

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



Faculté des Sciences et de l'Ingénierie
Département des Sciences Exactes
Université 08 mai 1945

Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de **MAGISTER**

OPTION : Physique de la Matière Condensée

Présenté par : **Mlle Merikhi Razika**

Effet de Kerr dans les alliages de Heusler

Sous la direction de : **Pr. B. Benecer**

Devant le jury :

Président:	A. BOUFELFEL	Prof.	Université de Guelma
Encadreur :	B. BENECER	Prof.	Université de Guelma
Examineur :	H. Meradji	M.C.	Université de Annaba
	S. DJEROUD	M.C.	Université de Guelma
Invité :	B. Ellagoune	C.C.	Université de Guelma

2008

Dédicace

*Je dédie mon travail à mes chers parents qui
ont sacrifié leur vie pour notre éducation.*

*Mes chers frères et seours, Larbi, Hosine, Abdelkrim, Ahcene, Samir,
Houraia, Fatima, Naima, ainsi, Zouina, Siham, Noura, Fatimazohra.*

à tous mes familles.

Remerciements

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur BENNECER BADIS, mon encadreur, Professeur à l'université de Guelma d'avoir accepté de m'encadrer ; et d'avoir partagé ses connaissances, son temps et ses compétences tout le long de la préparation de ce travail.

Je remercie le laboratoire de l'université de Guelma (LPG) et son directeur le professeur BOUFELFEL AHMED, de son dévouement à développer le laboratoire de recherche.

Je tiens mon profond respect au Professeur BOUFELFEL AHMED, d'avoir accepté de présider le jury de soutenance.

Je remercie Monsieur MERADJI HOSINE, Maître de Conférence à l'université de Annaba, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant d'examiner ce travail.

Je remercie Madame DJEROUD SASIA Chargé de Coure à l'université de Guelma d'avoir bien voulu accepter d'être nombre de ce jury.

Je remercie chaleureusement Madame ELLGOUNE BARISA C. C de Guelma pour l'honneur qu'il m'a fait d'être membre invité.

Je remercie Sincèrement à :

Zanet Kamel, Lamia de m'avoir aidé dans mon travail ainsi que F. Kalaraace et A. Mellouki et tout le groupe de recherche au laboratoire. Mes collègues, Amira, Hanane, Souhila, Samira, S. Mourad, C..Yacine.

A tous les responsables au département des sciences exactes de Guelma.

A mes amis Mounira, Nadjete, Ismahane, Loubna

En outre, je conserve des souvenirs très agréables des calculs de mon travail, passionnés avec Mr. H. Ali

Résumé

Dans ce travail nous présentons une étude théorique des propriétés structurales, électroniques, optiques et magnéto-optiques des composés de Heusler Pd_2CoX et $PdCoX$ ($X=Pd, Ga, Te$) en utilisant la méthode linéaire des ondes planes augmentées avec l'approximation du gradient généralisé. L'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume pour les deux phases non magnétique et ferromagnétique indique que la deuxième est le plus stable. Les valeurs des paramètres de réseau (le module de compression) calculés pour les composés Pd_2CoX sont supérieures (inférieures) à celles obtenues pour les $PdCoX$. Les moments magnétiques totaux et partiels sont aussi calculés et le moment magnétique du Co est inférieur à celui de l'élément en volume.

Les structures de bande et les densités d'états du spin haut et spin bas sont calculées. Les résultats obtenus montrent que ces matériaux sont des métaux pour les deux états de spin.

Les éléments diagonaux et non diagonaux du tenseur de la conductivité sont évalués en tenant compte des deux contributions intra et inter bande. Finalement, l'angle de rotation et l'ellipticité de Kerr ont été déduits. Nos résultats montrent que les valeurs des angles de rotation de Kerr dans les alliages semi-Heusler $PdCoX$ sont plus grandes que celles dans les composés de Heusler Pd_2CoX .

Abstract

In this work we present a theoretical study of structural, electronic and magneto-optic of the Heusler compounds Pd_2CoX and $PdCoX$ ($X=Pd, Ga, Te$) using the linearized augmented plane wave method within the generalized gradient approximation. The minimization of the total energy in function of volume for the two phases non-magnetic and ferromagnetic (spin polarized) indicate that the latter is the most stable. The calculated values of the lattice parameter (bulk modulus) for the Heusler compounds Pd_2CoX are greater (less) than the ones obtained for the semi Heusler compounds $PdCoX$. The magnetic moments are also evaluated and the one of Co is less the corresponding one of bulk element.

