
République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique

Université Ferhat Abbas de Sétif

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences
Département de Physique

pour l'obtention du diplôme de

Doctorat d'État

Option : Physique du solide

Par

Abdelmadjid BOUSSENDEL

THÈME

Étude des propriétés magnétiques
et l'anisotropie magnétique du
CoO et CoO déposé sur Ag(001)
et MnO(001)

Soutenue le : 14/12/2010

Devant le jury composé de :

M. Maamache	Prof. Univ. Sétif	Président
A. Haroun	Prof. Univ. Sétif	Rapporteur
H. Dreyssé	Prof. ULP. Strasbourg	Examineur
A. Layadi	Prof. Univ. Sétif	Examineur
N. Brihi	Prof. Univ. Jijel	Examineur
K. Bouamama	Prof. Univ. Sétif	Examineur

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué dans le Groupe d'Etudes des Matériaux Métalliques (GEMM) à l'institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS).

Je remercie également le professeur Hugues Dreyssé de m'avoir accueilli dans son laboratoire et mis à ma disposition tous les moyens pour réaliser ce travail ainsi d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

Je tiens à exprimer ma plus sincère gratitude à mon directeur de thèse, Prof. Abdelhalim Haroun qui a dirigé mon travail avec beaucoup de patience et amitié durant ces années de thèse.

Merci également au Dr. Nadjib Baadji et au Prof. Mebarek Alouani de m'avoir accordé beaucoup de leurs temps pour l'utilisation du code Fleur et les nombreuses discussions que j'ai eues avec eux sur la physique du magnétisme pendant mon séjour à L'IPCMS.

Je remercie le Prof. Moustafa maamache d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Merci tout d'abord à Messieurs Prof. Abdelhamid Layadi, Prof. Noureddine Brihi et Prof. Khaled Bouamama d'avoir accepté de juger ce travail.

Je souhaite saluer également Makhlouf Kharoubi, Samir Abdelouahed, Kamel Louzazna, Foudil Sahnoune, Boubaker Assaous, Menad Heraiz, Bekar Hacene, Mohamed Salmi, Bouchelaghem Ahmed, Aboud Metatla, Rabeh Bachiri, Abdelhamid Bouaine, Mohamed Haroun, Laaraba Abdelghani, Khalfallah Farid, Boukessira samir, Lekired Messaoud, et tous mes amis et collègues

Une pensée bien affectueuse à ma femme qui m'a toujours soutenue dans mes décisions et m'a toujours aidé de son mieux, sans oublier mes fils Anfal et Abderraouf, que le bon dieu les garde et les bénisse.

Je profite de ces remerciements pour exprimer mon affection pour mes parents, soeurs et mes frères et toute la famille.

Table des matières

1	Introduction générale	1
2	Théorie de la fonctionnelle de la densité	5
2.1	Introduction	5
2.2	Approximation de Born-Oppenheimer	5
2.3	Approximation de Hartree	6
2.4	Approximation de Hartree-Fock	7
2.5	Approximation de Hartree-Fock-Slater	8
2.6	Théorie de la fonctionnelle de la densité	9
2.6.1	Théorèmes de Hohenberg-Kohn	9
2.6.2	Les équations de Kohn Sham(K-S)	11
2.6.3	Le cycle autocohérent	12
2.6.4	L'approximation de la densité locale	14
2.6.5	Introduction du spin	14
2.6.6	L'approximation du gradient généralisé (GGA)	16
2.6.7	L'approximation LDA(GGA)+U	18
2.6.8	Résolution des équations de Kohn-Sham	20
3	La méthode de calcul FLAPW	22
3.1	La méthode des ondes planes augmentées	23
3.2	Principe de la méthode FLAPW	25
3.3	Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)	26
3.4	Construction des fonctions radiales	26
3.4.1	Les fonctions radiales non relativistes	27
3.4.2	Les fonctions radiales relativistes	28
3.5	Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}	32
3.6	Détermination des potentiels	34
3.6.1	Potentiel Coulombien	34
3.6.2	Potentiel d'échange et de corrélation	35
3.7	Construction de l'hamiltonien et de la matrice de recouvrement	36
3.7.1	Contribution des sphères MT	36

3.7.2	Contribution de la région interstitielle	38
3.8	Construction de la densité de charge	39
3.8.1	Construction de la densité de charge à l'intérieur des sphères	40
3.8.2	Construction de la densité de charge interstitielle	41
4	Le couplage spin-orbite et l'anisotropie magnétique	42
4.1	Couplage spin-orbite	42
4.2	Théorème de force appliqué à l'anisotropie magnétique	45
4.3	Théorème de force	46
4.4	Le moment magnétique orbital	48
5	Résultats et discussion	49
5.1	Approximation du champ cristallin	49
5.1.1	Hamiltonien indépendant de spin	50
5.1.2	Effet de couplage spin-orbite	52
5.1.3	Interaction d'échange et l'énergie d'anisotropie magné- tique	54
5.2	Calculs ab-initio	56
5.2.1	Détail de calcul	56
5.2.2	Propriétés structurales et électroniques du CoO	57
5.2.3	Énergie d'anisotropie magnétique du CoO	64
5.2.4	Énergie magnétique dipolaire	64
5.3	Propriétés magnétiques et l'anisotropie magnétique du CoO/Ag et CoO/MnO	67
5.3.1	CoO/Ag(001)	67
5.3.2	CoO/MnO(001)	71
	Conclusion et perspectives	74
	Bibliographie	76

Table des figures

2.1	Cycle de calcul de la théorie de la fonctionnelle de la densité.	13
3.1	Potentiel cristallin total dans la base APW, (b) division de l'espace en régions sphérique et interstitielle.	23
3.2	Calcul du potentiel d'échange et de corrélation.	37
5.1	La structure NaCl du CoO à l'état paramagnétique (à gauche) et la cellule magnétique AF II du CoO (à droite). Les atomes du cobalt en couleur grise et de l'oxygène en couleur rouge. L'atome au centre du Co est entouré par un octaèdre formé par les atomes d'oxygène.	50
5.2	Décomposition du terme 4F par le champ cristallin cubique O_h et le champ cristallin tétragonal D_{4h} dans les représentations irréductibles avec les divisions des niveaux de l'énergie correspondantes.	52
5.3	Décomposition du terme 4F par le champ cristallin cubique O_h , le couplage spin-orbite (SOC) et champ cristallin tétragonal D_{4h} dans les représentations irréductibles avec les divisions des niveaux de l'énergie correspondantes	53
5.4	Orientation de l'aimantation par rapport aux axes de coordonnées.	55
5.5	Variation de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline (a), le moment magnétique orbital dans le plan (b) et le moment magnétique orbital perpendiculaire au plan (c) en fonction de l'angle θ et avec $\varphi = 0$ pour différentes distorsions tétra-gonales. Le pourcentage correspond aux valeurs de γ (voir Eq.5.3)	55
5.6	Variation de l'énergie totale (E_{tot}) en fonction du volume du CoO calculée par La LDA, GGA et GGA+(U = 6.2 eV).	58
5.7	La structure de bande de la structure rhomboédrique du CoO AF-II calculée par la méthode GGA (a) et la zone de Brillouin rhomboédrique équivalente (b).	59

5.8	(a) La structure de bande de la structure rhomboédrique du CoO AF-II calculée par la méthode GGA+(U=6.2 eV), (b) densité électronique minoritaire du Co et (c) densité électronique majoritaire au point Γ pour différentes bandes.	60
5.9	Densité d'état totale (DOST) du CoO, calculée en utilisant : GGA et GGA+U (U = 6.2 eV).	62
5.10	Variation du moment orbital et la bande de l'énergie interdite en fonction du paramètre de Hubbard U, en utilisant l'approche GGA+U+SOC.	63
5.11	Variation du m_{or} en fonction du nombre de points \mathbf{k}	63
5.12	Calcul de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline en fonction du nombre de points \mathbf{k} dans la zone de Brillouin (BZ).	65
5.13	Énergie d'anisotropie magnétocristalline calculée par la méthode du théorème de force en fonction de l'angle θ pour différents angles φ du CoO, en utilisant la GGA et GGA+U (U=6.2 eV).	66
5.14	Densité d'états totale (DOST) et projetée (PDOS) du CoO déposé sur Ag(001) calculées en GGA.	69
5.15	Densité d'états totale (DOST) et parojetée (PDOS) du CoO déposé sur Ag(001) calculées en GGA+(U=6 eV).	70
5.16	Densité d'états totale et parojetée du CoO déposé sur MnO(001) calculées en GGA.	72
5.17	Densité d'états totale (DOST) et parojetée (PDOS) du CoO déposé sur MnO(001) calculées en GGA+U (U=7.1 eV).	73

Liste des tableaux

5.1	Les moments magnétiques de spin m_s , orbital m_{orb} et total m_T en (μ_B) et la bande de l'énergie interdite (E_g) du CoO calculés avec GGA et GGA+U. Le couplage spin-orbite est inclus. Les résultats sont comparés avec les autres calculs et aux résultats expérimentaux.	62
5.2	Énergie d'anisotropie magnétocristalline (MAE) en meV du CoO, en utilisant GGA et GGA+U (U=6.2 eV) par les deux méthodes : théorème de force (FT) et le calcul autocohérent de l'énergie totale. Les résultats sont comparés avec le calcul de Haverkort [99].	65
5.3	Les moments magnétiques de spin m_s , orbital m_{orb} en (μ_B) et la bande de l'énergie interdite (E_g) et l'énergie d'anisotropie magnétocristalline en meV du CoO/Ag(001), en utilisant la GGA et GGA+(U = 6 eV). Cette valeur de U correspond au gap expérimental 2.4 eV. Les calculs sont comparés avec les résultats de Csiszar <i>et al</i> [106].	68
5.4	Les moments magnétiques de spin m_s , orbital m_{orb} en (μ_B) et la bande de l'énergie interdite (E_g) et l'énergie d'anisotropie magnétocristalline en meV du CoO/MnO(001), en utilisant la GGA et GGA+(U = 7.1 eV). Cette valeur de U correspond au gap expérimental 2.4 eV, comparés aux résultats de Csiszar <i>et al</i> [106].	71

Chapitre 1

Introduction générale

La structure électronique et les propriétés magnétiques des oxydes des métaux de transition ont fait l'objet cette dernière décennie de beaucoup de groupes de recherche théoriques et expérimentaux à cause de leurs diverses propriétés physiques intéressantes dans le domaine technologique. Cependant l'état isolant de ces oxydes à une température soit supérieure ou inférieure de la température de Néel n'a pas été expliqué par le modèle de la théorie de bande [1]. Le succès des méthodes dites ab-initio basées sur la fonctionnelle de la densité (DFT), à reproduire et expliquer les propriétés physiques des matériaux, reflète leur efficacité et justifie leur utilisation intensive. Ces méthodes permettent en particulier de comprendre mieux la physique des métaux de transition. En effet, les méthodes de calcul de la structure électronique dans l'approximation de la densité locale (LDA) se sont avérées efficaces pour déterminer les propriétés de l'état fondamental, telles que le paramètre de maille, le moment magnétique intrinsèque, ou le couplage magnétique (ferromagnétique ou antiferromagnétique). Par contre, cette approximation a été inadéquate pour décrire la structure électronique des semi conducteurs et des isolants, puisque les bandes interdites sont sous-estimées de plus de 50% par rapport aux bandes interdites obtenues à partir des expériences de spectroscopie optique [2]. A titre d'exemple, cette dernière approximation prédit que les oxydes CoO et FeO sont des métaux et MnO et NiO sont des semi-conducteurs avec un petit gap [3], alors qu'ils sont des isolants. Cet échec est dû au fait que les fortes corrélations électroniques sont mal représentées dans cette approximation. De plus l'approximation du gradient généralisé (GGA), qui exprime le potentiel d'échange et de corrélation, non seulement en fonction de la densité de charge, mais également en fonction de son gradient, a permis une meilleure représentation de l'interaction d'échange- corrélation. Cette approximation est en général supérieure à LDA et a permis, entre autre, de bien décrire l'état fondamental magnétique du

fer [4]. En effet, la GGA, en accord avec l'expérience, prédisait la structure cubique centrée comme étant la structure cristalline de l'état de base ferromagnétique du fer, alors que la LDA favorisait un réseau cubique à faces centrées (fcc) et un état non-magnétique. Bien que l'approximation GGA ait été souvent meilleure que LDA, les bandes interdites en général et les isolants de Mott en particulier, restent toujours mal décrits par cette approximation. Il est vrai que la GGA a permis une meilleure description des systèmes avec différents types de densités électroniques, mais cette approximation prédisait un caractère métallique pour des composés qui se sont avérés expérimentalement isolants.

La sous estimation des interactions coulombiennes intra-atomiques par les potentiels GGA ou LDA est la cause directe de la défaillance de ces méthodes ab-initio. C'est en s'inspirant du modèle de Hubbard [5, 6, 7, 8] qu'on aura réussi à représenter l'interaction coulombienne intra-atomique dans le cadre du formalisme de la DFT. Ces nouvelles méthodes sont dites LDA(GGA)+U [122] et doivent leur succès à la bonne description de structure électronique des isolants de Mott [9, 123, 10, 11]. Désormais, nous disposons d'une approche qui nous permet de bien décrire le caractère local et corrélé des matériaux, grâce à la bonne description de l'interaction coulombienne intra-site. L'idée fondatrice de cette méthode consiste à séparer le potentiel électronique en deux parties. Une partie d'électrons délocalisés qu'on peut correctement et facilement décrire avec le potentiel GGA ou LDA, et une partie d'électrons localisés (les électrons d des métaux de transition ou les électrons f des terres rares) pour laquelle l'interaction intra-atomique électron-électron est introduit selon la théorie du champ moyen de Hartree-Fock. On s'attend que cette méthode permet une meilleure compréhension de la physique des systèmes à électrons fortement corrélés. En effet, traiter seulement les électrons délocalisés par un potentiel GGA ou LDA et les électrons localisés par un potentiel LDA(GGA)+U permettrait d'éviter le double comptage des interactions électroniques et de soustraire l'auto-interaction (SI) entre les électrons localisés. Il a été montré que cette dernière auto-interaction contribuait énormément au potentiel total des matériaux à électrons localisés [12]. Nous pouvons par conséquent nous attendre à ce que le traitement des électrons $3d$ dans les isolants par la méthode LDA(GGA)+U nous permette d'aborder correctement la structure électronique des oxydes des métaux de transition. Ainsi les oxydes des métaux de transition de fin de série MnO, FeO, CoO et NiO, qui possèdent une structure cristalline relativement simple, sont considérés comme des prototypes pour étudier les effets de corrélation électronique. Parmi ces oxydes, l'oxyde de cobalt (CoO) que nous avons choisi d'étudier dans ce travail cristallise dans la structure cubique à faces centrées NaCl. En dessous de sa température de Néel ($T_N = 291^\circ\text{K}$) [105], CoO est caractérisé

par un ordre antiferromagnétique.

L'approximation du GGA introduit par Perdew et al [13], a été appliqué en succès par Dufek *et al* [14, 15] afin de reproduire l'état fondamental du CoO. En utilisant l'approximation de la densité locale de spin polarisé (LSDA+SIC), Svane et Gunnarsson [91] ont montré aussi que le CoO est un isolant avec un gap d'énergie et un moment magnétique très intéressant (voir le tableau 5.1). On trouve aussi dans la littérature d'autres approximations, en plus du GGA ont été fait pour améliorer la LSDA, telles que l'approximation du SIC (self interaction correction) [91, 9, 16] et la correction des orbitales polarisées (OP : orbital polarization) [88].

D'un point de vue théorique l'étude des propriétés du CoO est très intéressante parce que le CoO est un matériau qui possède un moment magnétique orbital très grand (géant) [88, 89, 90, 91]. Cela résulte d'une forte interaction entre les moments magnétiques de spin et orbital via le couplage spin-orbite [17, 18, 19, 20]. Hugel *et al* [21] et Wei *et al* [22] ont effectué des calculs LSDA+U où ils ont pris les effets d'échange et de corrélation en considération par l'introduction du paramètre coulombien U . Leur calcul a montré que le CoO est un isolant. Dans la plupart des systèmes des métaux de transition, il est bien connu que le moment magnétique orbital est négligeable par rapport au moment magnétique de spin. La présence d'un moment orbital considérable dans la phase AF du CoO est discuté en effet dans l'interprétation de la susceptibilité magnétique [23] et la diffraction neutronique [24]. De même aussi la grande valeur du m_{or} est obtenue par Takeo et Shishidou [25] dans le spectre de la spectroscopie des rayons X de Co^{2+} . Roth [104] dans son étude par la diffraction neutronique pour les arrangements antiferromagnétiques des moments dans CoO a trouvé que la direction facile des moments magnétiques de spin est orientée suivant $[\bar{1}\bar{1}7]$ en faisant un angle de $11^\circ 30'$ par rapport au l'axe c avec un moment magnétique total égal à $3.80\mu_B$. L'énergie d'anisotropie magnétique du CoO a été calculée par Kanamori [100] elle est de l'ordre de 1.2 meV et la direction facile de l'aimantation est selon l'axe $[001]$ avec une petite déviation possible de 2° . Naymia et Matizuki [26] dans leur travail ont conclu que l'axe facile aimantation dans CoO peut dévier de l'axe c par 10° .

Dans cette étude, nous nous intéressons à l'étude des propriétés magnétiques du CoO massif et avoir aussi l'effet de substrat sur les propriétés magnétiques du CoO. Dans un premier temps, nous analysons l'effet de la contrainte sur l'énergie d'anisotropie magnétocristalline (MAE), en utilisant la théorie du champ cristallin (CFT) y compris le couplage spin-orbite. Nous utilisons alors les méthodes ab-initio basées sur les deux approximations GGA et GGA+U dans le cadre de la méthode FLAPW pour calculer les propriétés magnétiques et l'énergie d'anisotropie magnétique (MAE).

Le manuscrit est organisé comme suit :
Dans le deuxième chapitre, nous présentons la théorie de la fonctionnelle de la densité dans l'approximation de la densité locale (LDA), puis l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour améliorer cette dernière méthode. Pour tenir compte des corrélations dans les orbitales localisées, nous exposons la méthode dite GGA+U, et à la fin de ce chapitre nous discutons l'importance des effets relativistes.

Le troisième chapitre est consacré aux méthodes de calcul de la structure électronique utilisées dans cette thèse, nous abordons d'abord la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FLAPW).

Dans le chapitre 4, nous abordons le couplage spin-orbite et l'anisotropie magnétique, ainsi qu'un bref rappel sur la méthode du théorème de force appliquée dans la détermination de l'anisotropie magnétique.

Les détails de nos résultats concernant les propriétés électroniques, magnétiques et l'anisotropie magnétique du CoO massif et CoO déposé sur les deux substrats de l'argent (Ag) et l'oxyde de Manganèse (MnO), sont exposés dans le dernier chapitre.

On termine par une conclusion où tous les résultats obtenus sont mentionnées.

Chapitre 2

Théorie de la fonctionnelle de la densité

2.1 Introduction

Dans un solide la détermination des propriétés électroniques nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger pour une fonction d'onde à N particules $\psi(\mathbf{r}_1 \cdots, \mathbf{r}_N)$ où \mathbf{r}_i donne la position et le spin de la particule i .

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (2.1)$$

où H est l'opérateur hamiltonien du système. à partir de la fonction d'onde à N particules on peut ensuite accéder toutes les propriétés du système. En physique du solide le nombre des particules en interactions est de l'ordre d'un nombre d'avogadro $N \sim 10^{23}$. Ceci nécessiterait la solution d'un système d'équations de Schrödinger comprenant un nombre d'équations différentielles simultanées de l'ordre de 10^{23} . Il n'est pas possible de résoudre ce système d'équations et le recours à des approximations est nécessaire de manière à ramener le problème compliqué d'un système à N particules à un problème plus simple.

2.2 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer (dite adiabatique) est basée sur le fait que la masse des noyaux est très grande par rapport à celle des électrons, la vitesse des noyaux est très petite devant celle des électrons, donc on peut considérer que les noyaux sont fixés au cours des calculs (leur énergie cinétique peut être négligée), tandis que la répulsion entre les noyaux peut être considérée comme constante et les électrons se déplacent dans un champ

externe créée par les charges des noyaux, et le problème se ramène à la résolution de l'équation de Schrödinger à N électrons interagissant mutuellement, soumis en outre au potentiel électrostatique des noyaux. L'hamiltonien H du système s'écrit, en unité atomique ($\hbar = m_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$).

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{\alpha,i} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.2)$$

où le premier terme représente l'énergie cinétique électronique, le deuxième terme décrit l'interaction électron-noyau et le dernier terme est l'interaction électrostatique électron-électron. Les Z_α et \vec{R}_α désignent les charges et les positions spatiales des noyaux respectivement et $\mathbf{r}_{i,j}$ sont les positions spatiales des électrons. La résolution de l'équation (2.2) pour trouver les fonctions et les valeurs propres d'un système électronique est impossible à cause du troisième terme qui dépend de $\mathbf{r}_{i,j}$ et qui se présente toujours comme un problème à N corps. Pour se ramener à des équations à un électron (équations mono-électroniques indépendantes), on distingue deux approximations différentes : approximation du champ autocohérent (Hartree, Hartree-Fock), et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

2.3 Approximation de Hartree

La résolution de l'équation (2.2) avec N corps est impossible. L'idée de Hartree [101] est de réduire le problème à celui d'une seule particule. Cette approximation consiste à supposer qu'un électron se déplace dans un potentiel créé par les noyaux et les autres électrons, dans ce cas on exprime la fonction d'onde globale $\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ comme un produit de fonctions d'onde à une particule $\phi_i(\mathbf{r})$ (fonctions mono-électroniques).

$$\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \phi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \phi_2(\mathbf{r}_2) \dots \phi_N(\mathbf{r}_N) \quad (2.3)$$

Les équations de Schrödinger à une particule s'écrivent :

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.4)$$

Dans (2.4) le premier terme correspond à l'énergie cinétique et $V(\mathbf{r})$ est le potentiel que subit l'électron. Le choix de ce potentiel doit tenir compte de l'interaction électron-noyau.

$$V_{en}(\mathbf{r}) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r} - \vec{R}_\alpha|} \quad (2.5)$$

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

$$V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' \quad (2.6)$$

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

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{en}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \quad (2.7)$$

Avec le potentiel effectif exprimé en (2.7), l'équation de Schrödinger pour un électron indépendant i s'écrit :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{en}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

Les fonctions propres obtenues par la solution de l'équation (2.8) permettent de calculer une nouvelle densité électronique :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

La relation entre la densité et le potentiel est obtenue par l'équation de Poisson : $\Delta V_H(\mathbf{r}) = -\rho(\mathbf{r})/\epsilon_0$; où $V_H(\mathbf{r})$ est le potentiel de Hartree au lieu de l'électron en \mathbf{r} et $\rho(\mathbf{r})$ est la densité électronique. ϵ_0 est la constante diélectrique du vide.

2.4 Approximation de Hartree-Fock

Fock [102] a signalé que l'approximation de Hartree ne tient pas en compte l'antisymétrie de la fonction d'onde (le principe d'exclusion de Pauli), elle est donc valable pour les systèmes sans spins. Une généralisation simple de l'approximation de Hartree consiste à réécrire la fonction d'onde sous forme d'un déterminant de Slater. Ce déterminant comprend des fonctions d'onde mono-électroniques¹ construites comme combinaisons linéaires de toutes les

¹Nous utilisons l'ensemble \mathbf{r}_i pour décrire la position \mathbf{r}_i de la i^{eme} particule et son spin σ_i , c'est-à-dire :

$$r_i = \{\mathbf{r}_i, \sigma_i\},$$

tandis que \mathbf{r}_i désigne juste la position.

fonctions de Hartree dans lesquelles des permutations de \mathbf{r}_i modulées des poids ± 1 sont effectuées de manière à obéir à la règle d'exclusion de Pauli.

$$\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_1) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_N) & \phi_2(\mathbf{r}_N) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2.10)$$

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

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{en}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) - \sum_j \int \frac{d^3r'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}) \phi_i^*(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

Les équations de Hartree-Fock (2.11) diffèrent de celles de Hartree (2.8) par l'introduction du terme d'échange (dernier terme avant le signe d'égalité). Ces équations constituent des étapes très importantes dans l'élaboration d'une théorie qui nous permet de résoudre le problème de la structure électronique. Le fait que nous avons passé d'une fonction d'onde à plusieurs particules, à une fonction d'onde mono-particule, à réduit énormément la complexité du problème électronique. Cependant, les équations de Hartree-Fock ne permettent pas de décrire correctement la structure électronique. Pour palier cet inconvénient, des méthodes au delà de l'approximation de Hartree-Fock ont été développées. Certaines seront exposées ultérieurement.

2.5 Approximation de Hartree-Fock-Slater

Afin de résoudre les équations de Hartree-Fock, Slater en 1951 [27] a formulé une méthode qui s'appelle méthode X_α de Slater. Dans cette méthode l'énergie d'échange dans l'approche de Hartree-Fock est donnée par :

$$E_{x\alpha}[\rho] = -\frac{9}{4}\alpha \left(\frac{3}{4\pi} \right) \int \rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) d^3r \quad (2.12)$$

l'énergie d'échange $E_{x\alpha}[\rho]$ est donnée ici comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ et contient aussi un paramètre ajustable α sans dimension. Ce paramètre a été optimisé empiriquement par chaque atome [28, 29] et sa valeur se situe entre 0.7 et 0.8 pour la plupart des atomes. Dans le cas d'un gaz d'électrons homogène, sa valeur est exactement $\frac{2}{3}$ [30]. Avec cette méthode Slater a permis d'exprimer l'énergie et le potentiel par une fonction

proportionnelle à la puissance $\frac{1}{3}$ de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Le potentiel (dit de Kohn-Sham-Gaspar [30]), est donné par :

$$V_x(\mathbf{r}) = -\frac{2}{3}6\alpha \left[\frac{3}{4\pi}\rho(\mathbf{r}) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (2.13)$$

Deux points essentiels sont soulevés cette expression. Premièrement la simplicité de ce potentiel par rapport à l'approximation de Hartree-Fock où le potentiel d'échange présente un caractère non *local*, alors que dans cette méthode le potentiel est *local*. Deuxièmement il a été démontré [31] qu'il contient un terme des effets de corrélation entre électrons de spins antiparallèles. L'équation de Schrödinger correspondante pour les fonctions d'onde à une particule s'écrit :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{en} + V_H + V_x(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.14)$$

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

2.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham [32, 33]. Cette théorie nous permet de substituer la détermination de l'état fondamental d'un système à N particules en interactions par la résolution de l'état fondamental d'un système de particules indépendantes, chacune évoluant dans un potentiel effectif $V_{eff}(\mathbf{r})$ prenant en compte toutes les interactions avec les autres particules. Son idée fondamentale est que les propriétés exactes de l'état fondamental d'un système fermé (il ne sera donc pas question de réactions chimiques), formé de noyaux positionnés dans des sites fixes et d'électrons les entourant, sont des fonctionnelles de la seule densité électronique. Cette théorie est basée sur deux théorèmes fondamentaux proposés par Hohenberg et Kohn.

