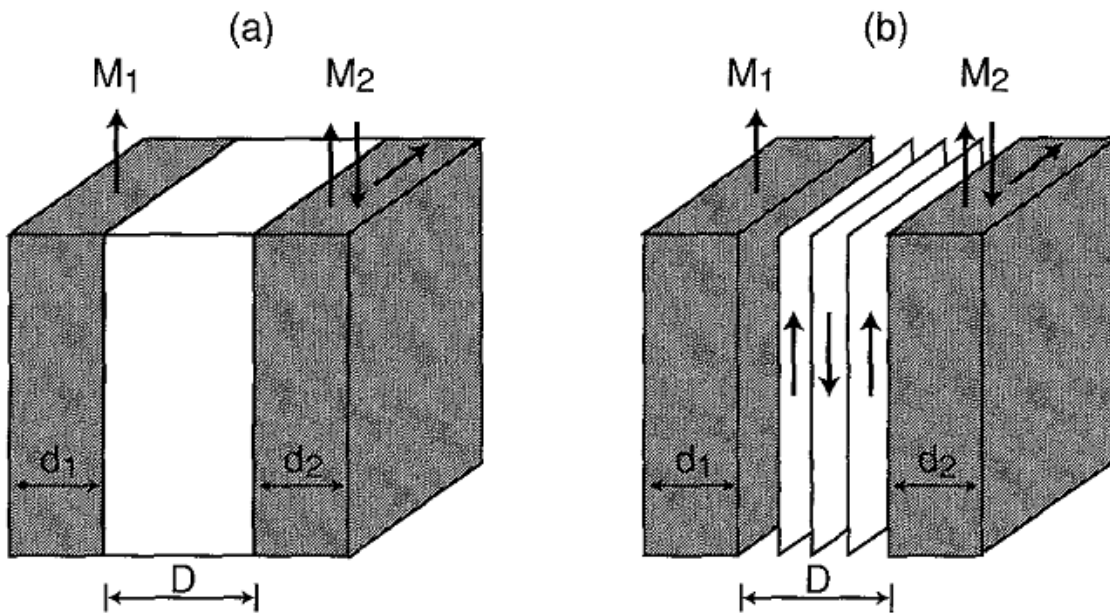


Figure III.1 : Illustration des différentes orientations possibles de deux films ferromagnétiques en raison d'un couplage intercouche entre les couches intermédiaires paramagnétiques, diamagnétiques et antiferromagnétiques. [5]

Dans la figure III.1(b) l'ordre antiferromagnétique basé sur l'échange direct est supposé dans l'intercalaire, et dans cette figure, tous les moments dans un plan atomique parallèle à l'interface sont supposés être parallèles à la direction alternant entre haut et bas d'un plan à l'autre. Ici, seul le fait que l'interaction est basée sur l'échange direct et pas l'ordre particulier est important. Conceptuellement, cette approche fonctionne même pour les intercouches ferromagnétiques. [6]

Bien que dans le magnétisme, les champs effectifs sont souvent utilisés pour des traitements phénoménologiques, nous employons ici la quantité encore plus générale du couplage intercouche E_i pour une description du couplage. D'abord nous considérons une structure

Chapitre III Phénomène de couplage. Résultats et discussions

constituée de deux films magnétiques séparés par une couche intermédiaire non magnétique (diamagnétique DM ou paramagnétique PM) comme on le voit sur la figure III.1(a). L'expression suivante pour la densité d'énergie surfacique de couplage intercouches E_i décrit les trois alignements "basiques", FM, AFM et 90° , au moyen de minima de E_i :

$$E_i = -J_1 \frac{\vec{M}_1 \cdot \vec{M}_2}{|\vec{M}_1| |\vec{M}_2|} - J_2 \left(\frac{\vec{M}_1 \cdot \vec{M}_2}{|\vec{M}_1| |\vec{M}_2|} \right)^2 = -J_1 \cos(\Delta\varphi) - J_2 \cos^2(\Delta\varphi) \quad (\text{III.3})$$

$\Delta\varphi$ est l'angle entre les aimantations M_1 et M_2 des films des deux côtés de l'intercouche. Les paramètres J_1 et J_2 déterminent le type et la résistance du couplage. Si le terme de J_1 domine, nous prenons les minima de l'équation (III.3) le couplage est FM lorsque J_1 positif et AFM pour J_1 négatif. La même chose pour J_2 , si ce terme domine et il est négatif, on obtient le couplage 90° . Les premiers termes sur le côté droit de l'éq (III.3) sont souvent appelés couplage "bilinéaire" et le second couplage "biquadratique".

Dans la littérature, diverses définitions des paramètres sont utilisées. Par exemple, une version avec la substitution $A_{12} = J_1 / 2$ et $B_{12} = J_2 / 2$ a été initialement introduite et utilisée par un des auteurs (P.G.) et ses collègues. Dans certains cas, J_2 a été introduit avec le signe opposé par rapport à l'éq (III.3) (Heinrich et Cochran, Slonczewski) [7, 8]. Enfin, Bruno [9] utilise une version où les deux signes moins dans l'éq (III.3) sont remplacés par des signes plus.

Dans la plupart des travaux théoriques, l'énergie de couplage est donnée en terme de différence d'énergie $E_{FM} - E_{AFM}$ entre les alignements FM et AFM , correspondant à $\Delta\varphi = 0$ et $\Delta\varphi = \pi$ dans l'éq (III.3). Les deux termes E_{FM} et E_{AFM} sont généralement compris (considérés) comme l'énergie par cellule unit latérale. La différence d'énergie donnée doit être multipliée par deux pour obtenir $E_{FM} - E_{AFM}$ selon la définition ci - dessus. Si la cellule de l'unité d'interface 2D contient plus d'un atome d'interface magnétique, un facteur supplémentaire doit être inclus. Considérant que E_i dans l'éq(III.3) est une densité spatiale d'énergie, on obtient par exemple $E_i(\Delta\varphi = 0) = E_{FM} / A$, où A est la zone occupée par la cellule d'interface 2D. On peut négliger le terme J_2 de l'éq (III.3) comme il a été fait dans la plupart des travaux théoriques. [5]

$$J_1 = -(E_{FM} - E_{AFM}) / 2A \quad (\text{III.4})$$

Si $E_{FM} - E_{AFM} > 0$, l'alignement de AFM est plus favorable et J_1 est négatif en accord avec la convention de signe dans l'équation (III.3).

