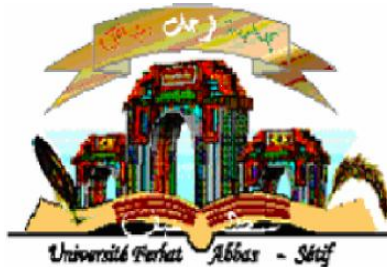


République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique
Université Sétif 1



THESE

Présentée à la faculté des sciences
Département de Physique
Pour l'obtention du diplôme de
Doctorat en Sciences

Option : Physique du solide
Par

Mr. BOUKELKOUL MEBAREK

THÈME

***Propriétés magnéto-optiques des couches ultraminces et des
slabs à base de métaux de transition***

Soutenue publiquement le 29/06/2013 devant le jury composé de:

Pr A.Chergui	Université de Sétif1	Président
Pr A.Haroun	Université de Sétif1	Rapporteur
Pr H.Dreyssé	Université de Strasbourg	Examineur
Pr A.Ziane	Université de Tizi Ouzou	Examineur
Pr A.Layadi	Université de Sétif1	Invité

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique Quantique et Systèmes Dynamiques (LPQSD) de l'université Ferhat Abbas Sétif1.

*Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements au Professeur **Abd El Halim Haroun** de m'avoir accueilli dans son équipe. Il a dirigé mon travail avec beaucoup de patience et de compétence. Ses qualités humaines et ses remarques m'ont été précieuses.*

Je veux aussi lui exprimer ma sincère gratitude pour ses orientations et pour son aide dans la rédaction de la thèse et l'interprétation des résultats.

*Je remercie le Professeur **Abd El Hamid Chergui** de l'université Ferhat Abbas de m'avoir honoré par sa présidence du jury de ce mémoire.*

*Je remercie aussi le Professeur **H. Dreyssé** de l'université de Strasbourg pour avoir accepté de juger ce travail.*

*Mes remerciements vont également au Docteur **Abd El Hamid Ziane** de l'université de Tizi Ouzou pour avoir accepté de juger ce travail.*

*Je tiens également à remercier le Professeur **Abd El Hamid Layadi** de l'université Ferhat Abbas pour avoir accepté de juger ce travail.*

Je tiens à remercier vivement ma mère, mon père et tous les membres de ma famille pour leur encouragement et leur soutien.

Sommaire

Introduction	01
1. Chapitre 01 : Généralités sur les métaux de transition.....	04
1.1 Introduction.....	04
1.2 Classification des métaux de transition.....	05
1.2.1 Métaux 3d.....	05
1.2.2 Métaux 4d.....	05
1.2.3 Métaux 5d.....	06
1.3 Propriétés magnétiques des métaux de transition.....	06
1.3.2 Origine du magnétisme.....	06
1.3.3 Magnétisme des métaux de transition.....	07
1.3.4 Magnétisme des films magnétiques ultramines à base de métaux de transition.....	09
1.3.4.1 Effets de surface.....	10
1.3.4.2 Effets d'interface.....	11
1.4 Propriétés chimiques des métaux de transition.....	12
1.5 Importance biologique- Toxicité.....	13
1.6 Importance industrielle et économique.....	14
Bibliographie.....	15
2. Chapitre 02 : Formalisme Théorique et méthodes de calcul.....	16
Formalisme théorique	16
2.1 Introduction.....	16
2.2 Approximations Fondamentales.....	17
2.2.1 Approximation de Born Oppenheimer.....	17
2.2.2 Approximation à un électron.....	18
2.2.3 Approximation de Hartree.....	18
2.2.4 Approximation de Hartree-Fock.....	20
2.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	21
2.4 Equations de Kohn-Sham.....	22
2.5 Approximation de la densité locale (LDA).....	22
2.6 Approximation de la densité locale des spins (LSDA).....	23
Méthodes de calcul.....	25
2.7 Introduction.....	25
2.8 Méthode cellulaire.....	26

2.9	Méthode SPR-LMTO-ASA.....	27
2.9.1	Approximation <i>muffin-tin</i>	27
2.9.2	Approximation de la Sphère Atomique (ASA).....	27
2.9.3	L'orbital muffin-tin non relativiste.....	28
2.9.4	Les orbitales muffin-tin relativistes.....	31
2.10	Méthode LMTO-ASA.....	34
2.10.1	Les fonctions de base.....	34
2.11	SPR-LMTO-ASA.....	36
2.11.1	l'équation de Dirac pour un potentiel dépendant du spin.....	36
2.11.2	La méthode LMTO relativiste (RLMTO).....	37
2.11.2	La méthode SPR –LMTO.....	40
2.12	Calcul de la structure de bandes.....	41
2.13	Convergence et stabilité.....	42
2.14	Bibliographie.....	43
3.	Chapitre 03 : Les propriétés magnéto-optiques.....	44
3.1	L'optique classique –Equations de Maxwell.....	44
3.2	Etats de polarisation.....	46
3.2.1	Polarisation rectiligne.....	46
3.2.2	Polarisation elliptique.....	47
3.2.3	Polarisation circulaire.....	47
3.3	Les effets magnéto-optiques.....	49
3.3.1	L'effet Kerr.....	49
3.3.1.1	L'effet Kerr polaire (P-MOKE).....	50
3.3.1.2	L'effet Kerr longitudinal (L-MOKE).....	51
3.3.1.3	L'effet Kerr transversal (T-MOKE).....	52
3.3.2	L'effet Faraday.....	53
3.4	Formalisme de Kubo.....	54
3.5	Théorie de Drude-Sommerfeld.....	56
3.6	L'interaction électron- photon et les éléments matriciels.....	57
3.7	Bibliographie.....	59
4.	Chapitre 04 : Résultats et discussion.....	
4.1	Introduction.....	60
4.2	Technique de calcul.....	60

4.3	Modélisation de la surface : super cellule.....	61
4.4	Détails de calcul.....	63
4.4.1	Zone de Brillouin (ZB) : direction et point de haute symétrie.....	63
4.5	Systèmes $\text{Ni}_n/\text{Ir}(001)$	65
4.5.1	Propriétés structurales.....	65
4.5.2	Propriétés magnétiques.....	67
4.5.3	Propriétés magnéto-optiques.....	72
4.6	Systèmes $\text{Fe}_n/\text{Au}(001)$	77
4.6.1	Propriétés structurales.....	77
4.6.2	Propriétés magnétiques.....	79
4.6.3	Propriétés magnéto-optiques.....	80
4.7	Bibliographie.....	88
5.	Conclusion générale	89

Introduction

L'étude des propriétés magnétiques des films minces a commencé depuis les années soixante dix parallèlement au développement des techniques de dépôt notamment l'épitaxie par jet moléculaire et la caractérisation par spectroscopie qui ont permis un bon contrôle de la croissance des films minces.

Les besoins croissants de stockage de l'information et la nécessité d'un accès rapide aux données sont à l'origine d'une course qui a stimulé la recherche de nouveaux dispositifs et composants ayant des propriétés magnétiques particulières (intéressantes) pour l'électronique de spin. Les plus originaux de ces composants contiennent et utilisent des objets de dimension nanométrique tels que les couches ultraminces, les fils quantiques ou les clusters. Le comportement des électrons dans ces objets de taille nanométrique est gouverné par les lois de la physique quantique, qui expliquent en particulier le phénomène de transport des électrons par effet tunnel à travers une barrière isolante séparant deux électrodes magnétiques. Les jonctions tunnel magnétiques formées par un tel empilement de couches minces sont utilisées dans les mémoires magnétiques MRAM (Magnetic Random Access Memory). Dans ces dispositifs, et plus généralement dans les dispositifs de la nouvelle génération de matériaux pour l'électronique de spin, les propriétés sont en grande partie déterminées par la qualité des interfaces. La structure atomique est modifiée au voisinage des surfaces et des interfaces, conduisant à une variation locale de la structure électronique. Cette modification localisée concerne aussi les moments magnétiques. Elle influence la dépendance en spin du transport électronique à travers ces interfaces par le décalage des bandes de conduction des spins majoritaires (up) et de bandes minoritaires (down). Ces effets deviennent de plus en plus importants avec la diminution en taille des composants et donc avec l'augmentation de la proportion d'atomes situés près d'une interface. De nombreuses études théoriques, qui reposent sur des modèles d'organisation atomique aux interfaces, prédisent des propriétés intéressantes pour les couches magnétiques ultraminces.

Le magnétisme des films minces a apporté une contribution importante à la compréhension de la physique du magnétisme d'une manière générale. En effet, depuis la découverte de la magnétorésistance géante (GMR), des applications dans le domaine

l'information ont eu un impact direct sur la technologie de la conception des lecteurs dans les ordinateurs (read-head technology).

Du point de vue théorique, plusieurs méthodes de calcul ont été développées parallèlement aux expériences pour tenter d'expliquer les valeurs des moments magnétiques ainsi que les spectres de la réponse magnéto-optique (effet Kerr, effet Faraday, spectres optiques...) dans les nanostructures. Actuellement, les méthodes *ab initio* à un électron basées sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) ont commencé à s'intéresser à ce problème fondamental.

Dans notre étude, nous allons utiliser la méthode SPR-LMTO-ASA (Spin Polarized Relativistic - Linear Muffin Tin Orbitals – Atomic Sphere Approximation) où les effets d'échange et de corrélation sont pris compte dans le cadre de l'approximation de la densité local de spin (LSDA). Cette méthode autocohérente (selfconsistent) est très bien adaptée aux calculs des propriétés physiques à étudier dans ce travail. Les vecteurs et valeurs propres sont d'abord obtenus par un processus de calcul autocohérent, puis utilisés pour le calcul du tenseur de la conductivité optique. Cette méthode permet aussi de déterminer la symétrie des bandes impliquées dans les transitions interbandes.

Les propriétés structurales sont calculées en utilisant une croissance épitaxiale pseudomorphique avec le même paramètre de maille dans le plan de chaque film, la distance interatomique est imposée par le substrat. La relaxation des différents systèmes s'effectue à travers un processus d'optimisation de l'énergie totale des systèmes étudiés en fonction de la distance entre les différents plans atomiques dans chaque film. À 2D, la symétrie carrée conduit à une surface plate et permet une croissance couche par couche parfaite et par conséquent, il n'y a pas d'inter-diffusion entre le substrat et le film. Les distances correspondant à l'équilibre sont trouvées après avoir fait un fit des valeurs calculées par des fonctions adéquates.

L'étude des propriétés magnétiques consiste à calculer à partir de la structure électronique le moment magnétique et ainsi déterminer la phase magnétique de chaque film. L'activité magnétique des systèmes étudiés nous permet d'étendre nos calculs aux propriétés magnéto-optiques à travers la détermination des spectres de l'effet Kerr magnéto-optique dans

sa géométrie polaire P-MOKE (Polar Magneto-Optical Kerr Effect) et de déterminer les transitions interbandes responsables des différents pics figurant dans les spectres P-MOKE.

Nous avons organisé cette thèse en quatre chapitres :

Le premier chapitre regroupe des généralités sur les métaux de transition qui font l'objet du travail de cette thèse. Nous rappelons les principales caractéristiques telle que la configuration électronique, le magnétisme, les propriétés chimiques et l'intérêt biologique et industriel.

Nous avons consacré le deuxième chapitre au formalisme théorique et les méthodes de calcul. Nous résumerons le principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui sous tend ce travail ainsi que le principe de la méthode SPR-LMTO-ASA.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons les propriétés magnéto-optiques : effet Kerr (polaire, longitudinal et transversal). Le quatrième chapitre sera consacré aux résultats obtenus sur les systèmes Ni/Ir(001) et Fe/Au(001) ainsi que leur analyse.

Chapitre 01

Généralités sur les métaux de transition

1.1 Introduction

Les éléments de transition représentent une large fraction de la classification périodique. Ils constituent essentiellement le bloc d. Leurs métaux et alliages possèdent des propriétés mécaniques, électriques, magnétiques remarquables utilisés dans la vie de tous les jours (fer, cuivre, zinc ...). Ils ont une chimie extrêmement riche, de multiples degrés d'oxydation, de nombreux types de liaison, des complexes moléculaires de structures très variables. Ils sont très utilisés pour leur réactivité en catalyse et comme centres actifs en chimie biologique (métalloprotéines). Le fer est, parmi eux, le plus abondant et le plus utilisé.

Le bloc d est situé entre les groupes 2 et 13 de la classification périodique et comporte trois lignes de 10 éléments (éléments 3d, 4d, 5d) dont la première se situe à la quatrième ligne de la classification.

Les métaux de transition sont des éléments du bloc d, qui remplissent progressivement une sous-couche électronique *d* en dessous d'une sous-couche *s* saturée, conformément à la règle de Klechkowski (qui décrit le remplissage des sous-couches atomiques). Leurs configurations électroniques sont le plus souvent $3d^n 4s^2$, $4d^n 5s^2$ et $5d^n 6s^2$ d'où ils sont regroupés en trois catégories.

1.2 Classification des métaux de transition

1.2.1 Métaux 3d

Élément	Symbole/Numéro atomique	Configuration électronique	Degrés d'oxydation Principaux	Abondance (croûte terrestre / ppm)
Scandium	Sc 21	[Ar] 3d ¹ 4s ²	+3	25, 31ème
Titane	Ti 22	[Ar] 3d ² 4s ²	+2 +3, +4	6320, 9ème
Vanadium	V 23	[Ar] 3d ³ 4s ²	de +2 à +5	136, 19ème
Chrome	Cr 24	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹	de +2 à +6	122, 21ème
Manganèse	Mn 25	[Ar] 3d ⁵ 4s ²	de +2 à +7	900, 12ème
Fer	Fe 26	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	de +2 à +6	50000, 4ème
Cobalt	Co 27	[Ar] 3d ⁷ 5d ¹ 4s ²	de +2 à +5	29, 30ème
Nickel	Ni 28	[Ar] 3d ⁸ 4s ²	de +2 à +4	99, 22ème
Cuivre	Cu 29	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	de +1 à +3	68, 25ème
Zinc	Zn 30	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²	+2	76, 24ème

1.2.2 Métaux 4d

Élément	Symbole/Numéro atomique	Configuration électronique	Degrés d'oxydation Principaux	Abondance (croûte terrestre / ppm)
Yttrium	Y 39	[Kr] 4d ¹ 5s ²	+3	31, 29ème
Zirconium	Zr 40	[Kr] 4d ² 5s ²	+2 +3, +4	162, 18ème
Niobium	Nb 41	[Kr] 4d ⁴ 5s ¹	de +2 à +5	20, 32ème
Molybdène	Mo 42	[Kr] 4d ⁵ 5s ¹	de +2 à +6	1,2, 55ème
Technecium	Tc 43	[Kr] 4d ⁵ 5s ²	de +2 à +7	-
Ruthénium	Ru 44	[Kr] 4d ⁷ 5s ¹	de +2 à +8	10 ⁻⁴
Rhodium	Rh 45	[Kr] 4d ⁸ 5s ¹	de +2 à +6	10 ⁻⁴
Palladium	Pd 46	[Kr] 4d ¹⁰	0, +2, +4	1,5. 10 ⁻²
Argent	Ag 47	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹	de +1 à +3	8. 10 ⁻²
Cadmium	Cd 48	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²	+2	16. 10 ⁻²

1.2.3 Métaux 5d

Élément	Symbole/ Numéro atomique	Configuration électronique	Degrés d'oxydation Principaux	Abondance (croûte terrestre / ppm)
Lanthane	La 57	[Xe] 5d ¹ 6s ²	+3	35, 28ème
Hafnium	Hf 72	[Xe] 5d ² 6s ²	+2 +3, +4	2,8, 44ème
Tantale	Ta 73	[Xe] 5d ³ 6s ²	de +2 à +5	1,7, 52ème
Tungstène	W 74	[Xe] 5d ⁴ 6s ²	de +2 à +6	1,2, 55ème
Rhénium	Re 75	[Xe] 5d ⁵ 6s ²	de +2 à +7	10 ⁻³
Osmium	Os 76	[Xe] 5d ⁶ 6s ²	de +2 à +8	5. 10 ⁻³
Iridium	Ir 77	[Xe] 5d ⁷ 6s ²	de +2 à +6	10 ⁻³
Platine	Pt 78	[Xe] 5d ⁹ 6s ¹	0, +2, de +4 à +6	10 ⁻²
Or	Au 79	[Xe] 5d ¹⁰ 6s ¹	+1, +3, +5	4.10 ⁻³
Mercure	Hg 80	[Xe] 5d ¹⁰ 6s ²	+1, +2	8. 10 ⁻²

1.3 Propriétés magnétiques des métaux de transition

1.3.3 Origine du magnétisme

Dans l'atome isolé qui possède une sous-couche électronique incomplète (la sous-couche 3d des métaux de transition et la sous-couche 4f des métaux de terres rares), le moment magnétique atomique provient de la contribution orbitale de moment magnétique $\vec{\mu}_L$ et de la contribution de spin de moment magnétique $\vec{\mu}_S$.

Dans la matière condensée, le magnétisme résulte de l'alignement parallèle des moments de spin couplés par l'interaction d'échange qui est d'origine électrostatique et de très courte portée. Lorsque l'énergie d'échange E_{ex} est supérieure à l'activation thermique, et selon son signe, on observe les ordres magnétiques suivants :

- un ordre ferromagnétique pour $E_{ex} > 0$ (les moments $\vec{\mu}_S$ sont parallèles entre eux).
- un ordre antiferromagnétique pour $E_{ex} < 0$ (les moments $\vec{\mu}_S$ sont antiparallèles et se compensent exactement).

- un ordre ferrimagnétique pour $E_{\text{ex}} < 0$ (existence de deux types de moments différents couplés antiparallèlement et appartenant à deux sous réseaux distincts; il subsiste un moment magnétique résultant).

1.3.3 Magnétisme des métaux de transition

Les ions des éléments de transition possèdent des propriétés magnétiques tout à fait remarquables qui tiennent à leur structure électronique. L'état fondamental de l'ion libre peut être trouvé grâce aux trois règles de Hund. L'état fondamental est ^{2S+1}L (plus grand S et plus grand L des états possibles, règles de Hund N°1 et 2). En introduisant le couplage spin-orbite, l'état $^{2S+1}L_J$ le plus stable est celui de J minimum pour une couche d^n avec $n \leq 5$ et celui de J maximum pour une couche d^n avec $n > 5$ (règle de Hund N°3). On peut décrire les propriétés magnétiques par le moment magnétique $m_e = g[J(J+1)]^{1/2}$ (exprimé en magnéton de Bohr) avec $g = 1 + [J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)]/[2J(J+1)]$. Cependant, pour de nombreux éléments, le moment orbital L est bloqué. Le moment magnétique s'exprime alors en fonction du seul spin S ,

$m_e = g[S(S+1)]^{1/2}$ et le couplage spin-orbite augmente avec Z . Les complexes polynucléaires présentent des propriétés magnétiques originales qui sont partie intégrante d'une discipline en développement, le magnétisme moléculaire.

Parmi les métaux de transition $3d$, le fer, le cobalt et le nickel présentent la propriété remarquable de posséder une aimantation spontanée en l'absence de champ magnétique en dessous de la température de Curie T_C : ils sont ferromagnétiques. Cette aimantation spontanée augmente lorsque la température décroît et devient maximale à 0 K. La susceptibilité magnétique χ , définie par l'équation $\chi = M(H)/H$ où $M(H)$ est l'aimantation induite par le champ magnétique H , dépend fortement de la température. Elle obéit à la loi de Curie $\chi = C/(T-T_C)$, où C est la constante de Curie du matériau considéré.

Pour des températures T supérieures à T_C , l'agitation thermique tend à désorienter les moments magnétiques et le matériau perd son aimantation. Une aimantation spontanée ne peut exister que si les moments magnétiques portés par les atomes se mettent collectivement en ordre. Afin d'expliquer cet ordre, Weiss a émis en 1907 l'hypothèse de l'existence d'une interaction favorisant l'alignement des moments magnétiques des différents atomes, à laquelle il a donné le nom de champ moléculaire [1]. Le concept de champ moléculaire, qui nécessite de décrire le matériau comme une

assemblée de dipôles magnétiques en interaction, a permis à Weiss d'expliquer l'ensemble des caractéristiques essentielles des matériaux ferromagnétiques, qu'il s'agisse de leur aimantation spontanée, ou de leur transition de phase vers un état paramagnétique à haute température ; les valeurs de la température critique déduites de la théorie du champ moléculaire de Weiss sont toutefois plus faibles que les valeurs mesurées expérimentalement.

La véritable origine physique de la mise en ordre des moments magnétiques, qui s'alignent parallèlement entre eux lorsque le matériau présente une aimantation spontanée, n'a en fait pu être fournie que grâce à l'apport de la mécanique quantique. En 1928, Heisenberg a montré que l'interaction responsable de cet alignement est d'origine purement quantique ; cette interaction est due au principe d'exclusion de Pauli et à la répulsion coulombienne entre électrons [2]. L'intensité de cette interaction est bien supérieure à celle couplant des dipôles magnétiques. Pour les métaux de transition, le moment magnétique des atomes provient essentiellement du spin, le moment magnétique orbital étant bloqué. Heisenberg a proposé de modéliser les interactions d'échange entre les spins de deux atomes voisins (repérés par les indices i et j) par une énergie d'échange E_{ij} proportionnelle au produit scalaire des spins S_i et S_j portés par ces atomes :

$$E_{ij} = -2J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

Où J_{ij} est l'intégrale d'échange qui peut prendre une valeur positive (les moments magnétiques tendent dans ce cas à s'orienter parallèlement entre eux, conduisant à un ordre ferromagnétique) ou une valeur négative (qui favorise une orientation antiparallèle des moments magnétiques et un ordre antiferromagnétique ou ferrimagnétique). Dans le modèle de Heisenberg, l'intégrale d'échange J_{ij} est isotrope et l'énergie d'échange dépend de l'angle entre les spins S_i et S_j , mais pas de l'orientation de S_i par rapport aux axes cristallographiques. Cette interaction est à courte portée et J_{ij} devient très faible pour des atomes séparés par une distance $|\vec{r}_{ij}|$ supérieure à deux fois la distance interatomique. En d'autres termes, les couplages sont négligeables au-delà des seconds voisins. Dans le cas des métaux de transition de la première série (Fe, Co, Ni), le moment magnétique est essentiellement dû à la différence entre le nombre d'électrons de spin majoritaire et de spin minoritaire qui peuplent les bandes 3d. Ces bandes relativement étroites et partiellement occupées décrivent des états électroniques de Bloch caractérisés par une hybridation entre les

orbitales atomiques de symétrie s , p et surtout d . Le modèle de Heisenberg est incompatible avec la notion d'état électronique de Bloch délocalisé sur l'ensemble du cristal : le modèle de Heisenberg considère au contraire que chaque électron est localisé sur un site atomique unique. Il s'applique donc mal aux métaux de transition. Une approche phénoménologique du ferromagnétisme montre que la condition d'apparition du ferromagnétisme est définie par la compétition entre : le gain d'énergie d'interaction associée au déséquilibre entre les populations des deux types de spins qui occupent les bandes $3d$ (Principe de Pauli) ; l'accroissement d'énergie cinétique lié au transfert d'électrons depuis les bandes $3d \downarrow$ vers les bandes $3d \uparrow$. Le critère d'apparition du ferromagnétisme qui découle de cette compétition est le critère de Stoner, qui stipule qu'un gaz d'électrons est ferromagnétique si :

$$\lambda \cdot n(E_F) > 1$$

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

1.3.4 Magnétisme des films magnétiques ultraminces à base de métaux de transition

La disparition de la symétrie à la surface ou à l'interface est à l'origine des changements importants dans la structure électronique des orbitales atomiques suivant la direction perpendiculaire à l'interface par rapport au matériau massif. Ces changements sont dus essentiellement à une forte anisotropie et une augmentation de la valeur du moment magnétique [3-4]. Ces deux phénomènes peuvent être aussi interprétés comme étant le résultat de la localisation et du rétrécissement des bandes des atomes d'interface qui conduisent à une grande densité d'états au niveau de Fermi [5]. En outre, en 2D, des systèmes métalliques non-magnétiques peuvent devenir magnétiques [6]. La relaxation de la surface atomique provoque des changements dans le moment de surface par rapport à la surface non relaxée. En effet, la relaxation de Vanadium et du Chrome tend à diminuer le moment magnétique [7].

Les interactions entre premiers voisins jouent un rôle important dans le magnétisme. En effet, si le nombre des plus proches voisins augmente, le magnétisme décroît. Dans le cas de systèmes de basse dimension, on s'attend à ce que la présence de surfaces et d'interfaces modifie de façon significative le comportement ferromagnétique. Pour un

métal de transition ferromagnétique de la première série dont l'aimantation est portée par les électrons d « itinérants », c'est-à-dire non-localisés dans le cristal, les moments magnétiques sont très sensibles à l'environnement des atomes et à la présence des surfaces et des interfaces.

1.3.4.1 Effets de surface

Pour un atome situé à la surface, le nombre de coordination, c'est-à-dire le nombre de premiers voisins, est plus faible que celui dans le matériau massif. Ceci a pour conséquence une réorganisation locale de la densité électronique qui s'accompagne d'une diminution de la largeur des bandes d au voisinage de la surface. Ce rétrécissement des bandes d peut être accompagné de l'apparition d'états de surface. Ces effets ont pour conséquence de modifier fortement la densité d'états au niveau de Fermi, ainsi que le moment magnétique des atomes de surface. Le tableau I.1 compare les moments magnétiques en volume et en surface des métaux de transition magnétiques 3d : le moment est toujours plus élevé en surface. On remarque que le moment magnétique est moins important pour les surfaces denses ((110) pour le fer, (111) pour le cobalt et le nickel), que pour les surfaces « moins compactes » (100). Les moments magnétiques des couches libres sont en général plus élevés que ceux des métaux massifs [8-9-10-11].