The band structure and the density of states for the spin up and down are calculated and they show that these compounds are metals.

The diagonal and off-diagonal elements of the conductivity tensor are evaluated by taking into account both contributions intra and inter contributions. Finally, the complex Kerr angles are deduced. Our results indicate that the Kerr rotation angles are greater in $PdCoX$ than that in Pd_2CoX .

ملخص

قمنا بدراسة نظرية للخصائص البنيوية، المغناطيسية، الإلكترونية والمغناطيسية البصرية لمركبات Heuler Pd_2CoX و $PdCoX$, ($X = Sn, Ga, Te$) وذلك باستعمال طريقة الأمواج المستوية الخطية (FP-LAPW) في إطار التقريب GGA، كما قمنا بحساب ثابت الشبكة في الحالتين المغناطيسية وغير المغناطيسية، لاحظنا أن الحالة الأولى أكثر استقرارا.

بنية عصابات الطاقة، كثافة الحالات، أيضا الدوال الضوئية تم حسابها. وفي الأخير زوايا Kerr تم إيجادها.

Liste des Tableaux

IV.1. Les propriétés structurales ; le paramètre de réseau $a_{\hat{a}}$, le module de compression B et sa dérivé B' , la différence d'énergie ΔE_{FM-NM}	84
IV.2. Le moment magnétique total de Pd_2CoX ($X= Sn,Ga,Te$), et le moment magnétique pour Pd, Co, X	86
IV.3. Les fréquences de plasma (ω_p) calculés pour les éléments Pd_2CoX , ($X = Sn, Ga, Te$)	93
IV.4. La position de pic, la rotation θ_K de Kerr, et la valeur de la partie imaginaire de $\omega\sigma_{xy}$	97
IV.5. Les propriétés structurales ; le paramètre de réseau a_o , le module de compression B et sa dérivé B' , la différence d'énergie ΔE_{FM-NM}	99.
IV.6. Le moment magnétique totale (μ_B /f.u.) de $PdCoX$ ($X= Sn,Ga,Te$), et le moment magnétique pour Pd, Co, X (μ_B /atome).....	101
IV.7. Les fréquences de plasma (ω_p) calculés pour les éléments $PdCoX$, ($X = Sn, Ga, Te$)	107
IV.8. La position de pic, la rotation θ_K de Kerr, et la valeur de la partie imaginaire de $\omega\sigma_{xy}$	110

Table des Figures

I.1. L'amplitude et la phase d'une onde électromagnétique polarisée linéairement. Le vecteur du champ électrique \vec{E} caractérise la direction de la polarisation.....	12
I.2. La définition de sens de la rotation d'un vecteur \vec{E} dans l'espace pour les deux ondes polarisées circulairement à gauche et à droite.....	13
I.3. Illustration de la lumière polarisée linéairement et circulairement, en montrant la polarisation du vecteur \vec{E} dans l'espace et le temps.....	16
I.4. Champ électrique d'une onde polarisée elliptique.....	18
I.5. Illustration des effets magnéto-optiques.....	20
I.6. Configuration de Kerr dans le cas général.....	22
I.7. Les différentes configurations de l'effet Kerr.....	24
I.8. L'effet de Kerr polaire.....	26
I.9. Le spectre de la rotation de Kerr calculé par la méthode (FPLMTO) [27]	29
I.10. Les spectres de rotation et l'ellipticité de Kerr (FPLMTO) [28].....	29
I.11. Représentation schématique des structure $L2_1$ et $C1_b$ pour les alliages de Heusler et semi-Heusler. Le réseau consiste le super réseau cfc avec les positions (0.0.0) et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ pour X, et $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ et $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ pour les atomes Y et Z, le site $X_2(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ est vide dans $C1_b$	31
II.1. Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	41
III.1. Le potentiel muffin-tin.....	53
III.2. Construction des étoiles.....	59
III.3. La construction des harmoniques sphériques.....	61
III.4. La solution de l'équation de poisson en utilisant l'approche de la pseudo-charge.....	70
III.5. Calcul du potentiel d'échange et de corrélation.....	73
III.6. Programme de structure de Wien2k.....	80
IV.1. La variation de l'énergie totale en fonction des paramètres Nkpt et $R_{Mt} K_{max}$ pour la structure $L2_1$	82
IV.2. La variation de l'énergie totale en fonction des paramètres Nkpt et $R_{Mt} K_{max}$ Pour la structure $C1_b$	82
IV.3. L'énergie totale en fonction du paramètre de réseau pour les deux états ferromagnétique (FM) et non-magnétique (NM) des alliages de Heusler Pd_2CoX , ($X = Sn, Ga, Te$)	83
IV.4. La densité totale de deux directions de spin (haut et bas) des alliages de Heusler Pd_2CoX ($X= Sn, Ga, Te$).....	87
IV.5. Les densités des états partielles de Pd_2CoSn	88
IV.6. Les densités des états partielles de Pd_2CoGa	89
IV.7. Les densités des états partielles de Pd_2CoTe	90
IV.8. La structure de bandes de Pd_2CoSn pour les deux directions de spin.....	91
IV.9. La structure de bandes de Pd_2CoGa pour les deux directions de spin.....	91
IV.10. La structure de bandes de Pd_2CoTe pour les deux directions de spin.....	92