Il est intéressant de comparer l'échange massique dans un matériau FM avec l'échange intercouches agissant entre des plans atomiques voisins. A partir de la constante de rigidité d'échange en masse de Fe ($2.1 \times 10^{-2} J/m^2$) on obtient par exemple $J_1^c = 280 mJ/m^2$ pour l'échange intercouche entre deux films de Fe en contact direct (Barnas et Grtinberg, Vohl et coll.), [10, 11]

I.2.2 Anisotropie magnétocristalline :

L'anisotropie magnétocristalline provient du couplage spin-orbite qui est l'interaction entre le moment magnétique de spin $m_s = m_{up} - m_{down}$ et le moment magnétique orbital $m_l = m_{up} - m_{down}$, cette anisotropie est faible par rapport au champ appliqué.

Nous permet de déterminer le sens de l'aimantation en plan ou hors plan du système magnétique, et aussi de déterminer sa température critique en deux dimensions, le terme de couplage spin-orbite donnant la contribution dominante à l'anisotropie magnétocristalline (AMC). L'AMC est déterminé par des calculs comprenant le couplage spin-orbite (SOC) et l'application du théorème de force. [12] Ensuite, l'AMC est donné par la différence des énergies à une seule particule de tous les états occupés entre les états magnétiques de l'aimantation dans le plan (010) et hors-plan (001) :

$$E_{AMC} = \sum_{\vec{k}, \nu} \varepsilon_{//}(\vec{k}, \nu) - \sum_{\vec{k}, \nu} \varepsilon_{\perp}(\vec{k}, \nu) \quad (III.5)$$

Où $\varepsilon_{//}$ et $\varepsilon_{\perp}$ correspondent aux valeurs propres pour l'aimantation dans le plan et hors plan, respectivement. Les valeurs positives indiquent que la direction hors plan est plus stable.

I.3 Couplages dans les tricouches magnétiques :

Dans les matériaux magnétiques massifs, le couplage entre moments magnétiques se fait à l'échelle atomique par interaction d'échange (superéchange ou dipolaire).

Dans une structure multicouche, de nouveaux types d'interaction peuvent apparaître. En particulier, si deux matériaux magnétiques sont séparés par une couche non magnétique, un couplage peut apparaître à travers cette couche sous certaines conditions.

I.3.1 Couplage direct par trou d'épingle :

Dans un empilement $FM/NM/FM$, une discontinuité dans la couche NM conduit à l'établissement d'un contact direct entre les deux couches magnétiques (F_1, F_2) appelé trou d'épingle. La présence et la densité de défauts dans la couche NM dépend des conditions de fabrication du matériau et de la rugosité des couches sur laquelle elle est déposée.

I.3.2 Couplage de Néel ou peau d'orange :

La rugosité d'un empilement $FM/NM/FM$ peut également engendrer un couplage au travers une couche d'espacement non magnétique NM sans contact direct entre les deux couches magnétiques F_1 et F_2 .

Ce mécanisme décrit par Néel [13] est d'origine dipolaire. Dans une structure multicouche où la rugosité des interfaces est corrélée d'une interface à l'autre, des charges magnétostatiques apparaissent aux interfaces et interagissent. Ce phénomène donne naissance à un couplage ferromagnétique [14]. Pour une rugosité de forme sinusoïdale de hauteur h de période L , le couplage J s'effectuant à travers une couche d'espacement non magnétique d'épaisseur t_{NM} peut s'écrire en unités S.I (voir la Figure III.2) :

$$J = \frac{\pi^2}{\sqrt{2}} \frac{h^2}{L} \mu_0 M_s^2 \exp(-2\pi\sqrt{2} \frac{t_{NM}}{L}) \quad (\text{III.6})$$

Où M_s est l'aimantation à saturation des couches FM

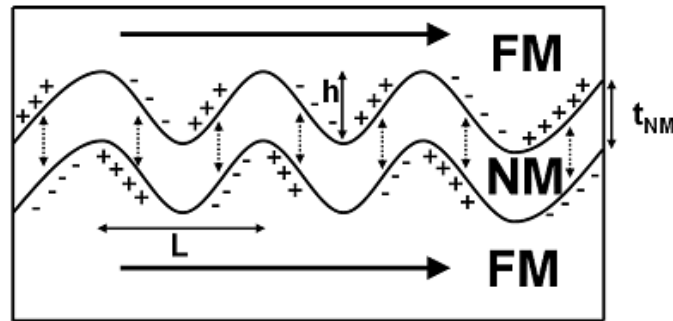


Figure III.2 Représentation du mécanisme de couplage peau d'orange. La rugosité corrélée entre les deux interfaces FM/NM crée des charges magnétostatiques qui induisent un couplage ferromagnétique. [14]

I.3.3 Couplage dipolaire :

Un moment magnétique produit un champ magnétique H qui rayonne dans tout l'espace. Lorsqu'il y a plusieurs moments magnétiques, l'interaction entre ces moments avec les champs rayonnés va donner lieu à un couplage dipolaire entre les moments magnétiques.

L'énergie de couplage E_{dip} entre deux moments i et j :

$$E_{dip} = -\frac{\mu_0}{4\pi r_{ij}^3} [3(\vec{m}_i \cdot \vec{e}_{ij})(\vec{m}_j \cdot \vec{e}_{ij}) - \vec{m}_i \cdot \vec{m}_j] \quad (\text{III.7})$$

Où $\vec{e}_{ij}$ est vecteur unité parallèle à la droite reliant les dipôles $\vec{m}_i$ et $\vec{m}_j$ qui sont distants de r_{ij} .

L'interaction dipolaire entre deux couches minces continues et monodomaines est négligeable. En effet les charges magnétostatiques en cote des couches sont repoussées à l'infini et l'interaction est donc négligeable. Ceci n'est plus vrai si l'aimantation est en domaine, car les champs rayonnés H par les dipôles en cote de domaine ou dans les parois de domaines ne sont plus compensés.

I.3.4 Couplage bilinéaire:

Dans ce couplage on peut le considérer comme l'interaction indirect des moments magnétiques avec les électrons de conduction d'intercouche, et cette interaction est connue comme interaction RKKY entre les moments magnétiques dans les matériaux magnétiques.

Dans le cas des intercouches antiferromagnétiques, L'échange direct sera également important, l'interaction indirecte étant superposée. [5] Cette affaire a reçu une attention particulière par Slonczewski (1995). [15] Donc les théories de couplage d'échange entre les couches sont indirectes. Dans les matériaux en bulk le couplage indirect est ferromagnétique ou antiferromagnétique.