Elément	Cr (cc)	Fe (cc)	Co (cfc)	Ni (cfc)
Surface (100)	2.49	2.98	1.95	0.68
Surface (110)		2.65		
Surface (111)			1.82	0.63
Volume	0.59	2.2	1.76	0.56

Tableau I.1 : Moments magnétiques en unité (μ_B /atome) des métaux de transition 3d

Au fur et à mesure que la dimensionnalité et la coordination sont réduites, le moment magnétique approche la valeur obtenue pour l'atome libre. Ainsi, lorsqu'on passe du matériau massif à la surface (001) puis à la chaîne linéaire puis à l'atome isolé, le moment magnétique prend les valeurs suivantes:

Elément	Matériau massif	Surface (100)	Chaîne linéaire	Atome libre
Fe (cc)	2.25	2.98	3.36	4.0
Ni (cfc)	0.56	0.68	1.1	2.0
Cr (cc)	0.89	2.49	-----	4.0
Co (cfc)	1.65	1.86	-----	3.0

Tableau I.2 : Moments magnétiques en unité (μ_B /atome) des métaux de transition 3d dans différents environnements.

1.3.4.2 Effets d'interface

La réalisation expérimentale des films ultraminces à l'échelle de monocouche exige la présence d'un substrat sur lequel la couche magnétique est déposée. Dans le cas de la croissance par épitaxie, les atomes déposés croissent en réduisant l'énergie de surface à cause des liaisons atomiques [12-13]. La croissance épitaxiale peut avoir lieu lorsque le désaccord du réseau entre le substrat et le matériau déposé est très faible car il y'a une compétition entre l'énergie de surface et l'énergie élastique.

Tout comme les effets de surface, les modifications structurales et chimiques de l'environnement et les contraintes imposées par une interface vont donner lieu à une modification locale des propriétés magnétiques. Les effets induits par les interfaces sur le magnétisme des films ultraminces peuvent avoir trois origines différentes :

- **Modification du paramètre de maille :**

A l'équilibre, la majorité des matériaux possèdent des paramètres de maille distincts alors l'épitaxie donne des films ultraminces stressés (strained ultrathin films) avec des paramètres de maille qui diffèrent de ceux des matériaux massifs (au moins pendant la phase pseudomorphique) avec une symétrie inférieure.

Lorsque l'accord (matching) des paramètres de maille entre les couches déposées n'est pas parfait, les déformations des matériaux provoquent une variation des paramètres de maille du matériau épitaxié (jusqu'à quelques pourcents) qui modifie ses propriétés magnétiques. En général, une contraction de la maille conduit à un élargissement des bandes d et donc à une diminution du moment. Au contraire, une dilatation de la maille tend à accroître les moments magnétiques dans la couche déposée.

- **Stabilisation de phases cristallographiques exotiques :**

C'est notamment le cas du fer (normalement *cc*) qui, épitaxié sur Cu (100) prend la structure *cfc* du substrat [14], avec des propriétés magnétiques très différentes de celles du Fe *cc*. La modification de quelque pourcents du paramètre de maille du Fe *cfc* suffit alors à transformer l'état ferromagnétique du fer en un état antiferromagnétique. Ces modifications importantes de la structure électronique sont dues à de petites distorsions de l'arrangement cristallin. Donc il est possible de stabiliser des phases cristallographiques avec de nouvelles phases magnétiques.

- **Hybridation à l'interface :**

Pour des couches ultraminces en contact avec des couches adjacentes d'un autre métal, la variation du moment magnétique des atomes d'interface est difficile à prédire ; il convient de prendre en compte les effets d'hybridation entre les deux matériaux. Par exemple, les calculs prédisent qu'un plan atomique de fer « libre » est ferromagnétique avec un moment proche de $3\mu_B$. Déposé sur un substrat de tungstène (001), la forte hybridation avec le W conduit ce plan à devenir antiferromagnétique, avec un moment de $0,93\mu_B$. Si l'on dépose un deuxième plan atomique, la couche de fer redevient ferromagnétique. Nous venons de voir que pour un métal organisé sous la forme d'une couche ultramince, le décalage d'échange entre les états *3d* de spins opposés est modifié par la présence des surfaces et interfaces qui délimitent la couche magnétique et qu'il convient de considérer au cas par cas. Le transfert de charge du à la différence de l'électronégativité entre le substrat et la couche ultramince peut affecter d'une manière significative le moment magnétique de la couche. L'épaisseur de la couche ultramince et la température influencent considérablement les propriétés magnétiques des films ultraminces.

1.4 Propriétés chimiques des métaux de transition

Tous les éléments de transition sont des métaux. Ils sont presque tous durs, à haute température de fusion et d'ébullition. Ils conduisent bien la chaleur et l'électricité. Certains sont des aimants (fer, cobalt, nickel). Ils forment de nombreux alliages entre eux et avec d'autres métaux, notamment avec les lanthanides. La plupart sont attaqués par les acides mais il existe aussi des métaux « nobles » non attaqués (Cu, Ag, Au). Leur chimie est déterminée par la sous-couche *d*.

Les énergies d'ionisation sont relativement faibles et donc les degrés d'oxydation sont nombreux. Ils peuvent monter jusqu'à 8 dans la deuxième et la troisième ligne (Ru, Os).

Les électrons d sont très sensibles à l'environnement chimique. Les niveaux d'énergie, dégénérés dans l'ion libre, vont être séparés dans un environnement cristallin ou moléculaire (complexes). L'environnement des voisins est appelé sphère de coordination. La levée de dégénérescence est déterminée par la symétrie du site (octaédrique, tétraédrique, ...). Son importance augmente de la première ligne à la troisième. De nombreuses géométries sont possibles car la sphère de coordination est souvent très plastique. La description de ces phénomènes peut se faire de manière purement ionique (modèle du champ cristallin) ou moléculaire (théorie du champ des ligands).

La sous-couche d incomplète et les règles de Hund (l'état le plus stable est celui de plus haute multiplicité de spin) permet l'existence de composés magnétiques extrêmement divers, avec un spin maximum $S=5/2$ pour le manganèse (II) ou le fer(III).

La couleur est une autre des propriétés remarquables des ions des éléments de transition. Lorsqu'un complexe de transition est éclairé, il peut être excité : transitions électroniques entre orbitales d séparées en énergie par le champ des ligands (interdites dans les complexes centrosymétriques donc couleurs peu intenses), entre ligands et métal ou entre métal et ligand (souvent autorisées, couleurs intenses). Le champ des ligands a une forte influence sur les niveaux d'énergie des orbitales d donc sur les couleurs.

1.5 Importance biologique : Toxicité

Certains des éléments de transition sont essentiels à la vie :

- transfert d'électrons – protéines fer-soufre, protéines bleues à cuivre, cytochromes -Fe .
- transport de substrats, transfert de groupes : dioxyde de carbone (anhydride carbonique-Zn-), de dioxygène (hémoglobine, hémérythrine-Fe-), oxotransférases au molybdène, superoxyde dismutase –Cu, Fe, Mn-, co-enzyme B12 – Co-.

Un certain nombre d'éléments du bloc d sont dangereux : cadmium, mercure. Mais le plus souvent les éléments peuvent être à la fois indispensables (le fer) et toxiques

quand ils sont en excès : le fer en excès contribue à créer des radicaux à base d'oxygène qui font des dégâts irréversibles dans les tissus (stress oxydant). Les complexes de platine (II) peuvent être très toxiques mais sont utilisés dans des traitements anticancéreux pour s'attaquer davantage aux tissus cancéreux qu'aux autres.

1.6 Importance industrielle et économique

On trouve les éléments de transition partout, de l'industrie mécanique comme éléments structuraux (fer, aciers, fonte) aux industries électriques et électrotechniques (conductivité magnétisme), de l'industrie des pigments (fer – bleu de Prusse-, titane, zinc ...) à la catalyse homogène et hétérogène

Beaucoup de métaux de transition sont utilisés directement comme catalyseurs dans des procédés chimiques industriels et dans les convertisseurs catalytiques anti-pollution dans les pots d'échappement, par exemple

- Le fer est utilisé dans le procédé Haber pour la synthèse de l'ammoniac.
- Le platine et le rhodium sont utilisés dans les convertisseurs catalytiques dans les pots d'échappement pour réduire les émissions de monoxyde de carbone et le monoxyde d'azote, qui sont convertis à l'azote non polluant gaz et gaz carbonique.
- Le nickel est le catalyseur pour 'hydrogénation' dans l'industrie de la margarine. Elle catalyse l'addition d'hydrogène à un atome de carbone alcène = double liaison carbone. Ce processus convertit les huiles végétales insaturées en fusion plus élevée de graisses saturées qui sont plus simples «à tartiner» avec un couteau.
- Les films ultraminces ferromagnétiques à base de métaux de transition sont utilisés dans les nouvelles technologies de stockage de l'information.

Bibliographie

- [1] P. Weiss. *J. Phys Rad.*, 4:469, (1907).
- [2] W. Heisenberg. *Z. Phys.*, 49, (1928).
- [3] Néel L 1953 *Comptes Rendus* **237** 1468
- [4] Néel L 1954 *J. Phys. Radium* **15** 225.
- [5] Krakauer H, Freeman A J and Wimmer E 1983 *Phys. Rev. B* **28** 610.
- [6] Blügel S 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 851.
- [7] Moraitis G, Mokrani A, Demangeat C and M'passi-Mabiala B 1996 *Surf. Sci.* **364** 396
- [8] Ohnishi S, Freeman A J and Weinert M 1983 *Phys. Rev. B* **28** 6741.
- [9] Wimmer E, Freeman A J and Krakauer H 1984 *Phys. Rev. B* **30** 3113.
- [10] Fu C L and Freeman A J 1986 *Phys. Rev. B* **33** 1755.
- [11] Li C, Freeman A J and Fu C L 1988 *J. Magn. Magn. Mater.* **75** 53.
- [12] Bauer E and van der Merwe J H 1986 *Phys. Rev. B* **33** 3657
- [13] Ibach H 1997 *Surf. Sci. Rep.* **29** 193
- [14] M. T. Kief and W. F. Egelhoff, *Phys. Rev. B*, vol.47, no. 16, p. 10785, (1993).

Chapitre 02

Formalisme théorique et méthodes de calcul

2.1 introduction

Le calcul des propriétés physiques d'un système à plusieurs électrons est de nos jours une tâche rarement accomplie avec exactitude. En tenant compte de la complexité de la plupart des systèmes à étudier, avoir recours aux approximations, est donc inévitable car c'est la seule manière de solutionner les problèmes étudiés aux moyens disponibles.

La description d'un système quantique (ensemble de particules : atomes, molécules...) et la détermination de son état fondamental ainsi que ses propriétés passent nécessairement par la résolution de l'équation de Schrödinger pour une fonction d'onde à N particules $\psi(r_1, r_1, r_1, \dots, r_N)$ ou r_i représente la position de la particule i .

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (2-1)$$

Cependant les solutions analytiques de cette équation ne peuvent être obtenues que pour des systèmes simples comme l'atome d'hydrogène et de l'ion moléculaire.

Les systèmes réels sont plus compliqués car chacun de leurs éléments obéit à une statistique particulière d'une part, de l'autre part l'interaction entre ces éléments fait de la séparation de l'équation de Schrödinger en un système d'équations indépendantes une tâche impossible. On est donc obligé à recourir à des approximations mathématiques pour obtenir des résultats fiables.

Les approximations portent soit sur l'hamiltonien lui-même cas de la méthode des perturbations, soit sur la forme de la fonction d'onde qui doit satisfaire certaines conditions physiques et c'est le cas de la méthode des variations.

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

2.2 Approximations Fondamentales

Un cristal est constitué d'un très grand nombre de particules en interaction, les électrons et les noyaux atomiques, de sorte que le calcul des états d'énergie du système passe nécessairement par un certain nombre d'hypothèses en vue de le simplifier.

L'Hamiltonien total du système s'écrit

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

Où T_e et T_n représentent les énergies cinétiques des électrons et des noyaux respectivement. V_{ee} , V_{en} et V_{nn} les énergies d'interaction électron-électron, électron-noyau et noyau-noyau respectivement.

La première approximation consiste à limiter les interactions entre particules au terme le plus important que constitue l'interaction coulombienne. L'Hamiltonien du système s'écrit alors :

$$H = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_k \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_k^2 + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{|R_k - r_i|} + \sum_{i < j} \frac{Z_k Z_j e^2}{|R_k - R_j|} \quad (2-3)$$

Où les indices i, j, k, J se rapportent respectivement aux électrons et aux noyaux. Z représente la charge nucléaire.

Les énergies et les fonctions d'onde du système sont données par les solutions de l'équation de Schrödinger

$$H \psi(R, r) = E \psi(R, r) \quad (2-4)$$

Où R représentent les coordonnées des noyaux et r celles des électrons.

2.2.1 Approximation de Born Oppenheimer

Les électrons et les noyaux atomiques ont des masses très différentes de sorte que l'on peut utiliser l'approximation de Born-Oppenheimer pour séparer l'équation aux valeurs propres des noyaux de celle des électrons. Les états propres du système sont alors caractérisés par des fonctions d'onde produit d'une fonction d'onde électronique par une fonction d'onde nucléaire [1]

$$\psi(R, r) = \psi_n(R) \psi_e(R, r) \quad (2-5)$$

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$[T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn}] \psi_n(R) \psi_e(R, r) = E \psi_n(R) \psi_e(R, r) \quad (2-6)$$

L'équation (2-6) se ramène à deux équations interdépendantes :

$$\begin{cases} [T_e + V_{ee} + V_{en}] \psi_n(R) \psi_e(R, r) = E_e \psi_n(R) \psi_e(R, r) & (2-7) \\ [T_n + V_{nn} + E_e(R)] \psi_n(R) = E \psi_n(R) & (2-8) \end{cases}$$

Ces équations constituent les équations de base de ce qu'on appelle *l'approximation adiabatique*. La première donne l'énergie électronique pour une valeur donnée R des coordonnées nucléaires. Cette énergie électronique apparaît ensuite comme contribution potentielle dans l'équation aux valeurs propres du mouvement des noyaux.

Pour étudier les états d'énergie électronique du cristal on n'utilise que l'équation (2-7) en supposant les noyaux fixes à leur position d'équilibre.

2.2.2 Approximation à un électron

Les interactions à n corps, demeure un problème difficile à résoudre. Afin de le simplifier, on se place dans *l'approximation à un électron* qui consiste à faire une moyenne des interactions individuelles électron-électron et considérer que chaque électron évolue dans un potentiel moyen résultant de la présence de l'ensemble des autres électrons (Mean Field Theory).

2.2.3 Approximation de Hartree

Mise au point par Hartree en 1928, elle consiste à considérer que la fonction d'onde totale d'un système poly-électronique est donnée par le produit des fonctions d'onde mono-électroniques où chacune est solution de l'équation Schrödinger à un électron dans un potentiel moyen effectif V_{eff} (potentiel de Hartree) qui tient compte de l'interaction de ce dernier avec les autres électrons.

On écrit :

$$\psi(R, r) = \prod_{i=1}^N \phi_i(R, r) \quad (2-9)$$

$\phi_i(R, r)$ vérifie l'équation :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_{eff} \right) \phi_i(R, r) = E_i \phi_i(R, r) \quad (2-10)$$

L'expression de V_{eff} est donnée en utilisant la méthode des variations.

$$\langle H_e \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (2-11)$$

Avec $|\psi\rangle = \left| \prod_i^N \phi_i \right\rangle$

On a :

$$H_e = T_e + V_{en} + V_{ee} = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m_i} \Delta_i - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_k \frac{Ze^2}{|r_i - R_k|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (2-12)$$

Posons :

$$V_i^N = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_k \frac{Ze^2}{|r_i - R_k|} : \text{Potentiel d'interaction de l'électron } i \text{ avec les noyaux.}$$

Compte tenu des considérations suivantes :

- $\sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_e}$ et $\sum_i V_i^N$ agissent sur $|\phi_i\rangle$ et $\langle\phi_i|$
- $\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$ agit sur $|\phi_i \phi_j\rangle$ et $\langle\phi_i \phi_j|$

On obtient :

$$\langle\psi|H_e|\psi\rangle = \sum_i \langle\phi_i| \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - V_i^N + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \left\langle\phi_j \left| \left(\frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right) \right| \phi_j \right\rangle \right] |\phi_i\rangle \quad (2-13)$$

Donc l'énergie d'un électron i est donnée par :

$$E_i = \langle\phi_i| \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - V_i^N + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \left\langle\phi_j \left| \left(\frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right) \right| \phi_j \right\rangle \right] |\phi_i\rangle \quad (2-14)$$

D'où

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - V_i^N + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \left\langle\phi_j \left| \left(\frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right) \right| \phi_j \right\rangle \right] |\phi_i\rangle = E_i |\phi_i\rangle \quad (2-15)$$

C'est l'équation de Hartree. C'est une équation non linéaire qui se résout d'une manière itérative pour avoir des solutions dans le cadre de la méthode des variations.

Le potentiel de Hartree quant à lui est donné par l'expression :

$$V_{eff} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\sum_k \frac{Ze^2}{|R_k - r_i|} - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left\langle\phi_j \left| \left(\frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right) \right| \phi_j \right\rangle \right] \quad (2-16)$$

L'approximation du Hartree ne reproduit pas l'état fondamental car elle ne tient pas compte de l'indiscernabilité des électrons (fonctions anti-symétriques) ainsi que du principe d'exclusion de Pauli.

2.2.4 Approximation de Hartree-Fock

C'est une approximation variationnelle qui consiste à écrire la fonction d'onde sous forme d'un déterminant de Slater qui tient compte de l'indiscernabilité des électrons dont la fonction d'onde est anti-symétrique qui s'écrit sous la forme :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_1(r_2) & \dots & \phi_1(r_N) \\ \phi_2(r_1) & \phi_2(r_2) & \dots & \phi_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(r_1) & \phi_N(r_2) & \dots & \phi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (2-17)$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation de la fonction d'onde

Le calcul de l'énergie dans le cadre de la nouvelle expression de la fonction d'onde conduit à :

$$H_e = \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_k \frac{Ze^2}{|r_i - R_k|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (2-18)$$

On pose

$$V_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} : (\text{Interaction entre deux électrons}).$$

$$V_i^N = \sum_k \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{|r_i - R_k|} : (\text{Interaction entre l'électron } i \text{ et l'ensemble des noyaux}).$$

En tenant compte des permutations suivantes :

$\{\phi_i(r_i), \phi_j(r_j)\}$ et $\{\phi_i(r_j), \phi_j(r_i)\}$ dans l'expression de $|\psi\rangle$ et $\langle\psi|$, on aura :

$$\langle\psi|H_e|\psi\rangle = \sum_i \left[\langle\phi_i| \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - V_i^N + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \langle\phi_j(r_j)|V_{ij}|\phi_j(r_j)\rangle \right) |\phi_i\rangle - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \langle\phi_i(r_j)\phi_j(r_i)|V_{ij}|\phi_i(r_j)\phi_j(r_i)\rangle}_{\text{Terme d'échange}} \right] \quad (2-19)$$

Pour l'électron i on peut écrire

$$E_i = \langle H_e^i \rangle = \langle\phi_i| \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - V_i^N + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \langle\phi_j(r_j)|V_{ij}|\phi_j(r_j)\rangle \right) |\phi_i\rangle - \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \langle\phi_i(r_j)\phi_j(r_i)|V_{ij}|\phi_i(r_j)\phi_j(r_i)\rangle \quad (2-20)$$

C'est l'équation de Hartree-Fock. Elle diffère de celle de Hartree par un terme supplémentaire appelé *terme d'échange* ayant la forme d'une intégrale.

Comme l'équation de Hartree-Fock n'est pas linéaire en $\phi(r)$ alors sa résolution est très difficile.

L'approximation de Hartree-Fock constitue le point de départ pour la plupart des autres méthodes qui permettent le calcul de la structure électronique d'un solide

2.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une approche différente de celle de Hartree-Fock. Son idée est de considérer l'énergie de l'état fondamental comme une fonctionnelle de sa densité électronique $E[\rho]$ ainsi que toute observable relative à ce système. Cette théorie est soutenue par deux théorèmes proposés par Hohenberg et Kohn [2].

- Théorème 01: *l'énergie totale d'un système de particules s'exprime comme une fonctionnelle unique de la densité totale $\rho(r)$*
- Théorème 02: *cette fonctionnelle est minimale pour la densité d'électrons correspondant à l'état fondamental ψ_0 .*

Donc pour déterminer l'énergie totale du système, on n'a pas besoin de connaître la fonction d'onde de tous les électrons, mais il suffit de déterminer une densité qui minimise l'énergie.

Dans le cadre de cette théorie, le solide est représenté par un ensemble de particules évoluant dans un champ extérieur créé par l'ensemble des charges du réseau.

Pour tenir compte des corrélations électroniques, on introduit un potentiel d'échange et de corrélation.

L'énergie du système est donnée par :

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \int dr \rho(r) V_{ext}(r) + \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + E_{xc}[\rho(r)] \quad (2-21)$$

Où

$V_{ext}(r)$ est le potentiel d'interaction des électrons avec les champs externes y compris celui dû aux noyaux.

$T[\rho(r)]$ représente l'énergie cinétique d'un système de particules indépendantes de densité $\rho(r)$.

Le troisième terme désigne l'interaction coulombienne.

$E_{xc}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation.

Dans le cadre de l'approximation de Kohn-Sham, la fonctionnelle de l'énergie cinétique $T[\rho(r)]$ est remplacée par une autre fonctionnelle d'électrons sans interaction. La densité est donc donnée par la somme des densités à une particule.

2.4 Equations de Kohn-Sham

Dans le cadre de l'approximation de Kohn-Sham

$$[\rho(r)] = \sum_{occ} |\varphi_i(r)|^2 \quad (2-22)$$

En utilisant un principe variationnel, ils ont montré que la vraie densité est donnée par la solution autocohérente des équations à une particule appelée 'équation de Kohn-Sham'[2].

$$[-\Delta + V_{eff}] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (2-23)$$

Où

$$V_{eff} = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' - \sum_I \frac{Ze^2}{|r-R_I|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (2-24)$$

Le premier terme est le potentiel de Hartree, le deuxième est celui de l'interaction électron-noyau et le dernier décrit l'interaction d'échange et de corrélation.

Puisque la variation du dernier terme en fonction de la densité est inconnue, les approximations utilisées doivent être basées sur la forme de E_{xc} .

L'ensemble des équations (2-22), (2-23) et (2-24) constituent les équations de

Kohn-Sham qui sont résolues d'une façon auto-cohérente. En effet, à partir d'une densité de test, on obtient un potentiel V_{eff} pour lequel l'équation (2-23) est résolue et une nouvelle densité électronique est obtenue. Le processus continue jusqu'à atteindre la précision souhaitée.

2.5 Approximation de la densité locale (LDA)

Pour calculer l'énergie d'échange et de corrélation, plusieurs approximations basées généralement sur la nature des distributions de charges des atomes ont été développées.

Dans le cadre de l'approximation LDA, l'énergie d'échange et de corrélation est donnée par [2] :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr$$

Où ε_{xc} est l'énergie d'échange et de corrélation par électron d'un gaz homogène d'électrons en interaction et de densité totale uniforme $\rho(r)$.

Le potentiel d'échange et de corrélation est donnée par :

$$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}$$

Von Barth et Hedin ont développé une expression de $V_{xc}[\rho(r)]$ pour les matériaux magnétiques dans laquelle ils définissent un potentiel $V_{xc\sigma}[\rho(r)]$ pour chaque direction de spin de l'électron.

Dans ce travail, nous avons adopté l'expression de Von Barth- Hedin ou $V_{xc}[\rho(r)]$ est donné sous la forme paramétrisée suivante [3] :

$$V_{xc}[\rho(r)] = A[\rho] \left(2 \frac{\rho^\sigma(r)}{\rho(r)} \right)^{1/3} + B[\rho] \quad (2-25)$$

Avec

$$A[\rho] = -2 \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} + c_z \left(-c_F F \left(\frac{r_s}{r_F} \right) + c_F F \left(\frac{r_s}{r_p} \right) \right) \quad (2-26)$$

$$B[\rho] = -c_p \text{Log} \left(1 + \frac{r_p}{r_s} \right) - c_z \left(-c_F F \left(\frac{r_s}{r_F} \right) + c_p F \left(\frac{r_s}{r_p} \right) \right) \quad (2-27)$$

$$\frac{4}{3} \pi r_s^3 = \frac{1}{\rho(r)}, \quad F(z) = (1+z^3) \text{Log} \left(1 + \frac{1}{z} \right) + \frac{z}{2} - z^2 - \frac{1}{3} \quad (2-28)$$

$$c_z = \frac{4}{3} \frac{2^{-1/3}}{1-2^{-1/3}}, \quad r_p = 30, \quad c_p = 0.0504, \quad r_F = 75, \quad c_F = 0.0254 \quad (2-29)$$

2.6 Approximation de la densité locale des spins (LSDA)

Pour les systèmes de spins polarisés, la densité totale du système est donnée par la somme des deux densités :

$$\rho(r) = \rho^\uparrow(r) + \rho^\downarrow(r) \quad (2-30)$$

L'expression de l'énergie d'échange et corrélation devient

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int [\rho^\uparrow(r) + \rho^\downarrow(r)] \varepsilon_{xc}[\rho^\uparrow(r) + \rho^\downarrow(r)] dr \quad (2-31)$$

Dans cette approximation l'énergie du système est une fonctionnelle de deux densités de spins :

$$E[\rho(r)] = E[\rho^\uparrow(r), \rho^\downarrow(r)] \quad (2-32)$$

Il existe d'autres types d'approximations qui tiennent compte des caractéristiques des systèmes étudiés. Parmi elles, on peut citer celle du gradient généralisé (GGA) qui prend en considération la variation locale de la densité à travers son gradient et l'approximation qui traite les corrections dues à la polarisation orbitale.