IV.11. Les parties réelles et imaginaires de la constante diélectrique diagonale ϵ_{xx} de deux contributions interbande et intrabande des alliages de Heusler Pd_2CoX , ($X = Sn, Ga, Te$), ($\delta = 0.1 eV$ et $1/\tau_D = 0.06 eV$)	95
IV.12. Le spectre de la conductivité complexe diagonale (à gauche) et off-diagonale (à droite) des alliages de Heusler Pd_2CoX , ($X = Sn, Ga, Te$), ($\delta = 0.1 eV$ et $1/\tau_D = 0.06 eV$)	96
IV.13. Les spectres de la rotation de Kerr (à gauche) et l'ellipticité de Kerr (à droite) pour les éléments de Heusler Pd_2CoX , ($X = Sn, Ga, Te$), ($\delta = 0.1 eV$ et $1/\tau_D = 0.06 eV$)	98
IV.14. L'énergie totale en fonction du paramètre de réseau pour les deux états ferromagnétique (FM) et non-magnétique (NM) des alliages semi-Heusler $PdCoX$, ($X = Sn, Ga, Te$)	100
IV.15. La densité totale de deux directions de spin (haut et bas) des alliages de Heusler Pd_2CoX ($X = Sn, Ga, Te$)	102
IV.16. Les densités des états partielles de $PdCoSn$	103
IV.17. Les densités des états partielles de $PdCoGa$	104
IV.18. Les densités des états partielles de $PdCoTe$	105
IV.19. La structure des bandes de $PdCoSn$ et $PdCoGa$ pour les deux directions de spin	106
IV.20. La structure des bandes de $PdCoTe$ pour les deux directions de spin	107
IV.21. Les parties réelles et imaginaires de la constante diélectrique diagonale ϵ_{xx} de deux contributions interbande et intrabande des composés demi-Heusler $PdCoX$, ($X = Sn, Ga, Te$), ($\delta = 0.1 eV$ et $1/\tau_D = 0.06 eV$)	108
IV.22. Le spectre de la conductivité complexe diagonale (à gauche) et off-diagonale (à droite) des alliages demi-Heusler $PdCoX$, ($X = Sn, Ga, Te$), ($\delta = 0.1 eV$ et $1/\tau_D = 0.06 eV$)	109
IV.23. Les spectres de la rotation de Kerr (à gauche) et l'ellipticité de Kerr (à droite) pour les éléments de Heusler $PdCoX$, ($X = Sn, Ga, Te$), ($\delta = 0.1 eV$ et $1/\tau_D = 0.06 eV$)	111