2.6.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Théorème 01 : L'énergie totale de l'état fondamental E d'un système à plusieurs électrons interagissant entre eux est une fonctionnelle unique de la

densité électronique $\rho(\mathbf{r})$.

Théorème 02 : L'énergie totale est minimale lorsque la densité électronique du système égale à la densité de l'état fondamental notée $\rho_0(\mathbf{r})$.

Selon le théorème 1, l'énergie totale d'un système d'électrons en interaction de spins non polarisés, peut se mettre sous la forme :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_0[\rho(\mathbf{r})] + E_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.15)$$

ou bien sous la forme :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_0[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.16)$$

où $T_0[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie cinétique de la particule indépendante (non-interagissante), le deuxième terme représente l'énergie électrostatique d'interaction des électrons avec un potentiel extérieur $V_{ext}(\mathbf{r})$ et de l'énergie d'interaction noyaux-noyaux, alors que le troisième terme désigne l'énergie coulombienne (énergie de Hartree), $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation qui corrige les modifications faites auparavant sur l'interaction électron-électron. Les expressions de $T_0[\rho(\mathbf{r})]$ et E_{xc} sont données par les relations suivantes :

$$T_0[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \int V_{eff}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r \quad (2.17)$$

$$E_{xc} = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r} - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \quad (2.18)$$

Nous pouvons voir à l'aide de (2.18) que l'énergie d'échange-corrélation est simplement l'énergie d'interaction électrostatique entre chaque électron est le trou d'échange corrélation (trou de Fermi) qui l'entour. Ce trou est créé par trois effets :

- Un effet de correction de "self-interaction", qui est un effet classique qui garantit qu'un électron ne peut pas interagir avec lui même.
- Le principe d'exclusion de Pauli, qui tend à éloigner dans l'espace deux électrons possédants des spins parallèles.
- La répulsion de Coulomb, qui maintient deux électrons quelconque séparés en terme de distance.

Les deux premiers effets sont responsables de l'énergie d'échange, tandis que le dernier est responsable de l'énergie de corrélation.

2.6.2 Les équations de Kohn Sham(K-S)

L'application du second théorème de Hohenberg et Kohn, qui stipule que la vraie densité $\rho(\mathbf{r})$ de l'état fondamental du système celle qui correspond au minimum de cette fonctionnelle énergie totale arrive à la condition de conservation du nombre de particules utilisé $\delta N(\mathbf{r}) = \int \delta \rho(\mathbf{r}) dr = 0$.

Si on applique le principe variationnel à l'expression (2.16) de l'énergie totale faisant intervenir les orbitales à un électron.

$$\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta_0 T_0[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{ext}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_H[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \mu \quad (2.19)$$

où μ est un multiplicateur de Lagrange caractéristique de la constante du nombre de particules pour un système d'électrons sans interaction se déplaçant dans un champ effectif, on a

$$\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta T[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + V_{eff}(\mathbf{r}) = \mu \quad (2.20)$$

Les équations (2.19) et (2.20) sont mathématiquement équivalentes. Et par identification, on a l'expression du potentiel effectif $V_{eff}(\mathbf{r})$

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.21)$$

où $V_{xc}(\mathbf{r})$ est le potentiel d'échange et de corrélations qui est la dérivée partielle de l'énergie d'échange par rapport à la densité monoélectronique $\rho(\mathbf{r})$.

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.22)$$

Ce potentiel n'est pas connu de façon exacte et quelques approximations seront développées plus loin.

Pour trouver la densité de charge $\rho(\mathbf{r})$ en résolvant l'équation de Schrödinger à un système d'électrons sans interaction dans un champ effectif $V_{eff}(\mathbf{r})$.

$$H_{KS}\phi_i(\mathbf{r}) = \left(-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.23)$$

et qu'à partir de là on calcule $\rho(\mathbf{r})$ telque :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.24)$$

Les équations (2.23) et (2.24) sont résolues de manière autocohérente (self-consistent), puisque le potentiel V_{eff} dépend de $\rho(\mathbf{r})$. Ces équations appelées équations de Kohn-Sham [33]. Si on utilise (2.21) et en substituant (2.17) dans la relation (2.16), on trouve l'expression de l'énergie fonctionnelle de l'état fondamental en fonction des énergies ε_i (les valeurs propres de Fock) :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' - \int V_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.25)$$

où ε_i est l'énergie d'une seule particule (les valeurs propres de Fock).

2.6.3 Le cycle autocohérent

- 1- On commence par une densité d'essai, comme la somme des densité atomiques pour la première itération, et on trouve le potentiel (voir le diagramme de calcul dans la figure 2.1).
- 2- Résoudre les équations de Kohn-Sham, et on obtient les fonctions d'onde monoélectroniques $\phi_i(\mathbf{r})$.
- 3- On calcule la nouvelle densité électronique $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2$ et on insère celle-ci dans le potentiel pour obtenir le nouveau potentiel.
- 4- Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à l'étape 1 et enfin on calcule les propriétés. Théoriquement la convergence est obtenue lorsque le potentiel $V_{n+1}(\mathbf{r})$ conduit à une

densité $\rho_{n+1}^{out} = \rho_{n+1}^{in}$ où :

$$\rho_{n+1}^{in}(\mathbf{r}) = \alpha_n \rho_n^{in}(\mathbf{r}) + (1 - \alpha_n) \rho_n^{out}(\mathbf{r}) \quad (2.26)$$

α_n et le facteur de mélange, en général sa valeur varie entre 0 et 1.

Du fait que l'expression exacte de l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ qui intervient dans les équations de Kohn-Sham par l'intermédiaire de sa dérivée par rapport à la densité monoélectronique $\rho(\mathbf{r})$, soit $V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$ n'est pas connue, il est indispensable donc de recourir à des approximations pour définir la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$. Parmi lesquelles on trouve l'approximation de la densité locale (LDA : *Local Density Approximation*) ou LSDA (*Local Spin Density Approximation*), et l'approximation du gradient généralisé (GGA : *Generalized Gradient Approximation*).

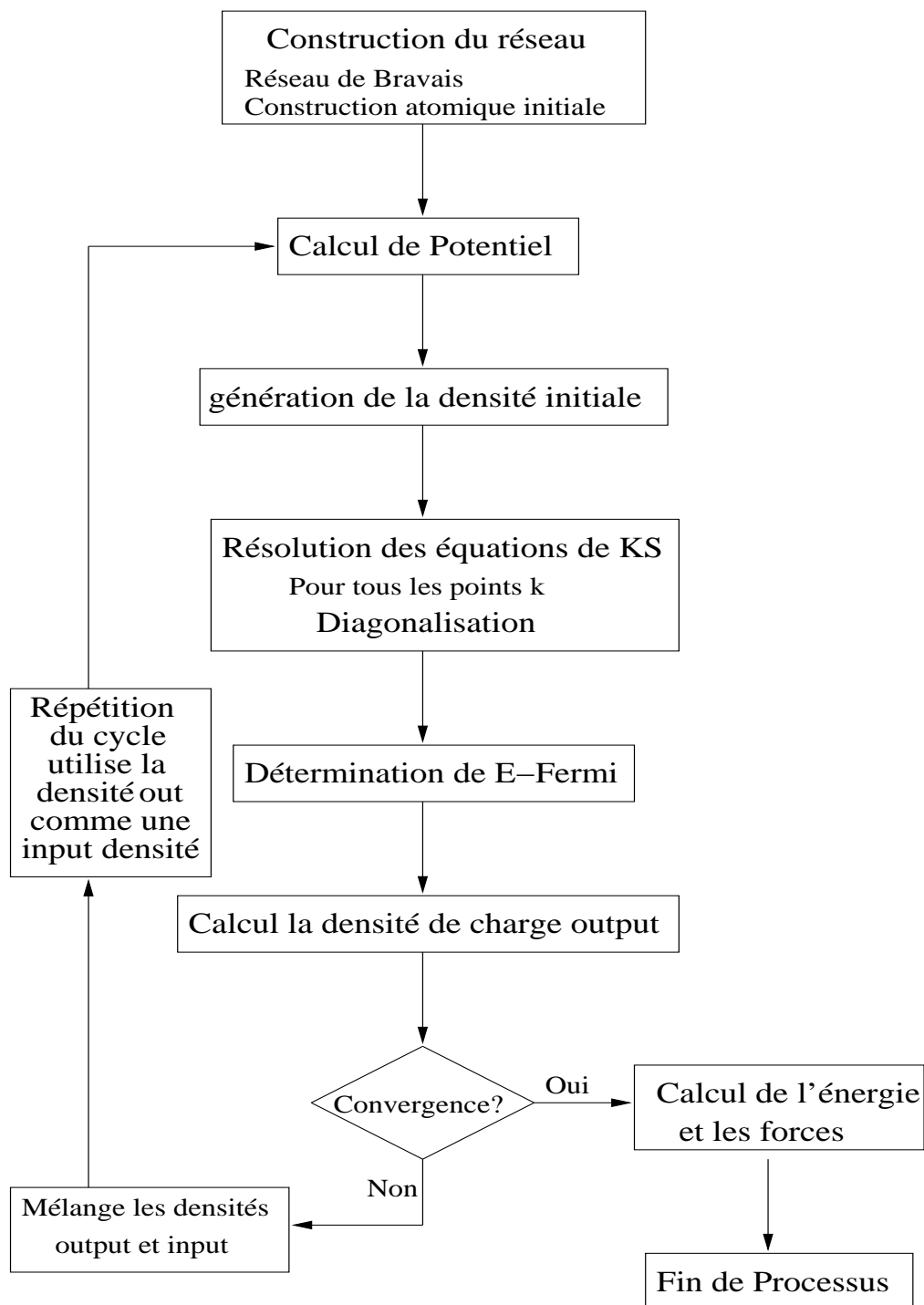


FIG. 2.1 – Cycle de calcul de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

2.6.4 L'approximation de la densité locale

Cette approximation elle est basée sur des idées de Bloch (voir par exemple [34]) considérant une statistique de Fermi d'un gaz homogène d'électrons pour lequel la densité électronique est la même et donc constante en tout point r de l'espace pour exprimer l'échange. Dans cette approximation l'énergie d'échange-corrélation s'écrit sous la forme :

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\mathbf{r})] d^3r \quad (2.27)$$

où $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\mathbf{r})]$ est une fonction locale de la densité, elle représente l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons de densité uniforme (gaz homogène), contrairement à l'échange non locale dans Hartree-Fock. La LDA consiste à considérer $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ comme une fonctionnelle locale de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, c'est-à-dire qu'elle dépend de la densité en r . L'énergie d'échange-corrélation dans le cas d'un gaz d'électrons homogène peut être obtenue exactement par l'intermédiaire de calculs de type Monte-Carlo quantiques variationnels [36, 12]. Le potentiel d'échange-corrélation V_{xc}^{LDA} peut écrire sous la forme :

$$V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.28)$$

Le potentiel d'échange-corrélation contient tous les effets multicorps (plusieurs particules).

2.6.5 Introduction du spin

La LDA peut être généralisée au cas où une polarisation des spins [35] est prise en compte conduit naturellement à l'approximation de la densité locale de spin (LSDA : *Local Spin Density Approximation*) où S désigne le spin électronique. l'introduction du spin consiste à considérer deux populations ρ_{\uparrow} et ρ_{\downarrow} dans la matrice de densité et à formuler le potentiel dépendant du spin σ pour l'échange et la corrélation : V_{xc}^{σ} , avec $\sigma = \uparrow$ ou \downarrow et de même aussi que ε_{xc} et dépend des deux spins : $\varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})]$ et par conséquent l'énergie d'échange-corrélation sera écrite sous la forme suivante :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d^3r \quad (2.29)$$

où $\varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})]$ et l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène. Le potentiel d'échange-corrélation prend la forme :

$$V_{xc}^{LSDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})]}{\delta \rho_{\sigma}(\mathbf{r})} \quad (2.30)$$

Il existe plusieurs paramétrisations pour l'énergie ε_{xc} et les plus utilisées sont celles de Moruzzi et al [37]. Dans cette paramétrisation ε_{xc} est donnée par :

$$\varepsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) = \varepsilon_{xc}^P(r_s) + \left[\varepsilon_{xc}^F(r_s) - \varepsilon_{xc}^P(r_s) \right] f(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) \quad (2.31)$$

où la fonction f est donnée par :

$$f(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) = \frac{1}{2^{\frac{4}{3}} - 2} \left[\left(\frac{2\rho_{\uparrow}}{\rho} \right)^{\frac{4}{3}} + \left(\frac{2\rho_{\downarrow}}{\rho} \right)^{\frac{4}{3}} - 2 \right] \quad (2.32)$$

ρ_{\uparrow} et ρ_{\downarrow} représentent respectivement les densités de charge de spin up et spin down, et la densité de charge totale $\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}$. r_s est le rayon d'une sphère donné par :

$$(4/3)\pi r_s^3 = 1/n \quad (2.33)$$

Les énergies d'échange-corrélation paramagnétique² ε_{xc}^P et ferromagnétique ε_{xc}^F dans l'équation (2.31) sont données par [37] :

$$\begin{aligned} \varepsilon_x^P(r_s) &= -0.91633/r_s \\ \varepsilon_x^F(r_s) &= 2^{\frac{1}{3}} \varepsilon_x^P(r_s) \end{aligned} \quad (2.34)$$

La corrélation est décrite par la paramétrisation :

$$\begin{aligned} \varepsilon_c^F(r_s) &= -c_P g\left(\frac{r_s}{r_P}\right) \\ \varepsilon_c^P(r_s) &= -c_F g\left(\frac{r_s}{r_F}\right) \end{aligned} \quad (2.35)$$

La fonction g a la forme asymptotique :

$$g(x) = (1 + x^3) \ln(1 + x^{-1}) + \frac{1}{2}x - x^2 - \frac{1}{3} \quad (2.36)$$

un ensemble de paramètres est donné par Moruzzi et al [37]

$$c_P = 0.0504, \quad r_P = 30, \quad c_F = 0.0254, \quad r_F = 75 \quad (2.37)$$

ou par Von Barth et Hedin [35]

$$c_P = 0.045, \quad r_P = 21, \quad c_F = c_P/2 \quad r_F = 2^{4/3} r_P \quad (2.38)$$

²Dans le cas d'un système complètement polarisé (Ferro.) où $\rho = \rho_{\uparrow}$ ou $\rho = \rho_{\downarrow}$, $f=1$. Tandis que dans le cas non polarisé (Para.), où $\rho_{\uparrow} = \rho_{\downarrow}$, f est nulle.

L'expression du potentiel d'échange et de corrélation dans cette dernière approximation est :

$$\begin{aligned}
 V_{xc}^\sigma = & \left[\frac{4}{3} \varepsilon_x^P(r_s) + \gamma \left(\varepsilon_c^F(r_s) - \varepsilon_c^P(r_s) \right) \right] \left(2\rho_\sigma / \rho \right)^{1/3} \\
 & + \mu_c^P(r_s) - \gamma \left(\varepsilon_c^F(r_s) - \varepsilon_c^P(r_s) \right) \\
 & + \left[\mu_c^F(r_s) - \mu_c^P(r_s) - \frac{4}{3} \left(\varepsilon_c^F(r_s) - \varepsilon_c^P(r_s) \right) \right] f(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow)
 \end{aligned} \tag{2.39}$$

avec

$$\begin{aligned}
 \mu_c^P(r_s) &= -c_P \ln(1 + r_s/r_P) \\
 \mu_c^F(r_s) &= -c_F \ln(1 + r_s/r_F) \\
 \gamma &= 4/3(2^{1/3} - 1)
 \end{aligned} \tag{2.40}$$

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

2.6.6 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation de la densité locale est exacte pour les systèmes homogènes (à densité uniforme), et presque exacte pour les systèmes présentant une variation faible de la densité. Malgré cela l'approximation de la densité locale a prouvé toute sa puissance dans les succès à reproduire des résultats en bon accord avec ceux trouvés expérimentalement [38]. En outre dans des cas la LDA est incapable de donner un accord autre que qualitatif dans la détermination de l'état fondamental du système. Par exemple :

- les distances à l'équilibre sont systématiquement sous-estimées. Cette erreur aller parfois jusqu'à 10% dans certains cas extrêmes.
- Les énergies de cohésion des solides sont toujours surestimées.

Afin d'améliorer l'accord des résultats avec l'expérience on est amené de faire d'autres approximations. La nouvelle approximation est celle du gradient généralisé GGA qui consiste à tenir compte des variations de la densité $\rho(\mathbf{r})$ à travers son gradient $\nabla\rho(\mathbf{r})$. pour mieux tenir la forte inhomogénéité de la densité électronique Langreth [39] et Perdew-Wang [40] proposent de d'écrire

E_{xc}^{GGA} sous la forme :

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})] d^3r \quad (2.41)$$

qui peut être exprimée par

$$E_{xc}^{GGA} = \int f(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla \rho_{\uparrow}, \nabla \rho_{\downarrow}) d^3r \quad (2.42)$$

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

f est une fonction analytique paramétrisée. Nous présentons ici la paramétrisation de Perdew et al [121] (PBE) en décomposant la fonctionnelle ε_{xc} en une fonctionnelle d'échange et une fonctionnelle de corrélation. La fonctionnelle de corrélation s'écrit :

$$E_c^{GGA} = \int [\varepsilon_{xc}^{unif} + H(r_s, \xi, t)] \rho(\mathbf{r}) d^3r \quad (2.43)$$

où r_s est le rayon local de Seitz, ξ est l'aimantation relative $\xi = (\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow})/\rho$, $t = |\nabla \rho|/2\phi k_s \rho$ qui contient le gradient de la densité ($\nabla \rho$) et $k_s = \sqrt{4k_F/\pi a_0}$ est la longueur d'onde de diffusion de Thomas-Fermi. La fonction H s'écrit :

$$H = 2\gamma\phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\} \quad (2.44)$$

où

$$A = (\beta/\gamma) \left[\exp\left(-\varepsilon_c^{unif}/(\gamma\phi^3 e^2/a_0)\right) - 1 \right]^{-1} \quad (2.45)$$

$$\phi = \left[(1 + \xi)^{2/3} + (1 - \xi)^{2/3} \right] / 2$$

$$\beta = 0.066725 \quad \text{et} \quad \gamma = (1 - \ln 2)/\pi^2$$

La fonctionnelle énergie d'échange s'écrit :

$$E_x^{GGA} = \frac{1}{2} \left(E_x[2\rho_{\uparrow}] + E_x[2\rho_{\downarrow}] \right) / 2 \quad (2.46)$$

et

$$E_x = \int \rho \varepsilon_x(\rho) F_x(s) d^3r \quad (2.47)$$

où

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2/\kappa} \quad (2.48)$$

avec $s = |\nabla\rho|/2k_F\rho$, $\kappa = 0.804$ et $\mu = 0.21951$. Tous les paramètres utilisés dans la GGA permettent de vérifier au maximum des propriétés formelles de la fonctionnelle d'échange et de corrélation, et d'obtenir la même limite que la LSDA lorsque la densité est légèrement variable. L'approximation du gradient généralisée permet d'améliorer les énergies d'ionisation, les propriétés structurales et les bandes interdites pour quelques semi-conducteurs, comparées à celle obtenues par la LSDA. Malgré ces améliorations, les deux approches LDA et GGA ne décrivent pas correctement les corrélations électroniques, surtout pour les orbitales localisées, d'autres approches qui décrivent mieux les corrélations électroniques sont nécessaires. Les méthodes SIC (self interaction correction) et LDA(GGA)+U sont des approches alternatives pour ces systèmes.

2.6.7 L'approximation LDA(GGA)+U

Malgré des nombreux succès de L(S)DA et surtout pour les systèmes peu corrélés, cette méthode rencontre des problèmes pour traiter les matériaux fortement corrélés. Les corrélations électroniques sont fortes lorsque les répulsions électron-électron intrasites U sont beaucoup plus importantes que les énergies associées au recouvrement des orbitales appartenant à des atomes différents. Dans un solide le recouvrement des orbitales atomiques est caractérisé par la largeur de bande W . L'échec de cette méthode a été observé en premier lieu dans les oxydes des métaux de transition dans la phase antiferromagnétique qui sont des isolants cas des FeO et CoO qui ont des grandes bandes interdites, alors que le calcul de la structure magnétique de l'état fondamental de ces oxydes avec LDA conduit à des comportements métalliques [41, 42]. On peut dire que la LDA est incapable de décrire les propriétés des états excités comme la largeur de bande. Comme la LDA est basée sur le modèle du gaz d'électrons homogènes il semble logique que cette méthode ne peut décrire les systèmes fortement corrélés tels que les isolants. Les systèmes fortement corrélés sont généralement décrits par des modèles du type de Hubbard ou Anderson [43, 44]. L'idée de base de cette méthode est la même que pour le modèle d'Anderson [45] ou le modèle de Hubbard : séparer les électrons en deux sous systèmes : les électrons localisés d ou f pour lesquels les interactions coulombiennes et d'échange-corrélation peuvent être décrites par l'hamiltonien de Hartree-Fock, et les électrons délocalisés s , p où les interactions peuvent être décrites par un potentiel à un électron indépendant de l'orbitale LDA ou GGA. Il s'agit donc de modifier la partie de l'énergie fonctionnelle. Les interactions de coulomb entre les électrons $d-d$ peuvent être

pris en compte par le terme $\frac{1}{2}U \sum_{i \neq j} n_i n_j$ [46] (n_i est le nombre d'occupations des orbitales d). Nous considérons un ion d comme un système ouvert avec des fluctuations du nombre d'électrons d et si nous supposons que l'énergie de coulomb des interactions $d-d$ est une fonction du nombre total des électrons d ($n = \sum n_i$) donnée par LDA est une meilleur approximation et la formule exacte de cette énergie devient : $E = \frac{1}{2}Un(n-1)$ [47]. Ce terme est soustrait donc à l'énergie totale LDA et d'un autre coté nous ajoutons le terme de Hartree-Fock via les densités par orbitales ρ_σ et l'énergie fonctionnelle dans LDA+U est donnée par la relation [48] :

$$E^{LDA+U}[\rho_\sigma(\mathbf{r}), n_\sigma] = E^{LSDA}[\rho_\sigma(\mathbf{r})] + E^{ee}[n_\sigma] - E^{dc}[n_\sigma] \quad (2.49)$$

où $E^{LSDA}[\rho_\sigma]$ est l'énergie fonctionnelle calculée en LSDA, et $E^{ee}[n_\sigma]$ est l'énergie coulombienne d'interaction électron-électron :

$$E^{ee} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \sum_{m_1, m_2, m_3, m_4} n_{m_1, m_2}^\sigma \left(\langle m_1, m_3 | V_{ee} | m_2, m_4 \rangle - \langle m_1, m_3 | V_{ee} | m_4, m_2 \rangle \delta_{\sigma, \sigma'} \right) n_{m_3, m_4}^{\sigma'} \quad (2.50)$$

E^{ee} peut écrire comme [48] :

$$E^{ee} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{m_1, m_2, m_3, m_4} \langle m_1, m_3 | V_{ee} | m_2, m_4 \rangle n_{m_1, m_2}^\sigma n_{m_3, m_4}^{-\sigma} + \left(\langle m_1, m_3 | V_{ee} | m_2, m_4 \rangle - \langle m_1, m_3 | V_{ee} | m_4, m_2 \rangle \right) n_{m_1, m_2}^\sigma n_{m_3, m_4}^\sigma \quad (2.51)$$

et en fonction de U et J elle est donnée par [49] :

$$E^{ee} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{m_1, m_2, m_3, m_4} n_{m_1, m_2}^\sigma n_{m_3, m_4}^{-\sigma} U_{m_1, m_2, m_3, m_4} + \left(U_{m_1, m_2, m_3, m_4} - J_{m_1, m_2, m_3, m_4} \right) n_{m_1, m_2}^\sigma n_{m_3, m_4}^\sigma \quad (2.52)$$

Le terme de comptage double $E^{dc}[n_\sigma]$ est :

$$E^{dc} = \frac{1}{2}Un(n-1) - \frac{1}{2}J \left[n^\uparrow(n^\uparrow - 1) + n^\downarrow(n^\downarrow - 1) \right] \quad (2.53)$$

Le potentiel V^{LDA+U} correspond à l'énergie E^{LDA+U} est exprimé par la relation :

$$V^{LDA+U} = \sum_{\sigma} \sum_{m_1, m_2} |m_1, \sigma\rangle V_{m_1, m_2}^\sigma \langle m_2, \sigma| \quad (2.54)$$

et les éléments de matrice de potentiel V_{m_1, m_2}^σ sont donnés par :

$$\begin{aligned}
 V_{m_1, m_2}^\sigma = & \sum_{\sigma} \sum_{m_3, m_4} \langle m_1, m_3 | V_{ee} | m_2, m_4 \rangle n_{m_3, m_4}^{-\sigma} + \left(\langle m_1, m_3 | V_{ee} | m_2, m_4 \rangle \right. \\
 & \left. - \langle m_1, m_3 | V_{ee} | m_4, m_2 \rangle \right) n_{m_3, m_4}^\sigma - \delta_{m_1, m_2} U \left(n - \frac{1}{2} \right) + \delta_{m_1, m_2} J \left(n^\sigma - \frac{1}{2} \right)
 \end{aligned} \tag{2.55}$$

où $n^\sigma = Tr(n_{m_1, m_2}^\sigma)$ et $n = n^\uparrow + n^\downarrow$. L'interaction électron-électron dans la limite atomique est exprimée par :

$$\langle m_1, m_3 | V_{ee} | m_2, m_4 \rangle = \sum_k a_k(m_1, m_2, m_3, m_4) F_k \tag{2.56}$$

et

$$a_k(m_1, m_2, m_3, m_4) = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k \langle lm_1 | Y_k^q | lm_2 \rangle \langle lm_3 | Y_k^{*q} | lm_4 \rangle \tag{2.57}$$

où $|lm\rangle$ sont les harmoniques sphériques $d(f)$ et F_k sont les intégrales de Slater.

Les paramètres de Coulomb U et d'échange J sont donnés par :

$$U = \frac{1}{(2l+1)^2} \sum_{m_1, m_3} \langle m_1, m_3 | V_{ee} | m_1, m_3 \rangle \tag{2.58}$$

$$\begin{aligned}
 J = U - \frac{1}{2l(2l+1)} \sum_{m_1, m_3} \left[\langle m_1, m_3 | V_{ee} | m_1, m_3 \rangle - \langle m_1, m_3 | V_{ee} | m_3, m_1 \rangle \right] \\
 = \frac{1}{2l(2l+1)} \sum_{m_1 \neq m_3, m_3} \langle m_1, m_3 | V_{ee} | m_3, m_1 \rangle
 \end{aligned} \tag{2.59}$$

Il faut noter que dans la définition de l'énergie d'interaction électron-électron E^{ee} , le terme de l'auto-énergie s'annule parfaitement ($m_1 = m_2 = m_3 = m_4$).

2.6.8 Résolution des équations de Kohn-Sham

Grâce à l'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité dans le cadre de l'approximation L(S)DA, le problème complexe de la résolution de l'équation de Schrödinger à N corps est réduit à celle d'une équation mono-électronique plus simple $H = -\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(\mathbf{r})$ appelée équation de Kohn-Sham avec un potentiel effectif dans lequel des particules se déplacent.