Méthodes de calcul

2.7 Introduction

La détermination des propriétés physiques des matériaux telle que la structure électronique, se fait selon les données utilisées, dans le cadre de trois modèles.

- modèle empirique : basé sur les données expérimentales.
- modèle semi empirique : fait appel à des paramètres expérimentaux ou des résultats *ab-initio* pour prédire d'autres propriétés physiques.
- modèle *ab-initio* : utilise uniquement des constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour résoudre des équations différentielles telle que l'équation de Schrödinger ou celle de Dirac.

Ce dernier modèle englobe trois classes principales :

1. Méthodes à bases fixes dans lesquelles la fonction d'onde est développée dans une base d'orbitales connues (gaussienne, ondes planes, orbitales atomiques...). dans cette classe figurent la méthode des liaisons forte et la méthode des ondes planes orthogonalisées OPW (Orthogonalized Plane Waves)
2. Méthodes cellulaires où l'espace est divisé en des sphères centrées sur chaque site atomique, et séparées par une région interstitielle. La solution de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère est raccordée à la région interstitielle. Dans cette catégorie se trouve la méthode des ondes planes augmentées APW (de l'anglais : Augmented Plane Waves) et la méthode KKR du nom de ses auteurs Korringa, Khon et Rostoker.
3. méthodes linéarisées : elles sont conçues de sorte à dépasser les insuffisances rencontrées dans les méthodes précédentes et unir leurs avantages. Parmi celles-ci, on cite la méthode des ondes planes linéairement augmentées LAPW (Linearized Augmented Plane Waves) et la méthode LMTO, utilisée dans le cadre de ce travail, dont les principales caractéristiques seront exposées dans ce qui va suivre.

2.8 Méthode cellulaire

L'état fondamental d'un système cristallin est reproduit en résolvant l'équation Schrödinger

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r) \right) \psi_k(r) = E(r) \psi_k(r) \quad (2-33)$$

La première méthode (approximation) proposée pour calculer la structure de bandes, hormis la méthode des liaisons fortes, est celle de Wigner et Seitz en 1933 [4,5].

Elle consiste à diviser le cristal en cellules polyédriques contenant chacun un seul atome. Le potentiel dans chaque cellule est supposé à symétrie sphérique.

Etant donné que le potentiel cristallin est périodique, alors la fonction d'onde est de type fonction de Bloch [6] :

$$\psi_k(r + R) = e^{ik \cdot R} \psi_k(r) \quad (2-34)$$

Il suffit de résoudre l'équation de Schrödinger (2-33) à l'intérieur d'une seule maille primitive et grâce à la condition (2-34), la fonction d'onde peut être déterminée pour n'importe quelle autre maille.

Mais les solutions de l'équation de Schrödinger ne seront pas toutes acceptées car $\psi(r)$ et $\nabla \psi(r)$ doivent être continus lorsque r traverse le bord de la maille primitive. Par conséquent, la continuité va imposer les conditions aux limites suivantes :

$$\begin{cases} \psi(r_0) = e^{-ik \cdot R} \psi(r_0 + R) \\ \hat{n}(r) \cdot \nabla \psi(r_0) = -e^{-ik \cdot R} \hat{n}(r_0 + R) \cdot \nabla \psi(r_0 + R) \end{cases} \quad (2-35)$$

Avec r_0 et $r_0 + R$ sont des points sur la surface de la maille primitive de Wigner-Seitz et $\hat{n}(r)$ est la normale dirigée vers l'extérieur de la surface.

Puisque le potentiel est choisi à symétrie sphérique, alors à l'intérieur de la maille primitive de Wigner-Seitz la solution de l'équation de Schrödinger est donnée sous la forme [7] :

$$\psi_{lm}(r) = Y_{lm}(\theta, \phi) \chi_l(r) \quad (2-36)$$

Où les $Y_{lm}(\theta, \phi)$ sont les harmoniques sphériques et $\chi_l(r)$ satisfait à l'équation différentielle ordinaire [8] :

$$\chi_l''(r) + \frac{2}{r} \chi_l'(r) + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E - U(r) - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \chi_l(r) = 0 \quad (2-37)$$

Pour $U(r)$ donné et E quelconque $\chi_{l,E}$ est unique comme solution à l'origine.

Ces $\chi_{l,E}$ sont calculées numériquement.

La méthode cellulaire a deux difficultés majeures :

- Les difficultés de calcul qui apparaissent lors de la vérification numérique de la condition aux limites sur la surface de la maille primitive de Wigner-Seitz qui a souvent une forme polyédrique très complexe.
- Les difficultés relatives au potentiel utilisé dans les calculs cellulaires qui possède une dérivée discontinue chaque fois que l'on traverse la limite entre deux mailles primitives de Wigner-Seitz [9].

2.9 Méthode SPR-LMTO-ASA

2.9.1 Approximation *muffin-tin*

Dans le cadre de l'approximation « *muffin-tin* » le cristal est représenté, comme dans les autres méthodes cellulaires, par des sphères de rayon s et de volume Ω centrées sur chaque atome et séparées par un espace interstitiel.

Le potentiel est supposé à symétrie sphérique à l'intérieur de chaque sphère et constant dans la région interstitielle.

$$V(r) = \begin{cases} V(r) & , r < s \\ V_c & , r > s \end{cases} \quad (2-38)$$

2.9.2 Approximation de la Sphère Atomique (ASA)

La méthode proposée par Wigner-Seitz en 1933 était parmi les premières méthodes de calcul de la structure de bandes.

Dans cette méthode, le cristal est divisé en cellules polyédriques de sorte que le potentiel à l'intérieur de chaque cellule est supposé à symétrie sphérique.

La solution de l'équation de Schrödinger est donnée par l'expression :

$$\Phi_L(E, r) \equiv u_l(E, r) i^l Y_L(\hat{r}) \quad (2-39)$$

L'indice L représente désormais la combinaison des nombres quantiques l et m .

$u_l(E, r)$ est la solution de l'équation radiale de Schrödinger. Ainsi, la fonction d'onde pour un électron de Valence dans le cristal a la forme :

$$\Psi_k(E, r) = \sum_L C_L(k) \sum_R e^{ik \cdot R} \theta(r - R) \Phi_L(E, r - R) \quad (2-40)$$

Où R est le vecteur du réseau.

Les coefficients $C_L(k)$ sont trouvés pour une énergie E et un vecteur d'onde K donnés de sorte que la fonction $\Psi_k(E, r)$ et sa dérivée soient continues en passant d'une cellule à une autre.

$\theta(r - R)$ est une fonction égale à l'unité à l'intérieur de la cellule située à l'origine et égale à zéro à l'extérieur.

Si, pour une énergie et un vecteur d'onde $\vec{k}$ on trouve les coefficients $C_L(k)$ et par conséquent $\Psi_k(E, r)$, et si les dérivées de $\Psi_k(E, r)$ sont des fonctions continues en passant d'une cellule de Wigner-Seitz à une autre, la fonction (2-40) est la solution de l'équation de Schrödinger dans le cristal et E est l'énergie propre pour le vecteur d'onde $\vec{k}$.

Il est clair que les conditions aux limites dépendent du vecteur $\vec{k}$ et de la structure du cristal.

Dans l'approximation ASA, la cellule de Wigner-Seitz est remplacée par une sphère atomique de même volume et les conditions aux limites sont remplacées par celles spécifiées par la dérivée logarithmique définie par :

$$D_l(E) \equiv su'_l(E, s)/u_l(E, s) \quad (2-41)$$

S : est le rayon de la sphère atomique défini à partir de la condition $s = (3\Omega_0/4\pi)^{1/3}$

Ω_0 est le volume de la cellule de Wigner-Seitz.

2.9.3 L'orbital muffin-tin non relativiste

Considérons une sphère atomique de sorte que le potentiel à l'intérieur de la sphère est à symétrie sphérique et à l'extérieur l'énergie cinétique de l'électron est nulle.

À l'intérieur de la sphère, la fonction d'onde d'un électron va satisfaire l'équation de Schrödinger qui conduit à la séparation des variables (partie radiale) et à l'extérieur, on a l'équation de Laplace $\nabla^2 \Psi = 0$.

Dans le cas général, la partie radiale de la fonction d'onde a la forme [10] :

$$\Phi_l = a_l r^l + b_l r^{-l-1} \quad (2-42)$$

Les coefficients a_l et b_l sont déterminés à partir des conditions de continuité et de différentiabilité de la fonction d'onde sur la surface de la sphère.

Ainsi la fonction radiale est donnée par:

$$\Phi_l(r, E) = \begin{cases} u_l(r, E), & r \leq s \\ \left[\frac{D_l + l + 1}{2l + 1} \left(\frac{r}{s} \right)^l + \frac{l - D_l}{2l + 1} \left(\frac{r}{s} \right)^{-l-1} \right] u_l(s, E), & r > s \end{cases} \quad (2-43)$$

$u_l(r, E)$ est la solution de l'équation de Schrödinger radiale dans la sphère atomique de rayon s .

Mais ces fonctions ne sont pas utilisées comme fonctions de base à cause de la partie divergente $\frac{D_l + l + 1}{2l + 1} \left(\frac{r}{s} \right)^l$ pour $r > s$.

Alors les fonctions d'onde sont écrites sous la forme :

$$\bar{\Phi}_l(r, D) = \begin{cases} \Phi_l(r, D) - \frac{D + l + 1}{2l + 1} \frac{\Phi_l(s, D)}{\Phi_l(s, l)} \Phi_l(r, l), & r \leq s \\ \frac{l - D}{2l + 1} \left(\frac{r}{s} \right)^{-l-1} \Phi_l(s, D), & r > s \end{cases} \quad (2-44)$$

Cette expression de la fonction d'onde est obtenue à partir de $\Phi_l(r, E)$ par la suppression de la partie divergente

Pour $r \leq s$, l'expression $\left(\frac{r}{s} \right)^l$ est remplacée par $\Phi_l(r, l)/\Phi_l(s, l)$. La variable E est substituée par la dérivée logarithmique D correspondant à l'énergie E .

En utilisant la fonction (2-44), on écrit la fonction de base :

$$\bar{\Phi}_L(r, D) = i^l Y_L(\hat{r}) \bar{\Phi}_L(r, D) \quad (2-45)$$

Où L désigne les nombres quantiques l et m .

Pour former le cristal, considérons l'approximation ASA c'est-à-dire remplacer chaque site atomique par une sphère équivalente à la cellule de Wigner-Seitz. Pour plus de simplicité, on suppose que chaque cellule contient un seul atome.

Dans ces conditions, pour écrire les fonctions de base, il faut tenir compte de toutes les contributions des autres sites atomiques situés à R par rapport à l'atome central.

Pour décrire tout le cristal, la somme de Bloch s'écrit :

$$\chi_L^k(r, D) = \sum_{R \neq 0} e^{ik \cdot R} \bar{\Phi}_L(r - R, D) \quad (2-46)$$

La contribution venant du site R est donnée par :

$$\bar{\Phi}_L(r-R, D) = i^l Y_L(\hat{r}, D) \left| \frac{r-R}{s} \right|^{-l-1} \frac{l-D}{2l+1} \Phi_l(s, D) \quad (2-47)$$

En utilisant le théorème de l'additivité [11]

$$i^l Y_L(\hat{r}, D) \left| \frac{r-R}{s} \right|^{-l-1} = 4\pi \sum_{L''=l+l'}^{l''=l+l'} C_{LL''L'} \frac{(2l-1)!!}{(2l-1)!!(2l'+1)!!} \times (-i)^{l''} \left(\frac{R}{s} \right)^{-l''-1} Y_{L''}^*(\hat{R}) \times i^{l'} \left(\frac{r}{s} \right)^{l'} Y_{L'}(\hat{r}) \quad (2-48)$$

Pour que la fonction soit continue et différentiable à la surface de la sphère, il faut établir une augmentation c'est-à-dire utiliser $\Phi_{l'}(r, l')/\Phi_{l'}(s, l')$ au lieu de $(r/s)^{l'}$ dans (2-48) et finalement, on obtient l'expression des fonctions de base :

$$\chi_L^k(r, D) = \begin{cases} \Phi_L(r, D) - \Phi_L(s, D) \frac{l-D}{2l+1} \sum_{L'} \left[S_{LL'}^k - \frac{l+1+D}{l-D} 2(2l+1) \delta_{LL'} \right] \times \Phi_{L'}(r, l') \frac{1}{\Phi_{l'}(s, l')^{2(2l+1)}}, & r \leq s \\ \Phi_L(s, D) \frac{l-D}{2l+1} \left[i^l Y_L(r) \left(\frac{r}{s} \right)^{-l-1} + \sum_{L'} S_{LL'}^k \times i^{l'} Y_{L'}(\hat{r}) \left(\frac{r}{s} \right)^{l'} \frac{1}{2(2l'+1)} \right], & r > s \end{cases} \quad (2-49)$$

$S_{LL'}^k$ est la constante de structure donnée par

$$S_{LL'}^k = \sum_{R \neq 0} e^{ik \cdot R} S_{LL'}(R) \quad (2-50)$$

$$S_{LL'}(R) = -\frac{8\pi(2l+2l'-1)!!}{(2l-1)!!(2l'-1)!!} \times \sum_{L''}^{l''=l+l'} C_{LL''L'} (-i)^{l''} \left(\frac{R_s}{s} \right)^{-l''-1} Y_{L''}(\hat{R}) \quad (2-51)$$

Avec $C_{LL'L'}$, sont les coefficients de Gaunt données par :

$$C_{LL'L'} = \int Y_L(\hat{r}) Y_{L'}^*(\hat{r}) Y_{L''}(\hat{r}) d\Omega \quad (2-52)$$

La combinaison linéaire des orbitales *muffin-tin* donne la solution de l'équation de Schrödinger pour tout le cristal.

Cette combinaison s'écrit sous la forme :

$$\Psi_k(r) = \sum_L C_L(k) \sum_R e^{ik \cdot R} \chi_L(k, r-R, D_l(E)) \quad (2-53)$$

2.9.4 L' orbitale *muffin-tin* relativiste

Pour tenir compte des effets relativistes, l'équation de Schrödinger doit être remplacée par celle de Dirac.

L'équation de Dirac est donnée par :

$$\left[c\alpha.p + \beta c^2/2 + V(r) \right] \Psi_k(r) = (c^2/2 + E) \Psi_k(r) \quad (2-54)$$

Où c est la vitesse de la lumière.

$p = -i\nabla$ est l'opérateur du moment.

α et β sont les matrices de Dirac à quatre dimensions

La solution de l'équation de Dirac avec un potentiel à symétrie sphérique est donné par :

$$\Phi_K(r, E) = i^l Z_K(\hat{r}) \Phi_\kappa(r, E) \quad (2-55)$$

Avec $K = (\kappa, \mu)$ et κ le nombre quantique relativiste.

$\Phi_\kappa(r, E)$ est la matrice des solutions radiales telles que

$$\Phi_\kappa(r, E) = \begin{pmatrix} g_\kappa(r, E) \\ if_\kappa(r, E) \end{pmatrix} \quad (2-56)$$

$Z_K(\hat{r})$ est la matrice des fonctions angulaires de spin

$$Z_K(\hat{r}) = \begin{pmatrix} \chi_\kappa^\mu(\hat{r}) & 0 \\ 0 & \chi_{-\kappa}^\mu(\hat{r}) \end{pmatrix} \quad (2-57)$$

$$\chi_\kappa^\mu(\hat{r}) = \sum_{m=\pm\frac{1}{2}} C_{l, \mu-m, 1/2, m}^{j\mu} Y_{l, \mu-m}(\hat{r}) \chi(m) \quad (2-58)$$

$C_{l, \mu-m, 1/2, m}^{j\mu}$ sont les coefficients de Klebsch-Gordan.

$Y_{lm}(\hat{r})$ sont les harmoniques sphériques.

J est la valeur propre de l'opérateur de moment total $j = l \pm \frac{1}{2}$ $\chi\left(\frac{1}{2}\right) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$, $\chi\left(-\frac{1}{2}\right) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$

sont les spineurs de Pauli.

La fonction radiale est normalisée à l'intérieur de la sphère *muffin-tin*

$$\langle \Phi_{\kappa}(r, E) | \Phi_{\kappa}(r, E) \rangle = \int_0^s r^2 dr (g_{\kappa}^2(r, E) + f_{\kappa}^2(r, E)) = 1 \quad (2-59)$$

La forme analogue de la dérivé logarithmique de la partie radiale est donnée par :

$$D_{\kappa}(E) = s \frac{cf_{\kappa}(s, E)}{g_{\kappa}(s, E)} - \kappa - 1 \quad (2-60)$$

En tenant compte du fait que $E = V_c = 0$ dans la région interstitielle, l'équation radiale de Dirac s'écrit sous la forme :

$$\begin{aligned} \left(\frac{d}{dr} + \frac{1-\kappa}{r} \right) \tilde{f}_{\kappa}(r) &= 0 \\ \left(\frac{d}{dr} + \frac{1+\kappa}{r} \right) \tilde{g}_{\kappa}(r) - c\tilde{f}_{\kappa}(r) &= 0 \end{aligned} \quad (2-61)$$

Les solutions sont [12]

$$\tilde{\Phi}_{\kappa}(r, D) = \begin{pmatrix} g_{\kappa}(D, r) \\ if_{\kappa}(D, r) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (r/s)^{\kappa} \\ i(2\kappa+1)/cs (r/s)^{\kappa-1} \end{pmatrix}, \quad D = \kappa \quad (2-62)$$

$$\tilde{\Phi}_{\kappa}(r, D) = \begin{pmatrix} g_{\kappa}(D, r) \\ if_{\kappa}(D, r) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (r/s)^{-\kappa-1} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad D = -\kappa - 1 \quad (2-63)$$

Et

$$\tilde{\Phi}_{\kappa}(r, D) = i^l Z_{\kappa}(\hat{r}) \tilde{\Phi}_{\kappa}(r, D) \quad (2-64)$$

L'expression des solutions singulières à l'origine (2-62,3-63) c'est-à-dire ($D = -l - 1$) est :

$$\tilde{\Phi}_{\kappa}(r, -l - 1) = i^l Z_{\kappa}(\hat{r}) \begin{pmatrix} (r/s)^{-l-1} \\ i(-l-1+\kappa+1)/sc (r/s)^{-l-2} \end{pmatrix} \quad (2-65)$$

Et les solutions régulières ($D=l$):

$$\tilde{\Phi}_{\kappa}(r, l) = i^l Z_{\kappa}(\hat{r}) \begin{pmatrix} (r/s)^l \\ i(1+\kappa+1)/sc (r/s)^{l-1} \end{pmatrix} \quad (2-66)$$

Ainsi dans la région interstitielle, la solution de l'équation de Dirac qui doit être continuée à la surface de la sphère est donnée par :

$$\Phi_K(r, D) = i^l Z_K(\hat{r}) \times \begin{cases} \left(g_K(D, r) \right) & r \leq s \\ \left(\frac{D+l+1}{2l+1} \tilde{\Phi}_K(r, l) + \frac{l-D}{2l+1} \tilde{\Phi}_K(r, -l-1) \right) g_K(s, D), & r > s \end{cases} \quad (2-67)$$

Par analogie à l'équation (2-44), on écrit des nouvelles fonctions en supprimant les parties divergentes. Et par conséquent, on obtient des solutions de l'équation de Dirac

$$\bar{\Phi}_K(r, D) = i^l Z_K(\hat{r}) \times \begin{cases} \Phi_K(r, D) - \frac{D+l+1}{2l+1} \frac{g_K(s, D)}{g_K(s, l)} \tilde{\Phi}_K(r, l), & r \leq s \\ \frac{l-D}{2l+1} \tilde{\Phi}_K(r, -l-1) g_K(s, D), & r > s \end{cases} \quad (2-68)$$

Pour décrire le cristal, on écrit la somme de Bloch :

$$\chi_K^k(r, D) = \sum_R e^{ik \cdot R} \bar{\Phi}_K(r - R, D) \quad (2-69)$$

Puis on développe la contribution de la fonction provenant d'un site situé à R .

Pour cette raison, on utilise la forme généralisée du théorème d'additivité

$$i^l Z_K(\hat{r}) \tilde{\Phi}_K(|r - R|, -l-1) = \sum_{K'} i^{l'} Z_{K'}(\hat{r}) \tilde{\Phi}_{K'}(r, l') \frac{S_{KK'}(R)}{-2(2l' + 1)} \quad (2-70)$$

Où

$$S_{KK'}(R) = \sum_{LL'L''}^{l''=l+l'} \left(-\frac{1}{2} \right) \frac{4\pi(2l''-1)!!}{(2l-1)!!(2l'-1)!!} C_{l', \mu'-m, 1/2, m}^{j', \mu'} \times C_{L'L'L}(-i)^{l''} \left(\frac{R}{s} \right)^{-l''-1} Y_{L''}^*(R) C_{l, \mu-m, 1/2, m}^{j, \mu} \quad (2-71)$$

et $C_{L'L'L}$ sont aussi les coefficients de Gaunt.

On effectue une augmentation par analogie aux cas non relativiste pour obtenir finalement l'expression exacte des orbitales MT relativistes à l'intérieur de la sphère

$$\begin{aligned} \chi_K^k(r, D) = i^l Z_K(\hat{r}) \Phi_K(r, D) - \frac{D-l}{2l+1} g_K(s, D) \times \sum_{K'} i^{l'} Z_{K'}(\hat{r}) \Phi_{K'}(r, l') \frac{1}{g_K(s, l')} \left(-\frac{1}{2} \frac{1}{2l'+1} \right) \\ \times \left(S_{KK'}^k - \delta_{KK'} \frac{D+l+1}{D-l} 2(2l+1) \right) \end{aligned} \quad (2-72)$$

$S_{KK'}^k$ est le facteur de structure.

2.10 Méthode LMTO-ASA

Les orbitales MT dans leurs formes non relativistes (2-49) ou relativistes (2-72) sont utilisées comme des fonctions de base dans le processus variationnel qui se traduit par la résolution de l'équation suivante :

$$\det \left| \left\langle \chi_l^k(r-R) \left| H - E \right| \chi_l^k(r-R) \right\rangle \right| = 0 \quad (2-73)$$

Cependant la méthode devient très compliquée et pour remédier à ce problème, on utilise alors les orbitales *muffin-tin* indépendantes de l'énergie pour simplifier les calculs.

2.10.1 Les fonctions de base

À cause de la symétrie sphérique du potentiel à l'intérieur de la sphère atomique, les fonctions de base s'écrivent sous forme d'un produit de la solution radiale par des harmoniques sphériques.

Dans la méthode **LMTO-ASA**, la fonction d'onde radiale s'écrit sous forme d'un développement en série de Taylor en un point E_ν , et on ne tient compte que des termes linéaires de ce développement.

Soit $\Phi_\nu(r)$ une solution exacte de l'équation radiale (2-37) pour une énergie E_ν et $\dot{\Phi}_\nu(r)$ sa dérivée par rapport à l'énergie c'est-à-dire :

$$\Phi_\nu(r) = u_l(E_\nu, r) ; \dot{\Phi}_\nu(r) = \left. \frac{\partial u_l(E, r)}{\partial E} \right|_{E=E_\nu} \quad (2-74)$$

À l'intérieur de la sphère *muffin-tin*, on construit une solution radiale $\Phi(D, r)$ approchée de l'équation de Schrödinger par la relation suivante :

$$\Phi(D, r) = \Phi_\nu(r) + \omega(D) \dot{\Phi}_\nu(r) \quad (2-75)$$

Où

$$\omega(D) = - \frac{\Phi_\nu(s)D - D_\nu}{\Phi_\nu(s)D - D_{\dot{\nu}}} \quad (2-76)$$

$$D_\nu = S \Phi'_\nu(s) / \Phi_\nu(s) \quad (2-77)$$

$$D_{\dot{\nu}} = S \dot{\Phi}'_\nu(s) / \dot{\Phi}_\nu(s) \quad (2-78)$$

La valeur de la fonction (2-75) à la limite de la sphère est donnée par :

$$\Phi(D, s) = \Phi(D) = \Phi_v(s) \frac{D_v - D_{\dot{v}}}{D - D_{\dot{v}}} \quad (2-79)$$

Dans l'ensemble des fonctions de base :

$$\Phi_L(D, r) = i^l Y_L(\hat{r}) \Phi_l(D, r) \quad (2-80)$$

Les éléments matriciels de l'Hamiltonien et de recouvrement ont la forme :

$$\langle \Phi_{L'}(D') | H - E_v | \Phi_L(D) \rangle = \delta_{LL'} \omega_l(D) \quad (2-81)$$

$$\langle \Phi_{L'}(D') | \Phi_L(D) \rangle = \delta_{LL'} (1 + \langle \dot{\Phi}_{vl}^2 \rangle \omega_l(D)) \quad (2-82)$$

Jusqu'ici, on a considéré uniquement une seule sphère atomique, alors que pour décrire le cristal, on doit tenir compte de toutes les autres sphères.