I.3.5 Couplage RKKY :

Dans un empilement $FM/NM/FM$, il peut y avoir un couplage d'échange même en l'absence de défauts structuraux. Ce couplage résulte d'une polarisation des électrons de la couche NM au contact des couches magnétiques. Une impureté magnétique Dans un matériau NM massif va polariser les électrons de conduction du matériau NM dans son

voisinage. Cette polarisation oscille avec une période $2k_F$ (où k_F est le vecteur d'onde de Fermi) et s'atténue en $1/r^3$ où r est la distance par rapport à l'impureté.

Ces oscillations sont dites de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida.[16,17, 18] Si les deux impuretés sont présentes dans le matériau NM , l'interaction entre les deux ondes de polarisation va coupler indirectement les deux moments magnétiques, FM ou AFM selon la distance qui les sépare. Dans le cas de multicouches $FM/NM/FM$ le même type d'interaction est présent [14]. L'épaisseur t_{NM} de matériau non magnétique NM oscille avec le couplage entre les deux couches magnétiques (F_1 et F_2). Cette interaction peut être modélisée par une formule simple (III.8):

$$J = \frac{J_0}{t_{NM}^2} \sin^2(2k_F t_{NM} + \phi) \quad (III.8)$$

Où J_0 présente le coefficient d'amplitude, ϕ est le déphasage.

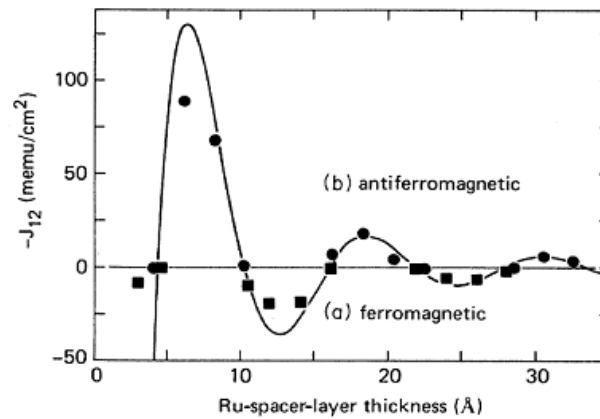


Figure III.3 Couplage RKKY mesuré sur une trilocche CoNi/Ru/CoNi. D'après Parkin et al [19].

I.4 Utilisation de couplage d'échange :

Le couplage d'échange des couches ferromagnétiques à travers des intercouches non magnétiques (trilocche) est très important dans ces dernières années, grâce à son utilisation dans les têtes de capture magnétique et les lectures média qui fonctionnent à partir de ce couplage.

I.4.1 La magnétorésistance géante (GMR) :

Le premier effet caractéristique du degré de liberté du spin a été observé en 1988 à Orsay par l'équipe d'Albert Fert [20]. Le mécanisme est schématisé sur la figure III.4 dans un matériau ferromagnétique, où il y'a deux catégories d'électrons de spin up et spin down.

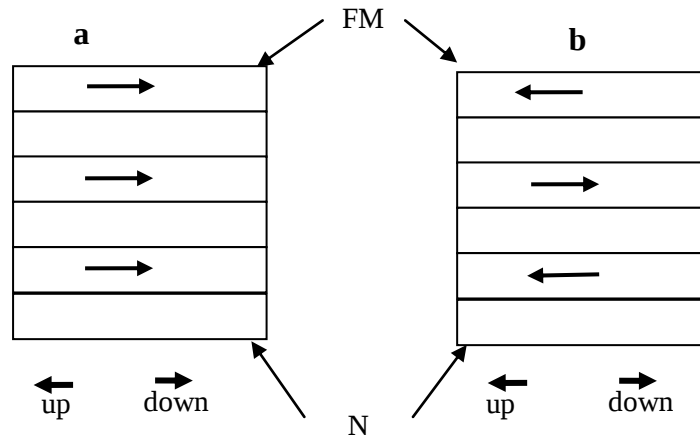


Figure III.4 : Représentation du mécanisme de diffusion dans les structures à magnétorésistance géante pour une configuration (a) parallèle et (b) antiparallèle des aimantations des couches FM. Les flèches dans les couches représentent la direction de l'aimantation et celles portées par les électrons représentent leur direction de spin.

I.4.2 La magnétorésistance tunnel (TMR) :

Les jonctions tunnel magnétiques se présentent sous la forme de sandwiches F1/NM/F2 mais, à la différence des vannes de spin dans lesquelles la couche séparatrice NM est métallique, la couche séparatrice ici est une fine couche de matériau isolant (par exemple en Iridium) comme le montre la figure III.5. Cette couche constitue une barrière d'énergie pour les électrons de conduction (barrière tunnel).

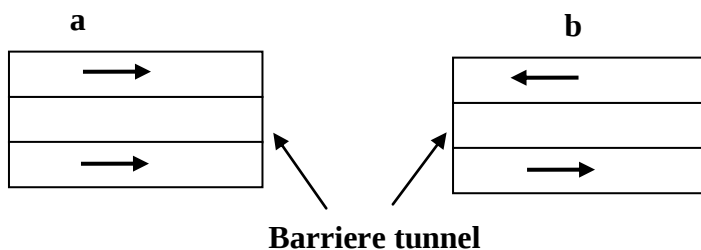


Figure III.5 : Représentation du mécanisme de diffusion dans les structures à magnétorésistance tunnel pour une configuration (a) parallèle et (b) antiparallèle.

Partie II : Résultats et discussions :

Les résultats qui obtenus de notre travail, nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité de spin (SDFT), en fixé une couche de métal transition 3d (monocouche) soit Fe, Co ou FeCo sur le substrat de sept couches de Ir(001). Le couplage d'échange intercouche (CEI) est un phénomène très importants grâce à l'utilisation d'effet de ce couplage dans l'industriel.

II.1 Détail des calculs :

En utilisant l'approximation de la densité locale des spins (LSDA), tous les calculs dans ce travail ont été réalisés à l'aide de la mise en œuvre fleur [21] qui est basée sur la méthode de l'onde plane augmentée linéarisée à potentiel complet (FLAPW). Les couches ferromagnétiques (métaux 3d) est symétrie par rapport le substrat Ir sur le plan (001), et les relaxations atomiques du cristal sur la surface conduit des plans atomiques externes vers à l'intérieurs ou vers l'intérieurs c'est-à-dire diminution de la distance interplans pour la stabilité du système. Le rayon de Muffin-Tin pour *Fe* et *Co* égal à $R_{Fe,Co} = 1.21\text{\AA}$ et pour Ir $R_{Ir} = 1.28\text{\AA}$.

II.2 Optimisation géométrique:

Une optimisation de géométrie consiste en la recherche d'un ensemble de paramètres structuraux (positions atomiques et paramètres de maille) donnant au système sa plus basse énergie fondamentale.