La technique la plus simple pour résoudre une équation de type Schrödinger $H|\phi\rangle = E|\phi\rangle$ consiste à remplacer cette équation différentielle par un

problème aux valeurs propres. Dans ce cas la fonction d'onde $\phi(\mathbf{r})$ est réécrite sous la forme d'un développement sur un ensemble complet de fonctions de base notées $\Phi_j(\mathbf{r})$, avec $j = 1, \dots, \infty$. A l'aide de ce développement la fonction d'onde $|\phi_n\rangle$ s'écrit :

$$|\phi_n\rangle = \sum_{j=1}^{\infty} c_{j,n} |\Phi_j\rangle \quad (2.60)$$

n est un indice permettant de différencier les fonctions d'onde ϕ . Ainsi, l'équation de Schrödinger se réduit à un problème généralisé de rechercher les valeurs propres et les vecteurs propres par :

$$H \sum_{j=1}^{\infty} c_{j,n} |\Phi_j\rangle = E_n \sum_{j=1}^{\infty} c_{j,n} |\Phi_j\rangle$$

qui devient

$$\sum_{j=1}^{\infty} c_{j,n} \langle \Phi_i | H | \Phi_j \rangle = E_n \sum_{j=1}^{\infty} c_{j,n} \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle \quad (2.61)$$

Si on définit les éléments de matrice de l'hamiltonien par $H_{ij} = \langle \Phi_i | H | \Phi_j \rangle$, et les éléments de la matrice de recouvrement par : $O_{ij} = \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle$ et l'équation de Schrödinger en notation matricielle devient un problème aux valeurs propres généralisé :

$$H \vec{c}_n = E_n O \vec{c}_n \quad (2.62)$$

où $\{\vec{c}_n\}$ est le vecteur colonne des coefficients $c_{i,n}$ du développement de la fonction d'onde sur la base Φ_i . Une fois le système matricielle résolu (les E_n et c_n sont obtenus) et les fonctions d'onde sont alors facilement reconstruites par l'intermédiaire de l'équation (2.43), et on construit après la densité de charge qui nous permet de construire le potentiel effectif qui intervient dans les équations de Kohn-Sham pour une nouvelle itération. La procédure converge lorsque la densité ne varie plus, cependant le problème aux valeurs propres à résoudre est un système infini d'équations, et le problème reste insoluble, on peut pas donc utiliser une base infinie de Φ . C'est pourquoi on impose à cette ensemble de fonction de base de pouvoir décrire les fonctions d'onde $|\phi_n\rangle$ d'un sous-ensemble limité ($\Phi_j^n(\mathbf{r}); j = 1, \dots, N$) de fonctions de base choisies, nous obtenons un problème aux valeurs propres que l'on peut résoudre par diagonalisation et on trouve les coefficients de développement. Néanmoins, la technique de diagonalisation n'est pas possible à utiliser lorsque les tailles des matrices deviennent très importantes. Par conséquent, les techniques conventionnelles de diagonalisation de matrices avec des ondes planes pour fonction de base, comme c'est le cas en APW ou LAPW, n'est pas efficace que pour des systèmes comportant une dizaine d'atomes dans la maille primitive.

Chapitre 3

La méthode de calcul FLAPW

La méthode de calcul des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : linearized augmented plane wave), développée par Andersen et Singh [50, 51] est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [52, 53] (les détails de cette méthode peuvent être trouvés dans le livre de Loucks [54]).

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [119] a été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi la méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère muffin-tin, développe le potentiel sous la forme suivante :

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{l,m}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_G V_G e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (3.1)$$

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

$$\rho(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{l,m}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_G \rho_G e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (3.2)$$

ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW (full potential LAPW). Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappelons les bases de la méthode APW (augmented plane wave).

3.1 La méthode des ondes planes augmentées

le but de cette méthode développée par Slater est de résoudre l'équation de Schrödinger à un électron dans un potentiel périodique.

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V(\mathbf{r})\right) \phi_k = \varepsilon_k \phi_k \quad (3.3)$$

où $V(\mathbf{r})$ est le potentiel cristallin et $\phi_k(\mathbf{r})$ la fonction à un électron. Pour faciliter la résolution de l'équation de Schrödinger nous considérons un cristal représenté par un réseau des sphères sans recouvrement centrées sur les différents sites atomiques. A l'intérieur du sphère atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme "Muffin-tin" présentent une symétrie sphérique. Dans la zone interstitielle entre les sphères, le potentiel est supposé constant, égal à sa valeur moyenne V_0 (zéro muffin-tin).

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} V_{MT}(\mathbf{r}) & r \leq R_s \\ V_I = const & r > R_s \end{cases} \quad (3.4)$$

En conséquence les fonctions d'onde sont développées dans des bases diffé-

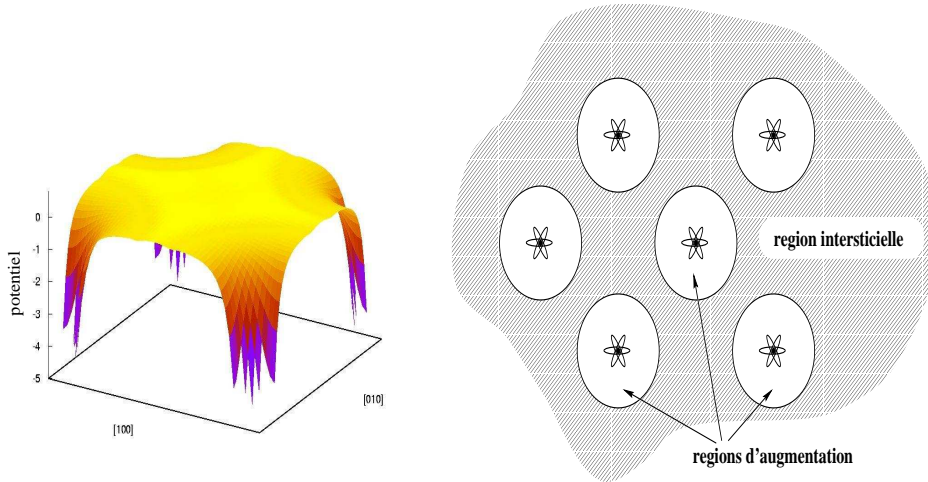


FIG. 3.1 – Potentiel cristallin total dans la base APW, (b) division de l'espace en régions sphérique et interstitielle.

rentes selon la région considérée : solution radiale de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Fig.3.1). La fonction d'onde $\phi(\mathbf{r})$ est de la forme :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}} & r > R_s \quad (I) \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_s \quad (MT) \end{cases} \quad (3.5)$$

où :

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

Ω : est le volume de la cellule élémentaire.

G : est le vecteur du réseau réciproque.

C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} . Notons que l'origine des coordonnées sphériques est prise aux centres des sphères atomiques. La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\mathbf{r}) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (3.6)$$

$V(\mathbf{r})$ est le potentiel muffin-tin et ε_l l'énergie de linéarisation.

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

$$e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{-l}^{+l} i^l j_l(|\mathbf{G}+\mathbf{k}|) Y_{lm}(\theta, \varphi) Y_{lm}^*(\theta_G, \varphi_G) \quad (3.7)$$

où $|\mathbf{G}+\mathbf{k}|$, (θ_G, φ_G) sont les coordonnées sphériques du vecteur $(\mathbf{G}+\mathbf{k})$, j_l sont les fonctions de Bessel sphériques.

on remplace l'équation (3.7) dans l'équation (3.5), en faisant $r = R_s$ et $\phi_{MT} = \phi_I$, on peut déterminer les coefficients A_{lm} .

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l(R_s)} \sum_G C_G j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}|) Y_{lm}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \quad (3.8)$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_s)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (3.8) des paramètres A_{lm} . En effet, suivant les valeurs de l'énergie E_l , la valeur de $U_l(r)$ peut être nulle à la limite de la sphère muffin-tin, ce qui entraîne une séparation entre les fonctions d'onde radiales et les fonctions d'onde planes. Ce c'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote, et les coefficients A_{lm} divergent. Si les bandes se produisent près de l'asymptote, des difficultés numériques peuvent reproduire, de plus, si le paramètre est fixe au lieu de variationnel, cela entraîne un manque de liberté variationnel, et les énergies à un point donné k ne peuvent être obtenues par une seule diagonalisation de l'hamiltonien, puisque les éléments de matrice dépendent de ces énergies. Afin de surmonter

ces problèmes plusieurs modifications de la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [55] et par Andersen [50] dans lesquelles les fonctions de base et leurs dérivées sont continues en les égalisant pour une énergie E_l fixe. Ce choix résout le problème de l'asymptote rencontré dans la méthode FP-LAPW (Full potential linearized augmented plane wave) très flexible et exacte.

3.2 Principe de la méthode FLAPW

Dans cette méthode, les fonctions de base dans les sphères muffin-tin sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales et de leurs dérivées par rapport à l'énergie. les fonctions $U_l(E, r)$ sont définies comme dans la méthode APW (3.6) et la fonction $\dot{U}_l(E, r) = \frac{\partial U_l(E, r)}{\partial E}$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\mathbf{r}) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (3.9)$$

les fonctions $U_l(E, r)$ et $\dot{U}_l(E, r)$ assurent à la limite de la sphère muffin-tin la continuité avec les ondes planes de la région interstitielle dans le cas non relativiste. Les fonctions de base sont alors données par :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} & r > R_s \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_s \end{cases} \quad (3.10)$$

où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Dans la méthode LAPW on utilise les ondes planes dans la région interstitielle comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW décrivent l'état du système mieux que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale, et on peut écrire :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E_l, r) + O((E - E_l)^2) \quad (3.11)$$

où $O((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique dans cette différence d'énergie.

La méthode FP-LAPW assure bien la continuité de la fonction d'onde à la limite de la sphère muffin-tin, mais avec cette procédure, on perd un peu la précision des calculs par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, cependant la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre

sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré le grand ordre de cette erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec une seule E_l d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie.

Takeda et Kubler [56] ont proposé une généralisation dans la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales (chacune avec son propre paramètre d'énergie E_{li}) et leurs $(N - 1)$ dérivées sont utilisées. Pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} c'est équivalent à la méthode FP-LAPW standard, cependant pour $N > 2$ les erreurs résiduelles dues au linéarisation peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [57] a modifié cette approche en ajoutant les orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

3.3 Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)

Les énergies de linéarisation E_l jouent un rôle très important dans la méthode LAPW, lorsque E_l est égale à l'énergie de la bande considérée LAPW se réduit à APW. Les fonctions $U_l(r)$ et $\tilde{U}_l(r)$ sont orthogonales à n'importe quel état de coeur strictement limité à la sphère MT, s'il n'existe pas des états de coeur avec le même moment angulaire l . Si cette condition n'est pas satisfaite il y aura un composant entre les états de coeur étendus¹ et les états de valence, donc ces états ne sont pas orthogonaux. dans certaines cas on aura un chevauchement entre les fonctions de la base LAPW et les états du coeur. La solution idéale pour ces cas on utilise un développement en orbitales locales, cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les codes de calcul, et dans ce cas la meilleure solution on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand que possible.

Finalement il faut noter que les divers E_l devraient être mis indépendamment. Typiquement les bandes d'énergies différentes ont des orbitales différentes. Pour un calcul exacte de la structure électronique le paramètre E_l doit être choisi le plus proche de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

3.4 Construction des fonctions radiales

Comme nous avons vu auparavant les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la région interstitielle et elles sont

¹les états de coeur étendus sont appelés les états semi-coeur

développées sous la forme des fonctions radiales à l'intérieur de la sphère muffin-tin, à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la limite de la sphère MT. Ainsi, la construction des fonctions de base de cette méthode revient à déterminer :

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

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

3.4.1 Les fonctions radiales non relativistes

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales $U_l(r)$ sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel à symétrie sphérique et pour une énergie de linéarisation E_l .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\mathbf{r}) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (3.12)$$

où $V(\mathbf{r})$ est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT pour $l = 0$ et la condition aux limites $rU_l(r) = 0$ ayant été appliquée.

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\mathbf{r}) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (3.13)$$

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

$$\int_0^{R_s} [rU_l(r)]^2 dr = 1 \quad (3.14)$$

En utilisant la condition de normalisation (Eq 3.14), il apparaît immédiatement que la fonction $U_l(r)$ et sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ sont orthogonales :

$$\int_0^{R_s} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (3.15)$$

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

$$N_l = \int_0^{R_s} [r\dot{U}_l(r)]^2 dr = 1 \quad (3.16)$$

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

$$R_s^2 \left[U_l'(R_s) \dot{U}_l(R_s) - U_l(R_s) \dot{U}_l'(R_s) \right] = 1 \quad (3.17)$$

avec :

$$U_l'(E, r) \equiv \left(\frac{\partial U_l(E, r)}{\partial r} \right) \text{ et } \dot{U}_l(E, r) \equiv \left(\frac{\partial U_l(E, r)}{\partial E} \right)$$

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

$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta \dot{U}_l(E) + \dots \quad (3.18)$$

Avec ce choix, la norme de $\dot{U}_l(r)$, soit $(\|\dot{U}_l\|)$, indique l'ordre de grandeur de l'énergie E_l . En particulier, selon Andersen [50] les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables quand :

$$\|\dot{U}_l\| \cdot |E_l - E| \leq 1$$

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

- 1- Utiliser plusieurs fenêtres d'énergie et on traite chaque fenêtre séparément avec une énergie E_l appartenant à chaque état.
- 2- Utiliser un développement sous la forme des orbitales locales (méthode quadratique)
- 3- Réduire la taille des sphères MT, ce qui revient à réduire la norme de la dérivée de U_l .

Les deux premières options sont les plus utilisées.

3.4.2 Les fonctions radiales relativistes

Dans le cas où nous nous intéressons à l'étude des propriétés magnétiques des matériaux en LSDA, en introduisant l'effet de spin (les effets relativistes). Rappelons que ces effets sont importants uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière. Dans la méthode FP-LAPW les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère muffin-tin et sont négligés dans la région interstitielle, puisque la vitesse de l'électron est limitée par le cut-off dans l'espace des k [58]. A l'intérieur de la sphère MT la base est donnée par une combinaison linéaire des fonctions radiales, alors que dans la région interstitielle la base est donnée par un développement en ondes planes.

La modification relativiste consiste à remplacer les deux équations (3.13) et (3.14) par les équations de Dirac correspondantes et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Koellin et Harmon [58], Rosicky [60], Wood et Boring [61], Takeda [62] et Macdonald et al [63] ont présenté une technique pour résoudre ces équations de Dirac avec un potentiel sphérique où l'effet de spin-orbite est initialement négligé, mais peut être inséré ultérieurement.

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

$$H_D = c\vec{\alpha} \cdot \mathbf{p} + (\beta - 1)mc^2 + V(r) \quad (3.19)$$

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

$$\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix}; \quad \vec{\beta} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (3.20)$$

où σ_x , σ_y et σ_z sont les matrices de spin de Pauli. si Ψ sont les vecteurs propres de H_D , ils s'écrivent à l'aide des deux fonctions Φ et χ :

$$\Psi = \begin{bmatrix} \Phi \\ \chi \end{bmatrix} \quad (3.21)$$

Φ est appelée la grande composante de la fonction d'onde et χ la petite. l'équation de Schrödinger conduit à :

$$c(\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p})\chi = (E - V(r))\Phi \quad (3.22)$$

$$c(\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p})\Phi = (E - V(r) + 2mc^2)\chi \quad (3.23)$$

A partir de ces deux équations, il vient :

$$\frac{1}{2m}(\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \left(1 + \frac{E - V(r)}{2mc^2}\right)^{-1} (\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p})\Phi + V(r)\Phi = E\Phi \quad (3.24)$$

En utilisant l'approximation

$$\left(1 + \frac{E - V(r)}{2mc^2}\right)^{-1} \approx 1 - \frac{E - V(r)}{2mc^2} \quad (3.25)$$

avec

$$\mathbf{p}V = V\mathbf{p} - i\hbar\vec{\nabla}V \quad (3.26)$$

et

$$(\vec{\sigma}\vec{\nabla}V)(\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p}) = (\vec{\nabla}V\mathbf{p}) + i\vec{\sigma}[\vec{\nabla}, \mathbf{p}] \quad (3.27)$$

on obtient l'équation différentielle vérifiée par Φ :

$$\left[\left(1 - \frac{E - V}{2mc^2} \right) \frac{p^2}{2m} - V \right] \Phi - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} (\vec{\nabla} V \vec{\nabla} \Phi) + \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \left(\vec{\sigma} [\vec{\nabla} V, \mathbf{p}] \Phi \right) = E\Phi \quad (3.28)$$

dans le cas où le potentiel possède une symétrie sphérique : $\vec{\nabla} V(r) = \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \vec{r}$, on obtient :

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\vec{L} \cdot \vec{s}) \right] \Phi = E\Phi \quad (3.29)$$

Les deux premiers termes correspondent à l'équation de Schrödinger non relativiste. Le troisième et le quatrième proviennent de la correction de masse et celle de Darwin [64] respectivement. Quant au dernier terme, il correspond le couplage spin-orbite. A cause de ce dernier terme Ψ n'est plus une fonction propre de spin.

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

$$\Psi = \Psi_{\kappa\mu} = \begin{bmatrix} g_{\kappa}(r) \chi_{\kappa\mu} \\ -i f_{\kappa}(r) \sigma_r \chi_{\kappa\mu} \end{bmatrix} \quad (3.30)$$

avec $\sigma_r \chi_{\kappa\mu} = -\chi_{-\kappa\mu}$ et les fonctions $f_{\kappa}(r)$ et $g_{\kappa}(r)$ vérifient les équations radiales suivantes :

$$\frac{df_{\kappa}(r)}{dr} = \frac{1}{c} (V(r) - E) g_{\kappa}(r) + \frac{(\kappa - 1)}{r} f_{\kappa}(r) \quad (3.31)$$

$$\frac{dg_{\kappa}(r)}{dr} = -\frac{(\kappa + 1)}{r} g_{\kappa}(r) + 2Mc f_{\kappa}(r) \quad (3.32)$$

avec

$$M = m + \frac{1}{2c^2} (E - V(r)) \quad (3.33)$$

κ , et le nombre quantique relativiste donné par l et j , et $\chi_{\kappa\mu}$ est l'opérateur de spin.

Le traitement des deux équations couplées (3.31) et (3.32) donne :

$$\left(\frac{-1}{2M} \right) \left[g_{\kappa}''(r) + \frac{2}{r} g_{\kappa}'(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} g_{\kappa}(r) \right] - \frac{V' g_{\kappa}'(r)}{4M^4 c^2} + V g_{\kappa}(r) - \frac{(\kappa + 1)}{r} \frac{V' g_{\kappa}'(r)}{4M^4 c^2} = E g_{\kappa}(r) \quad (3.34)$$

avec

$$\frac{d^2 g_{\kappa}(r)}{dr^2} = g_{\kappa}'' \quad \frac{dg_{\kappa}(r)}{dr} = g_{\kappa}' \quad \text{et} \quad \frac{dV}{dr} = V'$$

Le dernier terme dans l'équation (3.34) représente le couplage spin-orbite et qui dépend de la valeur de κ ($\kappa=l$ ou $\kappa=-(l+1)$) est négligé dans un premier temps et sera pris en compte par la suite. Pour résoudre ces équations pour un potentiel sphérique on utilise une technique présentée par Koelling et Harmon [58]. Dans cette technique on utilise une nouvelle fonction :

$$\phi_\kappa(r) = \frac{1}{2Mc} g'_\kappa(r) \quad (3.35)$$

qui donne, compte tenu de l'équation (3.32) :

$$f_\kappa(r) = \phi_\kappa(r) + \frac{1}{2Mc} (\kappa + 1) g_\kappa(r) \quad (3.36)$$

A partir de l'équation (3.34), en négligeant le dernier terme et en remplaçant g'_κ par sa valeur, on obtient l'expression :

$$\phi'_l(r) = -\frac{2}{r} \phi_l(r) + \left[\frac{l(l+1)}{2Mc r^2} + \frac{1}{c} (V - E) \right] g_l(r) \quad (3.37)$$

Dans cette équation on a remplacé l'indice κ par l . Les équations (3.35) et (3.36) forment un système d'équations couplées. On peut le résoudre de la même façon que pour l'équation radial standard de Dirac.

L'équation (3.30) devient :

$$\Psi_{\kappa\mu} = \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_l(r) \chi_{\kappa\mu} \\ -i \left(-\phi_l(r) + \frac{(\kappa+1)}{2Mc} g_l(r) \right) \sigma_r \chi_{\kappa\mu} \end{bmatrix} \quad (3.38)$$

et l'équation (3.38) s'écrit avec les nombres quantiques lm :

$$\Psi_{lms} = \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_l(r) Y_{lm} \chi_s \\ \frac{i}{2Mc} \sigma_r \left(-g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma \cdot L \right) Y_{lm} \chi_s \end{bmatrix} \quad (3.39)$$

où $\tilde{\chi}_s$ est l'opérateur de spin non relativiste (spin-haut, spin-bas).

Pour faciliter la solution des équations séculaires relativistes (3.36) et (3.37) Loucks [65] définit les fonctions suivantes :

$P_l(r) = r g_l(r)$ et $Q_l = r c \phi_l(r)$ et les équations scalaires relativistes deviennent

$$P'_l = 2M Q_l + \frac{1}{r} P_l \quad (3.40)$$

et

$$Q'_l = -\frac{1}{r} Q_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] P_l \quad (3.41)$$

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

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = C \frac{\left[l(l+1) + 1 - (2Z/C)^2 \right]^{1/2} - 1}{(2Z/C)} \quad (3.42)$$

Le terme spin-orbite $(V'/4M^2C^2)(\kappa+1)P$ est alors ajouté à l'équation (3.41). La dérivée par rapport à l'énergie conduit à des équations semblables à celles du cas non relativiste, soit :

$$\dot{P}'_l = 2 \left(\dot{M}Q_l + M\dot{Q}_l \right) + \frac{1}{r} \dot{P}_l \quad (3.43)$$

$$\dot{Q}'_l = -\frac{1}{r} \dot{Q}_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] \dot{P}_l - \left[\frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1 \right] P_l \quad (3.44)$$

On détermine les composantes g_l et f_l à partir des solutions de P_l et Q_l . Ces mêmes composantes vont être utilisées pour le calcul de la densité de charge et de l'élément de matrice. Ainsi, la quantité U^2 est remplacée dans l'équation (3.14) par $g_l^2 + f_l^2$. Cependant, à la limite de la sphère, la composante f_l disparaît et il ne reste que la composante g_l et sa dérivée.

3.5 Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}

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

$$\phi(\mathbf{k}_n) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r}} \quad (3.45)$$

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

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

$$\phi(\mathbf{k}_n) = \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(E_l) \right] Y_{lm}(\mathbf{r}) \quad (3.46)$$

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

Au contraire du formalisme de la méthode APW standard dans laquelle

l'énergie E_l est constante, la méthode FLAPW permet de choisir des valeurs différentes du paramètre E_l suivant la valeur du moment angulaire.

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

$$\phi(\mathbf{k}_n, R_s) = 4\pi\Omega^{-1/2} \sum_{lm} i^l j_l(\mathbf{k}_n, R_s) Y_{lm}^*(\mathbf{k}_n) Y_{lm}(R_s) \quad (3.47)$$

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

$$A_{lm}(\mathbf{k}_n) = 4\pi R_s^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(\mathbf{k}_n) \cdot a_l(\mathbf{k}_n) \quad (3.48)$$

$$a_l(\mathbf{k}_n) = \frac{\dot{U}_l(d/dr) j_l(\mathbf{k}_n R_s) - (d\dot{U}_l/dr) j_l(\mathbf{k}_n R_s)}{R_s^2 [(dU_l/dr) \dot{U}_l - U_l(d\dot{U}_l/dr)]} \quad (3.49)$$

$$B_{lm}(\mathbf{k}_n) = 4\pi R_s^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}(\mathbf{k}_n) b_l(\mathbf{k}_n) \quad (3.50)$$

$$b_l(\mathbf{k}_n) = \frac{(dU_l/dr) j_l(\mathbf{k}_n R_s) - U_l(d/dr) j_l(\mathbf{k}_n R_s)}{R_s^2 [(dU_l/dr) \dot{U}_l - U_l(d\dot{U}_l/dr)]} \quad (3.51)$$

et compte tenu de l'équation (3.17), les équations (3.48), (3.49), (3.50) et (3.51) deviennent :

$$A_{lm}(\mathbf{k}_n) = 4\pi R_s^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(\mathbf{k}_n) \cdot a_l(\mathbf{k}_n) \quad (3.52)$$

$$a_l(\mathbf{k}_n) = [\dot{U}_l j_l'(n) - \dot{U}_l' j_l(n)] \quad (3.53)$$

$$B_{lm}(\mathbf{k}_n) = 4\pi R_s^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}(\mathbf{k}_n) b_l(\mathbf{k}_n) \quad (3.54)$$

$$b_l(\mathbf{k}_n) = [U_l' j_l(n) - U_l j_l'(n)] \quad (3.55)$$

où $j_l(\mathbf{k}_n R_s)$ est remplacé par $j_l(n)$.

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

3.6 Détermination des potentiels

3.6.1 Potentiel Coulombien

Le potentiel utilisé dans la méthode FLAPW comprend deux termes : le potentiel coulombien $V_c(\mathbf{r})$ et le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}(\mathbf{r})$. Le potentiel coulombien est la somme du potentiel de Hartree $V_H(\mathbf{r})$ et du Potentiel nucléaire $V_i(\mathbf{r})$:

$$V_c(\mathbf{r}) = V_H(\mathbf{r}) + V_i(\mathbf{r}) \quad (3.56)$$

$V_c(\mathbf{r})$ est déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge (électronique et nucléaire) :

$$\nabla^2 V_c(\mathbf{r}) = 4\pi\rho(\mathbf{r}) \quad (3.57)$$

la résolution de cette équation se fait avec la méthode dite de la pseudo-charge due à Hamann [64] et Weinert [66] est basée sur deux observations :

- La densité de charge est continue et varie lentement dans la région interstitielle et beaucoup plus rapidement dans les sphères.
- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multipôles de la charge à l'intérieur de la sphère.

L'intégration de l'équation de Poisson se fait dans l'espace réciproque et la densité de charge dans la région interstitielle est développée en série de Fourier.

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \rho(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (3.58)$$

Les ondes planes $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$ sont calculées à l'intérieur de chaque sphère MT à partir de la fonction de Bessel j_l

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(\mathbf{G}\cdot\mathbf{r})}{\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (3.59)$$

$$e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = 4\pi e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_s} \sum_{lm} i^l j_l(|\mathbf{G}||r - r_s|) Y_{lm}^*(\mathbf{G}) Y_{lm}(r - r_s) \quad (3.60)$$

où r est la coordonnée radiale, r_s la position de la sphère s et R_s son rayon. Le potentiel Coulombien dans l'espace réciproque est donné par :

$$V_c(\mathbf{G}) = \frac{4\pi\rho(\mathbf{G})}{\mathbf{G}^2} \quad (3.61)$$

Le potentiel Coulombien dans la région interstitielle V_{pw} est obtenu directement par intégration de (3.60).

$$V_{pw} = \sum_{lm} V_{lm}^{pw}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) = \sum_{\nu} V_{\nu}^{pw}(r) K_{\nu}(\mathbf{r}) \quad (3.62)$$

soit

$$K_{\nu}(\mathbf{r}) = \sum_m C_{\nu,m} Y_{lm}(\mathbf{r}) \quad (3.63)$$

$K_{\nu}(\mathbf{r})$, sont les harmoniques sphériques symétriques (les harmoniques du réseau).