L'influence de ces dernières sur le spectre d'énergie est définie comme étant une combinaison des paramètres de potentiel : $D_v, s, \Phi_v^2, s, \Phi_v \dot{\Phi}_v$ et $\langle \dot{\Phi}_v^2 \rangle$

Les trois premiers paramètres dépendent considérablement du choix de E .

En pratique, il est commode d'utiliser $\omega(D_1), s, \Phi^2(D_1)$ et $\Phi(D_1)/\Phi(D_2)$

Où $D_1 = -l - 1$ et $D_2 = l$.

Dans ce cas les équations (2-75, 2-76, 2-77, 2-78) s'écrivent

$$\Phi_l(D, r) = \frac{\omega_l(D) - \omega_l(-l-1)}{\omega_l(l) - \omega_l(-l-1)} \Phi_l(l, r) + \frac{\omega_l(D) - \omega_l(l)}{\omega_l(-l-1) - \omega_l(l)} \Phi_l(-l-1, r) \quad (2-83)$$

$$\frac{\omega_l(D) - \omega_l(-l-1)}{\omega_l(D) - \omega_l(l)} = \frac{\Phi_l(s, -l-1)}{\Phi_l(s, l)} \frac{D + l + 1}{D - l} \quad (2-84)$$

$$\Phi_l(s, D) = \frac{(2l+1)\Phi_l(s, -l-1)\Phi_l(s, l)}{(D+l+1)\Phi_l(s, -l-1) - (D-l)\Phi_l(s, l)} \quad (2-85)$$

Alors, dans l'approximation d'Anderson [13], l'orbitale *muffin-tin* s'écrit sous la forme :

$$\chi_L^k(r, D) \approx \frac{\omega_l(l) - \omega_l(D)}{\omega_l(l) - \omega_l(-l-1)} \chi_L^k(r) = \alpha_L(D) \chi_L^k(r) \quad (2-86)$$

Où l'orbitale *muffin-tin* $\chi_L^k(r)$ ne dépend pas de l'énergie et s'écrit :

$$\chi_L^k(r) = \Phi_L(r, -l-1) - \Phi_l(s, -l-1) \times \sum_{L'} S_{LL'}^k \frac{\Phi_{L'}(r, l')}{2(2l'+1)\Phi_l(s, l')} \quad (2-87)$$

$S_{LL'}^k$ est le facteur de structure (A.9)

Dans la relation (2-55) le deuxième terme est la somme de toutes les contributions provenant des autres atomes du cristal.

La représentation des orbitales *muffin-tin* comme étant un produit de $\alpha_L(D)$ par une orbitale indépendante de l'énergie est très utile car elle ne provoque aucun changement dans le spectre énergétique mais elle affecte la normalisation de la fonction d'onde à l'intérieur de la sphère.

2.11 SPR-LMTO-ASA

2.11.1 l'équation de Dirac pour un potentiel dépendant du spin

Il y a un grand nombre d'effets relativistes tel que l'effet Kerr qui sont induits par la présence simultanée de la polarisation du spin et le couplage spin orbite.

L'étude d'un système à spins polarisés et par analogie au cas non relativiste, conduit à un ensemble d'équations de Kohn-Sham-Dirac qui décrivent l'état fondamental d'un système relativiste à plusieurs électrons.

Cette approche conduit à la théorie de la fonctionnelle de la densité de courant dans laquelle la densité de courant J^μ est la quantité centrale au lieu de la densité électronique citée dans le cadre de la DFT.

L'Hamiltonien correspondant à cette méthode a la forme :

$$H = \alpha \left[\frac{c}{i} \nabla + A_H(J^\mu) + A_{xc}(J^\mu) \right] + \frac{1}{2}(\beta - I) + V_H + V_{xc} \quad (2-88)$$

Où α et β sont les matrices de Dirac.

Les indices H , x , c indiquent les contributions de Hartree, d'échange et de corrélation respectivement dans les potentiels vecteur A et scalaire V .

À cause des difficultés relatives à l'Hamiltonien ci-dessus, une nouvelle approche a été suggérée [14]. Dans cette approche, on a supposé l'existence d'un champ magnétique effectif d'échange et de corrélation. L'Hamiltonien correspondant s'écrit

$$H = \frac{c}{i} \nabla + \frac{1}{2}(\beta - I) + V(r) \quad (2-89)$$

Où

$$\begin{aligned} V(r) &= V_H(r) + V_{xc}(r) + V_{spin}(r) \\ &= V^0(r) + V_{spin}(r) \end{aligned} \quad (2-90)$$

$V_{xc}(r)$ représente la partie due au spin dans le potentiel d'échange et de corrélation, tandis que

$V_{spin}(r)$ est donné par :

$$\begin{aligned} V_{spin}(r) &= \beta\sigma[B_{ext} + B_{xc}] \\ &= \beta\sigma B_{eff} \end{aligned} \quad (2-91)$$

Avec

$$B_{ext} = \frac{\delta}{\delta m} E_{xc}[n, m] \quad (2-92)$$

$$B_{xc} = \frac{\delta}{\delta n} E_{xc}[n, m] \quad (2-93)$$

$n(r)$ et $m(r)$ sont respectivement la densité électronique et la densité d'aimantation de spin.

B_{ext} est le champ externe.

σ est la matrice d'ordre 4×4 de Pauli.

2.11.2 La méthode LMTO relativiste (RLMTO)

La méthode LMTO relativiste (RLMTO) est une généralisation de la technique d'Anderson [13] qui permet le calcul de la structure de bandes dans le cas non relativiste. Le point de départ pour la déduction des équations de la méthode RLMTO sont les solutions $\phi_\Lambda(E, r)$ de l'équation de Dirac (2-57) à Une particule dans le cas d'un potentiel indépendant du spin et qui a une symétrie sphérique $V(r)$.

Λ représente les nombres quantiques relativistes (κ, μ) .

Les fonctions $\phi_\Lambda(E, r)$ sont des bi-spineurs qui s'écrivent sous la forme:

$$\phi_\Lambda(E, r) = i^l \begin{bmatrix} g_\kappa(E, r) \chi_\kappa^\mu(\hat{r}) \\ if_\kappa(E, r) \chi_{-\kappa}^\mu(\hat{r}) \end{bmatrix} \quad (2-94)$$

Avec les fonctions radiales: $g_\kappa(E, r), f_\kappa(E, r)$ et les fonctions angulaires du spin définie comme suit :

$$\chi_\kappa^\mu(\hat{r}) = \sum_{m_s = \pm 1/2} C(l \frac{1}{2} j; \mu - m_s, m_s) Y_l^{\mu - m_s}(\hat{r}) \chi_{m_s} \quad (2-95)$$

La normalisation de $\phi_\Lambda(E, r)$ à l'intérieur de la sphère de rayons (s) conduit aux relations suivantes [15]

$$(H - E)\phi_\Lambda(E, r) = 0 \quad (2-96)$$

$$(H - E)\dot{\phi}_\Lambda(E, r) = \phi_\Lambda(E, r) \quad (2-97)$$

$$\langle \phi_\Lambda(E, r) | \phi_\Lambda(E, r) \rangle = 1 \quad (2-98)$$

$$\langle \phi_{\Lambda}(E, r) | \dot{\phi}_{\Lambda}(E, r) \rangle = 0 \quad (2-99)$$

Pour remonter les solutions de l'équation (2) (à l'intérieur de la sphère) aux solutions à l'extérieur de la sphère, on a introduit les dérivé logarithmique de $\phi_{\nu\Lambda}(r)$ et $\dot{\phi}_{\nu\Lambda}(r)$ comme suit :

$$D_{\nu\kappa} = s \frac{cf_{\nu\kappa}(s)}{g_{\nu\kappa}(s)} - \kappa - 1 \quad (2-100)$$

$$D_{\dot{\nu}\kappa} = s \frac{cf_{\nu\kappa}(s)}{\dot{g}_{\nu\kappa}(s)} - \kappa - 1$$

L'indice ν indique que l'énergie est fixée à une valeur E_{ν} .

Les fonctions de base $\Phi_{\Lambda}(D, r)$ pour $r \leq s$ avec une dérivé logarithmique D pour $r=s$ sont données par la combinaison de $\phi_{\nu\Lambda}(r)$ et $\dot{\phi}_{\nu\Lambda}(r)$ par analogie au cas non relativiste par la relation suivante:

$$\Phi_{\Lambda}(D, r) = \phi_{\nu\Lambda}(r) + \omega_{\kappa}(D) \dot{\phi}_{\nu\Lambda}(r) \quad (2-101)$$

Le coefficient $\omega_{\kappa}(D)$ est donné par :

$$\omega_{\kappa}(D) = -\frac{g_{\nu\kappa}(s)D - D_{\nu\kappa}}{\dot{g}_{\nu\kappa}(s)D - D_{\dot{\nu}\kappa}} \quad (2-102)$$

Il assure la continuité et la différentiabilité de $\Phi_{\Lambda}(D, r)$ à $r=s$ (à la limite de la sphère).

Dans l'approximation ASA, le potentiel à l'intérieur de la région interstitielle est choisi de sorte que $E - V(r) = 0$ pour éviter la divergence des solutions $n_{\Lambda}(r)$ et $j_{\Lambda}(r)$.

Les fonctions $n_{\Lambda}(r)$ et $j_{\Lambda}(r)$ sont respectivement les fonctions relativistes de Newman et Bessel.

L'orbital *muffin tin* $\chi_{\Lambda}(r-R)$ est définie comme une fonction centrée dans le site R du réseau. Elle est obtenue si la solution décroissante $n_{\Lambda}(r-R)$ est augmentée dans la sphère centrée à R par $\Phi_{\Lambda}(-l-1, r-R)$ et par une combinaison linéaire des fonctions ($\Phi_{\Lambda'}(+l', r-R')$ dans les autres sphères centrées à R' de sorte que l'orbitale $\chi_{\Lambda}(r-R)$ soit continue partout.

La somme de Bloch de ces orbitales *muffin tin* est :

$$\chi_{\Lambda}^k(r) = \sum_R e^{ik \cdot R} \chi_{\Lambda}(r-R) \quad (2-103)$$

Elle peut être écrite sous la forme :

$$\chi_{\Lambda}^k(r) = \frac{\Phi_{\Lambda}(-l-1, r)}{\sqrt{S/2}g_{\kappa}(-l-1)} - \sum_{\Lambda'} \frac{\Phi_{\Lambda'}(l', r)}{2(2l'+1)\sqrt{S/2}g_{\kappa'}(l')} \sigma_{\Lambda\Lambda'}^k \quad (2-104)$$

Où

$$g_{\kappa}(D) = \Phi_{\Lambda}(D, s)$$

$\sigma_{\Lambda\Lambda'}^k$ est le facteur de structure relativiste donnée par la relation :

$$\sigma_{\Lambda\Lambda'}^k = \sum_{m_s = \pm 1/2} C(l' \frac{1}{2} j'; \mu' - m_s, m_s) \times S_{l' \mu' - m_s, l \mu - m_s}^k C(l \frac{1}{2} j; \mu - m_s, m_s)$$

avec $S_{l'm_l', lm_l}^k$ est le facteur de structure non relativiste.

En utilisant la somme de Bloch des orbitales *muffin tin* dans l'application du principe variationnel, on aboutit au problème aux valeurs propres suivant :

$$\sum_{\Lambda} (H_{\Lambda\Lambda}^k - E^{jk} O_{\Lambda\Lambda}^k) \alpha_{\Lambda}^{jk} = 0 \quad (2-105)$$

avec

$$\langle \Phi_{\Lambda'}(D', r) | (H - E) | \Phi_{\Lambda}(D, r) \rangle = \omega_{\kappa}(D) \delta_{\Lambda'\Lambda} \quad (2-106)$$

$$\langle \Phi_{\Lambda'}(D', r) | \Phi_{\Lambda}(D, r) \rangle = \left[1 + \omega_{\kappa}(D' \omega_{\kappa}(D) \langle \dot{\phi}_{\nu\kappa}^2 \rangle \right] \delta_{\Lambda'\Lambda} \quad (2-107)$$

Les éléments matriciels de l'hamiltonien $H_{\Lambda\Lambda'}^k$ et de recouvrement $O_{\Lambda\Lambda'}^k$ dans l'équation (2-107) sont exprimés par la matrice de facteur de structure et les paramètres de potentiel :

$$\omega(-), \Phi(-), \Phi(-)/\Phi(+) \text{ et } \langle \dot{\phi}_{\nu}^2 \rangle$$

Ou + et - représente respectivement $+l$ et $-l-1$

Des formules explicites pour $H_{\Lambda\Lambda'}^k$ et $O_{\Lambda\Lambda'}^k$ peuvent être obtenues à partir de la forme non relativiste en effectuant les substitutions suivantes :

$$L = (l, m) \rightarrow \Lambda = (\kappa, \mu)$$

$$\Phi_l(D) \rightarrow g_{\kappa}(D)$$

2.11.3 La méthode SPR -LMTO

La méthode SPR-LMTO-ASA (Relativistic Spin-Polarized LMTO) est utilisée pour calculer la structure de bandes des systèmes à spins polarisés.

Les systèmes ferromagnétiques possèdent de telle structure d'où la nécessité d'utiliser cette méthode pour décrire le système étudié dans ce travail.

Une solution plus ou moins précise pour le problème de la structure de bandes dans le cadre relativiste et qui tient compte de la polarisation des spins a été obtenue hormis la méthode des perturbations.

Pour tenir compte de la polarisation des spins, le problème de la structure de bandes a été traité par la mise au point des orbitales *muffin tin* relativistes en utilisant les solutions propres de l'équation de Dirac à une particule avec un potentiel dépendant du spin.

Il a été montré par Feder et al [16], Strange et al [17] et Cortona et al [18] que le potentiel dépendant du spin dans l'équation de Dirac conduit à un nombre infini d'équations couplées de la fonction radiale.

Pour remédier à cette situation, on a démontré que l'on peut négliger le couplage entre les fonctions radiales sauf celles qui ont $\Delta l = 0$ et $\Delta \mu = 0$ [16]

Dans ces conditions, la solution de l'équation de Dirac a la forme:

$$\phi_i(E, r) = \phi_{\Lambda_i}(E, r) + \phi_{\bar{\Lambda}_i}(E, r) \quad (2-108)$$

Où $\Lambda = (\kappa, \mu)$, $\bar{\Lambda} = (-\kappa - 1, \mu)$ et i désigne les solutions indépendantes de l'équation (2-89).

En normalisant la fonction $\phi_i(E, r)$ à l'intérieur de la sphère de rayon s , $\phi_i(E, r)$ et sa dérivée par rapport à l'énergie $\dot{\phi}_i(E, r)$ satisfont par analogie aux équations (7-10) les relations suivantes :

$$(H - E)\phi_i(E, r) = 0 \quad (2-109)$$

$$(H - E)\dot{\phi}_i(E, r) = \phi_i(E, r) \quad (2-110)$$

$$\langle \phi_i(E, r) | \phi_i(E, r) \rangle = 1 \quad (2-111)$$

$$\langle \phi_i(E, r) | \dot{\phi}_i(E, r) \rangle = 1 \quad (2-112)$$

La construction des orbitales SPR-LMTO relativistes par analogie à la méthode LMTO conduit à un hamiltonien et à une matrice de recouvrement très compliqué. L'alternative est d'augmenter les solutions dans la région interstitielle $n_{\Lambda}(r)$ à l'intérieur de la sphère centrale par la fonction $\phi_{\Lambda}(-l-1, r)$ et dans les autres sphères par une combinaison linéaire des fonctions $\phi_{\Lambda'}(+l', r)$.

À partir de cette étape, les équations de la méthode SPR-LMTO sont complètement analogues aux équations au cas à spin non polarisé.

En utilisant les paramètres de potentiel $\alpha_{i\Lambda}(D)$ et $\beta_{i\Lambda}(D)$, les éléments des matrices de l'hamiltonien et de recouvrement sont donnés par :

$$\langle \Phi_{\Lambda'}(D') | \Phi_{\Lambda}(D) \rangle = \sum_{i,i'} \left[\alpha_{i'\Lambda'}(D') \alpha_{i\Lambda}(D) \langle \phi_{i'} | \phi_i \rangle + \alpha_{i'\Lambda'}(D') \beta_{i\Lambda}(D) \langle \phi_{i'} | \dot{\phi}_i \rangle \right. \\ \left. + \beta_{i'\Lambda'}(D') \alpha_{i\Lambda}(D) \langle \dot{\phi}_{i'} | \phi_i \rangle + \beta_{i'\Lambda'}(D') \beta_{i\Lambda}(D) \langle \dot{\phi}_{i'} | \dot{\phi}_i \rangle \right] \quad (2-113)$$

$$\langle \Phi_{\Lambda'}(D') | (H - E) | \Phi_{\Lambda}(D) \rangle = \sum_{i,i'} \left[\alpha_{i'\Lambda'}(D') \beta_{i\Lambda}(D) \langle \phi_{i'} | \phi_i \rangle + \beta_{i'\Lambda'}(D') \beta_{i\Lambda}(D) \langle \dot{\phi}_{i'} | \dot{\phi}_i \rangle \right] \quad (2-114)$$

Dans le cadre de la méthode SPR-LMTO, l'évaluation des éléments matriciels qui correspondent aux valeurs d'opérateurs physiques doit être exprimée par les solutions de l'équation de Dirac à une seule particule ϕ_i (2-109) et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{\phi}_i$ au lieu d'utiliser la somme de Bloch des orbitales $\chi_{\Lambda}^k(r)$ qui a la même forme que l'équation (2-106).

Ainsi, la fonction d'onde de Bloch s'écrit :

$$\Psi^{jk}(r) = \sum_i \left[A_i^{jk} \phi_i(r) + B_i^{jk} \dot{\phi}_i(r) \right] \quad (2-115)$$

Les coefficients A_i et B_i doivent être exprimés en fonction des vecteurs propres α_{Λ}^{jk} qui apparaissent dans le développement de la fonction d'onde en fonction de $\chi_{\Lambda}^k(r)$ c'est-à-dire

$$\Psi^{jk}(r) = \sum_{\Lambda} \alpha_{\Lambda}^{jk} \chi_{\Lambda}^k(r) \quad (2-116)$$

Finalement, il faut mentionner que l'on peut tenir compte de l'approximation ASA si l'on utilise les termes des corrections combinés dans le cadre de la méthode RLMTTO.

2.12 Calcul de la structure de bandes

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

$$\Psi_L^k = \sum_L C_L^k \chi_L^k(r) \quad (2-117)$$

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

$$E(k) = \frac{\langle \Psi_L^k | H - E | \Psi_L^k \rangle}{\langle \Psi_L^k | \Psi_L^k \rangle} \quad (2-118)$$

qui conduit à l'équation séculaire suivante :

$$\det \left| \langle \Psi_L^k | H | \Psi_L^k \rangle - E \langle \Psi_L^k | \Psi_L^k \rangle \right| = 0 \quad (2-119)$$

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

2.13 Convergence et stabilité

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

Théoriquement, la convergence est obtenue lorsque le potentiel $V_{n+1}(r)$ conduit à une densité

$$\rho_{n+1}^{out}(r) = \rho_{n+1}^{in}(r)$$

Où

$$\rho_{n+1}^{in}(r) = \alpha_n \rho_n^{in}(r) + (1 - \alpha_n) \rho_n^{out}(r) \quad (2-120)$$

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

Dans notre travail, la précision exigée est de 10^{-6} .

2.14 Bibliographie

- [1] Henry Mathieu, *Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques*.
- [2] W.Kohn and L.J.Sham, Phys.Rev.A 140, 1133(1965).
- [3] U.Von Barth and L.Hedin, *J.Phys.C* 4, 1629 (1972).
- [4] E.P.Wigner et F.Seitz, Phys.rev. 46, 509 (1934).
- [5] *phys. des solides*, N.W.Ashcroft N.D.Mermin .pp158.
- [6] D.Park, *introduction to the quantum Theory*, Mc Graw-Hill, New York, 1964, pp. 516-519.
- [7] N.W.Ashcroft N.D.Mermin. *phys. des solides*, pp234.
- [8] N.W.Ashcroft N.D.Mermin. *phys. des solides*,.pp236.
- [9] V.Antonov, B.Harmon, A.Yaresko, *Electronic structure and Magneto-optical properties of solids* ,pp455
- [10] D.A.Varshalovich, A.N.Moskalev, and V.K.Khersonskii, *Quantum theory of angular momentum* (Nauka, Leningrad, 1975).
- [11] V.V.Nemoshkalenko, A.E.Krasovskii, V.N.Antonov, U.Fleck, H.Wonn, and P.Ziesche, Phys Status Solidi (b) 120, 283 (1983).
- [12] V.Antonov, B.Harmon, A.Yaresko, *Electronic structure and Magneto-optical properties of solids* ,pp461.
- [13] O.K.Andersen, Phys.Rev.B, 12, 3060 (1975).
- [11] M.E.Rose , *Relativistic Electron Theory* (Wiley, New York, 1961) .
- [15] A.H.MacDonald and S.H.Vosko, J.Phys.C12, 2977 (1979).
- [16] R.Feder, F.Rosiky, and B.Ackermann, Z.Phys.B 52, 31 (1983).
- [17] P.Strange, J.B.Staunton, and B.L.Gyorffy, J.Phys.C 17, 3355 (1984).
- [18] P.Cortona, S.Doniach, and C.Sommers, Phys.Rev.A 31, 2842 (1985).

Chapitre 03

Les propriétés magnéto-optiques

3.1 L'optique classique –Equations de Maxwell

L'interaction des radiations électromagnétiques avec un milieu magnétique est décrite par les équations de Maxwell (en c.g.s) suivantes :

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = \vec{0} \quad (3-1)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (3-2)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \frac{4\pi}{c} \vec{J} \quad (3-3)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 4\pi\rho \quad (3-4)$$

$\vec{B}$: L'induction magnétique

$\vec{H}$: Le champ magnétique macroscopique

$\vec{D}$: L'induction électrique

ρ : La densité de charge

Sachant que $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$

$$\vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = -\vec{\nabla} \phi \quad (3-5)$$

Avec $\vec{A}$ et ϕ sont respectivement les potentiels vecteur et scalaire.

Si l'on remplace les expressions de $\vec{E}$ et $\vec{B}$ ci-dessus dans l'équation d'Ampère et en utilisant les identités vectorielles, on aura :

$$\nabla^2 \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} = -\frac{4\pi}{c} \vec{J} + \frac{1}{c} \vec{\nabla} \frac{\partial \phi}{\partial t} + \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{A}) \quad (3-6)$$

Cette dernière équation a le caractère d'une équation d'onde car elle combine les dérivées secondes de temps et de l'espace.

L'équation de Coulomb (3-5) donne

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 4\pi\rho = -\vec{\nabla}^2 \phi - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} (\vec{\nabla} \cdot \vec{A}) \quad (3-7)$$

En utilisant la jauge de Coulomb : $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$

On aura : $\vec{\nabla}^2 \phi = -4\pi\rho$

On obtient une relation similaire pour le potentiel vecteur à partir de l'équation (3) en utilisant la définition de ce dernier [1]

$$\nabla^2 \vec{A} = -\frac{4\pi}{c} \vec{J} \quad (3-8)$$

Les équations de Maxwell sont complétées par d'autres équations appelées équations de matériau, qui introduisent les propriétés spécifiques du matériau à travers la conductivité électrique σ , la permittivité diélectrique ε et la perméabilité magnétique μ .

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} = \vec{E} + 4\pi \vec{P} \quad (3-9)$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H} = \vec{H} + 4\pi \vec{M} \quad (3-10)$$

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (3-11)$$

$\vec{M}$ est l'aimantation.

La conductivité électrique et la constante diélectrique sont des quantités complexes :

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i \frac{4\pi}{\omega} \sigma_1 \quad (3-12)$$

$$\sigma = \sigma_1 + i \sigma_2 \quad (3-13)$$

Elles sont reliées par la relation

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi i}{\omega} \sigma \quad (3-14)$$

Les paramètres d'un matériau tel que ε et σ servent à calculer la charge et le courant des champs en présence de la matière, tandis que l'indice de réfraction $\hat{N}$ est utilisé pour décrire la propagation des ondes électromagnétique dans un milieu quelconque. L'indice de réfraction est donné par :

$$\hat{N} = \hat{n} + i\hat{k} = \left[\varepsilon_1 \mu_1 + i \frac{4\pi \mu_1 \sigma_1}{\omega} \right]^{\frac{1}{2}} = [\hat{\varepsilon} \mu_1]^{\frac{1}{2}}. \quad (3-15)$$

3.2 Etats de polarisation

La polarisation est un phénomène provenant du caractère ondulatoire de la lumière. La lumière est une onde qui résulte de la propagation du champ électromagnétique $(\vec{E}, \vec{B})$.