Nous avons étudié la variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de maille pour Iridium ($_{77}\text{Ir}$) qui est un métal non magnétique *NM* (diamagnétique) ayant les propriétés suivantes:

Nom symbole	Iridium "Ir"
Numéro atomique	77
Etat ordinaire	Solide
Série chimique	Métaux de transition

Configuration électronique	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²
Masse atomique	192,217
Point de fusion	2446 °C
Point d'ébullition	4428 °C

II.2.1 Optimisation de $R_{MTmin} * k_{max}$:

Comme première étape : Optimisation de produit $R_{MTmin} * k_{max}$, nous faisons varier la valeur de ce produit en prenant le point k égale à 4. Les résultats sont donnés dans la figure III.6

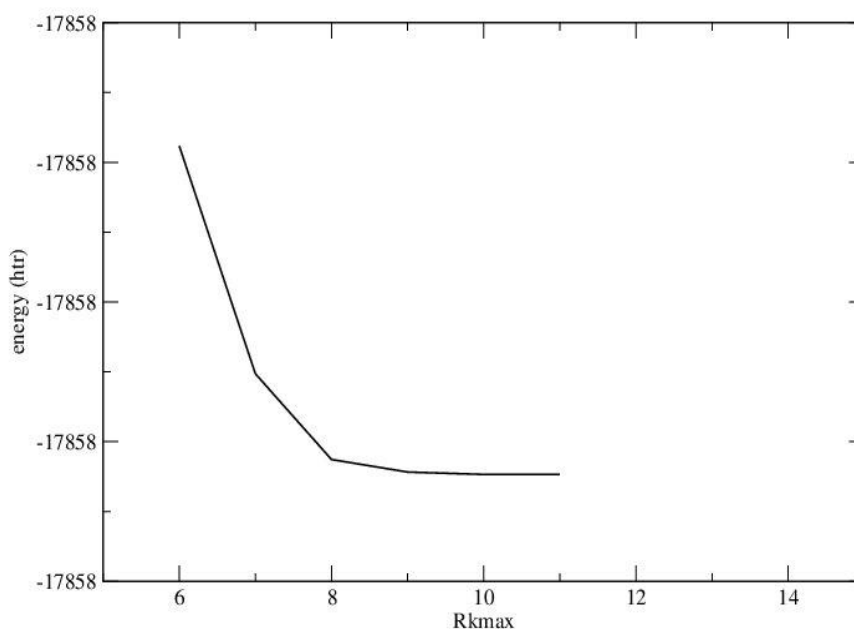


Figure III.6 La courbe d'optimisation $E_{tot} (htr)$ en fonction du produit $R_{MTmin}k_{max}$ de Ir .

Nous trouvons la valeur optimale du produit $R_{MTmin} * k_{max}$ égale à environ 9.

II.2.2 Optimisation du nombre de points k :

Deuxième étape ; Optimisation du nombre de points k , en fixant le produit $R_{MTmin} * k_{max}$ à sa valeur optimale, nous varions le nombre de points k . Les résultats sont illustrés dans la figure III.7

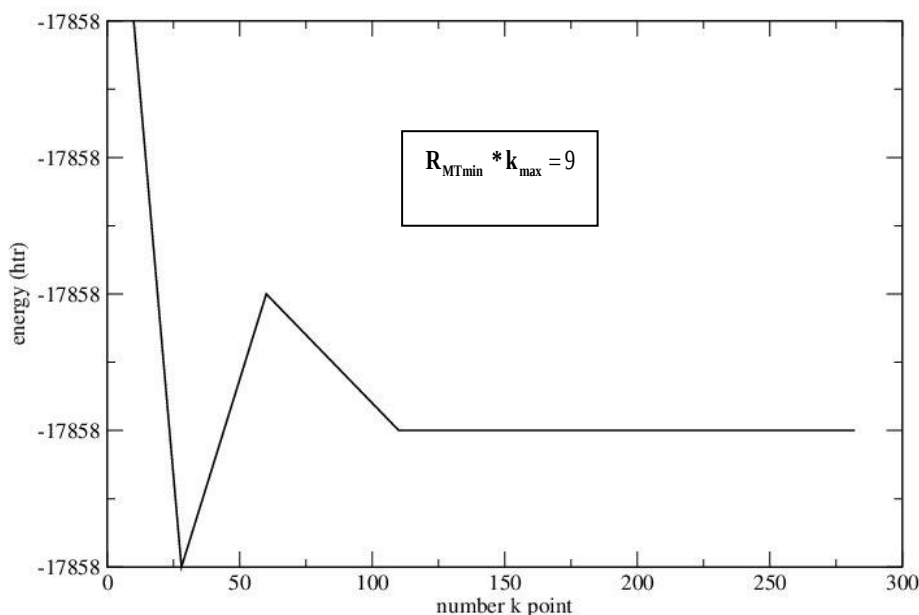


Figure III.7 Le courbe de E_{tot} (htr) en fonction du nombre de points k .

Nous choisissons donc un nombre de points k raisonnable égal à 110.

Afin de calculer les différentes propriétés de nos composés à l'état fondamental, nous avons réalisé une optimisation de paramètre de maille. Cette optimisation consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de maille.

II.2. 3 Optimisation du volume de la cellule unitaire:

Dans cette optimisation le point k est fixé à 110 et la valeur de produit $R_{MTmin} * k_{max}$ égale à 9. On fait varier le rapport (V_0 / V) à partir de 0.96 à 1.05 et en tracé le graphe E_{tot} (htr) en fonction de (V_0 / V) .

Chapitre III Phénomène de couplage. Résultats et discussions

On procède alors en minimisant l'énergie totale à E_0 , à partir du volume d'équilibre on peut déterminer le paramètre de maille a_0 et calculer également le module de compressibilité (B_0). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (III.8).

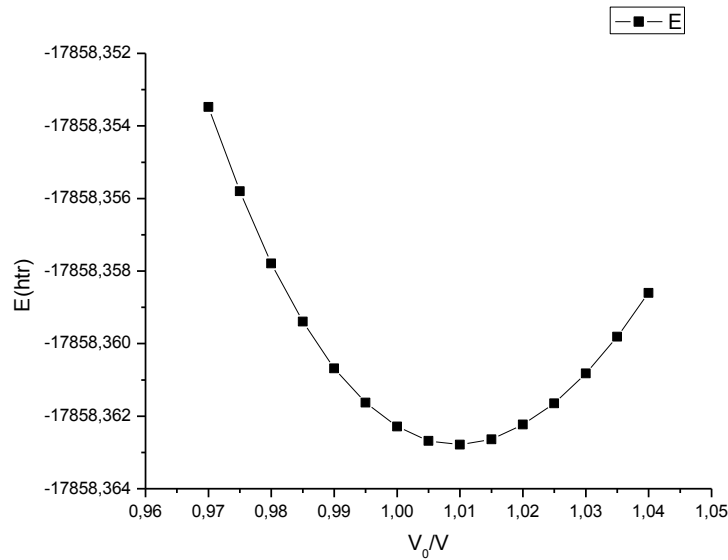


Figure III.8 Variation de l'énergie totale E_{tot} (eV) en fonction V_0/V pour Ir .