Donc

$$V_{\nu}^{pw}(r) = \sum_{lm} C_{\nu,m} V_{lm}^{pw}(r) \quad (3.64)$$

Il nous reste de déterminer le potentiel à l'intérieur des sphères MT avec la condition qu'il soit égal au potentiel de la région interstitielle au bord de la surface des sphères MT. En calculant l'intégrale sur une grille radiale (espace direct) nous obtenons, grâce à l'approche de la fonction de Green :

$$V_{\nu}(r) = V_{lm}^{pw}(R) \left[\frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_{\nu}(r') \right. \\ \left. + r^l \int_0^R dr' r'^{l-1} \rho_{\nu}(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^R dr' r'^{l+2} \rho_{\nu}(r') \right\} \quad (3.65)$$

C'est le potentiel coulombien dans la région MT [51].

Les $\rho_{\nu}(r)$ sont les parties radiales de la densité de charge et R le rayon de la sphère.

3.6.2 Potentiel d'échange et de corrélation

Dans l'approximation de la densité locale (LDA), le potentiel d'échange et de corrélation est linéaire contrairement au potentiel coulombien. Il doit donc être calculé dans l'espace réel, puisqu'il est linéaire et diagonal dans cet espace. La procédure de calcul est illustré par le diagramme de la figure 3.2. Dans la région interstitielle, nous utilisons la transformation de Fourier [67, 68] de la densité $\rho(\mathbf{G})$ pour obtenir une densité de charge radiale $\rho(r)$ dans l'espace réel, qui sera utilisée à son tour pour évaluer $V_{xc}(\mathbf{r})$. Une transformée de Fourier inverse de $V_{xc}(\mathbf{r})$ produit $V_{xc}(\mathbf{G})$.

Mattheiss [69] a utilisé la formule de Wigner [70] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = -\rho^{1/3} \left[0.984 + \frac{0.943656 + 8.8963\rho^{1/3}}{(1 + 12.57\rho^{1/3})^2} \right] \quad (3.66)$$

A l'intérieur des sphères MT, la même procédure de calcul est appliquée avec des valeurs différentes de ρ et un potentiel à symétrie sphérique.

3.7 Construction de l'hamiltonien et de la matrice de recouvrement

Comme les fonctions d'onde, le potentiel et la densité étant construits, il nous reste maintenant d'évaluer l'hamiltonien H et la matrice de recouvrement S . Pour ce faire nous partons de l'opérateur hamiltonien ² :

$$H = -\Delta + V \quad (3.67)$$

Et comme les fonctions de base sont définies partiellement (MT+interstitielle), la construction de H et S consiste à deux contributions de deux régions, c'est à dire :

$$H = H_{MT} + H_I \quad \text{et} \quad S = S_{MT} + S_I \quad (3.68)$$

Les contributions seront calculées séparément

3.7.1 Contribution des sphères MT

dans la région des sphères muffin-tin, nous décomposons l'opérateur hamiltonien en deux parties : (1) La partie sphérique H_s qui contient l'opérateur de l'énergie cinétique Δ et la partie sphérique du potentiel, (2) la partie non sphérique du potentiel qui représente la partie non sphérique de cet hamiltonien H_{ns} :

$$H_{MT} = H_s + H_{ns} = H_s + V_{ns} = [-\Delta + V(r)] + \sum_{lm, l \neq 0} V_l(r) Y_l^m(\hat{r}) \quad (3.69)$$

En vertu des équations (3.12) et (3.13), et pour chaque point \mathbf{k} de la zone de Brillouin, la partie sphérique est donnée par :

$$\langle H_s \rangle = \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}', l, m} E_l \cdot \left[A_{lm}^{\mathbf{k}*}(\mathbf{G}) A_{lm}^{\mathbf{k}}(\mathbf{G}') + B_{lm}^{\mathbf{k}*}(\mathbf{G}) B_{lm}^{\mathbf{k}}(\mathbf{G}') \langle \dot{U}_l | \dot{U}_l \rangle \right] + A_{lm}^{\mathbf{k}*}(\mathbf{G}) B_{l'm}^{\mathbf{k}}(\mathbf{G}') \quad (3.70)$$

²Nous omettons, dans cette partie, les indices \mathbf{G} , \mathbf{G}' et \mathbf{k} pour simplifier l'écriture

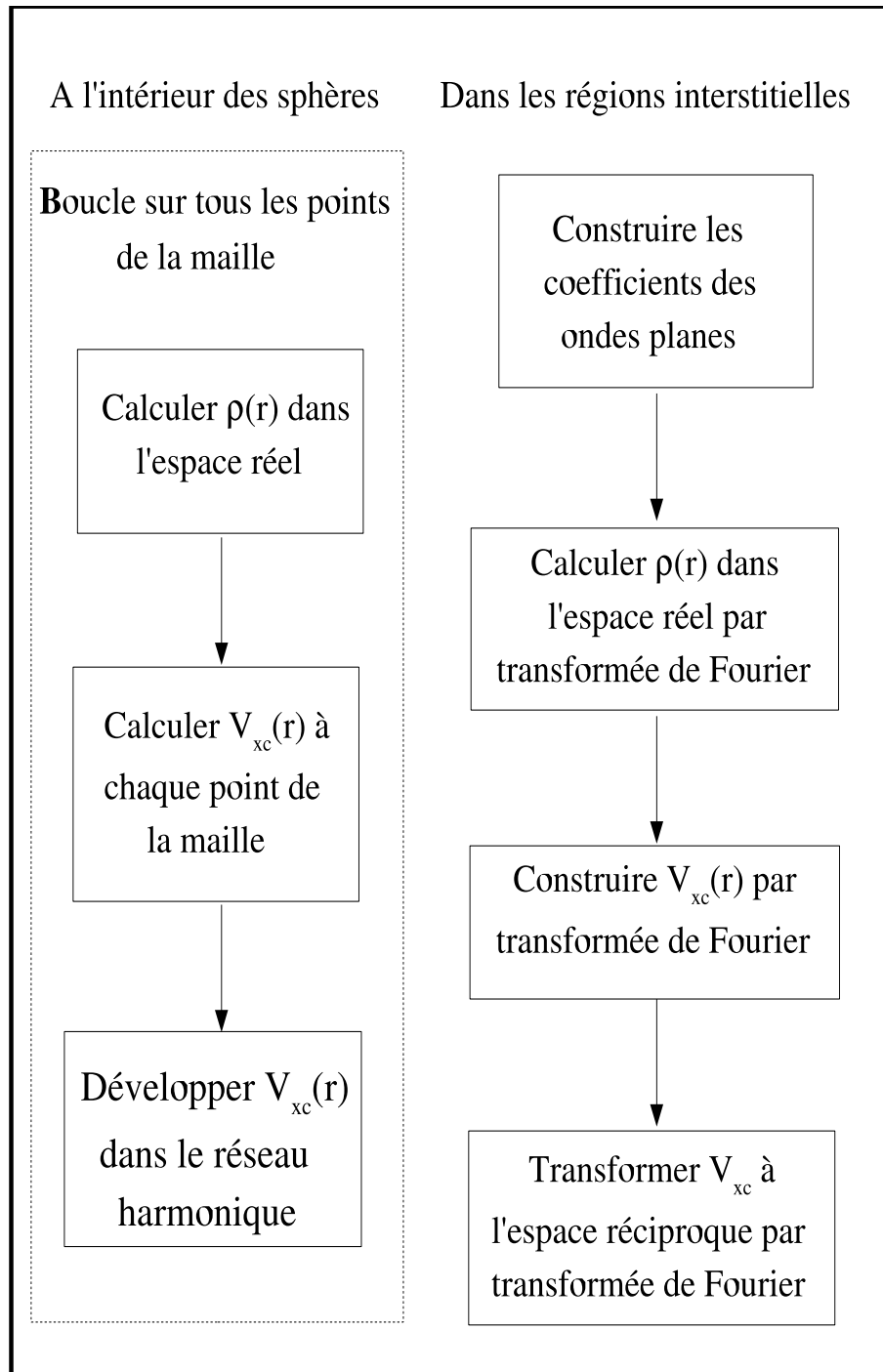


FIG. 3.2 – Calcul du potentiel d'échange et de corrélation.

et la partie non sphérique par :

$$\langle H_{ns} \rangle = \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}', l, l', l'', m} \chi_{i\mathbf{G}l}^* \chi_{j\mathbf{G}'l'} I_{l, l', l''}^{i, j} C_{l'', m'', l', m'}^{l, m} \quad (3.71)$$

où $C_{l'', m'', l', m'}^{l, m}$ sont les coefficients de Clebsh-Gordan. Les éléments I sont définis comme suit :

$$I_{l, l', l''}^{i, j} = \int_{MT} r^2 i_l(r) V_{l''}(r) j_{l'} dr \quad (3.72)$$

où $i\{j\}$ sont les fonctions radiales $U(r)$ ou \dot{U} , et

$$\chi_{i\mathbf{G}l} = \begin{cases} A_{lm}^{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) & \text{si } i = U \\ B_{lm}^{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) & \text{si } i = \dot{U} \end{cases} \quad (3.73)$$

De la même manière les éléments de matrice de chevauchement S sont :

$$\langle S \rangle = \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}', l, m} [A_{lm}^{\mathbf{k}*}(\mathbf{G}) A_{lm}^{\mathbf{k}}(\mathbf{G}') B_{lm}^{\mathbf{k}*}(\mathbf{G}) B_{lm}^{\mathbf{k}}(\mathbf{G}') \langle \dot{U}_l | \dot{U}_l \rangle] \quad (3.74)$$

ou explicitement :

$$\begin{aligned} \langle H_{MT} \rangle = & \sum_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \\ & \left[\sum_{lm} [E_l (A_{lm}^{\mathbf{k}*}(\mathbf{G}) A_{lm}^{\mathbf{k}}(\mathbf{G}') + B_{lm}^{\mathbf{k}*}(\mathbf{G}) B_{lm}^{\mathbf{k}}(\mathbf{G}') \langle \dot{U}_l | \dot{U}_l \rangle) + A_{lm}^{\mathbf{k}*}(\mathbf{G}) B_{lm}^{\mathbf{k}}(\mathbf{G}')] \right. \\ & + \sum_{lm, l', m', l'', m'', l', m' \neq 0} A_{lm}^{\mathbf{k}*}(\mathbf{G}) A_{l'm'}^{\mathbf{k}}(\mathbf{G}') I_{l, l', l''}^{U, U} C_{l'', m'', l', m'}^{l, m} \\ & + \sum_{lm, l', m', l'', m'', l', m' \neq 0} A_{lm}^{\mathbf{k}*}(\mathbf{G}) B_{l'm'}^{\mathbf{k}}(\mathbf{G}') I_{l, l', l''}^{U, \dot{U}} C_{l'', m'', l', m'}^{l, m} \\ & + \sum_{lm, l', m', l'', m'', l', m' \neq 0} B_{lm}^{\mathbf{k}*}(\mathbf{G}) A_{l'm'}^{\mathbf{k}}(\mathbf{G}') I_{l, l', l''}^{\dot{U}, U} C_{l'', m'', l', m'}^{l, m} \\ & \left. + \sum_{lm, l', m', l'', m'', l', m' \neq 0} B_{lm}^{\mathbf{k}*}(\mathbf{G}) B_{l'm'}^{\mathbf{k}}(\mathbf{G}') I_{l, l', l''}^{\dot{U}, \dot{U}} C_{l'', m'', l', m'}^{l, m} \right] \quad (3.75) \end{aligned}$$

3.7.2 Contribution de la région interstitielle

Dans la région interstitielle les éléments de matrice de l'hamiltonien et de recouvrement s'écrivent respectivement sous la forme :

$$H_I^{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\Omega} \int_I e^{-i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right) e^{i(\mathbf{G}'+\mathbf{k})\mathbf{r}} \quad (3.76)$$

$$S_I^{\mathbf{G}\mathbf{G}'} = \frac{1}{\Omega} \int_I e^{-i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}} e^{i(\mathbf{G}'+\mathbf{k})\mathbf{r}} \quad (3.77)$$

où Ω est le volume de la cellule élémentaire.

Le potentiel $V(\mathbf{r})$ prend la forme :

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{-i\mathbf{G}\mathbf{r}} \quad (3.78)$$

où l'hamiltonien et la matrice de recouvrement sont déterminés dans tout l'espace (muffin-tins et interstitielle). Le problème des valeurs propres de l'équation (2.45) sera résolu pour chaque point \mathbf{k} de la zone de Brillouin.

3.8 Construction de la densité de charge

Une fois que la diagonalisation de l'hamiltonien accomplie, les fonctions propres résultantes peuvent être utilisées pour déterminer la densité de charge électronique. La densité de charge est déterminée par une intégration sur la zone de Brillouin :

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V_{BZ}} \int_{BZ} \sum_{n, \varepsilon_n(\mathbf{k}) < E_F} |\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})|^2 d^3k \quad (3.79)$$

ou V_{BZ} est le volume de la zone de Brillouin, n l'indice de la bande, \mathbf{k} le vecteur d'onde et E_F est l'énergie de Fermi. Pour les calculs des spins polarisés la somme inclut aussi l'indice de spin σ . Cependant dans le calcul non magnétique ou paramagnétique, un facteur de 2 doit être ajouté pour expliquer la dégénérescence de spin. Cette intégration doit être transformée en une somme de poids sur tous les points \mathbf{k} dans afin de simplifier les fonctions propres et les valeurs propres, où le choix des points \mathbf{k} et leurs poids dépend de la méthode d'intégration utilisée. Ces poids ne dépendent pas seulement des points \mathbf{k} , mais aussi de la bande de l'énergie, puisque chaque bande contribue seulement à la densité de charge électronique si son énergie est en dessous de l'énergie de Fermi, et la relation de $\rho(\mathbf{r})$ devient :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \sum_n |\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})|^2 w(n, \mathbf{k}) \quad (3.80)$$

ou $w(n, \mathbf{k})$ représente le poids associé au point \mathbf{k} . Dans la méthode FLAPW les fonctions propres sont présentées en termes des coefficients des ondes planes augmentées.

$$\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_n^{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) \varphi_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (3.81)$$

A l'intérieur des sphères muffin-tin, chaque onde plane est une somme des harmoniques sphériques et des fonctions radiales. Dans un sphère μ par exemple, la fonction propre est donnée par :

$$\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_n^{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) \sum_{lm} \left(A_{lm}^{\mu\mathbf{G}}(\mathbf{k}) u_l(r) + B_{lm}^{\mu\mathbf{G}}(\mathbf{k}) \dot{u}_l(r) \right) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (3.82)$$

ou bien

$$\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{lm} \left(A_{lm}^{\mu}(\mathbf{k}) u_l(r) + B_{lm}^{\mu}(\mathbf{k}) \dot{u}_l(r) \right) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (3.83)$$

avec

$$A_{lm}^{\mu} = \sum_{\mathbf{G}} C_n^{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) A_{lm}^{\mu\mathbf{G}}(\mathbf{k}), \quad B_{lm}^{\mu} = \sum_{\mathbf{G}} C_n^{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) B_{lm}^{\mu\mathbf{G}}(\mathbf{k}) \quad (3.84)$$

3.8.1 Construction de la densité de charge à l'intérieur des sphères

substituons (4.84) dans l'équation (4.80), on obtient la densité de charge électronique dans la région des sphères muffin-tin :

$$\begin{aligned} \rho^{\mu}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V_{BZ}} \int_{BZ} \sum_{n, \varepsilon_n(\mathbf{k}) < E_F} \sum_{l'm'} \left(A_{l'm'}^{\mu}(\mathbf{k}) u_{l'}(r) + B_{l'm'}^{\mu}(\mathbf{k}) \dot{u}_{l'}(r) \right)^* \cdot \\ Y_{l'm'}^*(\hat{\mathbf{r}}) \cdot \sum_{lm} \left(A_{lm}^{\mu}(\mathbf{k}) u_l(r) + B_{lm}^{\mu}(\mathbf{k}) \dot{u}_l(r) \right) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) d^3k \end{aligned} \quad (3.85)$$

La densité à l'intérieur des sphères MT est aussi développée en harmoniques sphériques :

$$\rho^{\nu}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} C_{lm}^{\nu}(r) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (3.86)$$

Les coefficients $C_{l'm''}^{\nu}(r)$ peuvent déterminer, en substituant l'équation (3.86) par $\int d\Omega Y_{l''m''}(\hat{\mathbf{r}})$:

$$\begin{aligned} C_{l''m''}^{\mu}(r) = \frac{1}{V_{BZ}} \int_{BZ} \sum_{n, \varepsilon_n(\mathbf{k}) < E_F} \sum_{l'm'} \left(A_{l'm'}^{\mu}(\mathbf{k}) u_{l'}(r) + B_{l'm'}^{\mu}(\mathbf{k}) \dot{u}_{l'}(r) \right)^* \cdot \\ \sum_{lm} \left(A_{lm}^{\mu}(\mathbf{k}) u_l(r) + B_{lm}^{\mu}(\mathbf{k}) \dot{u}_l(r) \right) C_{l'l''}^{mm'm''} d^3k \end{aligned} \quad (3.87)$$

où les coefficients $C_{l'l''}^{mm'm''}$ sont des réels. Finalement nous

appliquons la méthode d'intégration à la zone de Brillouin, on trouve :

$$C_{l'm''}^\mu(r) = \sum_{l'l} \left(\sum_{\mathbf{k}} \sum_n \sum_{m'm} (A_{l'm'}^\mu(\mathbf{k}))^* A_{lm}^\mu(\mathbf{k}) C_{ll'l''}^{mm'm''} w(n, \mathbf{k}) \right) u_{l'}(r) u_l(r) \quad (3.88)$$

$$+ \dots A^* B + B^* A + B^* B \dots$$

3.8.2 Construction de la densité de charge interstitielle

Dans la région interstitielle les fonctions d'onde sont représentées sous la forme suivante :

$$\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_n^{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}} \quad (3.89)$$

Commençons par l'équation (3.80), la densité de charge électronique est :

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V_{BZ}} \int_{BZ} \sum_{n, \varepsilon_n(\mathbf{k}) < E_F} \sum_{\mathbf{G}' \mathbf{G}''} \left(C_n^{\mathbf{G}'}(\mathbf{k}) \right)^* C_n^{\mathbf{G}''}(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{G}'' - \mathbf{G}')\mathbf{r}} d^3k \quad (3.90)$$

La densité de charge électronique dans la région interstitielle est développée aussi en ondes planes, donnée par :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \rho^{\mathbf{G}\mathbf{r}} \quad (3.91)$$

et les coefficients d'onde plane de la densité de charge sont :

$$\rho^{\mathbf{G}} = \frac{1}{V_{BZ}} \int_{BZ} \sum_{n, \varepsilon_n(\mathbf{k}) < E_F} \sum_{\mathbf{G}' \mathbf{G}'', \mathbf{G}'' - \mathbf{G}' = \mathbf{G}} \left(C_n^{\mathbf{G}'}(\mathbf{k}) \right)^* C_n^{\mathbf{G}''}(\mathbf{k}) d^3k \quad (3.92)$$

et la densité dépendante de \mathbf{k} est donnée par :

$$\rho_n^{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{G}' \mathbf{G}'', \mathbf{G}'' - \mathbf{G}' = \mathbf{G}} \left(C_n^{\mathbf{G}'}(\mathbf{k}) \right)^* C_n^{\mathbf{G}''}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{G}'} \left(C_n^{\mathbf{G}'}(\mathbf{k}) \right)^* C_n^{\mathbf{G}+\mathbf{G}'}(\mathbf{k}) \quad (3.93)$$

Pour chaque coefficient, une somme sur tous les \mathbf{G} doit être calculée.

Chapitre 4

Le couplage spin-orbite et l'anisotropie magnétique

Dans un matériau ferromagnétique, en-dessous de la température de Curie l'ordre magnétique a pour origine l'énergie d'échange qui favorise l'alignement des spins voisins. D'autre part, il existe une autre énergie, beaucoup plus faible, qui tend à orienter la direction des spins avec des directions cristallines particulières, nommées *direction de facile aimantation*, où l'énergie du système dépend de la direction de son aimantation, relativement à ses axes de facile aimantation. Nous appelons un terme d'énergie de ce type, énergie d'anisotropie magnétique. Généralement l'énergie d'anisotropie magnétique possède la même symétrie que la structure cristallographique du matériau. Trois mécanismes physiques sont responsables de ce phénomène qui est connu dans la littérature sous le nom de l'anisotropie magnétocristalline. Le premier est d'origine classique qui représente l'interaction dipôle-dipôle entre les moments localisés aux différents points de réseau [71, 72, 73]. Le deuxième est l'effet du champ cristallin (Champ électrique créé par les autres atomes). Le dernier est relié aux axes des spins et est un caractère purement relativiste apparaît lorsque l'interaction spin-orbite est prise en compte. Le couplage spin-orbite couple les spins au réseau cristallin en donnant la dépendance de l'énergie aux axes des spins.

4.1 Couplage spin-orbite

La théorie de la fonctionnelle de la densité non relativiste de Kohn et Sham [33], très utilisée pour déterminer la structure de bandes pour la plupart des matériaux, est insuffisante pour expliquer beaucoup de phénomènes liés à l'optique et au magnétisme. Sa version spins polarisés LSDA (Local

Spin Density Approximation), qui permet de calculer le magnétisme ne peut expliquer ni l'anisotropie magnétique ni la position de seuil d'absorption optique de l'or [59]. Pour l'or au point de haute symétrie X le maximum de la bande de valence passe de sa valeur non relativiste de 1.8 eV à 1.1 eV en tenant compte du couplage spin-orbite. LSDA donc est incapable d'expliquer beaucoup de phénomènes qui sont dûs aux effets relativistes, et plus précisément au couplage spin-orbite. Dans les métaux de transition de la première série, le couplage spin-orbite est beaucoup plus faible devant l'effet de champ cristallin et n'induit pas une modification de la bande de valence. L'interaction spin-orbite ajoute une contribution orbitale au moment magnétique (déblocage de moment orbital [59]. Ce terme comme nous le verrons plus tard, contient un produit scalaire de moment cinétique orbital et de moment cinétique de spin, c'est à dire, il fait intervenir un angle entre les axes cristallographiques et l'aimantation, ce qui explique l'existence d'un axe facile et d'un axe difficile de l'aimantation. Comme nous venons de le montrer dans la section 3.4.2, l'hamiltonien de Dirac peut être transformé, avec des termes supplémentaires, en un hamiltonien analogue à l'hamiltonien de Schrödinger. Dans cette partie nous intéressons au traitement du terme de couplage spin-orbite, en posant :

$$H = H_0 + H_{SOC} \quad (4.1)$$

où

H_0 est l'hamiltonien de Kohn-Sham semi relativiste.

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

$$H_0|n, \mathbf{k}, \sigma\rangle = \varepsilon_{n,\mathbf{k}}^\sigma|n, \mathbf{k}, \sigma\rangle \quad (4.2)$$

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

$$|n, \mathbf{k}, \sigma\rangle = \phi_{n,\mathbf{k}}^\sigma(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{n,\mathbf{k}}^\sigma(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in I \\ \sum_{lm} [A_{n,\mathbf{k}}^{lm\sigma} U_l^\sigma(r) + B_{n,\mathbf{k}}^{lm\sigma} \dot{U}_l^\sigma(r)] Y_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} \in MT \end{cases} \quad (4.3)$$

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

$$H_{SOC} = \xi(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{L} \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (4.4)$$

où

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

Détermination de $\mathbf{L}\boldsymbol{\sigma}$

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

$$[\mathbf{L}\boldsymbol{\sigma}]_z = R(\mathbf{L}\boldsymbol{\sigma})R^\dagger \quad (4.5)$$

où R est l'opérateur de la matrice de rotation [75]

$$R(\theta, \phi) = \begin{pmatrix} \cos(\frac{\theta}{2})e^{-i\frac{\phi}{2}} & \sin(\frac{\theta}{2})e^{i\frac{\phi}{2}} \\ -\sin(\frac{\theta}{2})e^{-i\frac{\phi}{2}} & \cos(\frac{\theta}{2})e^{i\frac{\phi}{2}} \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

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

$$\boldsymbol{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4.7)$$

et l'opérateur du couplage spin-orbite prend la forme :

$$\mathbf{L}\boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} L_z & L^- \\ L^+ & -L_z \end{pmatrix} \quad (4.8)$$

où

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

$$L^- = L_x - iL_y, \quad L^+ = L_x + iL_y \quad (4.9)$$

substituons les équations (4.8) et (4.6) dans l'équation (4.5), on trouve :

$$[\mathbf{L}\boldsymbol{\sigma}]_z = \begin{pmatrix} [\cos(\theta)L_z + \frac{1}{2}\sin(\theta)(e^{-i\phi}L^- + e^{i\phi}L^+)] & [\cos^2(\frac{\theta}{2})e^{-i\phi}L^- - \sin^2(\frac{\theta}{2})e^{i\phi}L^+ - \sin(\theta)L_z] \\ [-\sin^2(\frac{\theta}{2})e^{-i\phi}L^- + \cos^2(\frac{\theta}{2})e^{i\phi}L^+ - \sin(\theta)L_z] & -[\cos(\theta)L_z + \frac{1}{2}\sin(\theta)(e^{-i\phi}L^- + e^{i\phi}L^+)] \end{pmatrix} \quad (4.10)$$

Les éléments de matrice de l'hamiltonien total s'écrivent :

$$\langle n, \mathbf{k}, \sigma | H | n', \mathbf{k}, \sigma' \rangle = \varepsilon_{n,k} \delta_{n,n'} \delta_{\sigma,\sigma'} + \langle n, \mathbf{k}, \sigma | H_{SOC} | n', \mathbf{k}, \sigma' \rangle \quad (4.11)$$

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

$$\langle n, \mathbf{k} | H_{SOC} | n', \mathbf{k} \rangle = \begin{pmatrix} H_{n,n',\mathbf{k}}^{\uparrow\uparrow} & H_{n,n',\mathbf{k}}^{\uparrow\downarrow} \\ H_{n,n',\mathbf{k}}^{\downarrow\uparrow} & H_{n,n',\mathbf{k}}^{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} \quad (4.12)$$

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

4.2 Théorème de force appliqué à l'anisotropie magnétique

L'un des aspects intéressant du magnétisme est l'anisotropie magnétique. En effet cette anisotropie résulte d'une interaction complexe que traduit l'interaction spin-orbite [76]. Pour les matériaux magnétiques $3d$ par exemple, l'énergie d'anisotropie magnétocristalline (MAE) trouvée est de l'ordre de quelques μeV [77, 78] en volume et de l'ordre de quelques meV [79, 80] dans les surfaces et les couches minces. Selon les modèles de Bruno [79] et van der laan [81] ces petites valeurs du MAE est une conséquence du petit effet du couplage spin-orbite comparé au reste des contributions des termes de l'hamiltonien. Cette interaction peut être traitée comme une perturbation. A cause de leur simplicité et le temps gagné par la méthode du théorème de force [82], beaucoup de calculs basés sur cette méthode ont été effectués [83, 84, 85] pour expliquer les résultats expérimentaux correspondants [86, 87]. Ces calculs ont donné des meilleurs valeurs de l'énergie d'anisotropie magnétique des métaux de transition $3d$.

l'énergie d'anisotropie magnétocristalline (MAE) est défini comme la différence d'énergie :

$$MAE = E(\text{axe difficile}) - E(\text{axe facile}) \quad (4.13)$$

Parfois, la direction difficile et la direction facile ne sont pas connus d'avance, dans ce cas l'énergie d'anisotropie magnétocristalline référée comme la différence entre deux axes cristallographiques, où dans un cristal hexagonal par

exemple, on peut écrire :

$$MAE = E(\text{axe a}) - E(\text{axe c}) \quad (4.14)$$

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

$$E_A(\theta) = E(\theta) - E(\text{axe ref.}) \quad (4.15)$$

où axe ref. indique l'axe choisi comme référence, (généralement est l'axe facile ou l'axe de symétrie du cristal) et θ est l'angle mesurée à partir de lui. L'énergie d'anisotropie peut être aussi développée dans un cristal cubique comme :

$$E_A(\theta) = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_1^2\alpha_3^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + \dots \quad (4.16)$$

où α_1 , α_2 et α_3 sont les cosinus directeurs entre l'aimantation et les axes cristallographiques. Dans le cas d'un cristal hexagonal ou tétragonal a un seul axe de symétrie (la direction c), qui s'appelle l'anisotropie magnétocristalline uniaxe, dans ce cas l'énergie d'anisotropie s'écrit sous la forme :

$$E_A(\theta) = K_1\sin^2(\theta) + K_2\sin^4(\theta) + \dots \quad (4.17)$$

où K_i sont les constantes d'anisotropie qui deviennent plus en plus petites.