Dans une base $\vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z$ où $\vec{u}_x$ définit la direction de propagation de l'onde électromagnétique, c.-à-d. $\vec{k} = k\vec{u}_x$.

$$\vec{E} = \begin{cases} 0 \\ E_{0y} \cos(\omega t - kx + \varphi_y) \\ E_{0z} \cos(\omega t - kx + \varphi_z) \end{cases}$$

On pose $\varphi = \varphi_z - \varphi_y$ et on déclenche le chronomètre de telle manière :

$$\vec{E} = \begin{cases} 0 \\ E_{0y} \cos(\omega t - kx) \\ E_{0z} \cos(\omega t - kx + \varphi) \end{cases}$$

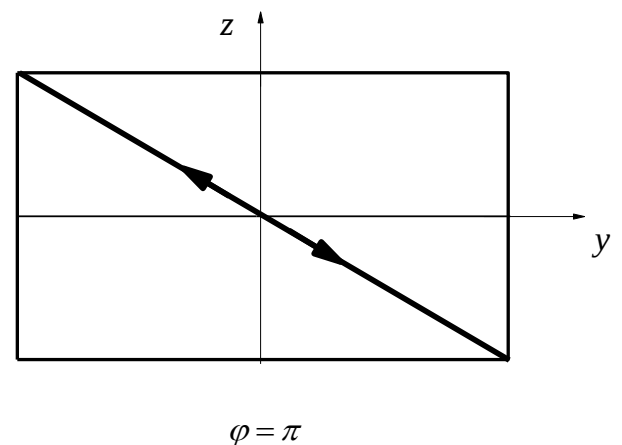
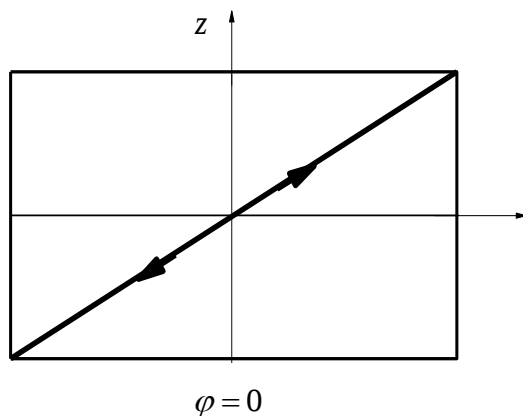
$$\varphi = 0$$

$$E_{0y} = E_{0z} = E_0$$

Ainsi, en un point de l'espace, $\vec{E}$ peut être assimilé à un oscillateur harmonique

3.2.1 Polarisation rectiligne

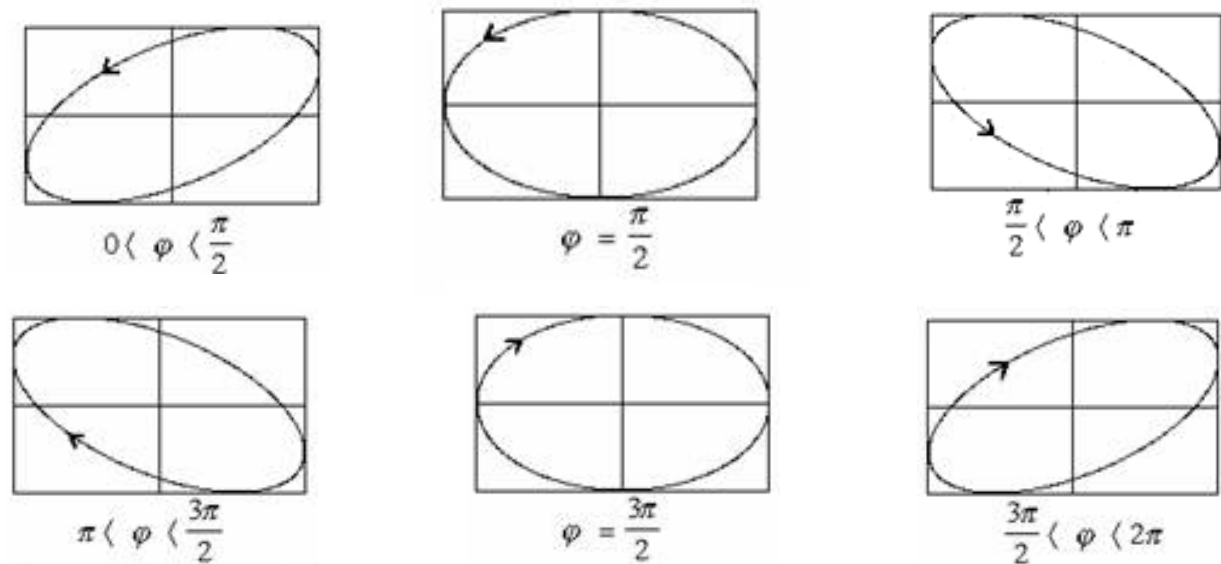
Lorsque $\varphi = 0$ ou $\varphi = \pi$



$\vec{E}$ a une direction fixe en tout point de l'espace.

3.2.2 Polarisation elliptique

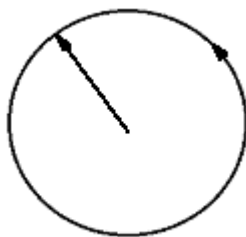
Elle représente le cas le plus général. Elle est obtenue pour les valeurs suivantes de φ :



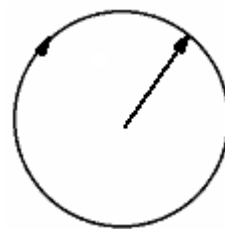
Toute polarisation elliptique se décompose en deux ondes rectilignes dont les axes orthogonaux peuvent être pris arbitrairement.

3.2.3 Polarisation circulaire

Elle apparaît lorsque $\varphi = \frac{\pi}{2}$ ou $\varphi = \frac{3\pi}{2}$ et $E_{0y} = E_{0z} = E_0$



circulaire droite



circulaire gauche

Dans ce cas $\vec{E}$ tourne à une vitesse angulaire constante.

$$\text{On a : } \vec{E} = \begin{cases} 0 \\ E_0 \\ E_0 e^{i\varphi} \end{cases}$$

Dans le cas d'une Polarisation circulaire droite, on a $\vec{E} = \begin{cases} 0 \\ E_0 \\ -iE_0 \end{cases}$, c'est-à-dire $\vec{E}_z = -i\vec{E}_y$

Dans le cas d'une de Polarisation circulaire gauche, on a $\vec{E} = \begin{cases} 0 \\ E_0 \\ iE_0 \end{cases}$, c'est-à-

dire $\vec{E}_z = i\vec{E}_y$

À noter, toute onde polarisée circulairement peut se décomposer en deux ondes orthogonales polarisées rectilignement.

Et toute onde polarisée rectilignement peut aussi se décomposer en deux ondes polarisées circulairement (gauche et droite).

3.3 Les effets magnéto-optiques

Les effets magnéto optiques résultent de l'interaction des radiations avec des matériaux aimantés spontanément ou soumis à un champ magnétique externe.

Cette interaction conduit à deux phénomènes :

- Un changement de l'état de polarisation de la lumière en réflexion ou en transmission qui conduit respectivement à **l'effet Kerr** et **l'effet Faraday**.
- La différence de la section efficace d'absorption des radiations polarisées circulairement à gauche et à droite qui conduit au phénomène de **Dichroïsme circulaire**.

Du point de vue microscopique et dans le domaine visible, les effets magnéto optiques résultent de l'excitation des électrons de la bande de conduction. Dans le domaine des rayons X, ces phénomènes sont dus aux transitions des électrons des niveaux de cœur vers des niveaux de valence.

Les effets magnéto optiques ont pour origine, la brisure de symétrie suite à la présence de l'ordre magnétique [2]. Toutefois, ces effets ne peuvent être traités que si l'on tient compte du couplage Spin-Orbite.

3.3.1 L'effet Kerr

L'effet Kerr magnéto optique MOKE a été découvert par le physicien écossais John Kerr en 1888. Il avait constaté que lorsque la lumière, réfléchiée à la surface d'une substance magnétique après une incidence normale, devient polarisée elliptiquement de sorte que le grand axe de l'ellipse subit une rotation en respectant le plan de polarisation du faisceau incident [3].

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

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

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

3.3.1.1 L'effet Kerr polaire (P-MOKE)

Sa géométrie est conçue de sorte que le vecteur de l'aimantation soit orienté perpendiculairement à la surface réfléchissante et parallèlement au plan d'incidence, voir figure (1-a).

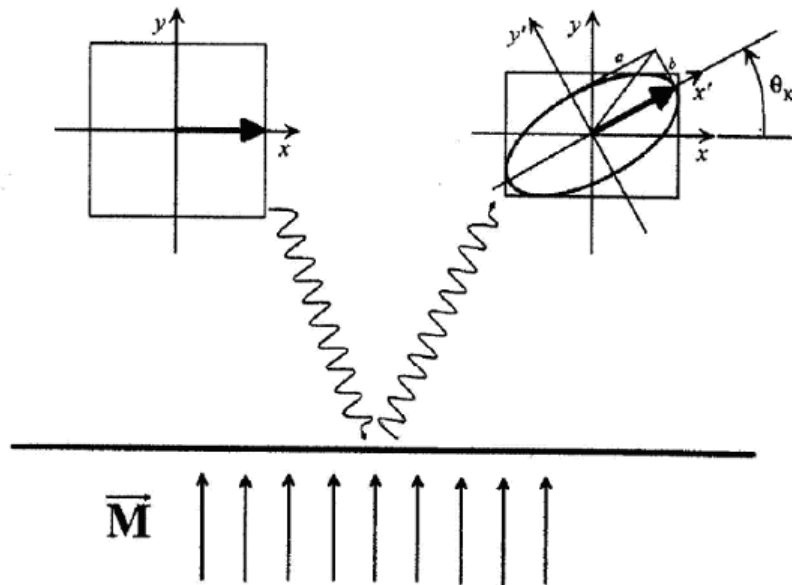


Figure 1.a. Effet Kerr Polaire

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

Puisque toutes les propriétés magnéto optiques sont liées directement à la conductivité optique, dans un système téragonal dans lequel l'aimantation est orientée suivant l'axe z, le tenseur de la conductivité est donné par l'expression [4] :

$$\hat{\sigma}(\omega) = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & 0 \\ -\sigma_{xy} & \sigma_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (3-16)$$

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

Dans ces conditions, l'angle complexe de Kerr est donné par la relation [5] :

$$\frac{1 + \tan \eta_k}{1 - \tan \eta_k} e^{i 2\theta_k} = \frac{(1 + n_+)(1 - n_-)}{(1 - n_+)(1 + n_-)} \quad (3-17)$$

Où

θ_k est la rotation Kerr

η_k est L'ellipticité de Kerr

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

$$n_{\pm}^2 = 1 + \frac{4\pi i}{\omega} (\sigma_{xx} \pm \sigma_{xy}) \quad (3-18)$$

comme θ_k et η_k , pour la plupart des matériaux, sont inférieurs à un degré, la relation (3-17) prend la forme :

$$\theta_k + i \eta_k \approx \frac{-\sigma_{xy}}{\sigma_{xx} \sqrt{1 + \left(\frac{4\pi i}{\omega} \right) \sigma_{xx}}} \quad (3-19)$$

3.3.1.2 L'effet Kerr longitudinal (L-MOKE)

Dans ce cas l'aimantation est orienté parallèlement à la surface de réflexion et au plan d'incidence en même temps, voir figure (1-b).

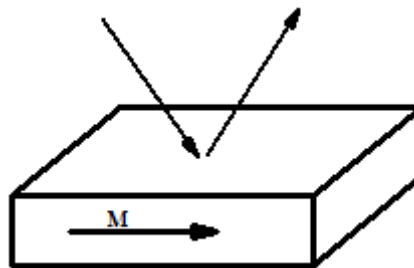


Figure.1.b. l'effet Kerr longitudinal

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

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & 0 & \varepsilon_{xz} \\ 0 & \varepsilon_{xx} & 0 \\ -\varepsilon_{xz} & 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (3-20)$$

L'angle complexe de Kerr est donné par la relation [6]

$$\theta_{s,p}^L + i\eta_{s,p}^L = -\frac{2\varepsilon_{xz} \sin \varphi \cos \varphi \sqrt{\varepsilon_{xx}}}{D} \quad (3-21)$$

Avec

$$D = \left(\sqrt{\varepsilon_{xx}(\varepsilon_{zz} - \sin^2 \varphi)} + \sqrt{\varepsilon_{zz}(\varepsilon_{xx} - \sin^2 \varphi)} \right) \left(\sqrt{\varepsilon_{xx} - \sin^2 \varphi} \pm \cos \varphi \right) \left(\sqrt{\varepsilon_{xx}\varepsilon_{zz}} \cos \varphi \mp \sqrt{\varepsilon_{zz} - \sin^2 \varphi} \right) \quad (3-22)$$

φ : est l'angle d'incidence

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

Dans le cas où $\varepsilon_{xx} \approx \varepsilon_{zz}$, la formule (4-21) devient

$$\theta_{s,p}^L + i\eta_{s,p}^L = -\frac{\varepsilon_{xz} \sin \varphi (\sqrt{\varepsilon_{xx} - \sin^2 \varphi} \pm \sin \varphi \tan \varphi)}{(\varepsilon_{xx} - 1)(\varepsilon_{xx} - \tan^2 \varphi) \sqrt{\varepsilon_{xx} - \sin^2 \varphi}} \quad (3-23)$$

3.3.1.3 L'effet Kerr transversal (T-MOKE)

Ce cas est observé lorsque le vecteur de l'aimantation est dirigé perpendiculairement au plan d'incidence figure (1-c).

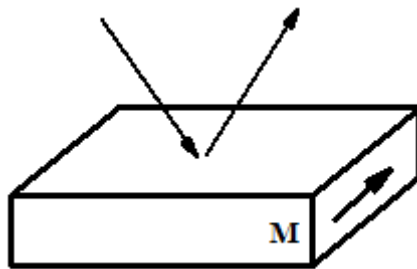


Figure 1-c L'effet Kerr transversal

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

La différence de la réflectivité est donnée par :

$$\delta_K = \text{Re} \left[\frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_{xz} \sin 2\varphi}{\varepsilon_{xx}^2 \cos^2 \varphi - \varepsilon_0 \varepsilon_{xx} + \varepsilon_0^2 \sin^2 \varphi} \right] \quad (3-24)$$

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

3.3.2 L'effet Faraday

en 1845, Michael Faraday a constaté que lorsqu'un bloc de verre est soumis à un champ magnétique, devient optiquement actif. En effet lorsqu'une lumière plane traverse un verre parallèlement au champ magnétique appliqué, son plan de polarisation subit une rotation ϕ_F [7].

Ce phénomène est expliqué par le fait que les indices de réfraction n_+ et n_- pour la lumière polarisée circulairement droite et gauche dans une substance inactive, deviennent différents l'un de l'autre lorsque cette dernière est soumise à un champ magnétique.

La lumière polarisée linéairement peut-être représentée comme une superposition de deux ondes l'une polarisée circulairement droite et l'autre polarisée circulairement gauche. Par conséquent lorsqu'une lumière polarisée linéairement traverse un matériau aimanté ou soumis à un champ magnétique de sorte que $n_+ \neq n_-$, les deux ondes polarisées circulairement (droite, gauche) vont se propager avec deux vitesses différentes $\frac{c}{n_+}$ et $\frac{c}{n_-}$.

Alors le plan de polarisation va subir une rotation d'un angle θ_F donné par l'expression

$$\theta_F = \frac{\omega}{2c} (n_+ - n_-) L \quad (3-25)$$

Où L et c sont respectivement la fréquence et la vitesse de la lumière.

L : est le chemin optique du faisceaux lumineux dans le milieu considéré.

La rotation Faraday θ_F et l'ellipticité η_F sont définies en utilisant les mêmes conventions adoptées pour l'effet Kerr polaire.

Pour les petits angles, l'expression de l'effet Faraday est donnée par

$$\phi_F = \theta_F + i\eta_F \approx \frac{i\varepsilon_{xy}}{\varepsilon_{xx}} \frac{\omega L}{2c} = \frac{\sigma_{xy}}{\sqrt{1 + \frac{4\pi i}{\omega} \sigma_{xx}}} \left(\frac{2\pi L}{c} \right) \quad (3-26)$$

Dans la géométrie longitudinale, l'effet Faraday est donné par l'expression [5]

$$\phi_F = \theta_F + i\eta_F \approx \frac{i\varepsilon_{xy}}{\sqrt{\varepsilon_{xx}}} \frac{\omega L}{2c} \tan \varphi_l \quad (3-27)$$

Où φ_l est l'angle de réfraction.

L'effet Faraday est utilisé pour l'étude des propriétés magnéto optiques des semi-conducteurs transparents.

3.4 Formalisme de Kubo

La réponse d'un milieu à des ondes électromagnétiques est décrite par la conductivité électrique ou la constante diélectrique qui dépendent toutes les deux de la fréquence de l'onde électromagnétique. D'où la nécessité de trouver un lien entre ces paramètres et les changements des états électroniques afin de comprendre l'interaction des ondes électromagnétiques avec les solides.

La meilleure manière pour appréhender cette tâche est d'utiliser le formalisme de Kubo dans lequel la conductivité est interprétée en termes de transitions interbandes.

Soit un solide constitué de N électrons. En présence d'un potentiel vecteur et d'un potentiel scalaire, l'Hamiltonien de système s'écrit sous la forme [1]

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \left(p_i + \frac{e}{c} A(r_i) \right)^2 + \sum_{i=1, k=1}^{N, M} V_j(r_i - R_k) + \frac{1}{2} \sum_{i=1, j=1}^{N, N} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^N e \Phi(r_i) \quad (3-28)$$

Le premier terme traduit le couplage entre les ondes électromagnétiques (décrites par le potentiel vecteur) et les électrons décrits par les moments p_i et les positions r_i .

Le deuxième terme définit l'interaction entre les ions et les électrons. Il est donné par le potentiel V_k .

Le troisième terme décrit l'interaction électron-électron et le dernier terme représente le potentiel scalaire externe.

En général, l'Hamiltonien s'écrit sous la forme

$$H = H_0 + H_{\text{int}}$$

H_0 est le Hamiltonien en l'absence de $A(r)$ et $\Phi(r)$ tels que

$$H_0 = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N p_i^2 + \sum_{i=1, k=1}^{N, M} V_k(r_i - R_k) + \frac{1}{2} \sum_{i=1, j=1}^{N, N} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (3-29)$$

H_{int} décrit l'interaction du système avec $A(r)$ et $\Phi(r)$. Il est donné par l'expression :

$$H_{\text{int}} = \frac{e}{2mc} \sum_{i=1}^N [p_i A(r_i) + A(r_i) p_i] - \sum_{i=1}^N e \Phi(r_i) \quad (3-30)$$

Dans cette expression nous avons négligé les termes en A^2 .

La densité de courant électrique est donnée par :

$$J(r) = -\frac{e}{2} \sum_{i=1}^N [v_i \delta\{r - r_i\} + \delta\{r - r_i\} v_i] \quad (3-31)$$

Dans la limite non relativiste la vitesse s'écrit sous la forme :

$$v = \frac{p}{m} + \frac{eA}{mc} \quad (3-32)$$

Donc

$$J(r) = -\frac{e}{2} \sum_{i=1}^N [p_i \delta\{r - r_i\} + \delta\{r - r_i\} p_i] - \frac{e^2}{mc} \sum_{i=1}^N A(r_i) \delta\{r - r_i\} \quad (3-33)$$

Le premier terme s'appelle le courant paramagnétique et le deuxième est le courant diamagnétique.

À l'aide de la relation (3-31) de la densité de courant électrique, et pour un champ transversal ($\Phi(r)=0$), le terme d'interaction dans l'expression de H est donné par :

$$H_{\text{int}} = -\frac{1}{c} \int J(r) A(r) dr \quad (3-34)$$

Dans l'espace k ce terme s'écrit :

$$H_{\text{int}} = -\frac{1}{c} J(k) A(k) \quad (3-35)$$

D'après la règle d'or de Fermi, la probabilité de transition par unité de temps et par unité de volume de l'état initial $|n\rangle$ vers l'état final $|n'\rangle$ est

$$W_{nn'} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle n' | H_{\text{int}} | n \rangle|^2 \delta\{\omega - \omega_{nn'}\} \quad (3-36)$$

Où $\hbar\omega_n$ et $\hbar\omega_{n'}$ sont respectivement les énergies de l'état initial et final.

L'énergie absorbée par unité de temps et par unité de volume s'écrit sous la forme

$$P = \hbar\omega W = |A(k)|^2 \sum_n \frac{\omega}{\hbar c^2} \int dt \langle n | J(k, 0) J^*(k, t) | n \rangle \exp(-i\omega t) \quad (3-37)$$

En tenant compte du fait que le potentiel vecteur est donné par

$E = \frac{i\omega}{c}A$ et $P = \sigma E^2$, on obtient la formule dite de Kubo-Greenwood [8, 9,10].

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{\pi e^2}{m^2 \omega} \sum_k \sum_{nn'} \frac{f(\varepsilon_{nk}) - f(\varepsilon_{n'k})}{\omega_{nn'}(k)} \frac{M_{nn'}^\alpha(k) M_{nn'}^\beta(k)}{\omega - \omega_{nn'}(k) + i\gamma} \quad (3-38)$$

Où $f(\varepsilon_{nk})$ est la fonction de Fermi, $\hbar\omega_{nn'} \equiv \varepsilon_{nk} - \varepsilon_{n'k}$ est la différence d'énergie entre les niveaux de Kohn-Sham et γ l'inverse de temps de relaxation.

$M_{nn'}^\alpha$ Sont les éléments matriciels des transitions optiques.

Dans le cas relativiste, le vecteur de la densité de courant est donné par

$$j = -ec\alpha \quad (3-39)$$

Avec α l'opérateur de Dirac, alors

$$M_{nn'} = \langle \Psi_n^k | c\alpha | \Psi_{n'}^k \rangle \quad (3-40)$$

Où Ψ_n^k est la fonction d'onde à quatre composantes.

3.5 Théorie de Drude-Sommerfeld

Pour les métaux, les composantes du tenseur de la conductivité optique sont données par la somme de la contribution interbande et intra bande [11]. Dans le domaine optique et pour les énergies basses des photons la contribution intrabande est dominante.

À partir de l'équation (3-38), on constate que l'expression de la conductivité optique est une somme double, l'une porte sur les transitions interbandes ($n \neq n'$) et l'autre sur les transitions intrabandes ($n = n'$) bandes d'énergies c'est à dire qui décrit la contribution et l'autre exprime la contribution

L'expression de la conductivité prend alors la forme suivante :

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = \sigma_{\alpha\beta}^{inter}(\omega) + \sigma_{\alpha\beta}^{intra}(\omega) \quad (3-41)$$

Dans modèle de Drude-Sommerfeld, le métal est assimilé à un gaz classique dans lequel l'électron effectue un mouvement diffusif. En présence d'un champ électrique E , l'équation de mouvement est donnée par [12]

$$\frac{d}{dt} \langle p \rangle = -\frac{\langle p \rangle}{\tau_D} - eE \quad (3-42)$$

τ_D le temps de relaxation

La densité de courant est donnée par

$$j = -Ne \frac{p}{m} \quad (3-43)$$

N : la densité de charges

m et e représentent la masse et la charge de l'électron.

Etant donné $p = m \frac{dr}{dt}$, la solution de l'équation (3.42) donne l'expression de la conductivité sous la forme [22]

$$\hat{\sigma}(\omega) = \frac{Ne^2 \tau_D}{m} \frac{1}{1 - i\omega \tau_D} = \frac{\omega_p^2}{4\pi[1/\tau_D - i\omega]} \quad (3-44)$$

Avec ω_p ; la fréquence plasma, elle est donnée par :

$$\omega_p^2 \equiv \frac{4\pi e^2}{m^2 \Omega} \sum_{nk} \delta(\varepsilon_{nk} - E_F) |M_{nn}|^2 \quad (3-45)$$

Où

E_F est l'énergie de Fermi.

Ω est le volume atomique

Le paramètre de temps de relaxation $\gamma_D = \frac{1}{\tau_D}$ qui figure dans la formule de

Drude-Sommerfeld est différent de celui de l'équation (3-38)

C'est un paramètre intrinsèque qui diffère d'un métal à un autre.

3.6 L'interaction électron- photon et les éléments matriciels

Tous les types de spectroscopie s'articulent sur l'interaction entre les électrons et les photons. Les rayonnements électromagnétiques sont traités dans le cadre classique, c'est à dire on utilise le potentiel vecteur $A_{q\lambda}(r)$ pour représenter les photons avec un vecteur d'onde ($\vec{q}$) et une polarisation λ . L'opérateur qui correspond à l'interaction electron-photon est donné par

$$\chi_{q\lambda} = -\frac{1}{c} J \cdot A_{q\lambda}(r) = -\frac{1}{c} J \cdot \hat{a}_\lambda A e^{iqr} \quad (3-46)$$

Avec J l'opérateur de la densité de courant

$$j_{el} = -ec\alpha \quad (3-47)$$

Le vecteur de polarisation dans l'équation (3-46) est réel pour la lumière polarisée linéairement ($\lambda = x, y, z$) Pour q dirigé suivant l'axe z , le vecteur de polarisation complexe est donné

$$\hat{a}_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm i \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3-48)$$

Il représente respectivement la polarisation circulaire gauche (droite) de la radiation. Dans le régime des fréquences optiques l'amplitude du potentiel vecteur varie lentement à l'échelle microscopique. Donc on peut développer le facteur exponentiel en série de Taylor

$$e^{iqr} = 1 + iqr - \frac{1}{2}(qr)^2 + \dots \quad (3-49)$$

Les matériaux dont on calcule les spectres magnéto-optiques possèdent un paramètre de maille $a \approx 2-10 \text{ \AA}$. Or, la lumière visible a une longueur d'onde qui varie entre 600 et 800 nm. Puisque $q = 2\pi/\lambda$, on peut faire l'approximation $q \rightarrow 0$ et garder uniquement le premier terme dans l'équation (3-49) pour calculer l'interaction du dipôle électrique.