À partir de cette courbe de points calculés, on peut déterminer a_0 et E_0 en ajustant ces points à une fonction donnée par l'équation de Murnaghan (tableau III.1) :

$$E = E_0 + \left[\frac{B_0 V}{B'_0 (B' - 1)} \right] * \left[B'_0 \left(1 - \left(\frac{V_0}{V} \right) \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (III.9)$$

Tableau III.1 le paramètre de maille a_0 et le module de compressibilité B_0 à partir des données expérimentales et calculées théoriquement.

Paramètre de maille a_0 (Å)	Module de compressibilité B_0 GPa
3.842 ^a	337.851 ^a
3.84 ^b	320 ^{b,c}

a Nos résultats.

b expérimentale [22]. c expérimentale [23].

II.3 Structure des bandes :

Iridium Ir dans son état massif cristallise dans la structure cubique à face centrée (fcc). La compréhension de la structure électronique d'un matériau nécessite l'étude de la structure de bande électronique et la densité d'état totale d'Ir TDOS à l'état massif qui fournissent des informations importantes pour la caractérisation des électroniques d'un matériau. A partir de la figure III.9, nous remarquons une ressemblance dans leur structure de bandes. Les bandes de valence et de conduction chevauchent entre elles, ceci explique le caractère métallique. Le niveau de Fermi est pris à l'origine des énergies.

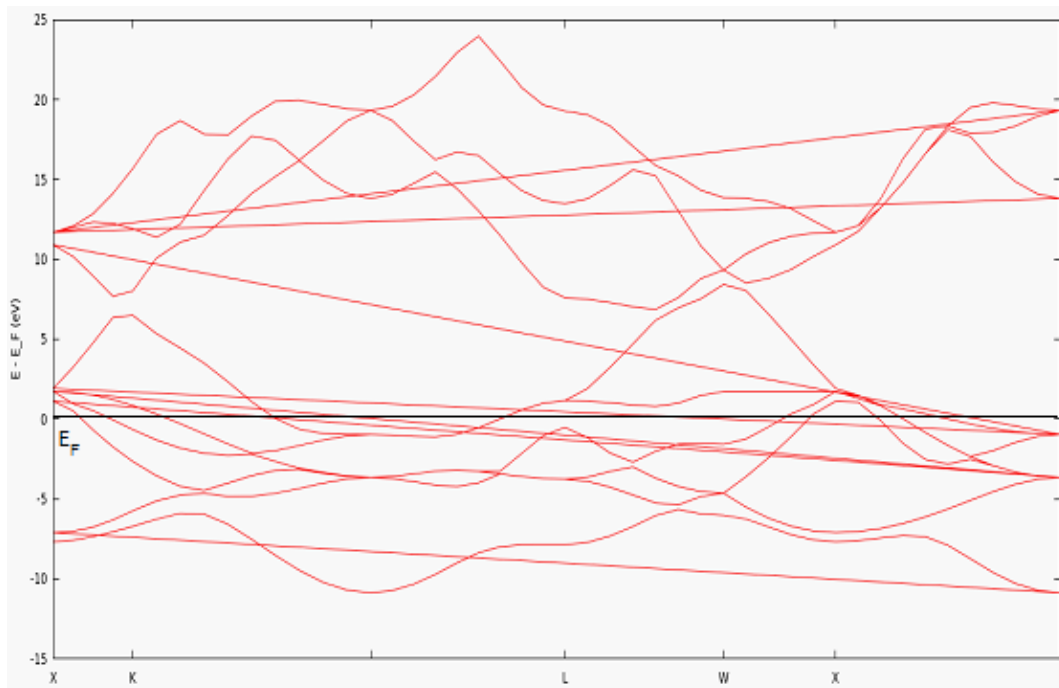


Figure III.9 Structure de bandes pour Iridium.

II.4 Densité d'état totale TDOS :

La figure III.10 est représentée la densité d'état total (TDOS) pour Ir (001), nous présentons la densité d'état totale projetées -50eV et 22eV, en prenant une partie entre -12eV à 6eV. Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies $E_F = 0\text{eV}$ et leur position confirme le caractère métallique de système. A partir de la figure III.10.

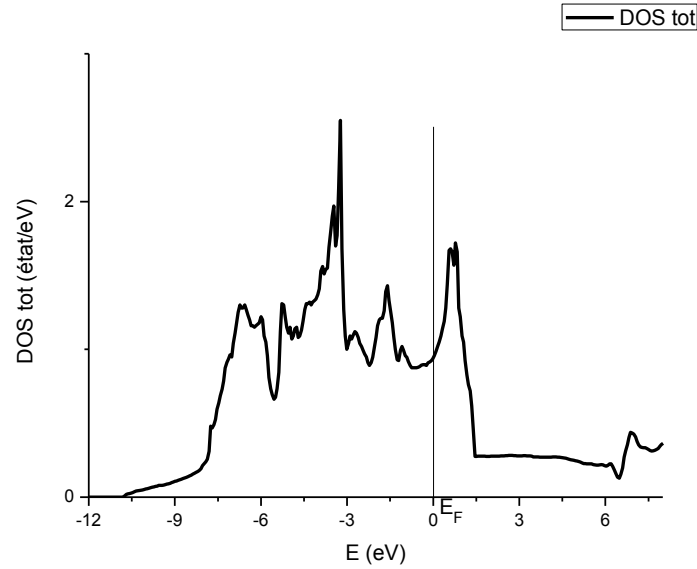


Figure III.10 La densité total *TDOS* de *Ir* en bulk.

Nous avons fait la comparaison avec le travail de Dimitris A [24], nous remarquons que notre résultat est presque identique.

II.5 Monocouches sur Ir (001) :

II.5.1.Relaxation :

Une Relaxation a été considérée pour les deux couches supérieures sur substrat *Ir* (001) à l'interface la figure III.8 Le nombre de points *k* utilisés dans la zone de Brillouin étaient jusqu'à 21. Les relaxations relatives entre les couches *i* et *j* sont caractérisés par l'équation (III.10) [25] :

$$\Delta d_{ij} = \frac{d_{ij} - d_0}{d_0} \times 100 \quad (\text{III.10})$$

Où d_{ij} est l'espacement entre les couches *i* et *j*, et d_0 est la distance entre couches idéale du substrat $d_0 = 1.94 \text{ \AA}$. S'il y a une certaine ondulation dans la couche, nous référençons ces chiffres aux positions atomiques moyennes. Les principaux résultats obtenus dans notre travail sont présentés au tableau III.2.