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I. Rappels théoriques et effet de Kerr.....	2
I.1. Introduction.....	2
I.2. Optique classique.....	2
I.2.1. Equations de Maxwell.....	2
I.2.2. Les constantes optiques	4
I.2.3. Les relations de Kramers-Kronig et les règles de sommation.....	6
I.2.4. Les équations d'onde dans le milieu.....	9
I.3. Les états de polarisation de la lumière.....	10
I.3.1. Définition.....	10
I.3.2. Le moment angulaire.....	10
I.3.3. La polarisation linéaire	11
I.3.4. La polarisation circulaire	12
I.3.5. La polarisation naturelle et elliptique	16
I.4. Effet magnéto-optique (MO)	19
I.4.1. L'effet magnéto-optique de Kerr (MOKE).....	20
I.4.2. La théorie de l'effet Kerr	21
I.4.3. Les géométries de l'effet Kerr.....	23
I.4.4. L'effet Kerr polaire.....	24
I.4.5. L'effet de Kerr longitudinal.....	27
I.4.6. L'effet Kerr transversal.....	27
I.5. L'effet magnéto-optique de Kerr (MOKE) dans les alliages de Heusler.....	28
I.5.1 Les alliages de Heusler.....	29
I.5.2. La structure cristallographique des alliages de Heusler.....	30
Chapitre II. Les méthodes théoriques.....	32
II.1. Introduction.....	32
II.2. Equation de Schrödinger et l'approximation de Born-Oppenheimer.....	32
II.3. Historique des fondements de la DFT.....	33
II.3.1. Approximation Hartree-Fock.....	33
II.3.2. Approximation Thomas-Fermi.....	35
II.3.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	35
II.3.4. L'approximation de la densité locale (LDA).....	37
II.3.5. Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA).....	39
II.3.6. Approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	39
II.4. Les méthodes de calculs.....	41
II.4.1. Méthode du Pseudopotentiel	42
II.4.1.a-Les Pseudopotentiels à norme conservée.....	43

II.4.1.b-Test sur les propriétés de diffusion.....	45
II.4.1.c-Test sur les énergies d'excitation.....	45
II.4.2. Les méthodes linéaires.....	46
II.4.3. La méthode de la combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO).....	46
II.4.4. La méthode linéaire des orbitales de muffin-tin (LMTO).....	48
II.4.4.a- Approximation de Sphère Atomique (ASA).....	48
II.4.4.b-Les orbitales de muffin-tin (MT).....	49

**Chapitre III. La méthode de calcul des ondes planes augmentées linéaire
(FP-LAPW).....53**

III.1. La méthode linéaire des ondes plane augmentées (LAPW).....	53
III.2. La méthode APW.....	53
III.3. Principe de la méthode FP-LAPW.....	55
III.4. Les rôles des énergies de linéarisation E_l	56
III.5. Représentation de la densité de charge et du potentiel.....	57
III.5.1. La construction des étoiles.....	57
III.5.2. La construction des harmoniques du réseau.....	59
III.6. La construction des fonctions radiales.....	62
III.6.1. Les fonctions radiales non relativistes.....	62
III.6.2. Les fonctions radiales relativistes.....	63
III.6.2 Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}	68
III.7. Détermination des potentiels.....	69
III.7.1. La résolution de l'équation de Poisson.....	69
III.7.2. Potentiel d'échange et de corrélation.....	71
III.8. Amélioration de la méthode FP-LAPW.....	72
III.9. Densité de charge de valence.....	73
III.10. La théorie de réponse linéaire.....	74
III.10.1. La théorie de Drude-Sommerfeld.....	75
III.10.2. Contribution interbande.....	76
III.11. La structure du programme de VIENE 2 K.....	77
III.11.1. Les mots clés.....	77
III.11.2. Nature du problème physique.....	77
III.11.3. La méthode de la solution.....	77
III.11.4. Sommaire de la structure du programme.....	78
III.11.5. Définition des programmes.....	78

Chapitre IV. Résultats et discussion.....81

IV.1. Détails de calcul théorique.....	81
IV.2. Etudes des alliages de Heusler Pd_2CoX ($X = Sn, Ga, Te$).....	83
IV.2.1. Les Propriétés structurales.....	83
IV.2.2. Les propriétés magnétiques.....	86