4.3 Théorème de force

Ce théorème stipule que l'anisotropie magnétique peut être calculée en supposant que le couplage spin-orbite (SOC) est une perturbation dans l'hamiltonien total. C'est surtout par rapport au temps de calcul que ce théorème est utile. Si le terme du SOC est de petite contribution, nous n'avons pas besoin de converger le calcul autocohérent pour calculer ses effets sur la structure électronique. Une seule itération serait suffisante pour introduire cette contribution pour différentes directions de l'aimantation. La façon de calcul de l'anisotropie magnétique par cette méthode est aussi citée dans le papier [82]. Si on considère un système non perturbé, son énergie totale est donnée par l'équation :

$$E = T_0[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')d^3rd^3r'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (4.18)$$

En introduisant une perturbation, l'énergie totale change et on aura un changement du premier ordre de la densité de charge, $\delta\rho$:

$$\begin{aligned}\delta E &= \delta T_0[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r})d^3r \\ &+ \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}')d^3rd^3r'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \int \mu_{xc}[\rho(\mathbf{r})]\delta\rho(\mathbf{r})d^3r + O(\delta\rho^2) \\ &\equiv \delta T_0[\rho(\mathbf{r})] + \int V(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r})d^3r + O(\delta\rho^2)\end{aligned}\quad (4.19)$$

et les identités suivantes :

$$E_{xc} = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]d^3r \quad (4.20)$$

$$\frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho(\mathbf{r})} = V_{xc}(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})\frac{\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} + \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (4.21)$$

$$V = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H + V_{xc} \quad (4.22)$$

ont été utilisées. L'énergie cinétique peut écrire sous la forme :

$$T_0[\rho(\mathbf{r})] = \sum_i \varepsilon_i - \int V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r \quad (4.23)$$

où ε_i sont les énergies de particules (les valeurs propres de Fock) et le changement de l'énergie cinétique (aussi au premier ordre dans le changement de la densité de charge) est :

$$\delta T_0[\rho(\mathbf{r})] = \delta \sum_i \varepsilon_i - \int \delta V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r - \int V(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r})d^3r \quad (4.24)$$

donc si le potentiel est reste constant (invariant), nous substituons l'équation (4.24) dans (4.19), on obtient :

$$\delta E = \delta \sum_i \varepsilon_i \quad (4.25)$$

qui est le théorème de force que nous voulons dérivé, où la différence de l'énergie totale entre deux configurations de spin peut se rapprocher par la différence entre la somme des valeurs propres jusqu'à l'énergie de Fermi pour deux directions de l'aimantation [82], et les deux sommes sont calculées avec le couplage spin-orbite (SOC). Quand le SOC est seulement introduit à la dernière étape, un grand effort de calcul sera gagné. En effet, nous faisons au premier pas un calcul avec un potentiel scalaire relativiste et sans l'interaction spin-orbite jusqu'à la convergence, et après nous calculons les valeurs propres y compris l'interaction spin-orbite pour une seule itération pour un axe de spin donné sans faire un changement du potentiel self-consistent. Notons que les deux calculs doivent convergés avec le même nombre de points \mathbf{k} utilisé dans la détermination de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline (voir figure 5.12).

4.4 Le moment magnétique orbital

Dans les métaux de transition $3d$, en l'absence du couplage spin-orbite, les cinq orbitales d (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ et $d_{3z^2-r^2}$) ne possèdent pas de moment magnétique orbital puisqu'elles sont des fonctions hybrides du nombre quantique orbital m_l . Ainsi pour l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ par exemple, un courant électronique donnant naissance à un moment magnétique orbital selon la direction $+z$ est nécessairement contrebalancé par un autre courant électronique tournant dans le sens opposé qui crée un moment magnétique orbital selon la direction $-z$. Pour cette raison, on a l'habitude de dire que le moment magnétique orbital est bloqué dans les solides cristallins. En présence d'un couplage spin-orbite, la symétrie $\pm m_l$ ne peut plus être conservée. L'introduction du couplage spin-orbite induit un moment magnétique orbital.

Pour calculer le moment orbital $l_z^{\sigma,\alpha}$ à l'intérieur d'une sphère muffin-tin α par spin (σ), en utilisant la fonction d'onde $|\phi_{n,\mathbf{k}}^{\sigma,\alpha}|$, nous calculons la valeur moyenne de l'opérateur de l_z .

$$\langle l_z^{\sigma,\alpha}(E) \rangle = \int_{E_b}^E \sum_m m \cdot N_{\alpha,l,m}^{\sigma}(E) dE \quad (4.26)$$

où $N_{\alpha,l,m}^{\sigma}$ est la densité d'états de symétrie lm de spin σ sur le site α calculée à partir de la fonction d'onde.

Chapitre 5

Résultats et discussion

5.1 Approximation du champ cristallin

dans cette section nous étudions les propriétés magnétiques ainsi que l'anisotropie magnétique du CoO massif, CoO déposé sur les deux substrats de l'argent et de MnO par la théorie du champ cristallin (CFT : crystal field theory). Nous considérons un ion Co^{2+} avec la couche d^7 et son état fondamental 4F , qui satisfait les règles de Hund et correspond à un spin total maximal et un moment orbital maximal. Dans son état paramagnétique il cristallise dans une structure cubique NaCl, où Co^{2+} forme un réseau fcc entouré par un octaèdre formé par les atomes les plus proches voisins de l'oxygène (Fig.5.1). En dessus de la température de Néel ($T_N = 291^0\text{K}$) il a été montré que CoO cristallise dans une structure tétragonale avec une petite élongation de 0.25% [103] et un groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ [105]. En dessous de la température de Néel la configuration magnétique du CoO est antiferromagnétique type II où les moments magnétiques atomiques sont arrangés dans une configuration ferromagnétique parallèle aux plans (111) avec des signes alternées dans les plans successifs. Cette structure AF II peut être décrite par une double cellule élémentaire rhomboédrique (si nous négligeons la déformation (Fig 5.1) de groupe spatial $R\bar{3}m(D_{3d})$, de plus aussi il présente une grande contraction tétragonale de 1.2% [104, 105]. Cette déformation devient plus importante dans le cas où les films de CoO sont déposés sur les substrats de l'argent et MnO. Dans le cas du substrat de MnO, CoO présente une allongement sur le plan de l'ordre de 4% [106]. En plus de ces effets élastiques, la valeur du moment magnétique orbital mesurée par l'expérience de diffraction neutronique est égale $1\mu_B$ [107] montre un fort couplage entre le spin et les degrés de liberté spatiaux via le SOC (spin orbit-coupling). Dans la phase antiferromagnétique au dessous de la température de Néel, le couplage

d'échange magnétique entre les deux sous réseaux de Co^{2+} dans CoO (super échange) peut être décrit par le modèle de Heisenberg (dans la limite d'une forte corrélation d'électrons), où le couplage d'échange dépend inversement de U et est proportionnel au carré des intégrales de saut (Anderson terme).

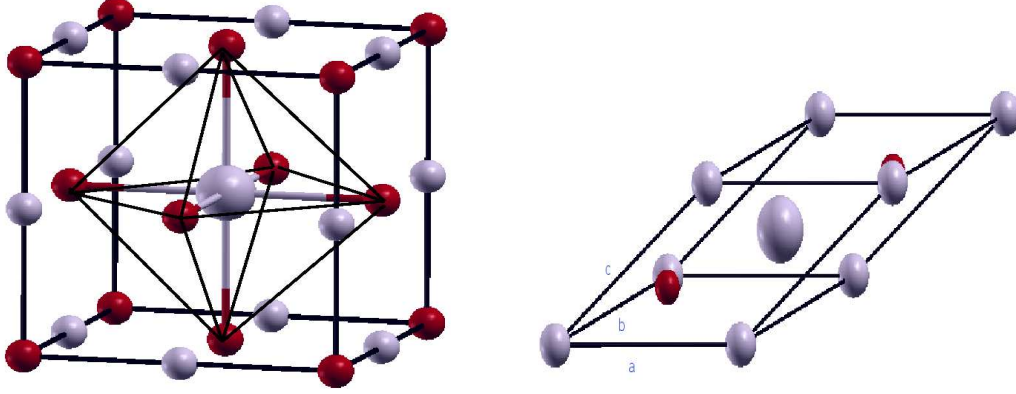


FIG. 5.1 – La structure NaCl du CoO à l'état paramagnétique (à gauche) et la cellule magnétique AF II du CoO (à droite). Les atomes du cobalt en couleur grise et de l'oxygène en couleur rouge. L'atome au centre du Co est entouré par un octaèdre formé par les atomes d'oxygène.

5.1.1 Hamiltonien indépendant de spin

Dans cette partie nous négligeons le couplage spin-orbite et le couplage d'échange. L'ion libre Co^{2+} est perturbé par le champ cristallin cubique. Dans la symétrie cubique l'hamiltonien s'écrit :

$$H = V_0 + 11\sqrt{\pi}\Delta \left[y_4^0(\hat{r}) + \sqrt{\frac{5}{14}} (y_4^4(\hat{r}) + y_4^{-4}(\hat{r})) \right] + o(r^4) \quad (5.1)$$

où V_0 est la partie sphérique du potentiel, Δ est un constant représente le champ cristallin cubique et y_i^m sont les harmoniques sphériques. Le terme 4F est décomposé par le champ cristallin en deux niveaux Γ_4 , Γ_5 et un singulet Γ_2 (tout au long de ce travail nous utiliserons les représentations irréductibles $\Gamma_1, \dots, \Gamma_5$ pour la symétrie cubique O_h en l'absence de couplage spin-orbite et $\Gamma_6, \dots, \Gamma_8$ dans le cas où le couplage spin-orbite est inclus) [108, 109]. Les trois orbitales Γ_2 , Γ_4 et Γ_5 sont localisées à -6Δ , 3Δ et $-\Delta$ respectivement (Fig. 5.2) où $\Delta \approx -0.262$ eV [110, 111]. Si on prend la déformation tétragonale en considération, nous pouvons montrer que la déviation du champ cristallin

cubique ΔV peut s'écrire sous la forme :

$$\Delta V(\mathbf{r}) = \eta \cdot \left[\frac{\delta a}{a_0} - \frac{\delta c}{a_0} \right] y_2^0(\hat{r}) + O\left(\frac{r^4}{a^5}\right) \approx \eta \gamma y_2^0(\hat{r}) \quad (5.2)$$

où

$$\gamma = \frac{\delta a}{a_0} - \frac{\delta c}{a_0} \quad (5.3)$$

η est une constante représentant le champ cristallin tétragonal et a_0 est le paramètre de réseau pour la structure cubique NaCl, $\delta a = a - a_0$ et $\delta c = c - c_0$ (a et c sont les paramètres de réseau pour la structure tétragonale).

Kanamori [112] a estimé que η est de l'ordre de 0.124 eV et produit une tension (déformation) de 1% à basse température. Ici nous avons estimé η à partir de la valeur expérimentale du constante élastique C_{11} [113, 114, 115] qui suppose que le changement dans l'énergie totale est dû au stress (contrainte) uniaxe traduit complètement à une variation tétragonale du potentiel et de volume d'équilibre par rapport à celui de l'expérimental. Cela conduit à une valeur de η autour de 0.0235 eV avec une variation de volume de 0.6%. Le signe du potentiel tétragonal ΔV est déterminé par le signe de γ (voir Eq.5.3). Sous la déformation tétragonale, l'orbitale triplet Γ_4 est décomposée en deux niveaux : un singulet $\Gamma_{1'}$ et un doublet Γ_3 , cependant l'orbitale triplet Γ_5 est décomposée en un singulet $\Gamma_{2'}$ et un doublet Γ_3 . Le plus haute orbitale Γ_2 ne se divise pas (voir Fig.5.2). Le niveau le plus bas est Γ_3 pour $\gamma < 0$ et $\Gamma_{1'}$ pour $\gamma > 0$. En utilisant la théorie du groupe, nous montrons que la fonction d'onde correspond à l'orbitale de l'état doublet $\Gamma_3(E)$ est de la forme :

$$\psi_E(\hat{r}) = \sqrt{\frac{5}{8}} y_3^{\pm 3}(\hat{r}) - \sqrt{\frac{3}{8}} y_3^{\pm 1}(\hat{r}) \quad (5.4)$$

et pour l'orbitale de l'état singulet $\Gamma_{1'}(A_2)$ est de la forme :

$$\psi_{A_2}(\hat{r}) = y_3^0(\hat{r}) \quad (5.5)$$

A cause de la compression le long de l'axe c ($c < a_0 < a \Leftrightarrow \gamma > 0$), le moment magnétique orbital est $\pm 1.5\mu_B$. Cependant si $c > a_0 > a$ le moment orbital est nul. Nous notons aussi que dans le cas du CoO déposé sur le substrat d'argent par la méthode du GGA+U un moment magnétique orbital calculé est beaucoup plus petit que celui du CoO déposé sur le substrat de MnO, en accord avec notre modèle et les résultats expérimentaux [106]. Il reste maintenant d'introduire le couplage spin orbite et on calcule l'énergie d'anisotropie magnétique du CoO soumis à une déformation tétragonale.

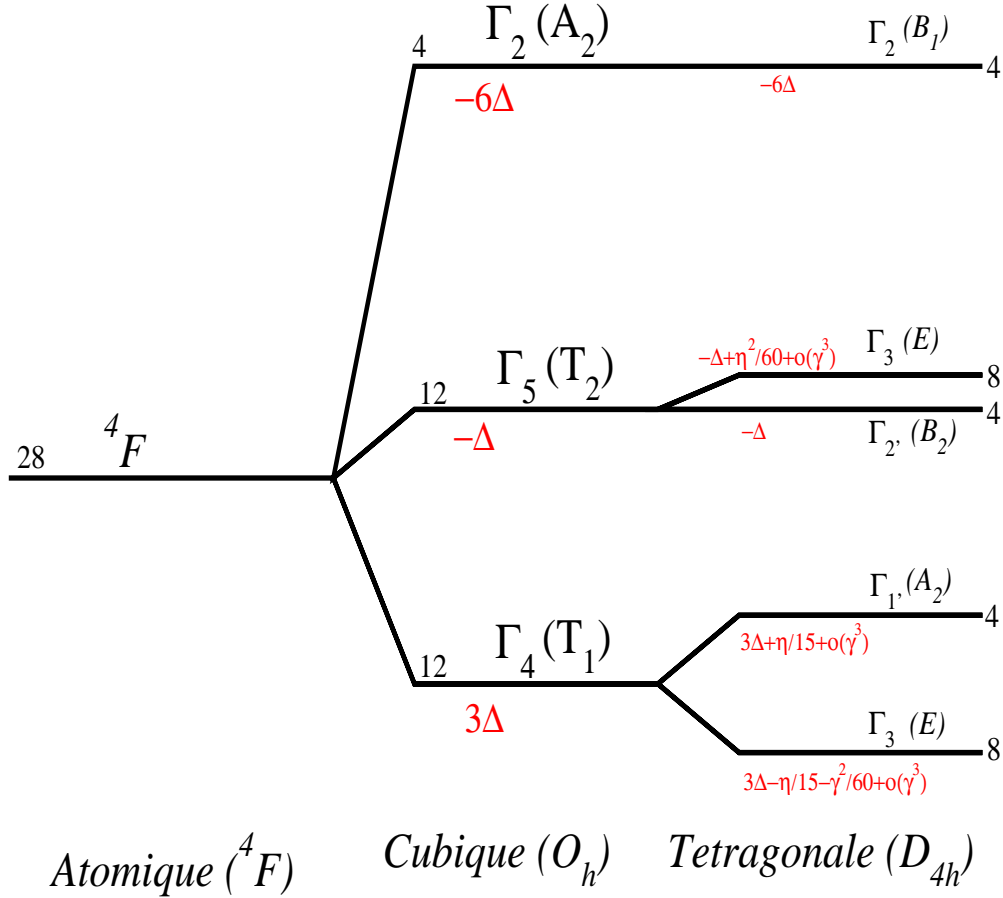


FIG. 5.2 – Décomposition du terme 4F par le champ cristallin cubique O_h et le champ cristallin tétragonal D_{4h} dans les représentations irréductibles avec les divisions des niveaux de l'énergie correspondantes.

5.1.2 Effet de couplage spin-orbite

Dans cette section nous allons voir l'effet du SOC sur les propriétés magnétiques du CoO. L'hamiltonien de couplage spin-orbite dans la symétrie sphérique est donné par :

$$H_{soc} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (5.6)$$

Les valeurs expérimentales et les valeurs calculées de λ varient entre -0.07 à -0.02 eV [106, 116] (notre valeur calculée est de l'ordre de -0.07 eV voir la section 5.2). Si le SOC est inclus comme une perturbation l'orbitale de l'état triplet Γ_4 (plus basse en énergie) sera divisée en trois niveaux : un singulet, un doublet et un triplet [117] (voir Fig.5.3). L'orbitale Γ_6 est de basse énergie de $\frac{15}{4}|\lambda|$, l'orbitale doublet Γ_8 est baissée par $\frac{6}{4}|\lambda|$, cependant que pour les

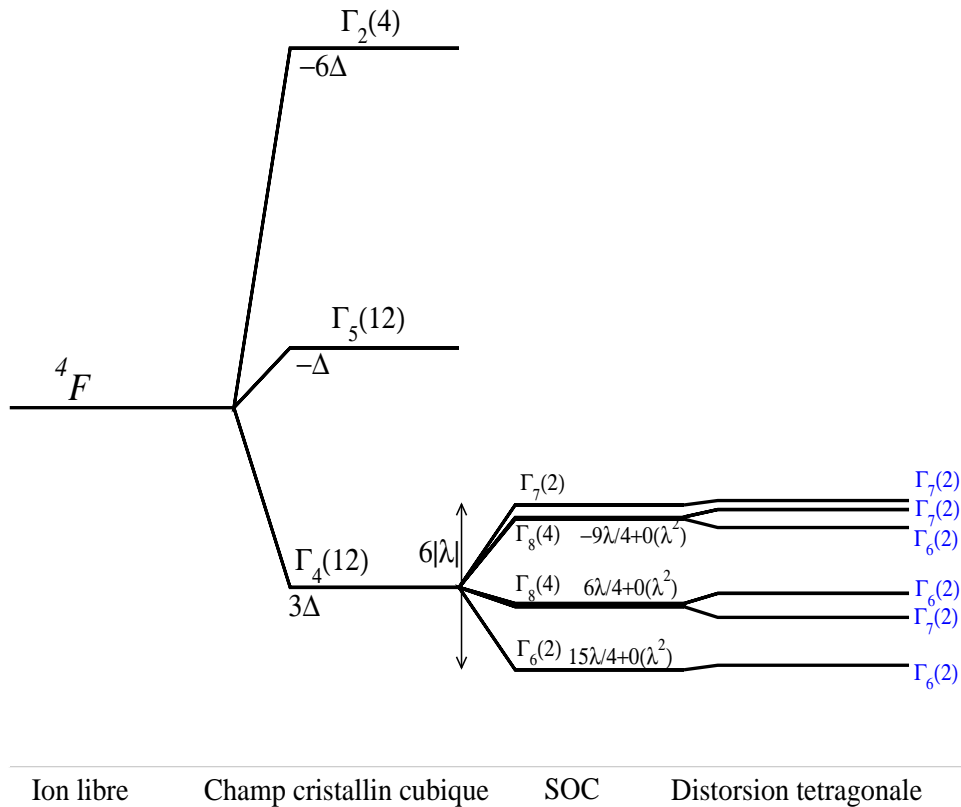


FIG. 5.3 – Décomposition du terme 4F par le champ cristallin cubique O_h , le couplage spin-orbite (SOC) et champ cristallin tétragonal D_{4h} dans les représentations irréductibles avec les divisions des niveaux de l'énergie correspondantes

niveaux les plus hautes, le doublet Γ_8 et le singulet Γ_7 sont très proches en énergie et ont poussé au-dessus par $\frac{9}{4}|\lambda|$. Sous l'action de la déformation tétragonale l'orbitale Γ_8 est décomposée en deux orbitales doublets $\Gamma_6 + \Gamma_7$ appelées aussi les doublets de Kramer. Après avoir discuté l'effet du champ cristallin et l'effet de couplage spin orbite sur l'état fondamental de l'ion 4F nous discutons dans la prochaine section l'effet de couplage d'échange (interaction d'échange) et on calcule l'énergie d'anisotropie magnétique en dessous de la température de Néel.

5.1.3 Interaction d'échange et l'énergie d'anisotropie magnétique

Nous introduisons maintenant le SOC et on suppose que la direction de l'aimantation est suivant le vecteur unitaire \mathbf{u} désigné par deux angles, un angle θ que fait l'aimantation avec l'axe z et un angle azimutal φ (voir la figure 5.4). L'énergie d'anisotropie magnétique est la différence entre les énergies de l'état fondamental pour deux orientations différentes de l'aimantation. Pour avoir une énergie d'anisotropie magnétique, nous avons besoin en plus du SOC du couplage d'échange magnétique. Nous considérons maintenant deux ions de Co^{2+} en interaction antiferromagnétique et soumis au même champ cristallin. L'aimantation du premier ion est suivant le vecteur unitaire \mathbf{u} caractérisé par les angles (θ, φ) et le deuxième est selon $-\mathbf{u}$ caractérisé par les angles $(\pi - \theta, \pi + \varphi)$. Les deux spins interagissent via l'hamiltonien de Heisenberg :

$$H_{ec} = JS_{\mathbf{u}}^{(1)} S_{-\mathbf{u}}^{(2)} \quad (5.7)$$

où J (l'intégrale d'échange) est positive mène à un couplage antiferromagnétique entre les ions Co^{2+} .

La figure 5.5(a) montre la variation de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline du CoO sous contrainte selon l'axe c . nous montrons que pour $\gamma = 0$ la direction facile est perpendiculaire au plan ($\theta = 0$). Pour une symétrie cubique parfaite ($a = c$ ou $\gamma = 0$) la valeur de l'énergie d'anisotropie magnétique est égale 2.03 meV lorsque nous prenons les valeurs $\Delta = -0.25$ eV, $\lambda = -0.0225$ eV et $\eta = 0.0235$ eV. Cette valeur de MAE augmente avec l'augmentation du rapport γ . L'énergie d'anisotropie atteint la valeur 13.2 meV pour $\gamma = 4\%$ et qui correspond au cas du CoO déposé sur le substrat du MnO [106]. Dans le cas où $\gamma < 0$ la direction facile est dans le plan ($\theta = \frac{\pi}{2}$). Pour $\gamma = -1.1\%$ (cas du CoO déposé sur le substrat d'argent) notre valeur calculée de l'énergie d'anisotropie est de l'ordre de -1.8 meV.

La variation du moment orbital est aussi présentée dans la Fig.5.5(b), sur laquelle on montre que le moment orbital perpendiculaire au plan L_z disparaît pour $\theta = \frac{\pi}{2}$ et atteint sa valeur maximale pour $\theta = 0$, par contre le moment orbital du plan L_x atteint son maximum pour $\theta = \frac{\pi}{2}$ et s'annule pour $\theta = 0$. Le moment orbital reste toujours dans le plan (xz). La valeur maximale du moment orbital dépend de la valeur de déformation tétragonale, et vaut 0.86, 0.87 et 0.89 μ_B pour les systèmes CoO/Ag , CoO et CoO/MnO respectivement. Nous avons montré dans cette section, en utilisant un modèle simple basé sur la théorie du champ cristallin que le moment orbital du CoO ne dépasse pas $1.5\mu_B$ qui est le moment orbital maximal de tous les états

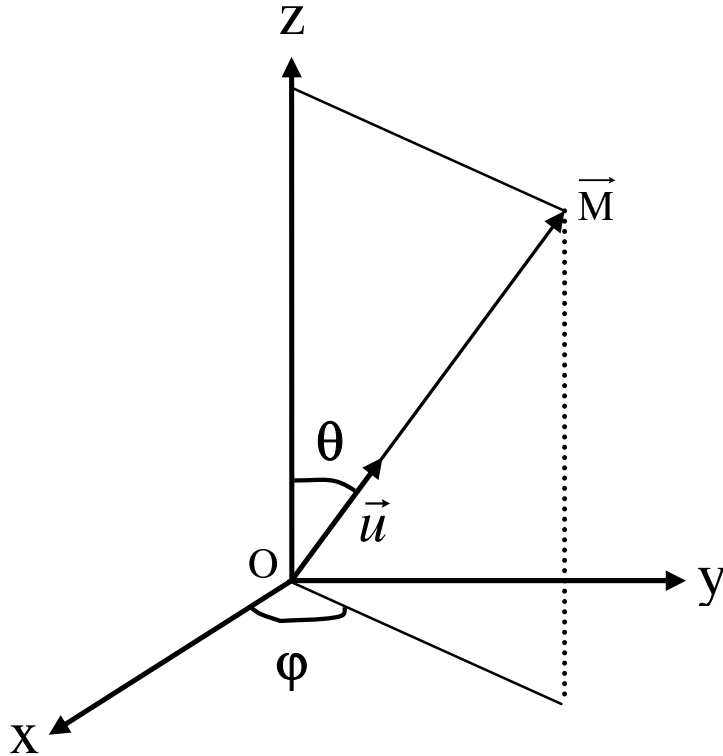
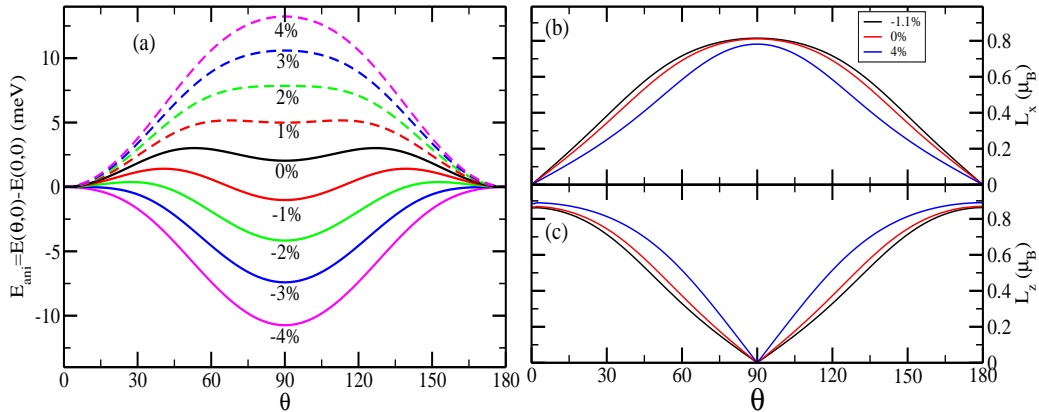


FIG. 5.4 – Orientation de l'aimantation par rapport aux axes de coordonnées.