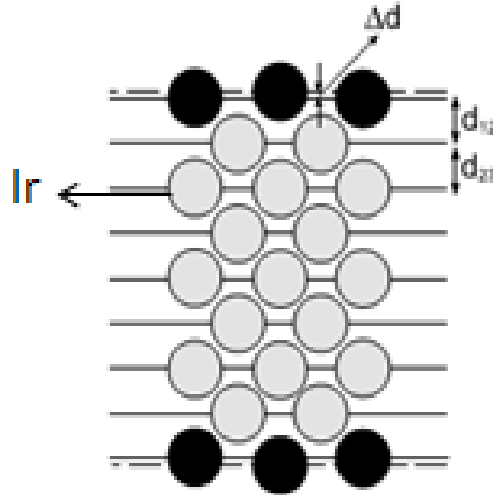


Figure III.11 Modélisation d'un film symétrique de $3d$ métal transition (les atomes noir soit Fe, Co ou FeCo) sur un substrat 7 couches de Ir (001). Indiqué sont les distances entre les couches d_{ij} et de la couche supérieure Δd , dans le cas d'un film en alliage. [15]

II.5.2 Moment et ordre magnétique :

L'ordre magnétique de l'état fondamental est analysé en déterminant la différence d'énergie totale entre les configurations FM et $AFM(FIM)$, les valeurs positives indiquent un ordre ferromagnétique FM , et les valeurs négatives désignent l'ordre AFM . Le nombre de points k utilisés dans la zone de Brillouin est de 78. Pour calculer cette différence d'énergie on utilise la relation suivante :

$$\Delta E = E_{AFM(FIM)} - E_{FM} \quad (III.11)$$

Nous avons trouvé dans à l'état fondamental l'ordre antiferromagnétique pour Fe , et ferromagnétique pour Co et $FeCo$, Les résultats obtenus sont représentés sur le tableau III.2 :

Tableau III.2 Résumé des relaxations Δd_{12} , des moments magnétiques et des différences énergétiques $\Delta E = E - E_{FM}$ par l'atome de MT : résultats pour le fer *Fe*, le cobalt *Co* et leur alliage *FeCo* pour différents états magnétiques sur le substrat à l'Iridium (001).

Structure		Relaxation		Moment (μ_B)			Ordre Magnétique
		Δd_{12} %	Δd_{23} %	m_{Fe}	m_{Co}	$m_{Ir(I)}$	$\Delta E(meV)$
<i>Fe / Ir / Fe</i>	<i>FM</i>	-9.71	+0.45	+2.91	0	+0.14	
	<i>AFM</i>	-14.68	+2.84	+2.83	0	-0.09	-89.80
<i>Co / Ir / Co</i>	<i>FM</i>	-15.66	+1.21	0	+1.85	+0.30	
	<i>AFM</i>	-16.58	+1.53	0	-1.44	-0.06	+119.22
<i>FeCo / Ir / FeCo</i>	<i>FM</i>	-13.36	+0.84	+2.98	+1.73	-0.08	
	<i>FIM</i>	-16.26	+2.11	+2.87	-1.32	-0.11	+43.45

II.5.3 Energie anisotropie magnétocristalline :

L'anisotropie magnétique est l'une des quantités intrinsèques les plus importantes en particulier en ce qui concerne les applications des films minces et multicouches. Comme nous l'indiquons dans le paragraphe I.2.2 : il y a deux sens de l'aimantation ; dans le plan ($\theta = 0$ et $\varphi = 0$) ou hors plan ($\theta = 90^\circ$ et $\varphi = 0$) pour les deux ordres, soit FM ou AFM, où θ et φ sont des angles des aimantations suivant les axes x, y et z.

L'énergie anisotropie magnétocristalline est donnée par l'équation III.5

$$E_{AMC} = \sum_{\vec{k}, \nu} \varepsilon_{//}(\vec{k}, \nu) - \sum_{\vec{k}, \nu} \varepsilon_{\perp}(\vec{k}, \nu)$$

Où $\varepsilon_{//}$ et $\varepsilon_{\perp}$ correspondent aux valeurs propres pour l'aimantation en plan et hors plan respectivement. Les valeurs positives indiquent que la direction hors plan est plus stable.

Pour les calculs du E_{AMC} , le nombre de points k utilisés dans la zone de Brillouin est 1296. Les résultats sont illustrés dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : L'énergie d'anisotropie magnétocristalline E_{AMC} d'atome transition 3d pour le fer, cobalt et leur alliage sur le substrat à l'Iridium (001).

Métaux Transition		E_{AMC} meV / at 3d	
<i>Fe</i>	<i>FM</i>	0.34 ^a	0.29 ^b
	<i>AFM</i>	-0.03 ^a	-0.09 ^b
<i>Co</i>	<i>FM</i>	0.44 ^a	-0.10 ^b
	<i>AFM</i>	0.42 ^a	-0.53 ^b
<i>FeCo</i>	<i>FM</i>	-0.16 ^a	0.25 ^b
	<i>FIM</i>	0.46 ^a	-0.25 ^b

a Nos résultats

b résultats sur substrat Rhodium (001). [25]

II.6 Couplage d'échange intercouche à travers Ir (001) :

Dans cette partie on va étudier le couplage d'échange intercouche magnétique (fer, cobalt et leur alliage) à travers un métal non magnétique *Ir* (001), on va fixer une couche des métaux transition 3d (Fe, Co, FeCo) et on fait varier la couche d'*Ir* : $n = 1, 2, \dots, 15$. Le nombre de points k utilisés dans la zone de Brillouin est 78.