IV.2.3. Les Propriétés électroniques.....	86
IV.2.4. Les propriétés magnéto-optique (MO).....	92
IV.3. Etudes des alliages semi Heusler $PdCoX$ ($X = Sn; Ga, Te$)	99
IV.3.1. Les propriétés structurales.....	99
IV.3.2. Les propriétés magnétiques.....	101
IV.3.3. Les Propriétés électroniques.....	101
IV.3.4. Les propriétés magnéto-optique (MO).....	107
Conclusion générale.....	112
Références	

Introduction

Introduction générale

Les effets magnéto-optiques (MO) dans les matériaux aimantés résultent de l'anisotropie optique des matériaux. La source de cette anisotropie optique est la magnétisation \vec{M} dans les domaines de la surface qui peuvent être influencés par les forces externes tel que les champs magnétiques. L'anisotropie optique change l'état d'une onde incidente polarisée linéairement qui est réfléchi sur la surface d'un matériau aimanté. Les effets (MO) peuvent être étudiés en transmission, l'effet de Faraday qui a été observé par Michael Faraday en 1845 [1], ou en réflexion de l'effet de Kerr qui a été observé par John Kerr [2] en 1887. L'effet de Faraday peut être étudié dans les couches minces suffisamment. L'effet magnéto-optique de Kerr (MOKE), est important dans l'enregistrement technologique à haute densité de stockage, l'information digital. De plus l'effet Kerr a été développé rapidement comme outil spectroscopique important dans l'investigation des différentes propriétés des matériaux. Ces faits ont stimulé beaucoup des travaux sur l'étude des propriétés magnéto-optiques des matériaux pour l'enregistrement magnétique.

Dans ce travail on va étudier l'effet magnéto-optique de Kerr dans les composés Pd_2CoX et $PdCoX$, ($X = Sn, Ga, Te$).

Durant ces dernières années, des méthodes très puissantes ont été formulées pour calculer les différentes propriétés des matériaux, comme la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Dans notre travail, on a utilisé la méthode linéaire des ondes planes augmentées LAPW (Linear Augmented Plane Wave Method) basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory) pour étudier les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, et magnéto-optiques des composés Pd_2CoX et $PdCoX$, $X = Sn, Ga, Te$.

Ce mémoire est composée quatre chapitres, le premier chapitre a été consacré à la description de l'optique classique, les relations de Kramers-Kronig et l'effet magnéto-optique de Kerr (MOKE). Le deuxième chapitre contient la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la structure électronique des méthodes de calcul. Dans le troisième chapitre, nous avons détaillés la méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) utilisée dans ce travail, et dans le dernier chapitre on va présenter les résultats obtenus, finalement nous terminerons ce travail par une conclusion générale.

Chapitre I
Rappels théoriques et effet
de Kerr

I.1. Introduction :

Il est bien connu que la propagation de la lumière dans un milieu anisotrope peut être décrite par les équations de Maxwell et celles décrivant les propriétés macroscopiques du milieu. La propagation de la lumière dans un ferroaimant est décrite de la même façon que pour un cristal anisotrope. Les constantes optiques qui caractérisent les milieux matériels magnétiques ou aimantés (en présence des champs magnétiques) sont utilisées pour l'étude la propagation des ondes électromagnétiques dans le milieu. Le résultat est le changement de la polarisation des ondes électromagnétiques par le milieu aimanté. Ce phénomène est appelé effets Magnéto-optiques MO (l'effet Kerr, l'effet Faraday).

I.2. Optique classique :

I.2.1. Equations de Maxwell :

L'interaction de radiation électromagnétique avec un milieu matériel est décrite classiquement par les équations de Maxwell [3, 4] :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 4\pi\rho \quad (\text{I.1})$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (\text{I.2})$$

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

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

où

\vec{E} : est le champ électrique.

\vec{B} : est l'induction magnétique.

\vec{H} : est le champ magnétique.

\vec{D} : est le champ de déplacement électrique.

ρ et \vec{J} sont la charge macroscopique et la densité du courant respectivement.