 FIG. 5.5 – Variation de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline (a), le moment magnétique orbital dans le plan (b) et le moment magnétique orbital perpendiculaire au plan (c) en fonction de l'angle θ et avec $\varphi = 0$ pour différentes distorsions tétraogonales. Le pourcentage correspond aux valeurs de γ (voir Eq.5.3)

divisés de l'état fondamental triplet Γ_4 , et deuxièmement la présence de tel couplage combiné avec la déformation tétragonale mene la direction facile de l'aimantation du plan à une direction perpendiculaire au plan suivant le rapport a/c . L'approche atomique utilisée dans cette section est basée sur les paramètres Δ , η et λ , et leurs valeurs sont extraites de l'expérience. Dans la prochaine section nous utilisons la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional theory) pour décrire les propriétés électroniques, magnétiques et l'énergie d'anisotropie magnétique du CoO, CoO/Ag et CoO/MnO.

5.2 Calculs ab-initio

5.2.1 Détail de calcul

Dans cette partie nous utilisons la méthode de linéarisation des ondes planes augmentées à potentiel total (FLAPW) [118, 119] appliquée dans le cadre du code Fleur [120] avec l'approximation du gradient généralisé (GGA) [121] combinée avec l'interaction coulombienne (GGA+U) pour décrire la forte corrélation électronique de CoO [122]. Les calculs de la méthode GGA+U sont effectués pour différentes valeurs de paramètre de Hubbard U et la valeur de l'intégrale d'échange a été gardé constante et est égale à 0.92 eV [123]. Les valeurs du paramètre de couplage spin-orbite sont calculées de manière autocohérentes pour le cobalt et l'oxygène. Sa valeur pour les états d de cobalt est -0.07 eV, bien que la valeur de λ pour les orbitales p du cobalt est beaucoup plus grande (-0.43 meV), mais sa contribution à l'hamiltonien est négligeable à cause du faible moment magnétique de spin et orbital associés aux états p . De plus la valeur de λ pour l'oxygène est -0.029 eV et il a aussi une contribution négligeable. Le cut-off des fonctions d'ondes planes qui limite le nombre des vecteurs de réseau réciproque qui entre dans le développement des fonctions d'onde de Kohn-Sham sur les fonctions de la base LAPW, $K_{max} = 4.1 \text{ a.u.}^{-1}$ et le cut-off dans l'espace réciproque qui limite le nombre d'onde planes utilisées dans le développement de la densité de charge et le potentiel dans la région interstitielle $G_{max} = 12.3 \text{ a.u.}^{-1}$, et le rayon de la sphère muffin-tin est pris égal 2.23 a.u. et 1.73 a.u. pour le cobalt et l'oxygène respectivement. Les fonctions d'onde ainsi que la densité de charge et le potentiel à l'intérieur de la sphère muffin-tin sont développés jusqu'à $l_{max} = 8$. La convergence de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline (MAE) dans la zone de Brillouin est obtenue pour un nombre de points \mathbf{k} égal à 12500 (voir Fig.5.12).

Les vecteurs de réseau de Bravais utilisé dans les calculs sont $(a, a/2, c/2)$,

$(a/2, a, c/2)$, $(a/2, a/2, c)$, mène à une structure rhomboédrique (trigonal) dans le cas où $a = c$ et une structure triclinique dans le cas $a \neq c$. Dans tous les calculs, nous avons utilisé les paramètres de réseau trouvés expérimentalement [106] pour CoO massif, CoO/Ag et CoO/MnO.

5.2.2 Propriétés structurales et électroniques du CoO

Comme nous l'avons mentionné précédemment, le CoO est un monoxyde isolant antiferromagnétique qui cristallise dans une structure NaCl. Son paramètre de réseau expérimental est $a=4.26\text{\AA}$ [106]. Selon les vecteurs de Bravais cités auparavant, les positions des quatre atomes sont : deux atomes de cobalt magnétiques de spin up et spin down situés à $(0, 0, 0)$ et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ respectivement, et deux atomes d'oxygène non magnétique situés à $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ et $(-\frac{1}{4}, -\frac{1}{4}, -\frac{1}{4})$. Pour effectuer la relaxation atomique, nous avons calculé l'énergie totale E_{tot} en fonction du volume. La figure 5.6 montre la variation de E_{tot} en fonction du volume de la cellule unitaire en utilisant soit la LDA, GGA, ou GGA+U ($U=6.2$ eV). La LDA sous-estime le paramètre de réseau a d'environ 3% et la GGA+U surestime a d'environ 1.5%, alors que la GGA a produit correctement le paramètre expérimental. Pour un meilleur compréhension du rôle de la corrélation électron-électron sur la structure électronique du monoxyde de cobalt, nous étudions la structure de bande dans la cellule élémentaire rhomboédrique (trigonal) de la structure magnétique type AF-II, en utilisant la GGA (Fig.5.7) et GGA+U (Fig.5.8). Dans la structure cubique l'orbitale d est décomposée en deux niveaux : un triplet t_{2g} (d_{xy} , d_{zy} , d_{xz}) et un doublet e_g ($d_{x^2-y^2}$, $d_{3z^2-r^2}$), alors que dans la symétrie rhomboédrique, l'orbitale d est décomposée en un doublets e_g et e'_g et un singulet a_g (e'_g et a_g correspondent à la division cubique t_{2g}). Dans la figure 5.7, nous présentons la structure de bande obtenue par la méthode GGA. Le calcul avec cette méthode conduit à un comportement métallique dans le CoO, alors que c'est un parfait isolant. Le niveau de Fermi est situé dans le milieu de l'orbitale t_{2g} ($e'_g + a_g$) qui est partiellement remplie par trois électrons de spin up et deux électrons de spin down (voir aussi la figure 5.9). Les orbitales O-2p présentées en lignes bleues sont les bandes les plus basses en énergie et très larges avec une largeur de bande de 5 eV, elles sont couplées avec les orbitales du Co- d (la courbe violet). L'orbitale a_g de spin majoritaire (ligne continue en noire) et l'orbitale de l'état d'ouplet e'_g (ligne continue rouge) sont étendues sur une fenêtre d'énergie d'une largeur de 1.5 eV. Ils s'allongent jusqu'à -3 eV en dessous du niveau de Fermi (E_F). les e_g de spin majoritaire représentées en lignes vertes ont une largeur de bande ≈ 1 eV. Pour les états a_g de spin minoritaire (ligne noire discontinue) et e'_g (ligne rouge discontinue) croient le niveau de Fermi et ont une largeur de bande de 1.3 eV. Les états e_g de spin

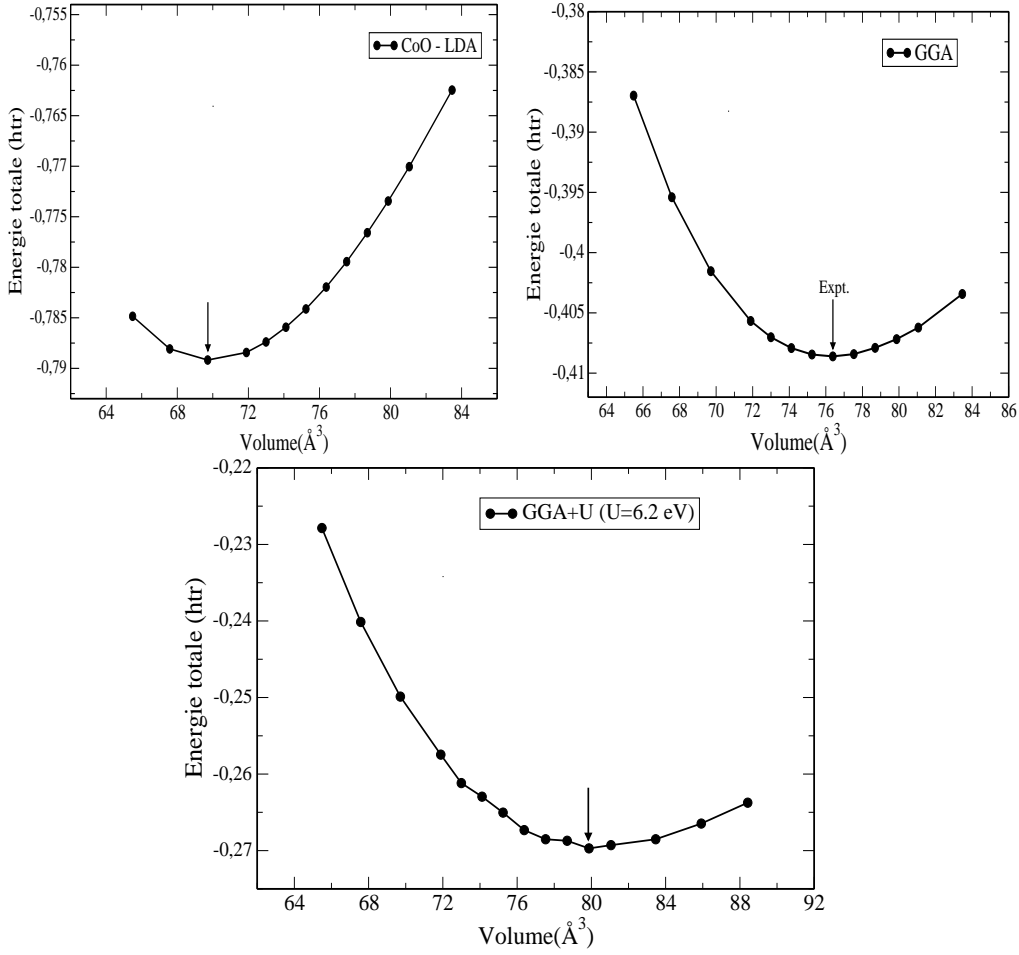


FIG. 5.6 – Variation de l'énergie totale (E_{tot}) en fonction du volume du CoO calculée par La LDA, GGA et GGA+($U = 6.2$ eV).

minoritaire (ligne verte pointillée) sont poussés vers les plus hautes énergies de 1.9 eV en dessus du niveau de Fermi. Sur la figure 5.9 qui représente la densité d'états (DOS) du CoO dans la phase AF-II, on voit clairement l'absence de la bande de l'énergie interdite et que la densité d'états au niveau de Fermi n'est pas nulle ($DOS(E_F) = 3.34$ states/eV), donc le GGA a échoué de trouver l'énergie de gap observée expérimentalement et cela est raisonnable car l'approximation GGA ne traite pas bien les interactions électron-électron. La figure 5.8 montre la structure de bande calculée par la méthode GGA+U avec $U = 6.2$ eV et $J = 0.92$ eV et les orbitales associées au point d'haute symétrie Gamma (Fig 5.8 b). Le paramètre d'interaction coulombienne U change la dispersion des bandes. les bandes occupées sont poussées vers les plus basses énergies et les bandes inoccupés vers les plus hautes énergies.

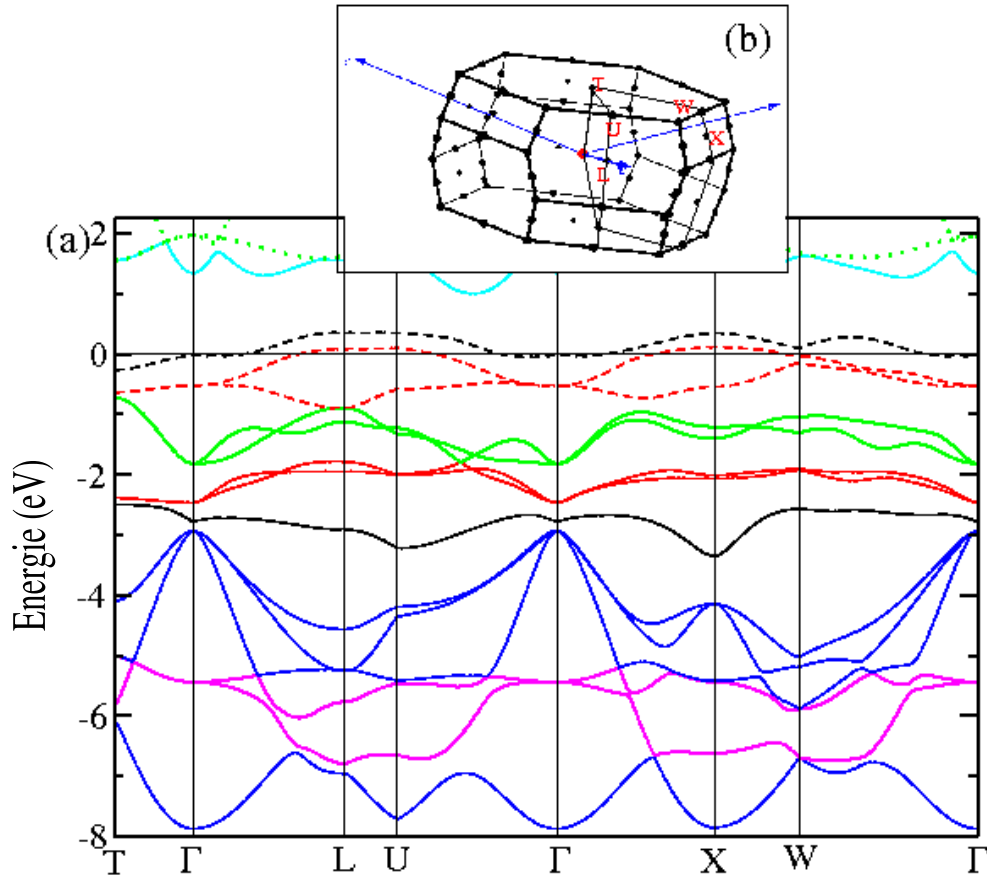


FIG. 5.7 – La structure de bande de la structure rhomboédrique du CoO AF-II calculée par la méthode GGA (a) et la zone de Brillouin rhomboédrique équivalente (b).

La bande la plus basse est due principalement à une hybridation entre les orbitales O-2*p* et les d_{xz} et d_{yz} . la deuxième bande et la troisième localisées entre -5 eV et 6 eV sont les états doublets (e_g) du Co. les états doublets et l'état singulet (4ème au 8ème bande) sont étendues sur une gamme d'énergie de 2 eV. Les orbitales O-2*p* sont maintenant localisées à 1.5 eV en dessous du niveau de Fermi (9ème - 11ème bandes). L'état singulet a_g , qui est maintenant une combinaison linéaire de d_{xz} et d_{yz} est situé à 3 eV en dessus du niveau de Fermi et les états doublets e_g sont maintenant situés entre 4.6 eV et 5 eV en dessus de E_F . La figure 5.9 montre aussi la densité d'états de la

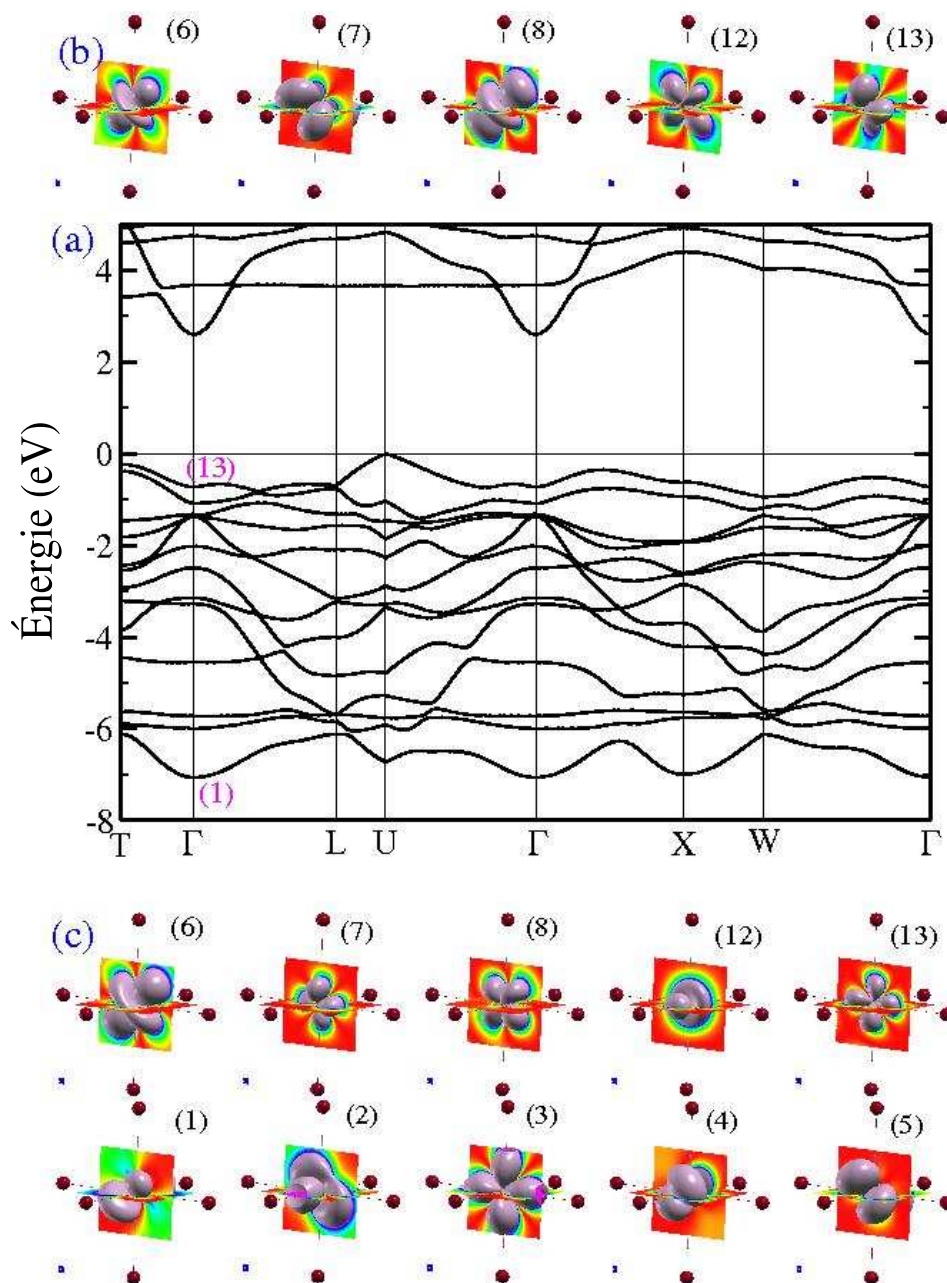


FIG. 5.8 – (a) La structure de bande de la structure rhomboédrique du CoO AF-II calculée par la méthode GGA+($U=6.2$ eV), (b) densité électronique minoritaire du Co et (c) densité électronique majoritaire au point Γ pour différentes bandes.

structure déformée du CoO avec $c/a = 0.988$ (cette valeur réfère le CoO en volume). L'utilisation du GGA+U conduit à l'apparition du gap dans le CoO comme indique sur la figure 5.9 et la valeur de la bande de l'énergie interdite est de l'ordre de 2.44 eV pour $U = 6.2$ eV (cette valeur qui représente le gap indirect est calculée entre le maximum de la bande de valence au point U et le minimum de la bande de conduction au point Γ). La bande de l'énergie interdite directe (le gap direct) correspond au gap optique est plus grande par 0.6 eV et se produit au point d'haute symétrie Γ . Ces résultats sont en bon accord avec ceux mesurés par l'expérience (voir le tableau 5.1). Les valeurs calculées des moments magnétiques en GGA, LDA et GGA+U sont représentées dans le tableau 5.1. Pour les deux méthodes, la GGA et LDA, les moments magnétiques de spin sont de l'ordre de $2.45\mu_B$ et $2.40\mu_B$ respectivement. Pour la GGA+U la valeur des moments magnétiques dépend légèrement de la valeur du paramètre de Hubbard U elle varie entre 2.70 et $2.74\mu_B$ pour des valeurs de $U=6.2$ eV et 8.3 eV. Nos valeurs de m_s ne sont pas en bon accord avec celles de l'expérience et la plus grande valeur du moment magnétique expérimental est due à la contribution du moment magnétique orbital. Cette contribution, comme estimée par Svane [91] et Anisimov [123] donne un moment magnétique supplémentaire de $1\mu_B$ pour le moment magnétique total du CoO. Dans l'absence du moment orbital la référence correcte de la valeur expérimentale pour le moment magnétique de spin serait par conséquent entre $2.35\mu_B - 2.80\mu_B$.

La présence de l'effet de couplage spin-orbite combiné avec le paramètre de Hubbard qui traite les fortes corrélations des électrons Co- d donne un moment magnétique orbital de $1\mu_B$ pour $U = 6.2$ eV. Cette valeur est en bon accord avec celle mesurée expérimentalement par Takeo et Shishidou [94] par XAS (x ray absorption spectroscopy), cependant dans l'approximation du GGA le moment magnétique orbital calculé est de l'ordre de $0.17\mu_B$, cette valeur de m_{or} est presque la même à celle calculée par LDA de $0.16\mu_B$. Notons que ces deux valeurs sont très petites par rapport à celles de l'expérience (voir le tableau 5.1).

Pour vérifier la valeur du moment orbital nous avons étudié la variation du m_{orb} et le gap d'énergie en fonction du paramètre du Hubbard U (voir la figure 5.10). Nous remarquons que la valeur du moment orbital qui correspond au gap expérimental (2.4 et 2.6 eV) est de l'ordre de $1\mu_B$. Le gap augmente de façon continue avec l'augmentation du paramètre de Hubbard U . Cependant le moment magnétique orbital s'annule pour des petites valeurs de U et augmente pour atteindre une valeur de $1\mu_B$ à $U = 2$ eV et arrive à la saturation pour toutes les plus grandes valeurs de U jusqu'à 10 eV. De la même façon aussi, la figure 5.11 montre la variation du moment orbital en fonction du nombre de points \mathbf{k} , nous observons que la valeur du m_{orb} reste

TAB. 5.1 – Les moments magnétiques de spin m_s , orbital m_{orb} et total m_T en (μ_B) et la bande de l'énergie interdite (E_g) du CoO calculés avec GGA et GGA+U. Le couplage spin-orbite est inclus. Les résultats sont comparés avec les autres calculs et aux résultats expérimentaux.

Méthode	m_s	m_{orb}	m_T	E_g (eV)
GGA	2.45	0.17	2.62	0.0
LDA	2.40	0.16	2.56	0.0
GGA+(U=6.2)	2.70	1	3.70	2.44
GGA+(U=7.8)	2.73	1.035	3.73	2.96
GGA+(U=8.3)	2.74	1.038	3.74	3.00
LSDA [89]	2.3			
LSDA+SOC [88]	2.37	0.31	2.72	0.0
LSDA+OP [90]	2.41			
LSDA+SIC [91]	2.33	2.12	4.53	0
LDA+(U = 5 eV) [89]	2.74			2.45
LDA+(U = 8 eV) [95]	2.7	1.05	3.75	
LSDA+U+SIC [91]	2.53	1.19	3.72	2.81
Expt.		1 ^{a,b}	3.35 ^c , 3.80 ^{a,b} , 3.98 ^d	2.6 ^d , 2.4 ^f

^aRef. 61, ^bRef. 66, ^cRef. 63, ^dRef. 64, ^fRef. 67.

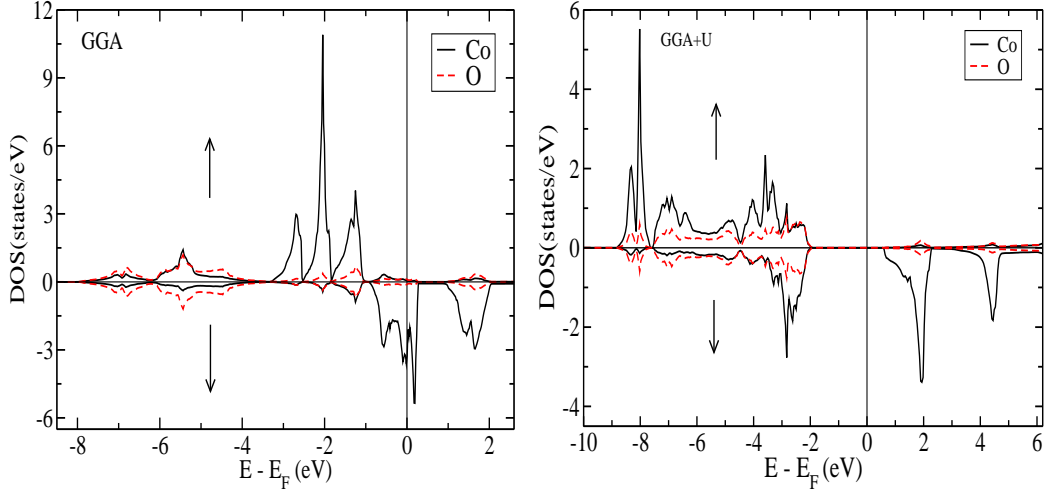


FIG. 5.9 – Densité d'état totale (DOST) du CoO, calculée en utilisant : GGA et GGA+U ($U = 6.2$ eV).

constante (de l'ordre de $1\mu_B$) même si le nombre de points \mathbf{k} augmente et cela confirme la valeur du m_{orb} trouvée expérimentalement. Norman [88, 90].