La contribution bilinéaire à couplage d'échange intercouche est calculée en prenant la différence d'énergie entre les films minces magnétiques alignés antiparallèles $\uparrow\downarrow$ et parallèles $\uparrow\uparrow$ sur les deux cotes du film de Ir (001) par la formule suivante.

$$J = (E^{\uparrow\downarrow} - E^{\uparrow\uparrow}) / 2$$

II.6.1 Les films Fe/Ir/Fe, Co/Ir/Co et FeCo/Ir/FeCo:

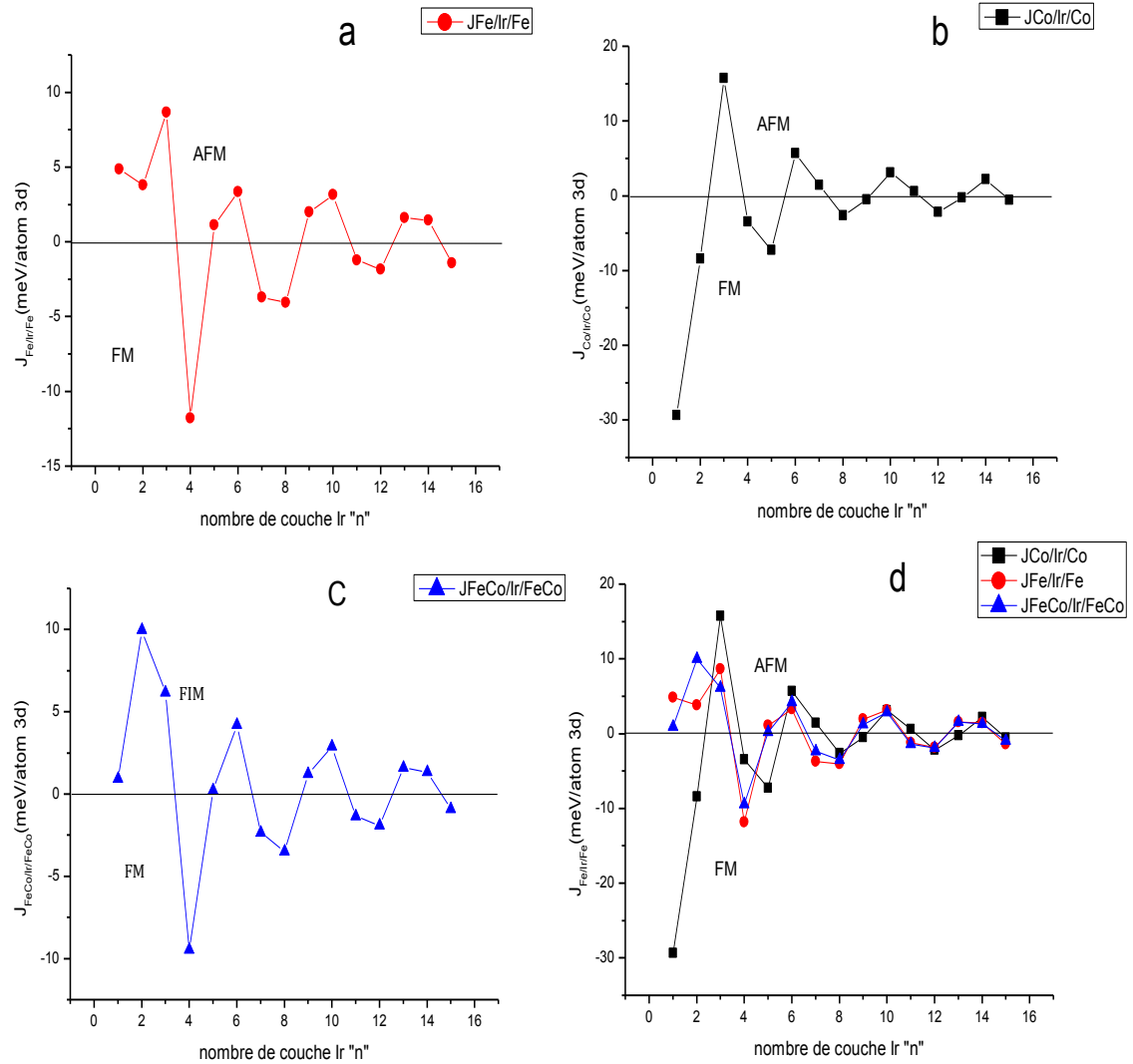


Figure III.12 Couplage d'échange intercouche dans les films Fe/Ir/Fe (cercles rouge) a, Co/Ir/Co (carrés noir) b et FeCo/Ir/FeCo (triangle blue) c et d la somme de trois graphes, en fonction de nombre de couche Ir (001).

A partir de la figure III.12 on peut voir clairement que le couplage d'échange intercouche oscille avec l'épaisseur Ir croissante, soit de manière ferromagnétique ou antiferromagnétique en fonction de l'épaisseur de la couche séparatrice.

On ne peut pas comparer les résultats pour les nombres des couches séparatrices inférieures à quatre car le système n'est pas stable.

1. Pour le film Fe/Ir/Fe (figure III.12(a)) : nos calculs donnent un couplage d'échange intercouche AFM fort pour six couches de Ir et un couplage FM pour huit couches, en bonne accord avec des observations expérimentales pour des films magnétiques plus épais. [26]
2. Pour le film Co/Ir/Co (figure III.12(b)) : la même chose pour le couplage d'échange intercouche $J_{Co/Ir/Co}$ $n = 6$ le couplage est AFM et FM pour $n = 8$.
3. Pour le film FeCo/Ir/FeCo (c) : un couplage d'échange intercouche AFM fort pour $n = 6$ et couplage FM pour $n = 8$.

Nous remarquons que le graphe $J_{Co/Ir/Co}$ représente des oscillations en fonction d'épaisseur de la couche séparatrice.

II.7 Conclusion:

Nous avons étudié les propriétés magnétiques des films monocouches ultraminces de Fe, Co et FeCo sur la surface d'Ir (001).

Nous avons trouvé que l'ordre magnétique pour les trois films Fe/Ir/Fe, Co/Ir/Co et FeCo/Ir/FeCo sont AFM et FM respectivement.

Nous avons trouvé que le film monocouche d'alliage $Fe_{1-x}Co_x$ favorise ferromagnétique pour $x=0,5$ et $x = 1$ et pour le moment magnétique prendre la valeur maximale lorsque $x = 0.5$ donc $m = 2.35 \mu_B$.

Pour l'énergie d'anisotropie nous remarquons que cette énergie est perpendiculaire lorsque $x = 1$.

Nous avons trouvé le couplage d'échange intercouche entre les couches magnétiques sont des oscillations augmentent en fonction de l'épaisseur de la couche séparatrice Ir, l'Ir se positionne entre deux états de couplage FM et AFM qui dépend de leur épaisseur.

Après comparaison des résultats liés aux films Fe/Rh/Fe, Co/Rh/Co et FeCo/Rh/FeCo [27] avec notre résultats, nous avons remarqué une différence d'énergie entre les valeurs d'anisotropie magnétocristalline surtout dans le cas du cobalt.