Les équations différentielles (I.2) et (I.3) sont satisfaites par le potentiel vecteur \vec{A} et le potentiel scalaire ϕ comme suit :

$$\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A} \quad (\text{I.5})$$

$$\vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = -\vec{\nabla} \phi \quad (\text{I.6})$$

Substituant les expressions précédentes dans la loi d'Ampère (1.4) et utilisant l'identité suivante :

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{A}) = \vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} \cdot \vec{A}) - \nabla^2 \vec{A} \quad (\text{I.7})$$

on obtient l'équation suivante pour le potentiel vecteur :

$$\nabla^2 \vec{A} - \frac{1}{c} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} = -\frac{4\pi}{c} \vec{J} + \frac{1}{c} \vec{\nabla} \frac{\partial \phi}{\partial t} + \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{A}) \quad (\text{I.8})$$

Nous pouvons trouver aussi un rapport correspondant entre la densité de la charge et les potentiels, en substituant l'équation (I.6) dans la loi de Coulomb (I.1).

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 4\pi\rho = -\nabla^2 \phi - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \cdot \vec{A}) \quad (\text{I.9})$$

on utilise la jauge de Coulomb :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0 \quad (\text{I.10})$$

Le dernier terme dans l'équation (I.9) disparaît et on obtient l'équation de Poisson

$$\nabla^2 \phi = -4\pi\rho \quad (\text{I.11})$$

Une relation semblable pour le potentiel vecteur peut être obtenue de l'équation (I.4) en utilisant la définition du potentiel vecteur.

$$\nabla^2 \vec{A} = -\frac{4\pi}{c} \vec{J} \quad (\text{I.12})$$

reliant seulement \vec{A} à la densité du courant \vec{J} .

Les équations de Maxwell ne sont pas suffisantes pour étudier les phénomènes électromagnétiques dans les milieux matériels, il faut ajouter les relations auxiliaires qui caractérisent les propriétés du milieu, la polarisation \vec{P} et l'aimantation \vec{M} , la conductivité électrique $\hat{\sigma}$, la constante diélectrique $\hat{\epsilon}$ et la perméabilité magnétique $\hat{\mu}$.

$$\vec{D} = \hat{\epsilon} \cdot \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + 4\pi \vec{P} \quad (\text{I.13})$$

$$\vec{B} = \hat{\mu} \cdot \vec{H} = \vec{H} + 4\pi \vec{M} \quad (\text{I.14})$$

$$\vec{J} = \hat{\sigma} \cdot \vec{E} \quad (\text{I.15})$$

La constante diélectrique $\hat{\epsilon}$ et la conductivité optique sont des quantités complexes :

$$\hat{\varepsilon} = \varepsilon_1 + i \frac{4\pi\sigma_1}{\omega} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (\text{I.16})$$

$$\hat{\sigma} = \sigma_1 + i\sigma_2 \quad (\text{I.17})$$

La constante diélectrique complexe $\hat{\varepsilon}$ et la conductivité optique sont reliées par la relation [5] :

$$\hat{\varepsilon} = 1 + \frac{4\pi i}{\omega} \hat{\sigma} \quad (\text{I.18})$$

La constante diélectrique $\hat{\varepsilon}$ n'est pas en générale une constante mais c'est une fonction de deux variables spatiale et temporelle. Ce n'est pas juste un nombre mais une fonction ou un opérateur linéaire qui relie le champ de déplacement $\vec{D}(\vec{r}, t)$ et le champ électrique $\vec{E}(\vec{r}', t')$ existant à toutes les autres positions \vec{r}' et le temps t' ;

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \int \int_{-\infty}^t \hat{\varepsilon}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') \vec{E}(\vec{r}', t') dt' d\vec{r}' = \vec{\varepsilon}(\vec{r}, t) \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (\text{I.19})$$

En générale pour les matériaux anisotropiques, les quantités $\hat{\sigma}$, $\hat{\varepsilon}$ et $\hat{\mu}$ sont des tenseurs symétriques. Les propriétés diélectriques peuvent dépendre aussi des champs magnétiques externes, en fait la polarisation des ondes électromagnétiques peut changer lorsqu'on applique un champ magnétique (l'effet magnéto-optique de Kerr, l'effet de Faraday).