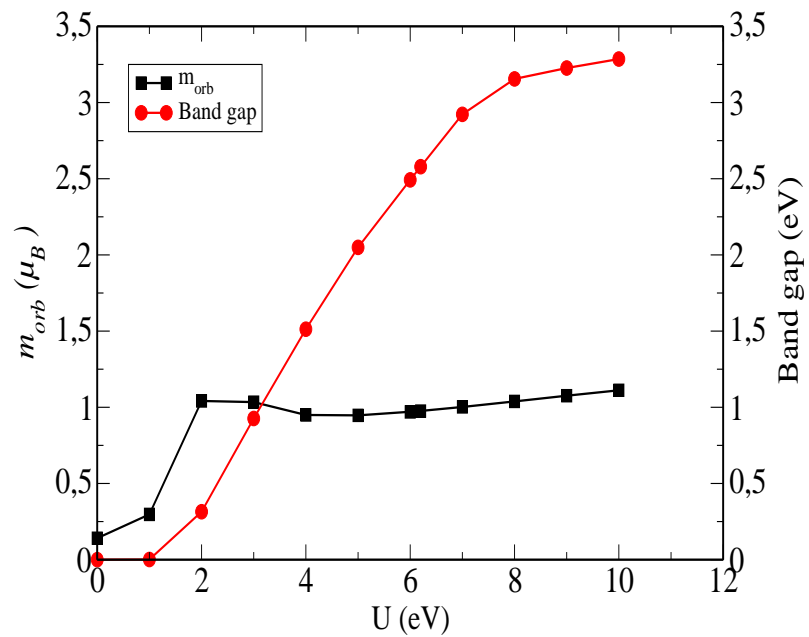


FIG. 5.10 – Variation du moment orbital et la bande de l'énergie interdite en fonction du paramètre de Hubbard U , en utilisant l'approche GGA+U+SOC.

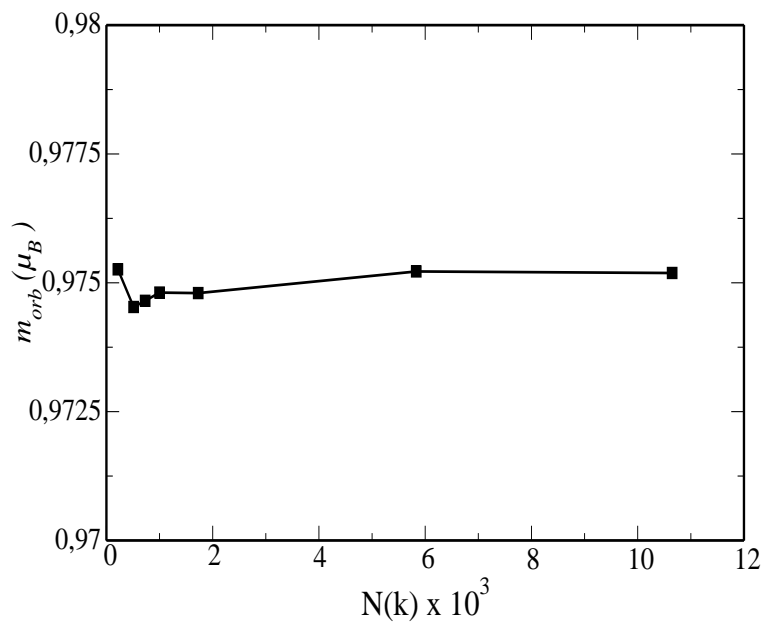


FIG. 5.11 – Variation du m_{or} en fonction du nombre de points \mathbf{k} .

5.2.3 Énergie d'anisotropie magnétique du CoO

Beaucoup de travaux théoriques ont été consacrés au calcul de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline (MAE) du CoO, soit par l'approximation de l'énergie totale (TE) d'une manière self-consistent, ou par la méthode du théorème de force (FT : force theorem) [82, 97]. L'énergie d'anisotropie magnétocristalline peut être calculée comme la différence dans l'énergie totale entre deux directions cristallographiques. La présence du couplage spin-orbite (SOC) réduit la symétrie, dans ce cas on a besoin de faire une convergence de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline en fonction du nombre de points \mathbf{k} dans la zone de Brillouin (BZ). La figure 5.12 montre la variation du MAE en fonction du nombre de points \mathbf{k} . On remarque que nous avons besoin de 12500 points \mathbf{k} pour converger MAE dans la zone de Brillouin (BZ).

Sur le tableau 5.2, nous présentons les calculs de l'énergie d'anisotropie magnétique suivant plusieurs directions (autre que les directions des axes) en fonction de l'angle θ que fait l'aimantation avec l'axe c et l'angle φ entre l'axe a et la projection de l'aimantation sur le plan (xy) . À partir du tableau 5.2 et la figure 5.13, on voit que dans les deux méthodes de calcul : théorème de force et l'énergie totale, la direction facile de l'aimantation dans le cas du GGA est selon la direction désignée par $\varphi = 45^\circ$ et $\theta = 66^\circ$ et l'axe difficile est suivant $[001]$, alors que dans le cas du GGA+U(FT) et GGA+U(TE), la direction facile de l'aimantation est parallèle au plan et l'axe $c[001]$ est la direction difficile de l'aimantation. D'autre part la valeur de l'énergie d'anisotropie magnétique est calculée ici comme la différence de l'énergie entre l'axe facile et le l'axe difficile est de l'ordre de 0.6 meV dans le calcul du théorème de force et 0.55 meV dans le calcul self consistant de l'énergie totale pour l'approximation du GGA. Dans le cas du GGA+U(FT) et GGA+U(TE) avec $U = 6.2$ eV, les valeurs de l'énergie d'anisotropie magnétique sont respectivement 2.45 meV et 2.2 meV. Les valeurs de l'énergie d'anisotropie magnétique obtenues dans le cas du GGA ne sont pas en accord avec les valeurs calculées par Haverkort [99] de 2.3 meV et Kanamori [100] de 1.2 meV, cependant les valeurs calculées en GGA+U sont en bon accord avec les résultats obtenus par Haverkort [99] et en désaccord légèrement avec le résultat expérimental de Roth [104] qui a trouvé que la direction facile est selon l'axe $[\bar{1}\bar{1}7]$ et fait par conséquence un angle $11^\circ 30'$ avec l'axe z .

5.2.4 Énergie magnétique dipolaire

Une contribution importante pour les mesures de l'énergie d'anisotropie magnétique est l'énergie d'anisotropie de forme qui résulte d'une interaction dipolaire classique entre les moments magnétiques $\mathbf{m}(\mathbf{r})$. Dans la GGA,

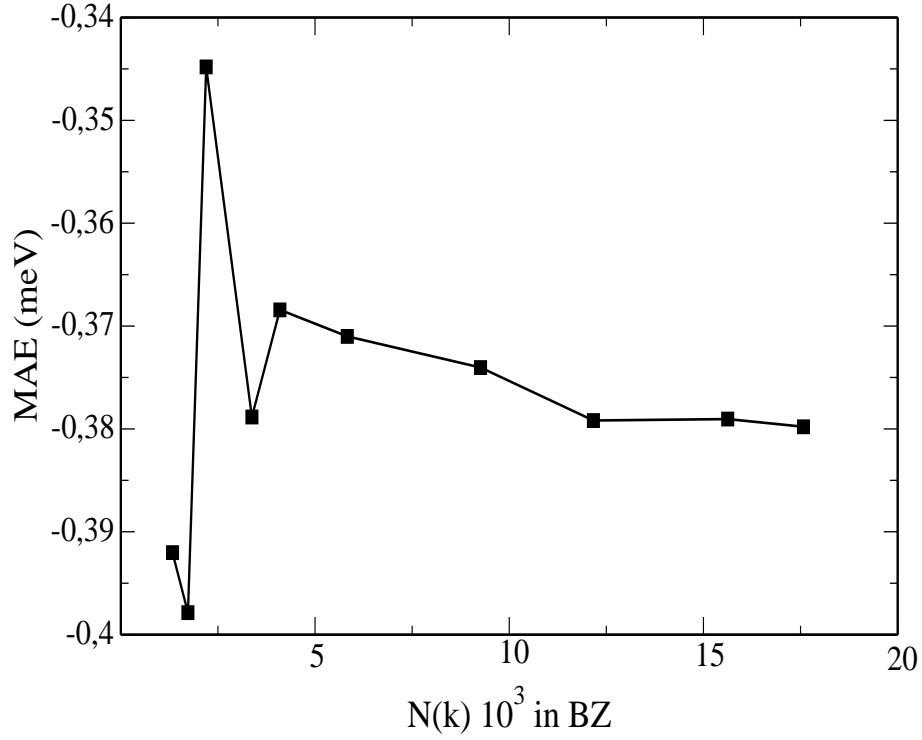


FIG. 5.12 – Calcul de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline en fonction du nombre de points \mathbf{k} dans la zone de Brillouin (BZ).

TAB. 5.2 – Énergie d'anisotropie magnétocristalline (MAE) en meV du CoO, en utilisant GGA et GGA+U ($U=6.2$ eV) par les deux méthodes : théorème de force (FT) et le calcul autocohérent de l'énergie totale. Les résultats sont comparés avec le calcul de Haverkort [99].

Méthode	$E_{(x,y)} - E_z$	$E_{[\varphi=45^\circ, \theta=66^\circ]} - E_z$
GGA(FT)	-0.40	-0.6
GGA+U(FT)	2.45	
GGA(TE)	-0.34	-0.55
GGA+U(TE)	2.2	
Haverkort [99]	2.3	

nous avons obtenu une valeur de -0.0005 meV et avec GGA+U, la valeur de l'énergie dipolaire est approximativement égale -0.0011 meV, nous voyons que la contribution de l'énergie dipolaire à l'énergie d'anisotropie magnétique est négligeable. Ces résultats sont en bon accord avec les autres calculs de l'énergie dipolaire [98].

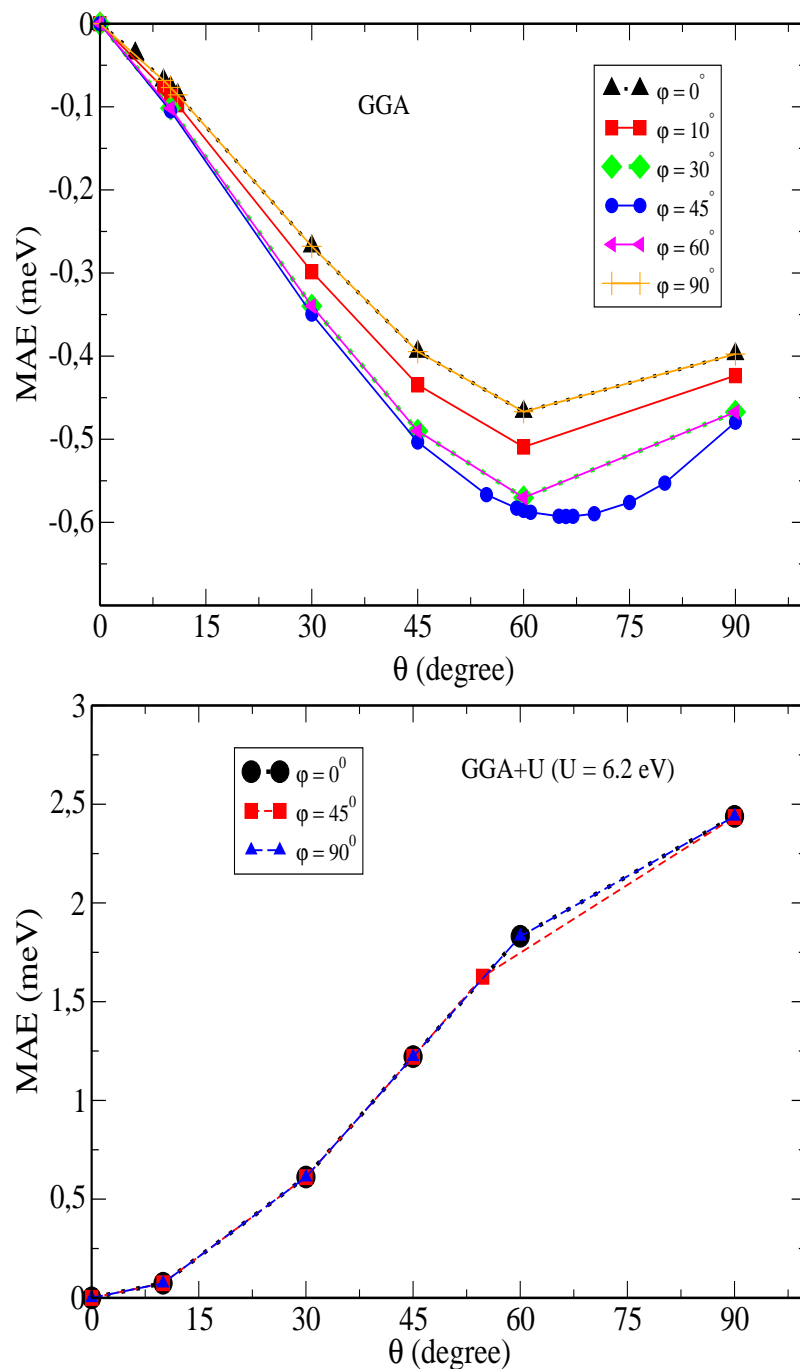


FIG. 5.13 – Énergie d'anisotropie magnétocristalline calculée par la méthode du théorème de force en fonction de l'angle θ pour différents angles φ du CoO, en utilisant la GGA et GGA+U ($U=6.2$ eV).

5.3 Propriétés magnétiques et l'anisotropie magnétique du CoO/Ag et CoO/MnO

Pour avoir l'effet des contraintes causées par le substrat sur les propriétés magnétiques du CoO, nous allons étudier dans cette section deux systèmes différents, le premier cas est de déposer CoO sur le substrat de l'argent où $c/a > 1$ et le deuxième système est du CoO déposé sur le substrat de l'oxyde de Manganèse (MnO) où $c/a < 1$. Le paramètre de réseau de l'argent en volume (4.09\AA^0) est plus petit que celui du CoO en volume (4.26\AA^0) et le paramètre de réseau du MnO en volume (4.444\AA^0) est plus grand que du CoO. Nous attendons par conséquent que le paramètre de CoO sur Ag peut être contracté et de CoO sur MnO peut être dilaté. Ces effets de déformation ont été observés récemment par Csiszar *et al* [106] qui ont trouvé par l'utilisation de la diffraction du rayon x que le CoO sur Ag est légèrement compressé dans le plan ($a_{\parallel} = 4.235\text{\AA}^0$, $a_{\perp} = 4.285\text{\AA}^0$) et par **RHEED** (réflexion high energy electron diffraction) que le CoO sur MnO est allongé dans le plan de (4%). Notre objectif est d'étudier l'effet de la distorsion sur les propriétés magnétiques et l'anisotropie magnétique du CoO, en utilisant GGA, GGA+U et y compris le couplage spin orbite (SOC) et nous comparons nos résultats avec ceux trouvés par Csiszar *et al* [106].

5.3.1 CoO/Ag(001)

Pour le système CoO/Ag(001), nous trouvons que le rapport c/a est légèrement plus grand que 1. ($\gamma < 0$ Eq.5.3). Les résultats des propriétés magnétiques et l'énergie de l'anisotropie magnétique de nos calculs sont représentés dans le tableau 5.3.

Dans les deux cas, théorème de force et le calcul autocohérent de l'énergie totale, nous trouvons en GGA que les moments magnétiques sont orientés suivant l'axe z perpendiculaire au plan (direction facile) et la direction difficile est dans le plan. La valeur calculée du moment magnétique de spin est de l'ordre de $2.45\mu_B$ et une contribution du moment magnétique orbital de $0.16\mu_B$ au moment magnétique total. La valeur du moment magnétique total est plus petite que celle obtenue par Csiszar *et al* [106] (voir le tableau 5.3).

L'énergie de l'anisotropie magnétique (MAE) est la différence d'énergie entre le moment magnétique dirigé parallèlement au plan et perpendiculairement au plan, nous avons obtenu une valeur de 0.4 meV selon les calculs de la méthode du théorème de force et elle est de l'ordre de 0.3 meV dans le cas des calculs self consistent de l'énergie totale. Nous remarquons que ces deux valeurs sont plus petites et de signe opposé que celles obtenues par Csiszar

TAB. 5.3 – Les moments magnétiques de spin m_s , orbital m_{orb} en (μ_B) et la bande de l'énergie interdite (E_g) et l'énergie d'anisotropie magnétocristalline en meV du CoO/Ag(001), en utilisant la GGA et GGA+(U = 6 eV). Cette valeur de U correspond au gap expérimental 2.4 eV. Les calculs sont comparés avec les résultats de Csiszar *et al* [106].

Méthode	m_s	m_{orb}	E_g (eV)	$E_{(x,y)} - E_z$
GGA	2.45		0.0	
GGA+U	2.70		2.40	
GGA+SOC(FT)	2.45	0.16	0.0	0.4
GGA+SOC(TE)	2.45	0.16	0.0	0.3
GGA+U+SOC(FT)	2.68	0.45	2.40	-2.49
GGA+U+SOC(TE)	2.68	0.45	2.40	-2.40
Csiszar <i>et al</i> [106]	2.14	1.0		-1.6

et al [106] de -1.6 meV. Dans la méthode GGA+U quand le paramètre de Hubbard est inclus, nous avons fait le calcul pour U = 6 eV, cette valeur donne la même valeur de l'énergie de gap trouvée expérimentalement qui est 2.4 eV. La valeur du moment magnétique de spin augmente jusqu'à $2.68\mu_B$ et un moment magnétique orbital de $0.45\mu_B$ mènent à un moment magnétique total égal $3.13\mu_B$. Cette valeur est en bon accord avec celle obtenue par Csiszar *et al* [106] ($3.14\mu_B$). Pour les deux méthodes de calcul Théorème de force et l'énergie totale, nous avons montré que l'axe facile de l'aimantation est dans le plan et l'axe difficile est perpendiculaire au plan (l'axe z). Les valeurs calculées de l'énergie d'anisotropie magnétique sont -2.49 et -2.40 meV pour le théorème de force et l'énergie totale respectivement. Ces valeurs sont en bon accord avec celles de Csiszar *et al* [106] et celle obtenue dans le modèle du champ cristallin exposé dans la section 5.1.

Une comparaison qualitative du CFT et la méthode GGA+U pour comprendre pourquoi les deux méthodes donnent des résultats semblables. Dans le modèle du champ cristallin on a considéré un seul ion isolé de l'état 4F pour simplifier et la GGA+U aussi traite beaucoup mieux les électrons d localisés que la méthode du GGA.

Les figures 5.14 et 5.15 montrent la densité d'états totale (DOST) et la densité projetée (PDOS) en GGA et GGA+U qui ont des mêmes caractères que le CoO massif, sur lesquelles on voit que la GGA conduit à un caractère métallique du CoO, alors que GGA+U conduit à un caractère isolant avec $E_g = 2.4$ eV en bon accord avec les résultats expérimentaux.

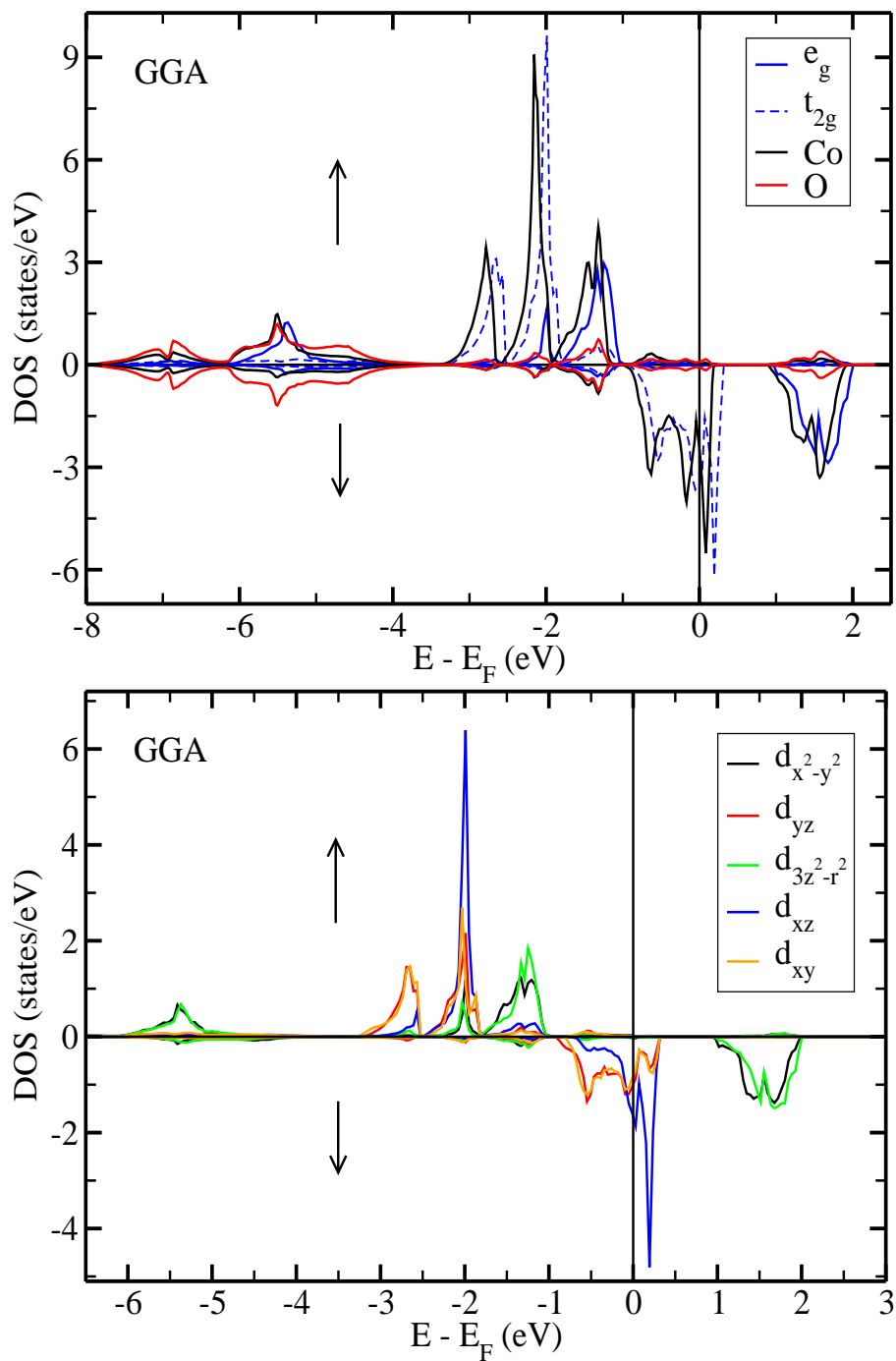


FIG. 5.14 – Densité d'états totale (DOST) et projetée (PDOS) du CoO déposé sur $\text{Ag}(001)$ calculées en GGA.

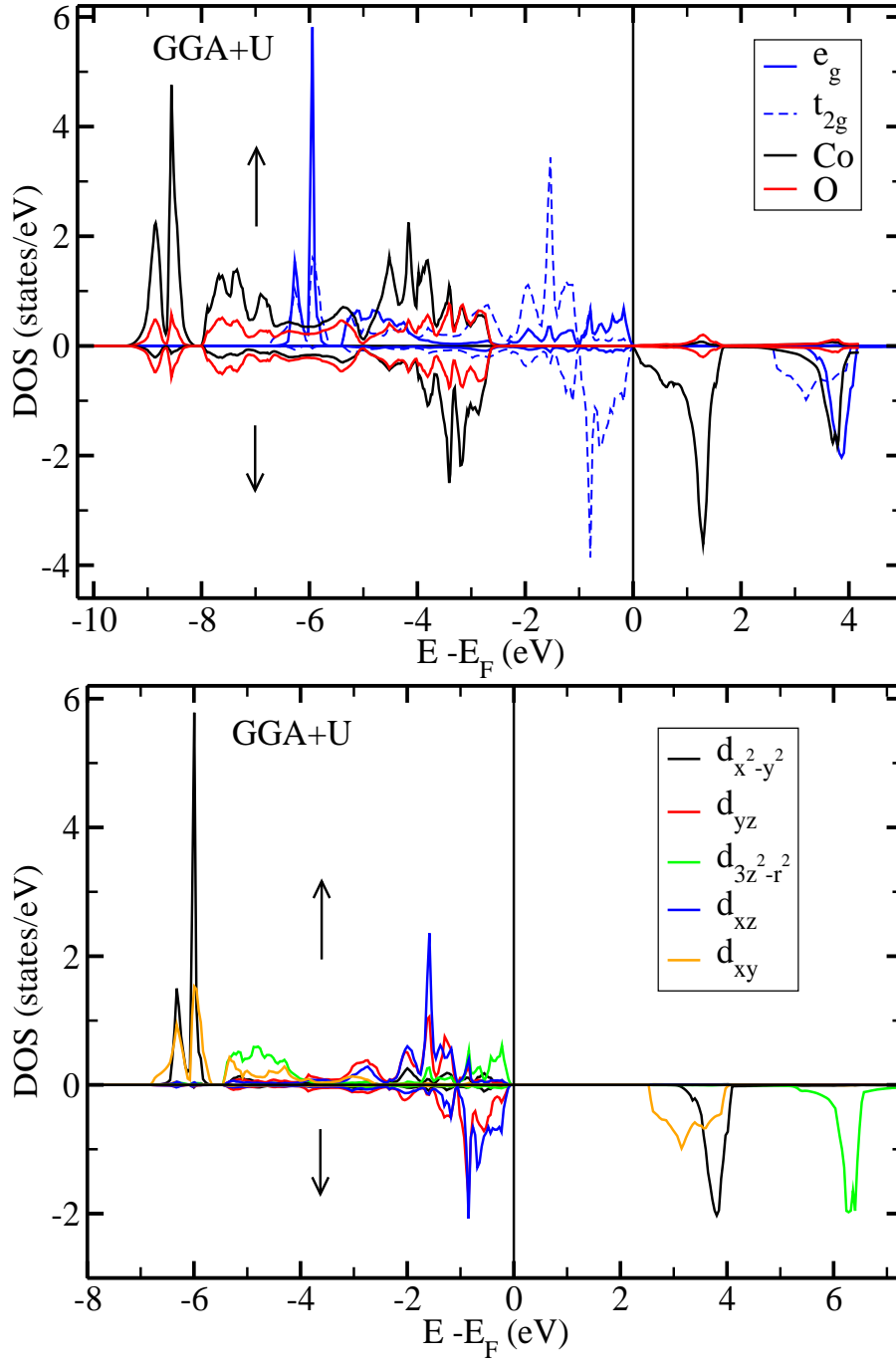


FIG. 5.15 – Densité d'états totale (DOST) et parojetée (PDOS) du CoO déposé sur $\text{Ag}(001)$ calculées en $\text{GGA}+(U=6 \text{ eV})$.