Chapitre III Phénomène de couplage. Résultats et discussions

Nous avons aussi comparé les résultats de la figure III.12(d) avec d'autres travaux théoriques: pour $n = 7$, les valeurs de J correspondant sont presque identiques pour le cas des films Co et FeCo qui sont respectivement -3,7 et -2,34 meV par atome 3d.

Toutefois, pour le couplage d'échange intercouche par des séparateurs Ag, Au ou Rh, par exemple pour un film Fe /Ag /Fe, Fe /Au /Fe ou Co/Rh/Co [28, 29, 25] d'épaisseur similaire à nos couches ; les valeurs sont d'un ordre de grandeur inférieure à celles obtenus dans ce présent travail.

On peut conclure à partir de ces caractéristiques qu'obtenues par cette étude, on peut dire que de tels systèmes pour les films minces peuvent être utilisés dans certaines applications électroniques, tels que les lectures des têtes disques durs et les capteurs magnétiques.

Référence :

- [1] Maurice Gerl Jean-Paul Issi. Livre PHYSIQUE DES MATÉRIAUX.
- [2] W. Heisenberg, Z. Physik 49, 619 (1928).
- [3] P. A. M. Dirac, Proc. R. Soc. London A 123, 714 (1929).
- [4] J. H. V. Vleck, The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities (Clarendon Press. Oxford, 1932).
- [5] INTERLAYER EXCHANGE COUPLING IN LAYERED MAGNETIC STRUCTURES.
- [6] Slonczewski, J.C., 1995, J. Magn. Magn. Mat. 150, 13.
- [7] Heinrich, B., and J.F. Cochran, 1993b, Advances in Physics 42, 523.
- [8] Slonczewski, J.C., 1993a, J. Appl. Phys. 73, 5957.
- [9] Bruno, P., 1995a, Phys. Rev. B 52, 411.
- [10] Bamas, J., and E. Grinberg, 1989, J. Magn. Magn. Mat. 82, 186.
- [11] Vohl, M., J. Barnas and E. Grinberg, 1989, Phys. Rev. B 39, 12003.
- [12] A. R. Mackintosh and O. K. Andersen, in Electrons at the Fermi surface, edited by M. Springford (Cambridge Univ., London, 1980), p. 149.
- [13] L. Néel, C. R. Acad. Sci. 255, 1545 (1962).
- [14] S BANDIERA Thèse «Jonctions tunnel magnétiques à anisotropie perpendiculaire et à écriture assistée thermiquement » Spécialité : Physique appliquée UNIVERSITÉ DE GRENOBLE le 21 octobre 2011.
- [15] Slonczewski, J.C., 1995, J. Magn. Magn. Mat. 150, 13.
- [16] M. A. Ruderman and C. Kittel, Phys. Rev. 96, 99-102 (1954).
- [17] T. Kasuya, Progress of theoretical physics 16, 45-57 (1956).
- [18] K. Yosida, Phys. Rev. 106, 893-898 (1957).
- [19] S. S. P. Parkin and D. Mauri, Phys. Rev. B. 44, 7131-7134 (1991).

Chapitre III Phénomène de couplage. Résultats et discussions

- [20] M. N Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. NguyenVan Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, Phys. Rev. Lett. 61(1988) 4272.
- [21] fleur, <http://www.flapw.de/>.
- [22] C. Kittel. Introduction to Solid State Physics. Jphn Wiley & Sons, New York, 1986.
- [23] A. Fernandez Guillermet and G. Grimvall. Homology forces and Debye temperatures in transition metals. Phys. Rev. B, 40(3) :1521-1527, Jul 1989.
- [24] Dimitris A. Papaconstantopoulos, Handbook of the Band Structure of Elemental Solids.
- [25] S. Blizak, G. Bihlmayer, and S. Blügel. Phys. Rev. B86, 094436 (2012).
- [26] F. Yildiz, M. Przybylski, X. D. Ma, and J. Kirschner, Phys. Rev. B 80, 064415 (2009).
- [27] S. Blizak, G. Bihlmayer, S. Blügel, and S. E. H. Abaidia. Phys. Rev. B 91, 014408 (2015).
- [28] A. T. Costa Jr, J. A. d’Albuquerque e Castro, and R. B. Muniz, Phys. Rev. B 56, 13697 (1997).
- [29] J. Opitz, P. Zahn, J. Binder, and I. Mertig, J. Appl. Phys.87, 6588 (2000).

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale :

L'objectif du travail de recherche de ce mémoire était l'étude du couplage d'échange de couches ferromagnétiques à travers des intercouches non magnétiques. Pour atteindre cet objectif, nous avons utilisé la FLAPW pour les couches magnétiques de 3d (Fe, Co et FeCo) à travers des intercouches non magnétiques d'Ir (fcc) sur le plan (001).

Les travaux de simulation nous ont permis d'étudier l'iridium (fcc) en bulk et des monocouches Fe, Co, FeCo sur l'Ir (001) pour les configurations magnétiques ferromagnétique et antiferromagnétique. Nous nous sommes intéressés aux propriétés suivantes :

- La relaxation.
- Les moments magnétiques.
- Ordres magnétiques.
- L'anisotropie magnétique.
- L'échange magnétique.

Nous avons constaté que l'ordre magnétique était ferromagnétique pour Co et FeCo, tandis que Fe favorise un état fondamental antiferromagnétique.

Les énergies d'anisotropie magnétique (magnétocristalline) pour les monocouches de fer, cobalt et alliage FeCo sur le substrat d'Iridium (001) ont été aussi calculées pour les configurations magnétiques FM et AFM (FIM). Nous résumons nos résultats dans les points suivants :

- Pour l'ordre ferromagnétique: nous avons détecté forte anisotropie perpendiculaire au de cobalt, tandis que l'alliage FeCo favorise une anisotropie dans le plan.
- Pour l'ordre antiferromagnétique: Fe favorise une anisotropie dans le plan.

Le couplage d'échange intercouches a été calculé pour les films Fe/Ir/Fe, Co/Ir/Co et FeCo/Ir/FeCo : Nous avons trouvé un caractère oscillant de la CEI avec de grandes amplitudes.

Nous avons trouvé que la CEI oscille en fonction de l'épaisseur de la couche séparatrice d'Ir, l'Ir se positionne entre deux états de couplage FM et AFM qui dépend de leur épaisseur.

Conclusion générale

En conclusion, le phénomène de couplage d'échange intercouche joue un rôle très important dans la technologie d'enregistrement magnétique spécialement pour les lectures et les capteurs magnétiques de champ magnétique faible.

Nous sommes convaincus que notre présente étude ouvre de nouvelles pistes de réflexion qui méritent, selon nous, d'être explorées par les chercheurs dans le domaine des couches minces magnétiques.