Dans le cas des phénomènes magnéto-optiques pour un système à spins polarisés, le calcul de la structure électronique s'effectue dans un cadre purement relativiste et avec l'expression de l'interaction électron-photon, les éléments matriciels ont la forme

$$M_{nn'}^{q\lambda} = \langle \psi_{n'}^k | \chi_{q\lambda} | \psi_n^k \rangle \quad (3-50)$$

ψ_n et $\psi_{n'}$ sont respectivement les fonction d'onde de l'état initial et final.

L'évaluation des éléments matriciels conduit dans le cadre de la méthode SPR-LMTO-ASA conduit aux règles de sélection suivantes [13]

$$\Delta l = \pm 1 \quad (3-51)$$

$$\Delta j = 0, \pm 1 \quad (3-52)$$

$$\Delta m_j = \begin{cases} +1 & \text{pour } \lambda = + \\ -1 & \text{pour } \lambda = - \\ 0 & \text{pour } \lambda = z \\ \pm 1 & \text{pour } \lambda = x, y \end{cases} \quad (3-53)$$

Ce sont les règles de sélection dans la spectroscopie magnéto-optique.

3.7 Bibliographie

- [1] M.Dressel and G.Greiner, Electrodynamics of solids (Cambridge University Press, Cambridge, 2001).
- [2] W.H.Kleiner, Phys.Rev. 142 (1966) 318
- [3] J.Kerr, Philos.Mag.3, 321 (1877).
- [4] Martin D.H, Neal K F and Dean T J 1965 Proc. R . Soc **86** 605.
- [5] W.Reim and J.Schoenes,in Ferromagnetic Materials ,edited by E.P Wohlfarth and K.H.J.Buschow (North-Holland, Amesterdam, 1988),vol.4,p.588.
- [6] S.Visnovsky,Czech.J.Phys.B **34**,969 (1984).
- [7] M.Faraday ,Phil.Trans.R.Soc.**136**,1 (1846).
- [8] Z.Szotek, W.W.Temmerman, and H.Winter , Phys.Rev.B.47 , 4029 (1993).
- [9] C.S.Wang and J.Callaway, Phys.Rev.B 9, 4897 (1974).
- [10] m.Singh, C.S.Wang and J.Callaway, Phys.Rev.B 11, 287 (1975).
- [11]P.Ravindra,A.Delin,P.James,B.Johansson,J.M.Wills,R.Ahuja and O.Erikson, Phys.Rev.B **59**,15680 (1999).
- [12] V.Antonov, B.Harmon, A.Yaresko, Electronic structure and Magneto-optical properties of solids.pp 64-67.
- [13]M.M Dujardin, and M.C.Thèye, J.Phys .Chem.solid **32** 2033 (1971).

Chapitre04

Résultats et discussion

4.1 Introduction

L'élaboration de nouvelles structures cristallines à base de métaux de transition ayant des propriétés physiques (magnétiques, électriques, optiques...) exotiques différentes de celles observées dans les états cristallins usuels est la motivation de ce travail.

Le comportement magnéto-élastique et magnéto-optique des éléments 3d (Fe, Ni, Co) a fait l'objet de plusieurs travaux tant théoriques qu'expérimentaux notamment dans le domaine de stockage et d'enregistrement magnétique.

Dans ce travail, on calcule les propriétés structurales, magnétiques et magnéto-optiques des films ultraminces de Nickel et de Fer déposés par épitaxie pseudomorphique respectivement sur des substrats de Ir(001) et Au(001).

4.2 Technique de calcul

L'étude des surfaces par la méthode SPR-LMTO-ASA diffère de celle utilisée pour le volume. En effet, la cellule qui génère tout le système dépend de l'orientation de la surface considérée et elle doit être définie pour chaque orientation.

Pour une surface d'un cristal monoatomique, la rupture de la symétrie à la surface crée un nouvel environnement différent qui rend certains sites inéquivalents.

L'application de méthode SPR-LMTO-ASA à l'étude des films ultra minces nécessite la définition de certains détails techniques qui permettent l'élaboration des surfaces dans la direction volume (001).

4.4 Modélisation de la surface : super cellule

Dans ce travail, la méthode utilisée (SPR-LMTO-ASA) est basée sur le théorème de Bloch. Elle est conçue pour étudier des systèmes possédant une symétrie de translation dans les trois directions cristallographiques x , y , z (cristaux considérés infinis à l'échelle microscopique).

Le traitement théorique des surfaces pose alors le problème de la symétrie cristalline du matériau qui est brisée dans la direction perpendiculaire à la surface (cristaux semi-infinis) et par conséquent, le théorème de Bloch n'est plus applicable.

Pour remédier à ce problème de périodicité, on représente le cristal semi-infini par un empilement fini de plans atomiques (*slab*) orientés de sorte que le plan de surface soit perpendiculaire à l'axe z . le *slab* est répété infiniment, en séparant deux *slabs* consécutifs par un certain nombre de plans constitués d'atomes sphériques de charge nulle qu'on notera E (Empty).

L'association d'un *slab* et une couche de sphères vides, constitue une super-cellule et la succession suivant la direction perpendiculaire à la surface d'un nombre infini de super-cellules devient symétrique dans la direction z .

Pour que la surface conçue soit bien adaptée pour l'étude théorique, le choix de nombre de plans atomiques du *slab* ainsi que l'épaisseur de l'espace vide séparant deux *slabs* consécutifs doit respecter les deux conditions suivantes :

- a) l'espace vide entre deux *slabs* doit être suffisamment grand pour supprimer toute interaction mutuelle entre deux *slabs* consécutifs. Pour cela, on doit s'assurer que la charge électronique du plan central de l'espace vide reste nulle [1]. Cette condition assure la périodicité suivant l'axe perpendiculaire à la surface sans affecter le calcul de la structure de bandes
- b) le *slab* en tant que représentant du cristal semi-infini (volume+ surface) doit garder les propriétés de l'état massif au centre du *slab*. Pour cela le nombre de plans atomiques du métal dans le *slab* doit être suffisant pour retrouver les propriétés du cristal infini au centre du *slab*.

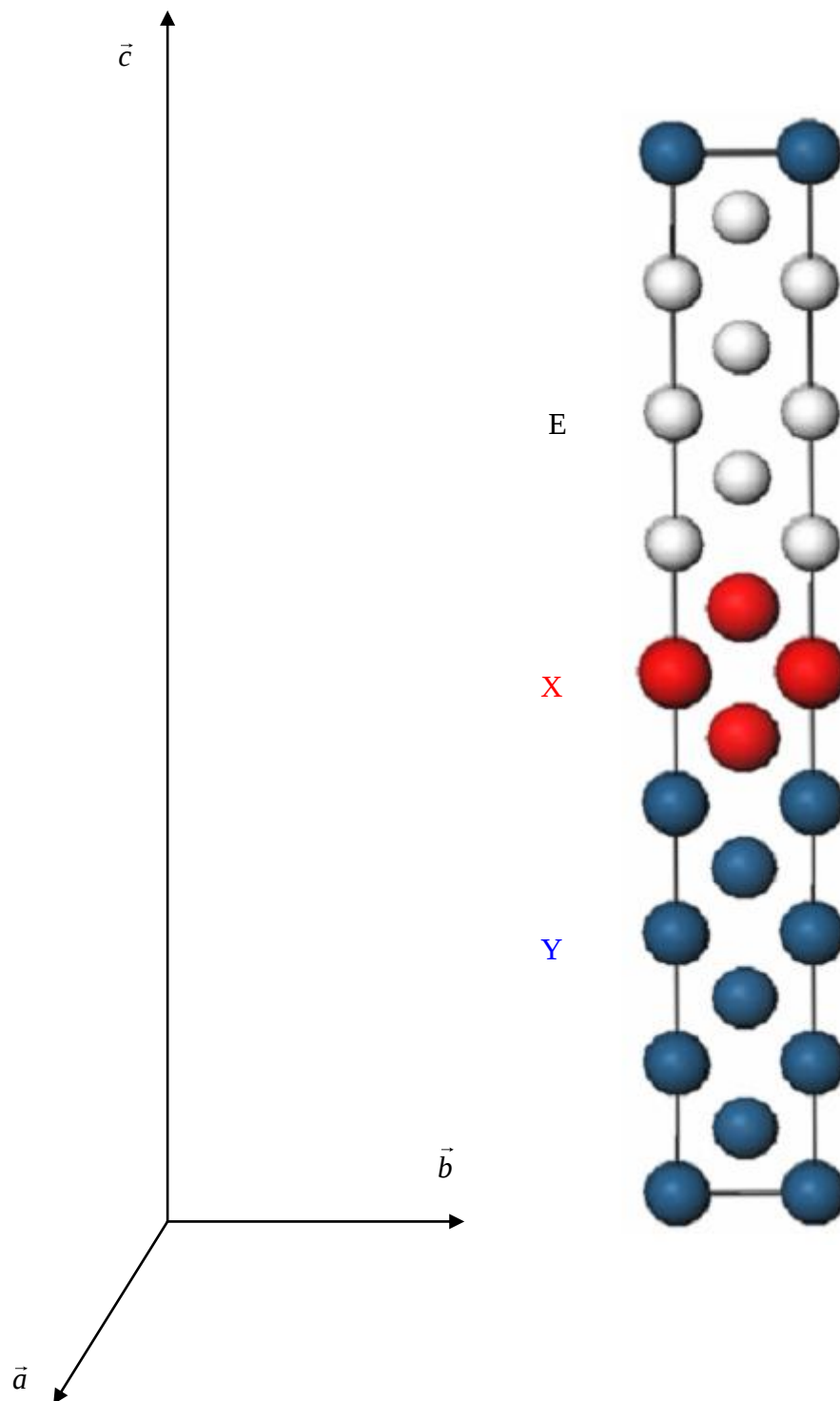


Figure.4.1 : Schéma de la super-cellule des films ultraminesces $X_n/Y(001)$ avec ($X=Ni, Fe$ et $Y=Ir, Au$)

4.4 Détails de calcul

La méthode utilisée pour le calcul de la structure de bandes est la méthode SPR-LMTO-ASA implémentée dans le code lmt05.0.0.2 avec un potentiel d'échange et de corrélation donné par la formule de Van Barth Headin dans le cadre de l'approximation de la densité locale (LSDA) (Local Spin Density Approximation) avec des corrections combinées.

La géométrie de base dans cette méthode de calcul est divisée en deux parties : une partie interstitielle et une partie *muffin-tin*.

À l'intérieur des sphères *muffin-tin* des fonctions de base sont développées en termes d'harmoniques sphériques et des fonctions radiales solutions de l'équation de Dirac.

Dans la partie interstitielle les fonctions de base sont proportionnelles à la solution régulière de l'équation de Laplace.

Les queues (tails) provenant des autres sphères sont données sous forme d'une combinaison linéaire des fonctions de Hankel ou de Newman. Le terme de l'interaction spin-orbite est inclus directement dans les éléments matriciels de l'Hamiltonien pour la partie qui se trouve dans les sphères *muffin-tin* et l'équation de Dirac est résolue d'une manière auto cohérente.

Pour le calcul des propriétés magnéto-optiques, les composantes du tenseur de la conductivité optique sont données par la somme des transitions interbande et Intra-bandes. Dans le calcul des transitions interbandes, on a adopté l'approximation du dipôle électrique et les éléments du tenseur de la conductivité optique sont donnés par la formule de la réponse linéaire de Kubo-greenwood.

Les transitions intra-bandes sont données par la formule de Drude. Elles ne sont appréciables qu'au voisinage de faibles valeurs de l'énergie des radiations incidentes ($\sim 1\text{eV}$).

4.4.1 Zone de Brillouin (ZB) : direction et point de haute symétrie

Pour réduire le temps de calcul, la méthode SPR-LMTO-ASA utilise les symétries du cristal et résout le problème dans une partie de la zone de Brillouin seulement, délimitée par les points dits de haute symétrie. Dans le cas de la surface (001) où la cellule unité est tétragonale, la partie de ZB concernée par les calculs, est un parallélépipède délimité par les côtés $2\pi/a$, $2\pi/b$, $2\pi/c$, où a , b , c sont les paramètres cristallins de la super-cellule.

Comme $c > (a, b)$ la zone de Brillouin est aplatie dans la direction z et la rupture des liaisons entre les *slabs* fait que les bandes d'énergie ne présente pas de dispersion

dans la direction z . Donc pour une valeur donnée de k dans le plan (k_x, k_y) , la situation est indépendante de k_z .

Pour ces deux raisons, la partie de la zone de Brillouin utilisée est réduite à un plan perpendiculaire à la direction (001). Nous avons utilisé seulement une partie de ZB délimitée par les points de haute symétrie $\Gamma(0,0,0)$, $X(0,0.5,0)$, $M(0.5,0.5,0)$, $A(0.5,0.5,0.04)$ dont les coordonnées (k_x, k_y) sont données en unité $(\pi/a, \pi/b)$ ou les paramètres a , b et c de la super-cellule sont donnés par : $a = b = a_0 / \sqrt{2}$ $c = na$ (n varie selon le système étudié). Les constantes de réseau $a_{0(\text{Ir})}$ et $a_{0(\text{Au})}$ sont données respectivement par les valeurs 3.84 Å et 4.09 Å.

La méthode SPR-LMTO-ASA est exprimée dans l'espace réciproque et tous les calculs se font dans la première zone irréductible de Brillouin (IBZ). Lors des calculs de la structure électronique et des propriétés magnétiques et magnéto-optiques, l'intégration numérique dans ZB se fait par la méthode des tétraèdres [2]. La précision des calculs dépend de la taille du tétraèdre qui à son tour dépend du nombre de subdivisions suivant les axes k_x, k_y, k_z (nombre de points k).

Pour les systèmes quasi-bidimensionnels, BZ exige un maillage suivant les directions du plan de surface (k_x, k_y) car selon la direction z les bandes d'énergie ne présentent pas de dispersion. D'autre part, pour des super-cellules où $c \gg (a, b)$, la zone de Brillouin est élargie dans le plan (k_x, k_y) par rapport à la direction k_z . Le choix du nombre de points k n'est pas arbitraire, mais il est plutôt le résultat de plusieurs tests : on augmente le nombre de subdivisions jusqu'à ce que la densité d'états devient pratiquement insensible à son augmentation. La convergence est obtenue en utilisant un nombre adéquat de points k qui correspondent à une subdivision k_x, k_y, k_z dans la zone irréductible de Brillouin.

4.5 Systèmes $\text{Ni}_n/\text{Ir}(001)$

4.51 Propriétés structurales

Généralement le désaccord du réseau dû à l'épitaxie pseudomorphique est induit par des contraintes bi axiales exprimées par le module de Young Y et le taux de Poisson ν . Pour le système $\text{Ni}_n/\text{Ir}(001)$ à 2D .i.e dans le plan (001), le paramètre de maille de la surface du substrat a une symétrie carrée. En tenant compte de la différence entre le module de Young Y de L'Iridium ($Y_{\text{Ir}}=600$ GPa) qui est plus élevé que celui de Nickel ($Y_{\text{Ni}}=215$ GPa) [3] , la distance inter-atomique à 2D dans le film du Nickel est imposée par le substrat.

Dans le modèle adopté dans ce travail, la croissance du film ferromagnétique est considérée comme pseudomorphique avec le même paramètre de maille à 2D entre le substrat et le film.

La croissance du film ultramince du nickel sur le substrat de l'Iridium (001) est possible et elle conduit à une croissance couche par couche parfaite. Et par conséquent l'interdiffusion entre le film et le substrat ne peut avoir lieu à 0K.

La croissance pseudomorphique du nickel à faces centrées sur des substrats d'Iridium est caractérisée par une épaisseur de deux plans atomiques [4]. Donc le choix du nombre des plans atomiques dans le film ultramince est largement justifié.

Dans le but de trouver la distance optimale entre les plans atomiques du film de nickel, nous avons effectué la relaxation des systèmes $\text{Ni}_n/\text{Ir}(001)$ à travers un processus d'optimisation de la distance interplan du film en fonction de l'énergie totale du système. La figure 4.2 résume les courbes de relaxation calculées pour les systèmes $\text{Ni}_n/\text{Ir}(001)$.

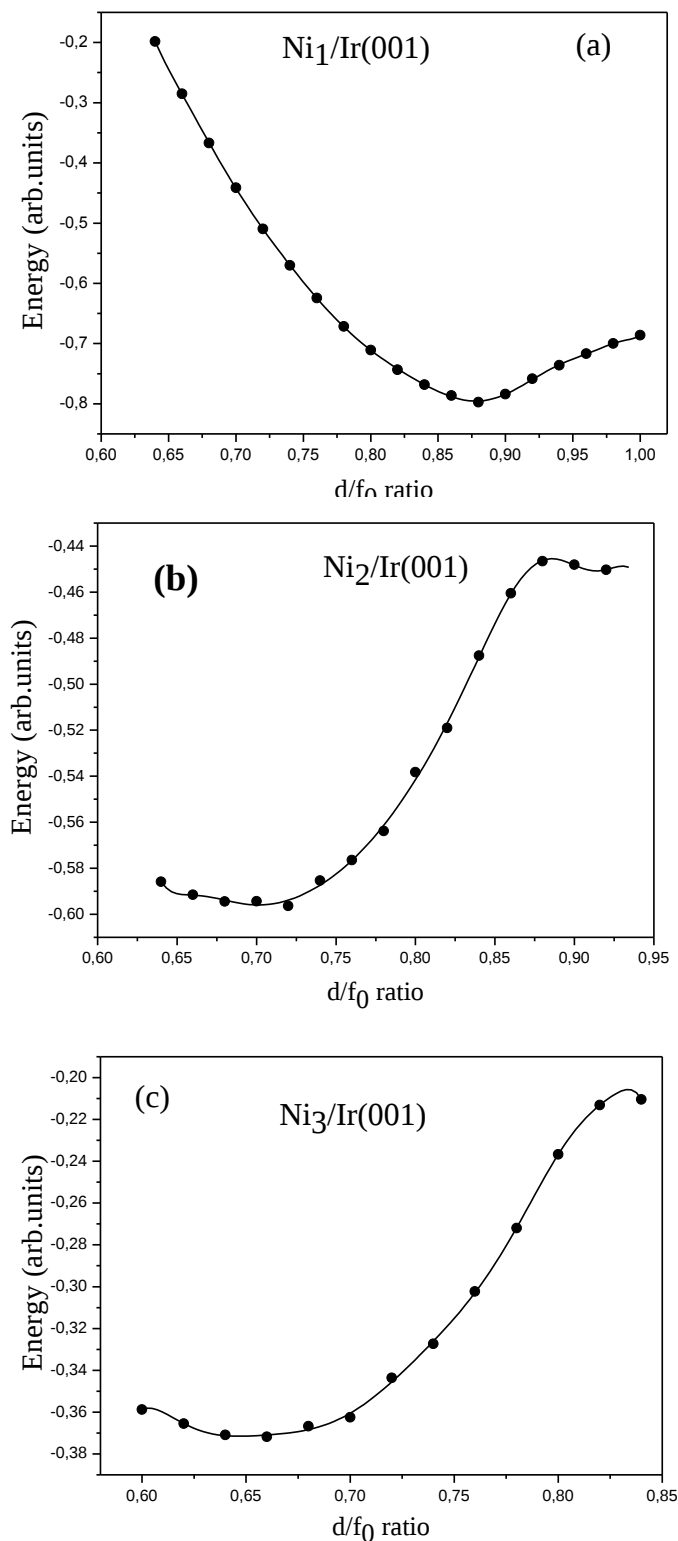


Figure 4.2 : Processus de relaxation des systèmes $Ni_n/Ir(001)$. Les cercles pleines sont les valeurs calculées et les lignes continues sont les fits (d et f_0 représentent respectivement la distance inter-plan dans le film et le substrat)

La distance de référence f_0 est celle qui sépare deux plans atomiques d'Iridium. Elle est prise égale à 1.92 Å pour tous les systèmes.

Pour le système $\text{Ni}_1/\text{Ir}(001)$, la distance optimale à l'interface entre le substrat et le premier plan atomique du film est égale à 1.689 Å. À partir de la fig 4.2-b, la distance entre le premier et le deuxième plan atomique du nickel dans le système $\text{Ni}_2/\text{Ir}(001)$ est donnée par la valeur 1.346 Å. Elle correspond à une diminution de 23.5% par rapport à celle du volume qui vaut 1.76 Å. Pour le système $\text{Ni}_3/\text{Ir}(001)$ (fig 4.2-c) et après avoir déposé le troisième plan atomique du nickel, l'équilibre est trouvé pour une distance de 1.240 Å qui représente une diminution de l'ordre de 21%.

À partir de ces résultats, le paramètre de maille du nickel dans la direction de croissance est 2.586 Å. Il correspond à un taux de tétragonalité c/a égal à 0.954 proche de l'unité.

Donc l'épitaxie du Nickel est pseudomorphique et elle est caractérisée par une relaxation du film ultramince dans la structure tétragonale centrée (en anglais : body centered tetragonal bct).

Cette structure cristalline exotique du film du nickel influence les propriétés magnétiques et magnéto-optiques. En effet la présence de l'interaction Spin-Orbite conduit à un état fondamental qui dépend de l'orientation relative de l'aimantation et les axes cristallographiques .i.e il y a une corrélation entre les propriétés cristallographiques et les propriétés magnétiques et magnéto-optiques du film du nickel.

4.5.2 Propriétés magnétiques

Le but de cette section est de calculer le moment magnétique par atome et de déterminer la phase magnétique des films ultraminces de Nickel. Les systèmes étudiés sont donnés par la formule $\text{Ni}_n/\text{Ir}(001)$ avec $n=1, 2, 3$.

L'étude des propriétés magnétiques consiste à calculer le moment magnétique (et la phase magnétique) des films ultraminces de $\text{Ni}_n/\text{Ir}(001)$ en tenant compte de la corrélation entre la structure cristalline et le moment magnétique. En utilisant différents méthodes de calcul, le moment magnétique de bcc Ni varie entre $0.52 \mu_B$ et $0.55 \mu_B$ [5]. Les couches supérieures du Nickel déposés sur des substrats (001) ou (111) ont des moments magnétiques différents. En effet, les couches supérieures de Ni déposés sur GaAs(001) sont ferromagnétiques avec un moment magnétique très proche de celui du matériau massif [06].

A partir des résultats trouvés dans la section précédente, nous avons étudié les propriétés magnétique via le calcul du moment magnétique par atome dans chaque plan atomique du film de Ni.

La distribution du moment magnétique est résumée dans le tableau1.

System Layer	μ_s	μ_L	μ_{tot}
Ir(c)	0,000	0,000	0,000
Ni₁/Ir(001)			
Ir(I)	0,109	0,014	0,123
Ni(1)	0,732	0,110	0,842
Ni₂/Ir(001)			
Ir(I)	0,066	0,010	0,076
Ni(1)	0,333	0,020	0,353
Ni(2)	0,549	0,088	0,637
Ni₃/Ir(001)			
Ir(I)	0,005	0,001	0,007
Ni(1)	0,181	0,013	0,194
Ni(2)	0,389	0,039	0,428
Ni(3)	0,406	0,052	0,458

Tableau 4.1. Distribution des moments magnétiques par atome (en unité μ_B) dans le système Ni_n/Ir(001) ($n=1, 2, 3$) (C et I représentent respectivement le centre et l'interface du substrat)

Les moments magnétiques par atome à la surface pour la premier et le deuxième plan atomique de Ni dans les films Ni₁/Ir(001) et Ni₂/Ir(001) sont plus grands que ceux mesurés dans le nickel massif. Ils représentent respectivement des augmentations de 31.2% et 8.5%.

Pour le troisième plan atomique qui détermine la structure cristalline du film ultramince de Nickel, le moment magnétique par atome à la surface est égal à $0.48 \mu_B$. Il représente une diminution de 21.55% par rapport au Nickel massif. Cette diminution est due essentiellement à l'absence de la croissance pseudomorphique à partir du deuxième plan atomique. En outre, dans nos calculs nous n'avons pas introduit l'approximation de la polarisation orbitale [7] qui augmente la valeur du moment magnétique orbital.

La différence de l'électronégativité entre le Nickel et l'Iridium favorise le transfert de charge entre le substrat et le film.

System Layer	charge Q	s		p		d	
		up	down	up	down	up	down
Ir(bulk)	9,0000	0,38131	0,38131	0,47495	0,47495	3,64374	3,64374
Ni(bulk)	10,0000	0,32647	0,33057	0,35931	0,38097	4,60910	3,99358
Ni₁/Ir(001)							
Ir(I)	8,96925	0,40222	0,40256	0,47177	0,47181	3,66522	3,55567
Ni(1)	9,91031	0,31446	0,31132	0,25493	0,25250	4,75185	4,02525
Ni₂/Ir(001)							
Ir(I)	8,98524	0,40196	0,40336	0,46173	0,46409	3,66188	3,59222
Ni(1)	10,09729	0,32680	0,32829	0,38884	0,39724	4,49941	4,15671
Ni(2)	9,76093	0,31299	0,31272	0,23015	0,23547	4,61172	4,05788
Ni₃/Ir(001)							
Ir(I)	8,93258	0,39982	0,40039	0,45562	0,45747	3,61372	3,60555
Ni(1)	10,14101	0,33510	0,33756	0,40786	0,41319	4,41837	4,22893
Ni(2)	10,00760	0,33058	0,33055	0,36892	0,37865	4,49872	4,10018
Ni(3)	9,73243	0,30175	0,30367	0,22694	0,23074	4,54098	4,12835

Tableau 4.2 Transfert partiel de charge entre différents plans atomiques dans les systèmes Ni_n/Ir(001)(n=1, 2, 3) (I représente l'interface du substrat)

A partir du tableau 4.2, on constate qu'il y a un transfert de charge du plan atomique Ni(2) vers le plan atomique Ni(1) dans le système Ni₂/Ir(001). Ce transfert est caractérisé par une augmentation de la charge des états *p* plus que la charge des états *d* ; d'où l'augmentation du moment magnétique dans le plan atomique Ni(2). Dans le système Ni₃/Ir(001), le transfert de charge le plus important s'effectue entre les plans atomiques Ni(3) et Ni(1) de sorte que le transfert vers les états *p*↑ et *p*↓ représente 36.84% et 39.43% par rapport a Ni massif.