5.3.2 CoO/MnO(001)

Dans le cas du CoO/MnO(001) le rapport c/a est légèrement plus petit que 1 ($\gamma > 0$ Eq. 5.3), et nous utilisons la valeur du paramètre de Hubbard, $U = 7.1$ eV parce que cette valeur produit la même valeur de la bande de l'énergie interdite du CoO trouvée expérimentalement. Nous avons obtenu les mêmes valeurs des moments magnétiques de spin $2.40\mu_B$ dans le cas du GGA et $2.70\mu_B$ dans la GGA+U que celles obtenues dans le cas de CoO/Ag(001). Quand le couplage spin-orbite est inclus le moment magnétique de spin reste inchangé, alors que le moment magnétique orbital est de l'ordre de $0.2\mu_B$ pour la GGA et $0.83\mu_B$ pour la GGA+U. Les valeurs du moment orbital sont plus petites comparées avec celles trouvées par Csiszar *et al* [106] ($1.36\mu_B$). Dans les deux méthodes GGA et GGA+U, soit par le calcul self-consistent de l'énergie totale ou par le théorème de force, nous avons obtenu que l'axe facile de l'aimantation est perpendiculaire au plan (l'axe c) et l'axe difficile est dans le plan avec une énergie d'anisotropie magnétique (MAE) de l'ordre de 4.8 meV dans le cas du GGA(FT) et GGA(TE). Dans le cas du GGA+U les valeurs de MAE sont 4.78 meV pour les calculs de l'énergie totale et 9.3 meV pour les calculs du théorème de force. Ces résultats en bon accord avec les valeurs trouvées par Csiszar *et al* [106].

Les figures 5.16 et 5.17 de la densité d'états totale (DOST) et projetée (PDOS) en GGA et GGA+U ont les mêmes caractères avec celles obtenues dans le cas du CoO massif (même description).

TAB. 5.4 – Les moments magnétiques de spin m_s , orbital m_{orb} en (μ_B) et la bande de l'énergie interdite (E_g) et l'énergie d'anisotropie magnétocristalline en meV du CoO/MnO(001), en utilisant la GGA et GGA+($U = 7.1$ eV). Cette valeur de U correspond au gap expérimental 2.4 eV, comparés aux résultats de Csiszar *et al* [106].

Méthode	m_s	m_{orb}	E_g (eV)	$E_{(x,y)} - E_z$
GGA	2.40		0.0	
GGA+U	2.70		2.40	
GGA+SOC(FT)	2.40	0.20	0.0	4.79
GGA+SOC(TE)	2.40	0.20	0.0	4.80
GGA+U+SOC(FT)	2.70	0.83	2.40	4.78
GGA+U+SOC(TE)	2.70	0.83	2.40	9.30
Csiszar <i>et al</i> [106]	2.46	1.36		4.80

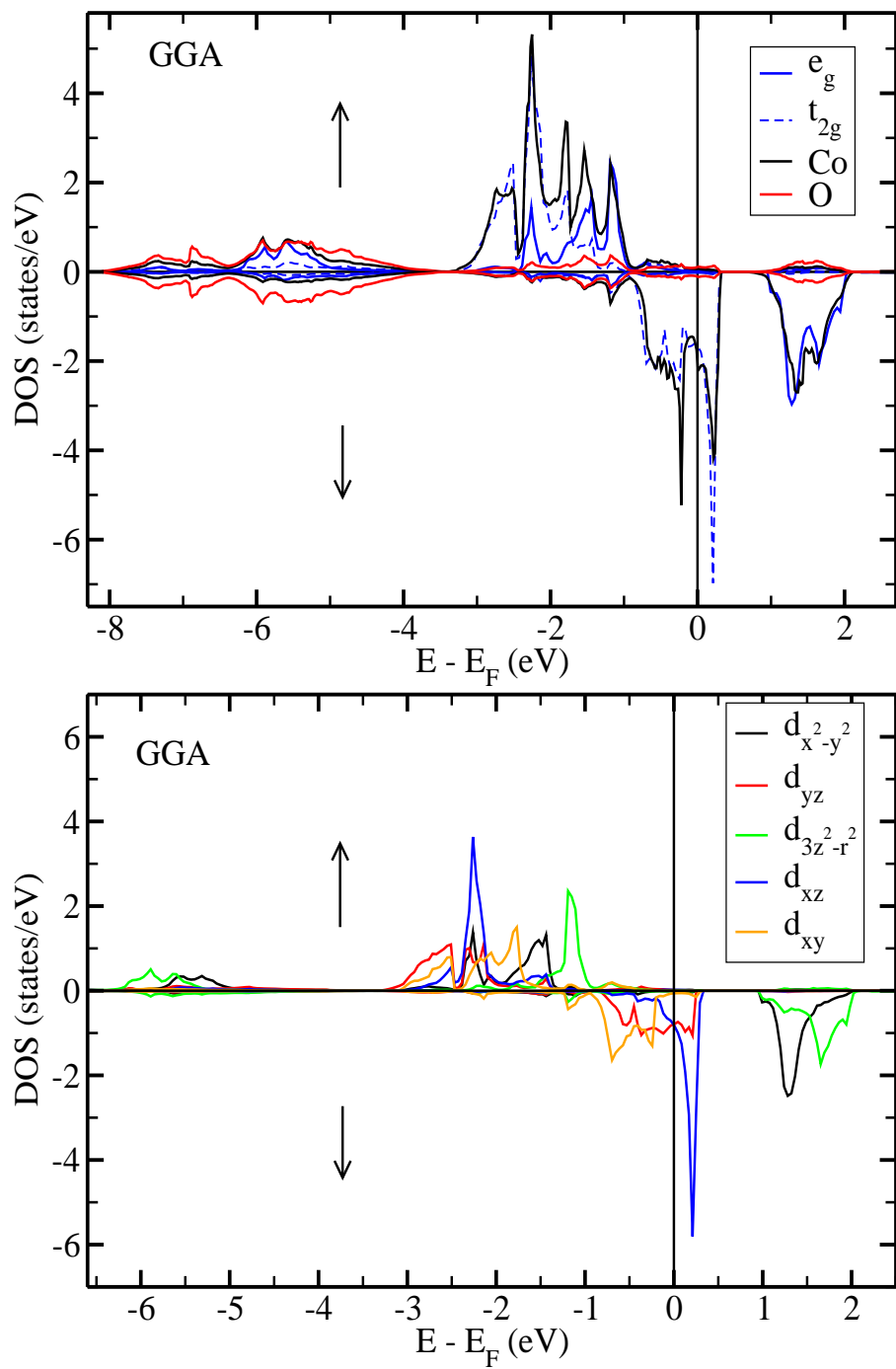


FIG. 5.16 – Densité d'états totale et parojetée du CoO déposé sur MnO(001) calculées en GGA.

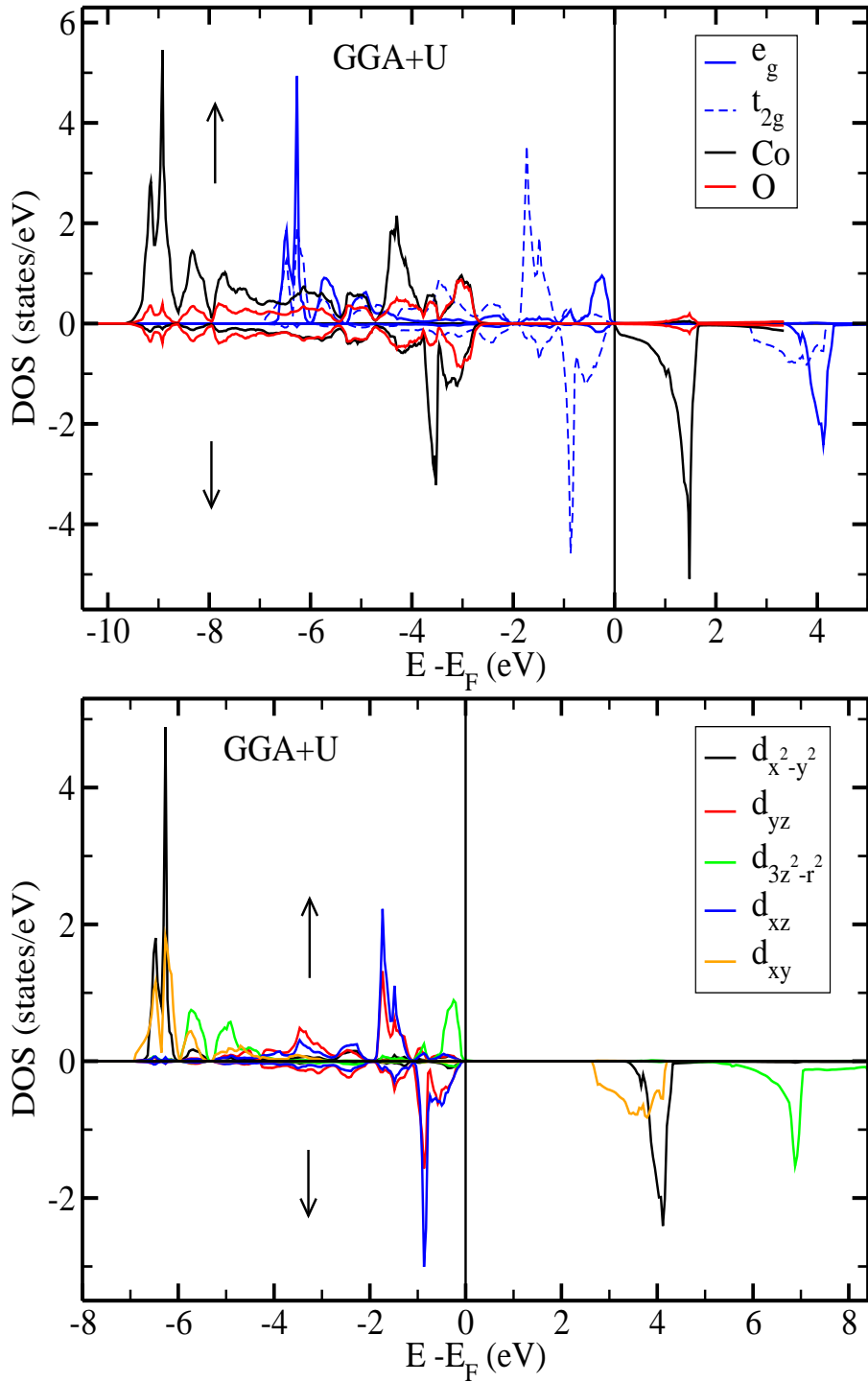


FIG. 5.17 – Densité d'états totale (DOST) et parojetée (PDOS) du CoO déposé sur $\text{MnO}(001)$ calculées en GGA+U ($U=7.1$ eV).

Conclusion et perspectives

Dans ce travail nous avons présenté une étude théorique des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de CoO massif, ainsi que du CoO déposé sur les substrats de l'argent et du MnO.

Pour ce faire, nous avons utilisé l'approximation du champ cristallin et nous avons aussi effectué des calculs ab-initio en utilisant les méthodes GGA et GGA+U dans le cadre de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FLAPW).

Pour le volume, nous avons montré qu'une meilleure description de la structure électronique et propriétés magnétiques du CoO sous l'effet du contrainte exige l'introduction de l'effet des corrélations électron-électron qui sont mal traités par la LSDA ou GGA. En effet les corrélations électroniques introduites par l'interaction coulombienne (paramètre de Hubbard U) dans la méthode GGA+U conduit à une meilleure description de la structure électronique du CoO et montre aussi que Le CoO est un parfait isolant contrairement aux LSDA et GGA. La GGA+U ne reproduit pas seulement la bande de l'énergie interdite, les moments magnétiques de spin et orbital, mais aussi l'énergie d'anisotropie magnétique et la direction facile de l'aimantation du CoO. L'inclusion des effets relativistes du couplage spin-orbite dans les calculs de la méthode GGA+U donne en plus de bon moment magnétique de spin une bonne valeur du moment magnétique orbital comparée avec celle de l'expérience [64, 69] et d'autres calculs théoriques [95]. De plus les valeurs de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline calculées à partir du calcul auto-cohérent de l'énergie totale ou par la méthode du théorème de force sont de l'ordre de quelques milliélectron-volt et en bon accord avec celle de Haverkort [99]

Les calculs que nous avons effectués en FLAPW et les résultats que nous avons obtenus nous ont permis de montrer que le magnétisme du CoO et les autres oxydes est proprement décrit dans le cas où l'on prend en compte l'interaction intra-atomique des électrons $3d$ des métaux de transition forte-

ment localisés, en utilisant la méthode LDA(GGA)+U.

Pour voir l'effet des contraintes causées par les substrats sur les calculs des propriétés magnétiques et l'anisotropie magnétique du CoO massif, nous avons étudié deux systèmes différents : le CoO déposé sur le substrat de l'argent (Ag) où le rapport c/a est supérieur à 1 et le CoO déposé sur le substrat du MnO où le rapport c/a est inférieur à 1. En effet, nous avons montré que la direction facile de l'aimantation change d'un sens parallèle au plan à un autre perpendiculaire au plan sous l'effet des contraintes provoquées sur le paramètre de réseau du CoO par le substrat d'argent ou par le substrat du MnO respectivement, en bon accord avec l'expérience [106]. Nos résultats du GGA+U sont aussi en bon accord avec ceux du champ cristallin. L'analyse du champ cristallin a montré également comment les niveaux e_g et t_{2g} sont décomposées sous la symétrie tétragonale ou rhomboédrique causées par les contraintes des substrats et leurs effets sur l'énergie d'anisotropie magnétique.

Les résultats obtenus sont encourageants et nous nous proposons d'étudier, dans un futur proche l'effet de SOC et l'effet des contraintes sur les propriétés magnéto-optiques du CoO et d'autres oxydes.

Bibliographie

- [1] J. H. de Boer and E. J. W. Verwey : Proc. Phys. Soc. London, Ser. A**49**, 59 (1937).
- [2] J. P. Perdew and M. Levy, Phys. Rev. Lett. **51**, 1884 (1983).
- [3] O. Andersen, H. L. Skriver, H. Nohl, and B. Johansson, Pure Appl. Chem. **52**, 93 (1979); K. Terakura, A. R. Williams, T. Oguchi, and J. Kübler, Phys. Rev. Lett. **52**, 1830 (1984); K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams, and J. Kübler, Phys. Rev. B **30**, 4734 (1984).
- [4] C. Amador, W. R. L. Lambrecht, and B. Segall, Phys. Rev. B **46**, 1870 (1992).
- [5] J. Hubbard, Proc. R. Soc. London **276**, 238 (1963).
- [6] J. Hubbard, Proc. R. Soc. London **277**, 220 (1964).
- [7] J. Hubbard, Proc. R. Soc. London **281**, 401 (1964).
- [8] J. Hubbard, Proc. R. Soc. London **285**, 442 (1965).
- [9] Z. Szotek, W. M. Temmerman, and H. Winter, Phys. Rev. B **47**, 4029 (1993).
- [10] O. Bengone, M. Alouani, P. Blöchl, and J. Hugel, Phys. Rev. B **62**, 16392 (2000).
- [11] A. G. Petukhov, I. I. Mazin, L. Chioncel, and A. I. Lichtenstein, Phys. Rev. B **67**, 153106 (2003).
- [12] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [13] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992).
- [14] E. Engel and S. H. Vosko, Phys. Rev. B **47**, 13164 (1993).
- [15] P. Dufek, P. Blaha, and K. H. Schwarz, Phys. Rev. B **50**, 7279 (1994).
- [16] M. Arai and T. Fujiwara, Phys. Rev. B **51**, 1477 (1995).
- [17] W. Jauch and M. Reehuis, Phys. Rev. B **65**, 125111 (2002).
- [18] E. U. Chida, N. Fukuoka, H. Kondoh, T. Takeda, Y. Nakazumi, and T. Nagamiya, J. Phys. Soc. Japan **19**, 2088 (1964).

- [19] W. Neubeck, C. Vettier, F. de Bergevin, F. Yakhou, D. Mannix, L. Ranno, and T. Chatterji, *J. Phys. Chem. Solids* **62**, 2173 (2001).
- [20] G. Ghiringhelli, L. H. Tjeng, A. Tanaka, O. Tjernberg, T. Mizokawa, J. L. de Boer, and N. B. Brookes, *Phys. Rev. B* **66**, 075101 (2002).
- [21] P. Wie, and Z. Q. Qi, *Phys. Rev. B* **49**, 10864 (1994).
- [22] J. Hugel and M. Kamal, *Solid State Commun.* **100**, 457 (1996)
- [23] C. H. La Blanchetais, *J. Phys. Rad.* **12**, 765 (1951).
- [24] C. G. Shull, W. A. Strauser, and E. O. Wollan, *Phys. Rev.* **83**, 333 (1951).
- [25] T. Jo. and T. Shishidou, *J. Phys. Soc. Japan.* **67**, 2505 (1998).
- [26] T. Nagamiya, Crystal Physics Conference, Massachusetts Institute of Technology, July, 1957.
- [27] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).
- [28] J. Schwarz, *Phys. Rev. B* **5**, 2466-2468 (1972).
- [29] W. Kohn *et* P. Vashista, *Theory of the Inhomogeneous Electron Gaz*, P 79-147. (Ed. S. Lundquist *and* N. H. March, Newyork) (1983).
- [30] R. Gaspar, *Acta Phys. Hung.*,**3**, 263- 285 (1954).
- [31] V. A. Gubanov, A. I. Lichtenstein *and* A. V. Postnikov, *magnetism and electronic structure of Crystals*, édité par Springer-Verlag (1992).
- [32] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
- [33] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [34] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, International édition Holtsanders (Japan 1981).
- [35] U. Von Barth and L. Hedin, *J. Phys. C* **5**, 1629 (1972).
- [36] D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [37] V. L. Moruzzi, J. F. Janak *et* A. R. Williams, *Calculated electronic properties of metals*. Pergamon Press (1965).
- [38] U. von Barth, Proceeding of the workshop "*Methods of electronic structure calculations*", edited by V. Kumar, O. K. Andersen and A. Mookerjee (Trieste 1992), P. 21.
- [39] D. C. Langreth and M. J. Mehl, *Phys. Rev. B* **28**, 1809 (1983).
- [40] J. P. Perdew, K. Burke and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **54**, 16533 (1996).
- [41] K. Terakura, A. R. Williams, T. Oguchi and J. Kübler, *Phys. Rev.Lett.* **52**, 1830 (1984).

- [42] K. Terakura, A. R. Williams, T. Oguchi and J. Kübler, Phys. Rev. B **30**, 4734 (1984).
- [43] O. Gunnarsson and K. Schönhammer, *Handbook of the Physics and chemistry of the Rare Earth*, volume 10. Elsevier, Amsterdam, 1987.
- [44] J. Zaanen and G. A. Sawatzky. Can. J. Phys **65**, 1262 (1987).
- [45] P. W. Anderson, Phys. Rev. **124**, 41 (1961).
- [46] V. I. Anisimov, J. Zaanen and O. K. Andersen, Phys. Rev. B **44**, 943 (1991).
- [47] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan and A. I. Lichtenstein, J. Phys. Condens. Matter**9**, 767-808 (1997).
- [48] A. I. Lichtenstein, V. I. Anisimov, and J. Zaanen, Phys. Rev. B **52**, R5468 (1995).
- [49] B. N. Harmon, V. P. Antropov, A. I. Liechtenstein, I. V. Solovyev, and V. I. Anisimov, J. Phys. Chem. Solids **56**, 1521 (1995).
- [50] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [51] D. J. Singh, "*Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method*", (Kluwer Academic Publishers Boston 1994).
- [52] J. C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [53] J. C. Slater, Advances in Quantum Chemistry **1**, 35 (1964).
- [54] T. L. Loucks, "*The augmented plane wave method*", Benjamin, New York (1967).
- [55] D. D. Koelling and G. O. Arman, J. Phys. F **5**, 2041 (1975).
- [56] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F **5**, 661 (1975).
- [57] D. Singh, Phys. Rev. B **43**, 6388 (1991).
- [58] D. D. Koelling and B. N. Harmon, J. Phys. C **10**, 3107 (1977).
- [59] H. Ebert "*Relativistic Band Structure of Magnetic Solids*" in "*Electronic Structure and Physical Properties of Solids*", Ed. H. Dreyssé (Springer, 1998).
- [60] F. Rosicky, P. Weinberg and F. Mark, J. Phys. B **9**, 2971 (1976).
- [61] J. Wood and A. M. Boring, Phys. Rev. B **18**, 2701 (1978).
- [62] T. Takeda, J. Phys. F **9**, 815 (1979).
- [63] A. H. Macdonald, W. E. Pickett and D. D. Koelling, J. Phys. C **13**, 2675 (1980).
- [64] D. R. Hamann, Phs. Lett. **42**, 662 (1979).

- [65] T. L. Loucks, *Augmented Plane Wave Method* (Benjamin, New-York, 1967).
- [66] M. Weinert, J. Math. Phys. **22**, 2433 (1981).
- [67] R. C. Singleton, IEEE Trans. Audio Electroacoust. AU. **17**, 93 (1969).
- [68] A. D. McLaren, Math. Comp. **17**, 361 (1963).
- [69] L. F. Mattheiss and D. R. Hamann, Phys. Rev. B **33**, 823 (1986).
- [70] E. Wigner, Phys. Rev. **46**, 1002 (1934).
- [71] J. D. Jackson, *classical electrodynamics* (Wiley, New York, 1975).
- [72] M. Brooks and D. Goodings, J. Phys. C **5**, 1279(1968).
- [73] J. Jenson and A. Mackintosh, *Rare Earth Magnetism* (Oxford University Press, Oxford, 1991).
- [74] See <http://www.flapw.de>
- [75] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, *Mécanique quantique* (Hermann, Paris, 1996), vol. I, chap. IV, complément B, pp. 418-422.
- [76] J. H. van Vleck, Phys. Rev. **52**, 1178 (1968).
- [77] R. Wu and A. J. Freeman, J. App. Phys. **79**, 6209 (1996).
- [78] S. Ostanin, J.B. Staunto, S. S. A. Razee, C. Demangeat, B. Ginatempo, and E. Bruno, Phys. Rev. B **69**, 064425 (2004).
- [79] P. Bruno, Phys. Rev. B **39**, 865 (1989).
- [80] A. B. Shick, D. L. Novikov, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B **65**, 14259 (1997).
- [81] G. van der Laan, J. Phys. Condens Matter **10**, 3239 (1998).
- [82] A. R. Makintosh and O. K. Andersen, in *electron at the Fermi Surface*, edited by M. Springford (Cambridge University Press, 1980).
- [83] G. H. O. Daalderop, P. J. Kelly, and M. F. H. Schuurmans, Phys. Rev. B **41**, 11919 (1990).
- [84] D. S. Wang, R. Wu, and A. J. Freeman, Phys. Rev. Lett. **70**, 869 (1993).
- [85] X. Wang, R. Wu, D. S. Wang, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B **54**, 61 (1996).
- [86] A. Hubert, W. Unger, and J. Kranz, Z. Phys. **148**, 224 (1969).
- [87] P. Escudier, Ann. Phys. **9**, 125 (1975).
- [88] M. R. Norman, Phys. Rev. B **40**, 10632 (1989).
- [89] W. Zhang, K. Koepernik, M. Richter, and H. Eschrig, Phys. Rev. B **79**, 155123 (2009).

- [90] M. R. Norman, Phys. Rev. Lett. **64**, 1162 (1990), and Phys. Rev. Lett. **64**, 2466 (1990).
- [91] A. Svane, and O. Gunnarsson, Phys. Rev. Lett. **65**, 1148 (1990).
- [92] D. Herrmann-Ronzaud, P. Burlet, and J. Rossat-Mignod, J. Phys. C **11**, 2123 (1978).
- [93] D. C. Khan and R. A. Erickson, Phys. Rev. B **1**, 2243 (1970).
- [94] T. Jo. and T. Shishidou, J. Phys. Soc. Japan. **67**, 2505 (1998).
- [95] I. V. Solovyev, A. I. Liechtenstein, and K. Terakura, Phys. Rev. Lett. **80**, 5758 (1998).
- [96] R. J. Powell and W. E. Spicer Phys. Rev. B **2**, 2182 (1970).
- [97] M. Weinert, R. E. Watson, and J. W. Davenport, Phys. Rev. B **32**, 2115 (1985).
- [98] M. Finazzi and S. Altieri, Phys. Rev. B **68**, 054420 (2003).
- [99] M. W. Haverkort, Phd thesis, der MMath Fakultät der Universität zu Köln 2005, Netherland.
- [100] J. Kanamori, Progr. Theoret. Phys. **17**, 177 (1956) ;*ibid*, **17**, 197 (1956).
- [101] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. **24**, 89 (1928).
- [102] V. Fock, Z. Phys. **61**, 126 (1930) ; *ibid* **62**, 795 (1930).
- [103] M. D. Rechten, and B. L. Averbach, Phys. Rev. Lett. **26**, 1483 (1971).
- [104] W. L. Roth, Phys. Rev. **110**, 1333 (1958).
- [105] W. Jauch, M. Reehuis, H. J. Bleif, and F. Kubanek, Phys. Rev. B. **64**, 052102 (2001).
- [106] S. I. Csiszar, M. W. Haverkort, Z. Hu, A. Tanaka, H. H. Hsieh, H. J. Lin, C. T. Chen, T. Hibma, and L. H. Tjeng, Phys. Rev. Lett. **95**, 187205 (2005).
- [107] C. G. Shull, W. A. Strauser and E. O. Wollan, Phys. Rev. **83**, 333 (1951).
- [108] G. F. Koster, J. O. Dimmock, R. G. Wheeler, and H. Statz, *Properties of the Thirty-two Point Groups*, (MIT. Press, Combridge, Mass., 1963).
- [109] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and A. Jorio. *Group Theory : Application to the Physics of Condensed Matter*, (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008).
- [110] W. Low. Phys. Rev. **107**, 932 (1958).
- [111] M.R. Daniel and A. P. Cracknell. Phys. Rev. **177**, 932 (1969).

- [112] J. Kanamori, Progr. Theoret. Phys. (Japan) **17**, 177 (1957); **17**, 223 (1957).
- [113] M. J. L. Sangster and A. M. Stoneham, Phil. Mag. B **52**, 717 (1981).
- [114] F. Tran, P. Blaha, and K. Schwarz, P. Novak, Phys. Rev. B **74**, 155108 (2006).
- [115] Q. Guo, H. K. Mao, J. SHU, and R. J. Hemley, J. Phys. Condensed Matter **14**, 11369 (2002).
- [116] R. Schlapp and W. C. Penney, Phys. Rev. **42**, 666 (1932).
- [117] R. Newman, and R. M. Chrenko, Phys. Rev. **115**, 1147 (1959).
- [118] M. Weinert, E. Wimmer, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B **26**, 4571 (1982).
- [119] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, A. J. Freeman Phys. Rev. B **24**, 864 (1981).
- [120] <http://www.flapw.de/pm/index.php>; see also S. Blügel and G. Bihlmayer, *Full-potential Linearized Augmented Plane wave Method*, Computational Nanoscience : Do it Yourself, J. Grotendorst, S. Blügel, and D. Marx (Eds.), John von Neumann Institute for Computing, Juelich, Vol.**31**, 85 (2006).
- [121] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [122] A.B. Shick, A. I. Liechtenstein, and W. E. Pickett, Phys. Rev. B **60**, 10763 (1999).
- [123] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, Phys. Rev. B **44**, 943 (1991); V. I. Anisimov, M. A. Korotin, J. Zaanen, and O. K. Andersen, Phys. Lett. **68**, 345 (1992); V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyzyk, and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **48**, 16929 (1993).