La valeur du moment magnétique dans les films ferromagnétiques ultraminces, est augmentée par l'apparition des liaisons pendantes à la surface ainsi que la dilatation de la distance interplan dans le film.

Au cours du processus de la relaxation des films Ni_n/Ir(001), il est clair que la compression de la distance interplan a conduit à un moment magnétique réduit par rapport à celui du nickel massif. Le transfert de charge est aussi responsable de la diminution du moment magnétique à l'interface.

La légère polarisation magnétique des plans atomiques de l'Iridium au niveau de l'interface est due essentiellement à l'hybridation entre les orbitales de Ni et Ir.

Pour trouver la phase magnétique des films ultraminces, nous avons calculé les densités partielles d'états (figures 4.3).

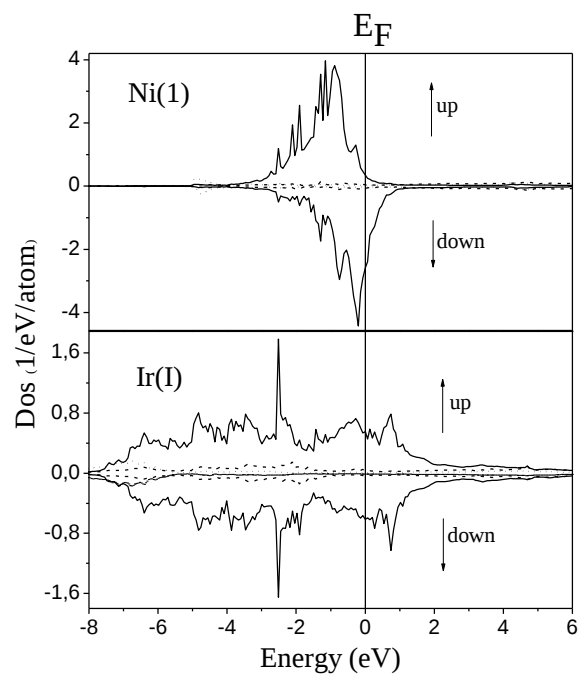


Figure 4.3 (a) : Densités d'états partielles dans le système $\text{Ni}_1/\text{Ir}(001)$
(s : points, p : tirets et d : lignes continues)

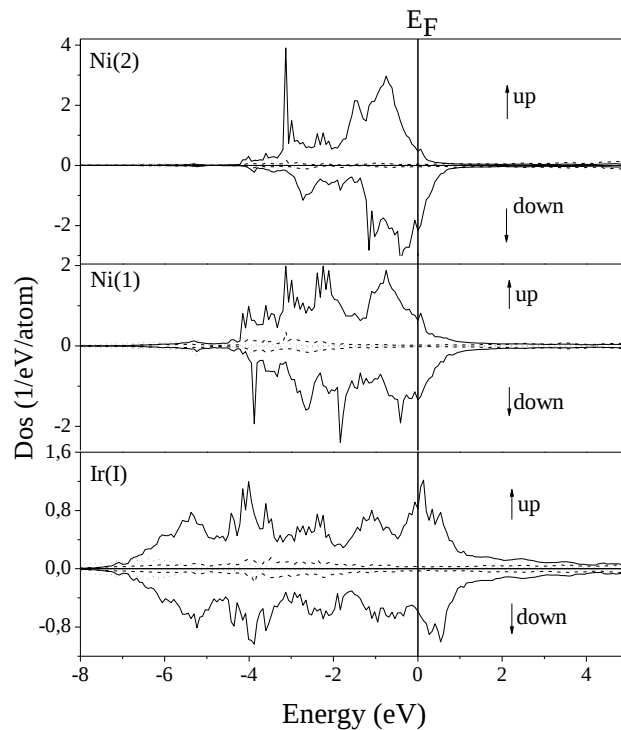


Figure 4.3 (b) : Densités d'états partielles dans le système $\text{Ni}_2/\text{Ir}(001)$
(s : points, p : tirets et d : lignes continues)

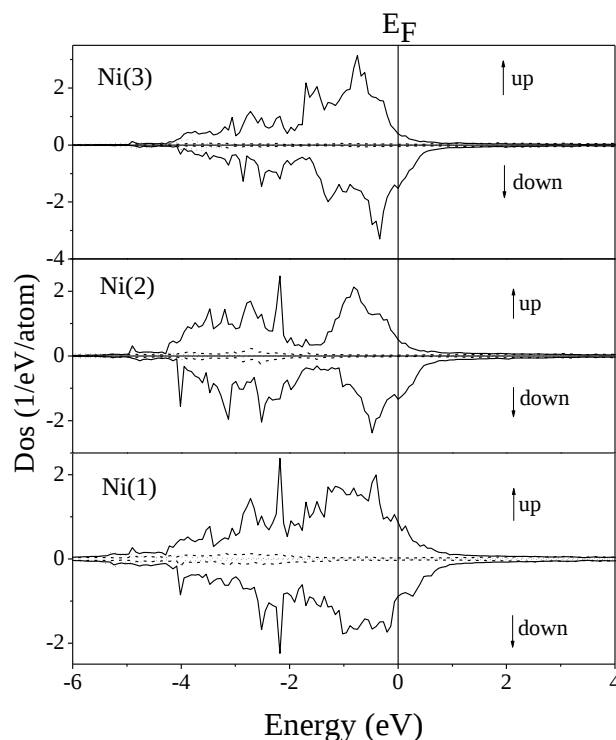


Figure 4.3 (c) : Densités d'états partielles dans le système $\text{Ni}_3/\text{Ir}(001)$
(s : points, p : tirets et d : lignes continues)

Il est clair que les propriétés magnétiques proviennent des états d et le couplage magnétique interplan et intra plan dans le film du Nickel est ferromagnétique. Dans le régime pseudomorphique, la maille du film tend à se contracter ce qui explique davantage la décroissance continue du moment magnétique. Donc le système étudié donne une réponse magnéto-optique.

4.5.3 Propriétés magnéto-optiques

Les calculs de P-MOKE pour les films ultraminces de Ni sont représentés dans les spectres de la figure 4.4. La gamme d'énergie est élargie jusqu'à 9 eV.

Pour Le système $\text{Ni}_1/\text{Ir}(001)$, le spectre de la rotation Kerr possède deux pics négatifs dans le domaine du visible, le premier à $E=2$ eV et le deuxième à $E=6.9$ eV. Le système $\text{Ni}_2/\text{Ir}(001)$ est caractérisé également par deux pics dans le domaine du visible. A $E=4$ eV la rotation est positive avec une faible valeur de θ par contre à $E=7.4$ eV, le pic est négatif. Les pics caractéristiques du système $\text{Ni}_3/\text{Ir}(001)$ sont négatifs et se trouvent dans le domaine du visible à $E=2.5$ eV et $E=7.3$ eV.

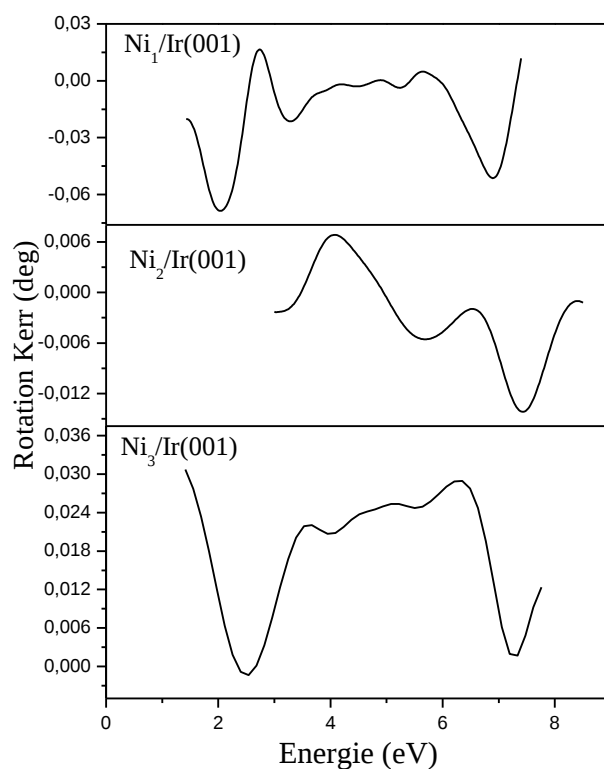


Figure 4.4 : Spectre des rotations Kerr dans les systèmes $\text{Ni}_n/\text{Ir}(001)$

En conclusion, la réponse magnéto-optique dans le système $\text{Ni}_n/\text{Ir}(001)$ est caractérisée par deux pics dans le domaine du visible.

Pour expliquer l'origine microscopique des différents pics présents dans les spectres de l'effet Kerr polaire, nous avons calculé la structure de bandes qui est représentée dans les figures 4.4. Toutes les bandes représentent une décomposition (splitting) due à l'interaction Spin-Orbite qui a été incluse dans les calculs relativistes.

A cause de la nature métallique des systèmes $\text{Ni}_n/\text{Ir}(001)$, le gap d'énergie disparaît. Comme les bandes d'énergie sont très serrées, il est difficile de distinguer les bandes individuelles correspondant aux états partiels de chaque plan atomique. Nous nous sommes donc satisfaits d'une explication qualitative des transitions interbandes et nous avons tenu compte uniquement des transitions entre états localisés.

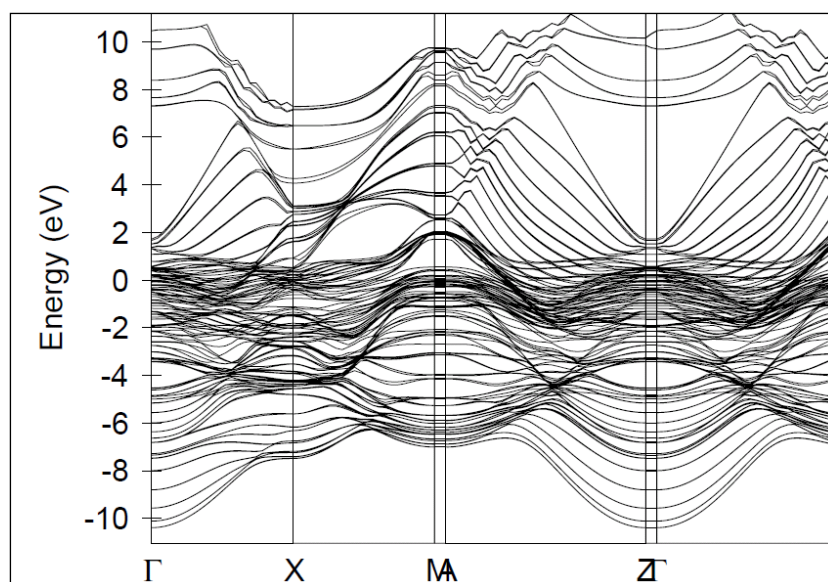


Figure 4.5 (a) : Structure de bandes dans le système $\text{Ni}_1/\text{Ir}(001)$.

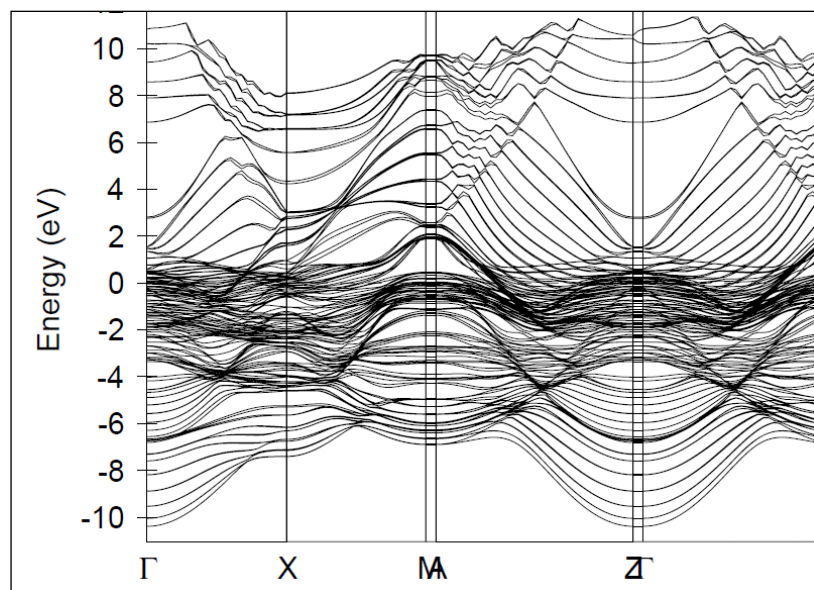


Figure 4.5 (b) : Structure de bandes dans le système $\text{Ni}_2/\text{Ir}(001)$.

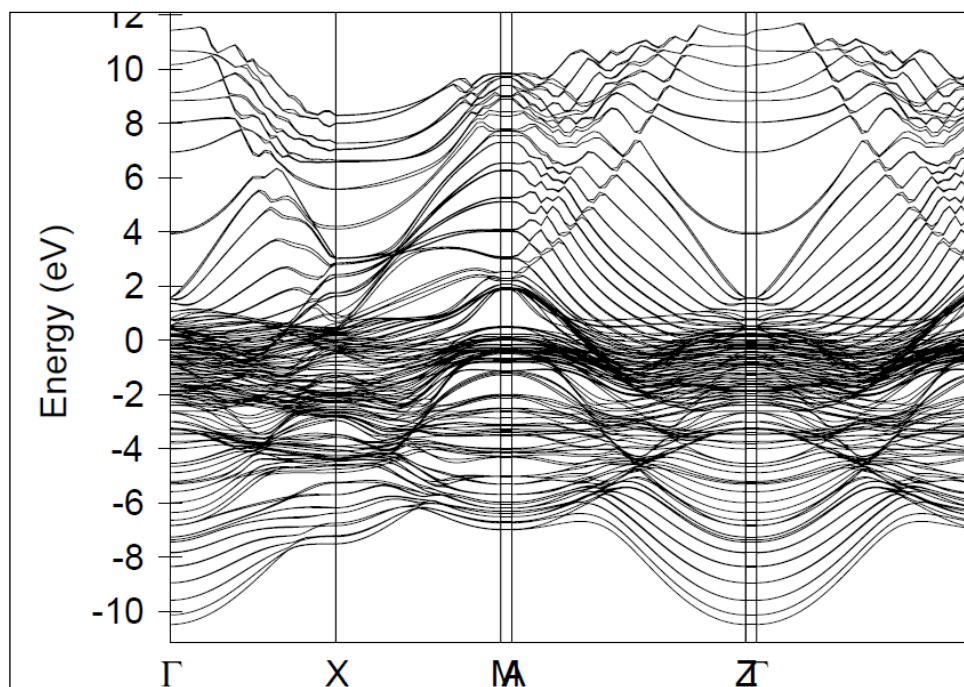


Figure 4.5 (c) : Structure de bandes dans le système $\text{Ni}_3/\text{Ir}(001)$.

La détermination des transitions interbandes responsables des effets magnéto-optiques exige une analyse combinée des spectres des densités d'états, de la structure de bandes et des tenseurs de la conductivité optique.

En effet la rotation Kerr est augmentée par les grandes valeurs de la conductivité non-diagonale. La figure 4.5 résume les conductivités non-diagonales pour tous les systèmes $\text{Ni}_n/\text{Ir}(001)$ ($n=1, 2, 3$).

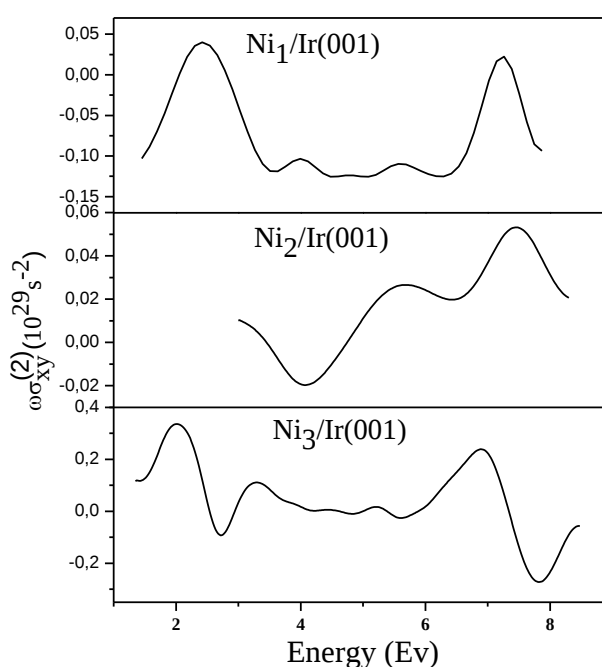


Figure 4.5 : Conductivité optique $\omega\sigma_{xy}^{(2)}$ dans les systèmes $\text{Ni}_n/\text{Ir}(001)$.

Il est clair que les maxima et les minima de $\omega\sigma_{xy}^{(2)}$ correspondent respectivement aux pics négatifs et positifs dans le spectre de la rotation Kerr ce qui explique la contribution dominante des éléments non-diagonaux de la conductivité magnéto-optique dans les propriétés magnéto-optiques.

En tenant compte de toutes ces considérations, les transitions interbandes qui donnent lieu aux rotations Kerr sont données dans le tableau ci-dessous.

système	Rotations $\theta_k(deg)$	Transitions	Z.B	Plan atomique
Ni₁/Ir(001)	-0.068 (2.04eV)	s↓→p↑ d↑→p↑	MA-ZΓ ZΓ	Ni(1)
	-0.051 (6.89eV)	d↓→p↑	Γ	
Ni₂/Ir(001)	+0.0068 (4.07eV)	d↑→p↓	MA	Ni(2)
	-0.014 (7.42eV)	s↓→p↓	X	
		d↑→p↑	X-MA	
Ni₃/Ir(001)	-0.030 (2.53eV)	d↑→p↑	MA	Ni(3)
	-0.028 (7.33eV)	s↓→p↑	MA	
		d↑→p↓	X- Γ	

Tableau 4.3 Transitions interbandes dans les systèmes (Ni_n/Ir(001))

Le calcul des propriétés magnéto-optiques des films ultraminces Ni_n/Ir(001), est caractérisé par des rotations qui ont la même forme dans les systèmes Ni₁/Ir(001) et Ni₂/Ir(001) tandis que le système Ni₂/Ir(001) contient un deuxième pic positif avec un décalage du spectre vers les énergies les plus élevées. Cela est dû respectivement au spin-flip entre les états localisés et la forte hybridation entre les états *p* et *d*. La fluctuation des pics sur l'axe des énergies est due essentiellement à la variation du moment magnétique dans les systèmes étudiés suite à la diminution de la distance interatomique dans les films ultraminces.

4.6 Systèmes Fe_n/Au(001)

4.6.1 Propriétés structurales

Dans cette section nous allons calculer l'évolution structurale des films ultraminces de Fer déposés par épitaxie pseudomorphique sur un substrat cfc Au(001).

L'or cristallise dans la structure cfc avec un paramètre de maille $a_{Au}=4.09\text{\AA}$ et sa croissance dans la direction (001) conduit à un paramètre de maille plan $a_{Au(001)}=1/2[110]_{Au}=a_{Au}/\sqrt{2}=2.892\text{\AA}$.

A 2D, le réseau est carré et la distance inter-atomique entre les atomes de fer dans le plan de croissance est imposée par Au. Donc le film ultramine peut être déposé plan par plan.

Dans le but d'étudier la relaxation du système, nous avons adopté la même démarche que celle utilisée dans les systèmes Ni_n/Ir(001). Les résultats des calculs sont représentés dans les figures 4.6.

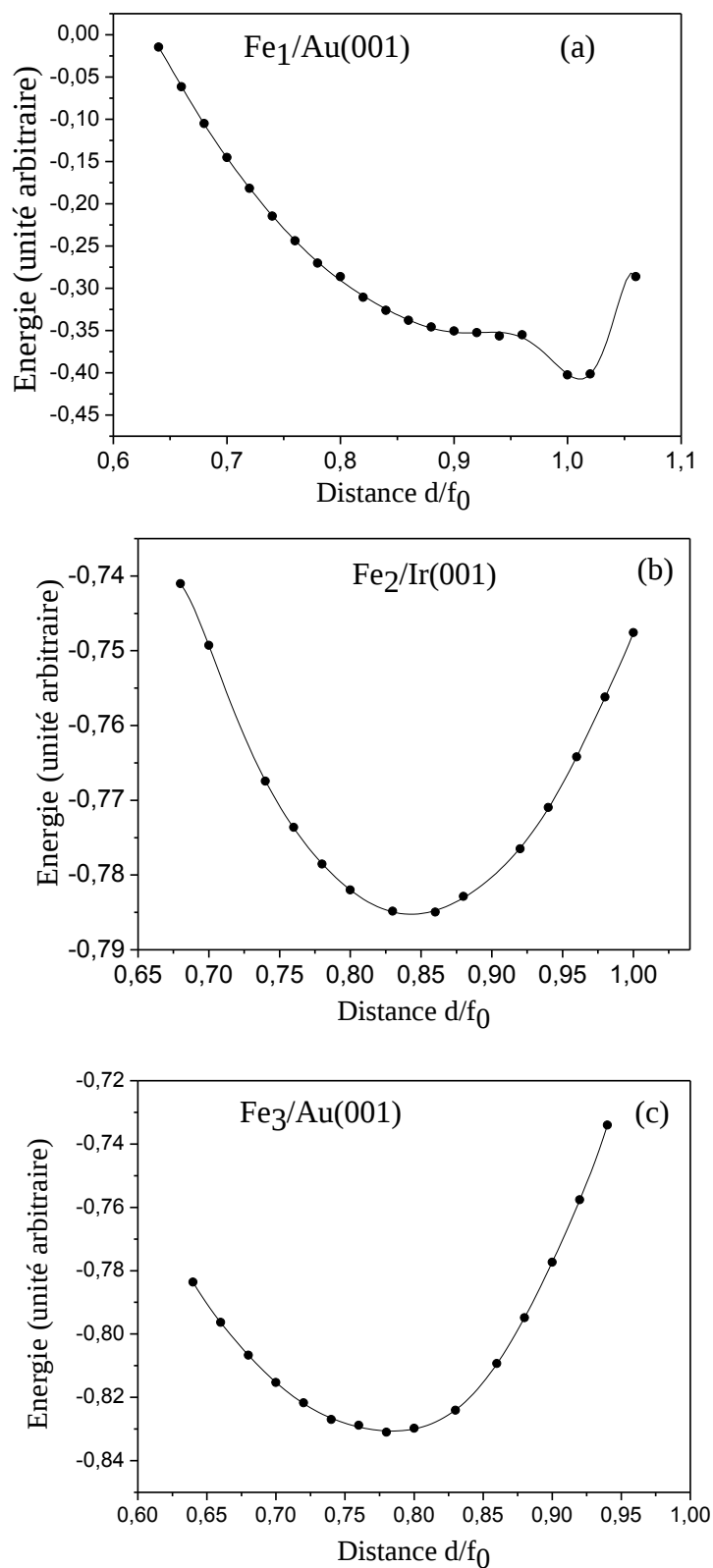


Figure 4.6 : Processus de relaxation des systèmes $Fe_n/Au(001)$. Les cercles pleines sont les valeurs calculées et les lignes continues sont les fits (d et f_0 représentent respectivement la distance inter-plan dans le film et le substrat)

La distance de référence dans le système $\text{Fe}_n/\text{Au}(001)$ est donnée par la valeur $f_0 = 2.045 \text{ \AA}$.

Dans la figure 4.6 (a), la distance optimale entre le premier plan atomique de Fe et Au à l'interface est égale à $2.063 \text{ \AA}$. Pour le système $\text{Fe}_2/\text{Au}(001)$, l'énergie est minimale pour la distance $1.60 \text{ \AA}$ entre le premier et le deuxième plan atomique du film. Elle représente une augmentation de 11.88% par rapport à la même distance dans le Fer massif. Dans le système $\text{Fe}_3/\text{Au}(001)$, l'équilibre est trouvé pour une distance entre le deuxième et le troisième plan atomique de Fer égale à $1.72 \text{ \AA}$. Elle constitue une augmentation de 20.28% par rapport au Fer massif.

Il est clair que le paramètre de maille dans la direction de croissance est $3.32 \text{ \AA}$. Donc après la relaxation des différents systèmes, la structure cristalline établie dans le film ultramince de Fer déposé sur un substrat de $\text{Au}(001)$ est tétragonale centré (bct : body centered tetragonal) avec un taux de tétragonalité $c/a = 1.62$ et le régime pseudomorphique dans le film ultramince de Fer déposé par épitaxie sur Au est supérieur à trois plans atomiques.

4.6.2 propriétés magnétiques

Après avoir relaxé le système, le point de départ pour étudier les propriétés magnétiques des systèmes $\text{Fe}_n/\text{Au}(001)$ ($n=1, 2, 3$) est basée sur le concept de corrélation entre la structure cristalline et le comportement magnétique. Pour cela, nous avons calculé le moment magnétique par atome dans chaque plan atomique du film. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 4.

System Layer	μ_s	μ_L	μ_{tot}
Au(c)	-0.00358	-0.00009	-0.00367
Fe₁/Au(001)			
Au(I)	0.03589	0.02273	0.05861
Fe(1)	3.14127	0.11005	3.25131
Fe₂/Au(001)			
Au(I)	0.02660	0.01679	0.04339
Fe(1)	2.41623	0.09348	2.50972
Fe(2)	2.84439	0.15495	2.99934
Fe₃/Au(001)			
Au(I)	0.03528	0.01717	0.05245
Fe(1)	2.80288	0.07903	2.88192
Fe(2)	2.28601	0.06335	2.34936
Fe(3)	2.80740	0.11462	2.92201

Tableau 4.4 Répartition des moments magnétiques en unité μ_B dans les systèmes $\text{Fe}_n/\text{Au}(001)$ (C et I représentent respectivement le centre et l'interface du substrat)

Dans le système $\text{Fe}_1/\text{Au}(001)$, Au présente une très légère polarisation magnétique caractérisée par une faible valeur du moment magnétique. Cette polarisation est due essentiellement à l'hybridation des orbitales de Fe et Au. Le moment magnétique du film de Fe est plus grand que celui d'une monocouche isolée de Fe ($3.00\mu_B$) et celui d'une surface ouverte de Fe cristallisé dans la structure cubique centrée dans la direction (001) ($2.97\mu_B$). Par conséquent les moments magnétiques trouvés sont la conséquence directe de la nouvelle structure cristalline du film de Fe. Pour les systèmes $\text{Fe}_2/\text{Au}(001)$ et $\text{Fe}_3/\text{Au}(001)$, le film n'a pas influencé le substrat et la polarisation de Au à l'interface est négligeable. Le substrat est paramagnétique.

Pour mieux comprendre la corrélation entre la structure cristalline et le comportement magnétique, on constate que pour le système $\text{Fe}_3/\text{Au}(001)$ le moment magnétique du plan atomique à la surface a subi une augmentation de 2.34 % par rapport au deuxième plan dans le système $\text{Fe}_2/\text{Au}(001)$. Cette augmentation du moment magnétique est accompagnée par une augmentation relative de la distance interplan égale à 6.97 %. Il est donc clair que l'effet de la surface est plus dominant que celui de relaxation.

A partir des résultats trouvés dans cette étude il y a une faible corrélation entre la structure cristalline du film et son comportement magnétique. En effet pour les trois systèmes étudiés l'augmentation de la distance inter-atomique n'a pas affecté les valeurs des moments magnétiques. Les calculs également ont conduit à une phase magnétique caractérisée par un couplage ferromagnétique.

4.6.3 Propriétés magnéto-optiques

Pour étudier la réponse magnéto-optique des films ultramincs de Fe déposés par épitaxie pseudomorphique sur $\text{Au}(001)$, nous avons calculé les spectres de P-MOKE des systèmes $\text{Fe}_n/\text{Au}(001)$ dans une gamme d'énergie élargie jusqu'à 10 eV. Les rotations magnéto-optiques de Kerr sont illustrées dans la figure 4.7.

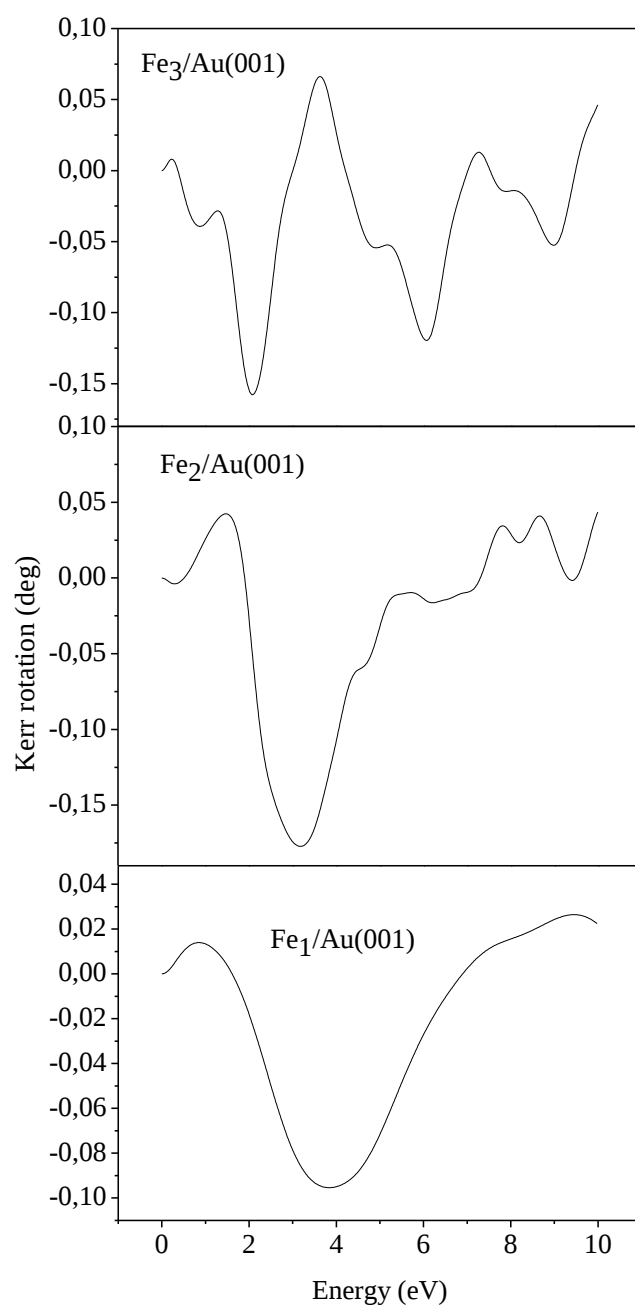


Figure 4.7 Spectre des rotations Kerr dans les systèmes Fe_n/Au(001).

Les spectres sont caractérisés par un pic négatif dans le domaine du visible. En effet le système $\text{Fe}_2/\text{Au}(001)$ (Fig4.7-b) représente un pic négatif à $E = 3.204\text{eV}$ et le système $\text{Fe}_3/\text{Au}(001)$ (Fig4.7-c) est caractérisé par un pic négatif à $E = 3.837\text{eV}$. Or le système $\text{Fe}_1/\text{Au}(001)$ possède deux pics négatifs: le premier à $E = 2.081\text{ eV}$ et le deuxième à $E = 6.061\text{ eV}$. Le seul pic positif dans le spectre du système $\text{Fe}_1/\text{Au}(001)$ se trouve à $E = 3.612\text{ eV}$.

L'origine microscopique des pics caractérisant les systèmes $\text{Fe}_n/\text{Au}(001)$ est donnée par la combinaison des spectres de la structure de bandes, les densités d'états et les éléments non-diagonaux du tenseur de la conductivité magnéto-optique. Les figures 4.8 représentent les structures de bandes. Elles sont caractérisées par une décomposition des bandes due à l'interaction (S.O) et une absence du gap énergétique ; ce qui confirme la nature métallique des films étudiés.

L'apparition du deuxième et troisième pic dans le système $\text{Fe}_1/\text{Au}(001)$ est due à la forte hybridation entre les orbitales de Au et Fe.

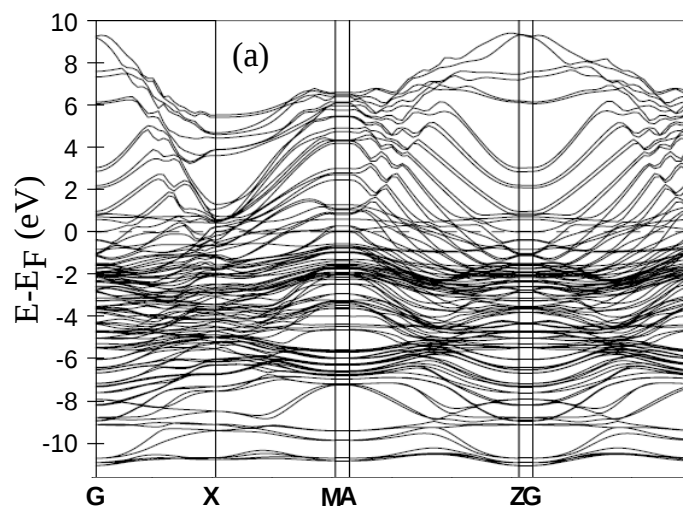


Figure 4.8 (a) : Structure de bandes dans le système $\text{Fe}_1/\text{Au}(001)$.

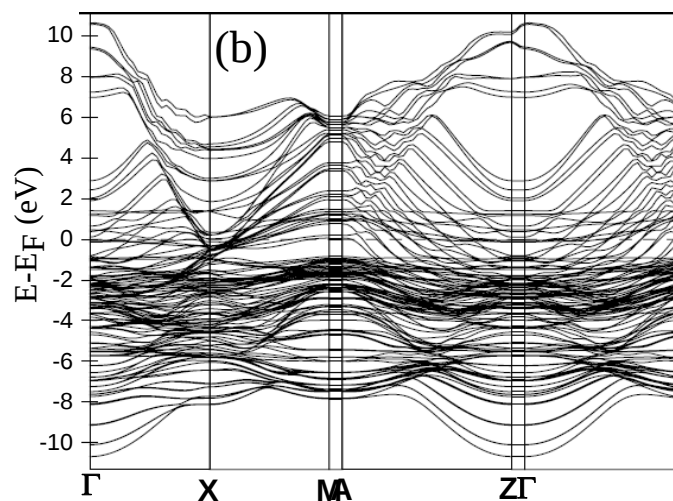


Figure 4.8 (b) : Structure de bandes dans le système $\text{Fe}_2/\text{Au}(001)$.

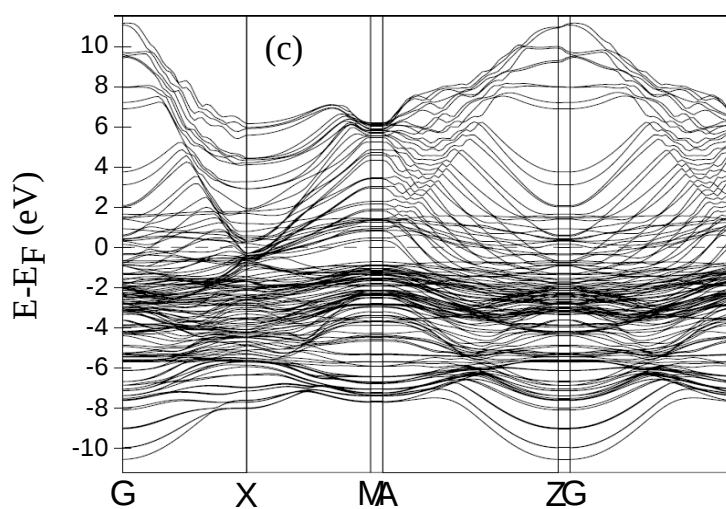


Figure 4.8 (c) : Structure de bandes dans le système $\text{Fe}_3/\text{Au}(001)$.

L'augmentation ou la diminution de la valeur de la rotation Kerr est directement liée aux éléments non-diagonaux du tenseur de la conductivité magnéto-optique qui sont résumés dans la figure 4.9.

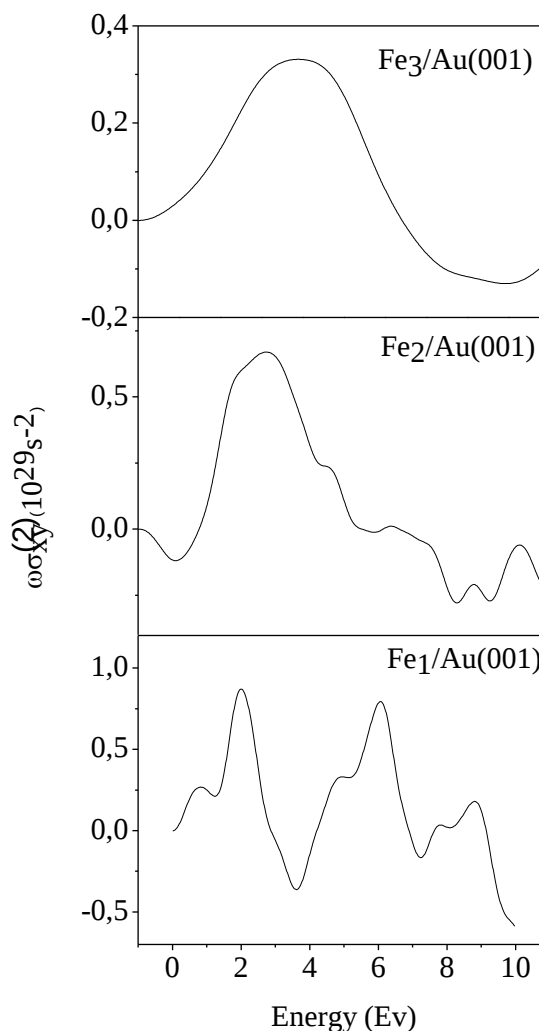


Figure 4.9 : Conductivité optique $\omega\sigma_{xy}^{(2)}$ dans les systèmes $\text{Fe}_n/\text{Au}(001)$.

Les maxima et les minima de $\omega\sigma_{xy}^{(2)}$ correspondent respectivement aux pics négatifs et positifs dans les spectres de la rotation Kerr ce qui explique la contribution dominante des éléments non-diagonaux de la conductivité magnéto-optique dans les propriétés magnéto-optiques.

Vu la complexité de la structure de bandes (bandes serrées), nous nous sommes satisfaits d'une explication qualitative des transitions interbandes entre les états localisés seulement. Pour cela, nous avons calculé les densités d'états qui sont illustrés dans les figures 4.10.

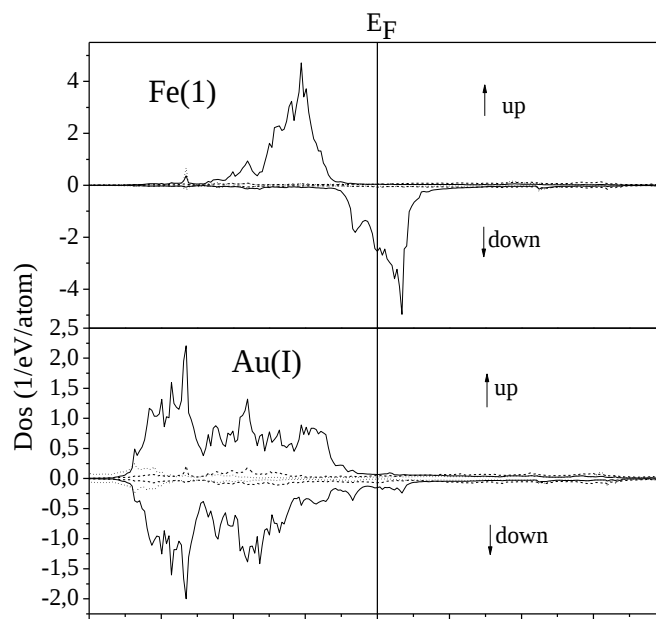


Figure 4.10 (a) : Densités partielles d'états dans le système $\text{Fe}_1/\text{Au}(001)$
(s : points, p : tirets et d : lignes continues)

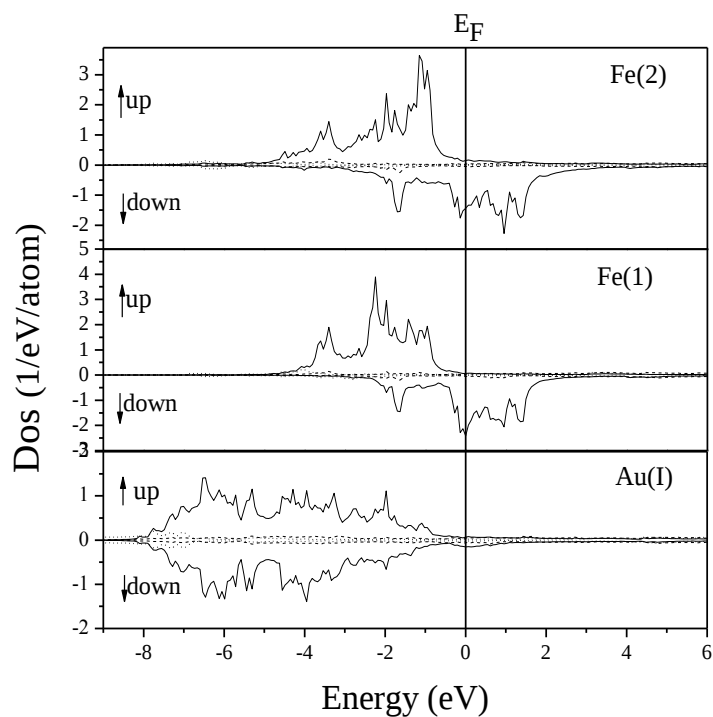


Figure 4.10 (b) : Densités partielles d'états dans le système $\text{Fe}_2/\text{Au}(001)$
(s : points, p : tirets et d : lignes continues)

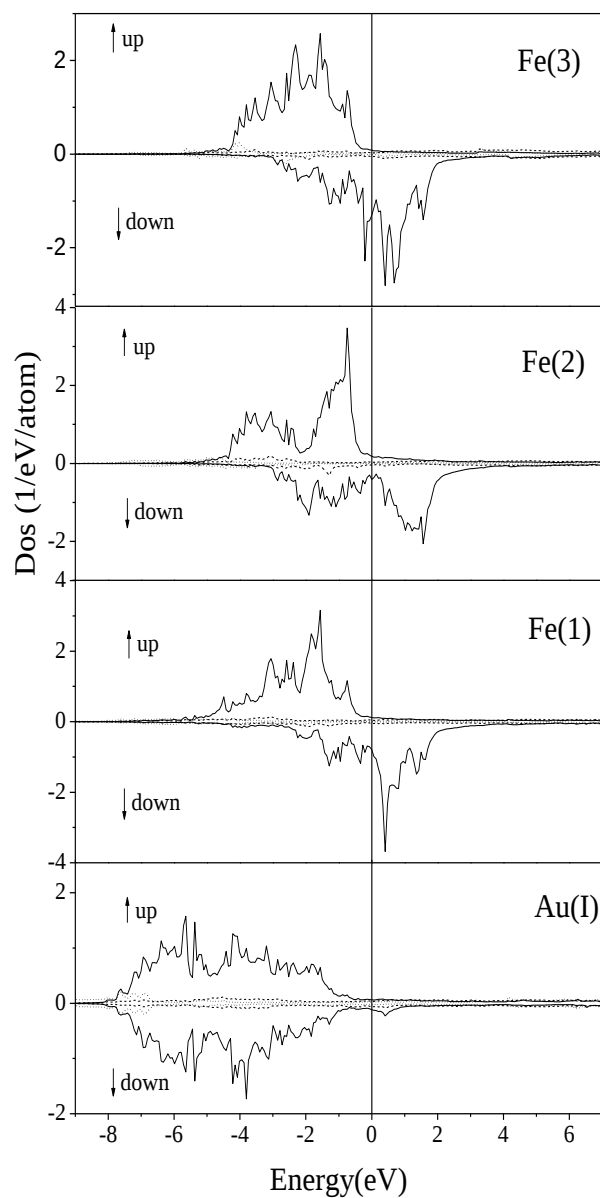


Figure 4.10 (c) : Densités partielles d'états dans le système $\text{Fe}_2/\text{Au}(001)$
(s : points, p : tirets et d : lignes continues)

D'après les figures 4.10, les propriétés magnétiques des différents systèmes étudiés, proviennent des états d.

En tenant compte de toutes ces considérations, les transitions interbandes prépondérantes qui participent aux rotations Kerr sont données dans le tableau ci-dessous.

système	Rotations $\theta_K(deg)$	Transitions	Z.B	Plan atomique
Fe₁/Au(001)	-0.12 (2.00eV)	d↓→p↓	X	Fe(1)
	-0.15 (6.06eV)	s↓→p↓	X	
	+0.066 (3.63eV)	d↑→p↑	MA	
Fe₂/Au(001)	-0.17 (3.18eV)	d↑→p↑	X	Fe(1)
		s↑→p↑	MA	Fe(2)
			ZI	
Fe₃/Au(001)	-0.095 (3.87eV)	p↓→d↓	X-MA	Fe(2)
		d↑→p↑	X	Fe(3)

Tableau 4.5 Transitions interbandes dans les systèmes Fe_n/Au(001)

La caractéristique principale des propriétés magnéto-optiques dans les films ultraminces Fe_n/Au(001) (n=1, 2, 3), est un pic positif dans le domaine visible avec des angles de rotation appréciables. Les transitions inter bandes qui sous tendent ces rotations se font entre des états localisés en absence de spin-flip.

La qualité et la capacité de stockage magnétique sont influencées par le nombre d'électrons, le libre parcours moyen des électrons et la durée de vie de la polarisation des électrons. Vu la nature métallique des films étudiés, les électrons possèdent un libre parcours moyen relativement grand et par conséquent l'information stockée peu être influencée uniquement par le spin-flip qui est absent dans les systèmes Fe_n/Au(001). ce système peut être considéré comme un milieu potentiel pour le stockage magnétique de haute capacité.

4.8 Bibliographie

- [1] P.Cortona, S.Doniach and C.Sommers, Phys. Rev. A 31 (1985) 2842.
- [2] O.Jepsen and O.K. Andersen *Solid State Comm.* **9** (1971) 1763.
- [3] P.J. Craievich, M. Weinert, J.M. Sanchez, R.E. Watson, Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 3076.
- [4] Zhen Tian, Dirk Sander, Jürgen Kirschner, Phys. Rev. B 79 (2009) 024432.
- [5] M. Zelený, D. Legut, M. Šob, Phys. Rev. B 78 (2008) 224104.
- [6] M. Boukelkoul and A. Haroun, Thin Solid Films 520 (2011) 1109–1114.
- [6] T. Gasche, M.S.S. Brooks, B. Johansson, Phys. Rev. B 53 (1996) 296.

Conclusion Générale

Dans ce mémoire, nous avons calculé par la méthode SPR-LMTO-ASA les propriétés structurales, magnétiques et magnéto-optiques des films ultraminces à base de Fe et Ni élaborés par une épitaxie pseudomorphique. Les propriétés structurales sont déterminées à partir de la relaxation des systèmes étudiés par un processus d'optimisation de l'énergie totale en fonction de la distance entre les différents plans atomiques qui constituent les films ultraminces. Le système $\text{Ni}_n/\text{Ir}(001)$ ($n=1, 2, 3$) a atteint l'équilibre pour la structure tétragonale centrée (body centered tetragonal bct) avec un taux de tétragonalité $c/a = 0.95$ (proche de l'unité). La structure pseudomorphique dans le film ultramine de Nickel disparaît à partir du deuxième plan atomique. Pour le système $\text{Fe}_n/\text{Au}(001)$ ($n=1, 2, 3$), la structure cristalline trouvée est aussi tétragonale centrée avec un taux de tétragonalité $c/a = 1.62$ (structure dilatée) et la structure pseudomorphique dépasse trois plans atomiques.

Les propriétés magnétiques sont étudiées à travers le calcul des moments magnétiques via le calcul de la structure électronique. Les films de Nickel sont caractérisés par un moment magnétique inférieur à celui du Nickel massif. Cela est dû à la corrélation entre d'une part la structure cristalline et le moment magnétique et d'autre part par le transfert partiel de charge entre les différents atomes des films. Pour les films de Fer, les valeurs des moments magnétiques sont supérieures à celles de Fer massif. Elles sont très proches des valeurs de la surface libre de Fer. La phase magnétique des deux systèmes étudiés est caractérisée par un couplage ferromagnétique.

Le comportement magnéto-optique des films ultraminces des systèmes $\text{Ni}_n/\text{Ir}(001)$ et $\text{Fe}_n/\text{Au}(001)$ est étudié à travers le calcul de l'effet Kerr dans sa géométrie polaire P-MOKE dans une gamme d'énergie élargie jusqu'à 10 eV.

Le système $\text{Ni}_n/\text{Ir}(001)$ est caractérisé par deux pics négatifs et un pic positif dans le domaine du visible par contre le spectre du système $\text{Fe}_n/\text{Au}(001)$ représente deux pics négatifs dans le même domaine spectral.

Par une combinaison des spectres de la densité d'états, de la conductivité magnéto-optique et de la structure de bandes, nous avons déterminé les transitions entre états

localisés responsable de la réponse magnéto-optique ainsi que les points de haute symétrie qui leur correspondent sur le spectre de la structure électronique.

Nos calculs des propriétés magnéto-optiques montrent que les transitions interbandes responsables des rotations Kerr ont lieu dans les plans de surface pour les films du Nickel et dans les plans de surface ainsi que les plans adjacents à la surface pour les films du Fer. Les symétries impliquées dans les transitions sont, dans leur majorité, de type spin-flip pour les films de Nickel et de type $d\uparrow \rightarrow p\uparrow$ dans les films de Fer.

En conclusion, dans le cadre de ce travail, nous n'avons pas seulement calculé la structure cristalline, le moment magnétique et la rotation Kerr, mais nous avons également déterminé l'origine microscopique des pics qui apparaissent sur les spectres de l'effet Kerr.