I.2.2. Les constantes optiques :

La constante diélectrique ε_1 , la conductivité σ_1 , et la perméabilité μ_1 sont des fonctions qui caractérisent les milieux matériels en présence des champs magnétiques. Dû à la commodité et raisons historiques, les constantes optiques tels que l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k sont utilisées pour la propagation et la dissipation des ondes électromagnétiques dans le milieu. Pour décrire les propriétés optiques d'un milieu, nous définissons l'indice de réfraction complexe comme nouvelle fonction de réponse :

$$\hat{N} = n + ik = \left[\varepsilon_1 \mu_1 + i \frac{4\pi \mu_1 \sigma_1}{\omega} \right]^{1/2} = [\hat{\varepsilon} \mu_1]^{1/2} \quad (\text{I.20})$$

La valeur du vecteur d'onde complexe $\vec{q} = \hat{q} \vec{n}_q$, où $\vec{n}_q = \vec{q}/q$ est un vecteur unitaire, devient

$$\hat{q} = \frac{\omega}{c} \hat{N} = \frac{n\omega}{c} + i \frac{k\omega}{c} \quad (\text{I.21})$$

où l'indice réel de réfraction n et le coefficient d'extinction k sont complètement déterminés par la conductivité σ_1 , la perméabilité μ_1 et la constante diélectrique ϵ_1 [3] :

$$\hat{n}^2 = \frac{\mu_1}{2} \left\{ \left[\epsilon_1^2 + \left(\frac{4\pi\sigma_1}{\omega} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} + \epsilon_1 \right\} \quad (\text{I.22})$$

$$\hat{k}^2 = \frac{\mu_1}{2} \left\{ \left[\epsilon_1^2 + \left(\frac{4\pi\sigma_1}{\omega} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} - \epsilon_1 \right\} \quad (\text{I.23})$$

Ces deux relations importantes contiennent toute l'information sur la propagation de l'onde électromagnétique dans la matière. Pour $\omega = 0$ seulement ϵ_1, σ_1 et μ_1 sont définis. La constante diélectrique, perméabilité et la conductivité sont données en termes de n et k :

$$n^2 - k^2 = \epsilon_1 \mu_1 \quad (\text{I.24})$$

$$2nk = \frac{4\pi\mu_1\sigma_1}{\omega} \quad (\text{I.25})$$

et l'équation (I.20) peut être écrite comme suit :

$$\hat{N}^2 = \mu_1 \left[\epsilon_1 + i \frac{4\pi\sigma_1}{\omega} \right] = \mu_1 \hat{\epsilon} \approx \frac{4\pi\mu_1\hat{\sigma}}{\omega} \quad (\text{I.26})$$

on a supposé que $|\epsilon_1| \gg 1$, si on écrit $\hat{N} = |\hat{N}| e^{i\phi} = (n^2 + k^2)^{\frac{1}{2}} e^{i\phi}$, alors la différence de phase ϕ entre les vecteurs du champ électromagnétique est donnée par :

$$\tan \phi = \frac{k}{n} \quad (\text{I.27})$$

Dans un isolant parfait ou espace libre, par exemple, les champs électriques et magnétique sont en phase et $\phi = 0$, puisque $k = 0$. Par contre, dans un métal typique et pour les petites fréquences $\sigma_1 \gg |\sigma_2|$, conduit à $n \approx k$, donc $\phi = 45^\circ$.

La réflectivité optique $R(\omega)$ dans la configuration spatiale de l'incidence normale peut être exprimée comme :

$$R(\omega) = \left| \frac{1 - \hat{N}}{1 + \hat{N}} \right|^2 = \frac{(1-n)^2 + k^2}{(1+n)^2 + k^2} \quad (\text{I.28})$$

Pour un matériau diélectrique sans pertes ($k \rightarrow 0$), la réflectivité est déterminée uniquement par l'indice de réfraction

$$R = \left(\frac{1-n}{1+n} \right)^2 \quad (\text{I.29})$$

Cette relation approche de l'unité lorsque n est grand. La réflectivité optique peut être exprimée en terme de la conductivité complexe comme suit :

$$R = \frac{1 + \frac{4\pi}{\omega} (\sigma_1^2 + \sigma_2^2)^{1/2} - \left(\frac{8\pi}{\omega} \right)^{1/2} \left[(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)^{1/2} + \sigma_2 \right]^{1/2}}{1 + \frac{4\pi}{\omega} (\sigma_1^2 + \sigma_2^2)^{1/2} + \left(\frac{8\pi}{\omega} \right)^{1/2} \left[(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)^{1/2} + \sigma_2 \right]^{1/2}} \quad (\text{I.30})$$

si $\sigma_1 \gg |\sigma_2|$, la réflectivité $R \rightarrow 1$.

La fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ est donnée:

$$L(\omega) = \text{Im}[-1/\varepsilon(\omega)] = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (\text{I.31})$$

qui prend valeur maximale "résonance" pour $\omega = \omega_p$ (fréquence de plasma).

I.2.3. Les relations de Kramers-Kronig et les règles de sommation :

D'une manière générale, la réponse qui est complexe, dépend de l'espace et du temps et on parle de dispersion spatiale et celle temporelle. Pour les ondes électromagnétiques, la dispersion temporelle est la plus importante. La causalité, relation entre cause et effet, permet de décrire des relations entre la partie réelle et imaginaire de la fonction de réponse qui s'appellent les relations de Kramers [6,7] et Kronig [8, 9].

En effet, la réponse à une perturbation externe peut être écrite :

$$\hat{X}(\vec{r}, t) = \int \int_{-\infty}^{\infty} \hat{G}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') \hat{f}(\vec{r}', t') dr' dt' \quad (\text{I.32})$$

Cela décrit la réponse \hat{X} du système à temps t et position \vec{r} d'un stimulus externe \hat{f} à temps t' et emplacement r' . La fonction $\hat{G}(\vec{r}, \vec{r}', t, t')$ est appelée la fonction de réponse, peut être la conductivité, la constante diélectrique, la susceptibilité, ou tout autre constante optique, tel que l'indice de réfraction.

En négligeant la dépendance spatiale de la perturbation externe et se limitant à l'approximation locale $\hat{G}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') = \delta\{\vec{r} - \vec{r}'\}\hat{G}(t - t')$, on obtient [5] :

$$\hat{G}(\omega) = \frac{1}{i\pi} p \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\hat{G}(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (\text{I.33})$$

où $\hat{G}(\omega) = \int \hat{G}(t - t') \exp\{i\omega(t - t')\} dt$ est la transformation de Fourier de la fonction de réponse ; p dénote la valeur principale. La fonction de réponse complexe $\hat{G}(\omega)$ peut être écrite comme $\hat{G}(\omega) = \hat{G}_1(\omega) + i\hat{G}_2(\omega)$, conduisant aux relations de dispersion suivantes entre les parties réelles et imaginaires de la fonction de réponse [5] :

$$G_1(\omega) = \frac{1}{\pi} p \int_{-\infty}^{\infty} \frac{G_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (\text{I.34})$$

$$G_2(\omega) = -\frac{1}{\pi} p \int_{-\infty}^{\infty} \frac{G_1(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (\text{I.35})$$

G_1 et G_2 sont des transformations de Hilbert. Pour utiliser ces relations générales nous pouvons dériver des expressions qui relient les parties réelles et imaginaires différents des paramètres optiques et la fonction de réponse.

Les relations de la dispersion qui relient les parties réelles et imaginaires de la conductivité complexe sont données par :

$$\sigma_1(\omega) = \frac{2}{\pi} p \int_0^{\infty} \frac{\omega' \sigma_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{I.36})$$

$$\sigma_2(\omega) = -\frac{2}{\pi} p \int_0^{\infty} \frac{\sigma_1(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{I.37})$$

Les relations de Kramers-Kronig pour les deux composants de la fonction diélectrique complexe sont :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} p \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{I.38})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2}{\pi\omega} p \int_0^{\infty} \frac{\omega'^2 [\varepsilon_1(\omega') - 1]}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{I.39})$$

Les relations correspondantes pour l'indice de réfraction $\hat{N} = n(\omega) + ik(\omega)$

$$n(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} p \int_0^{\infty} \frac{\omega' k(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{I.40})$$

$$k(\omega) = -\frac{2}{\pi\omega} p \int_0^{\infty} \frac{\omega'^2 [n(\omega') - 1]}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{I.41})$$

Les relations de Kramers-Kronig sont non-local dans la fréquence : la composante réelle (imaginaire) de réponse à une certaine fréquence ω est reliée au comportement de partie imaginaire (réelle) dans tout l'intervalle de la fréquence, $[0, \infty]$, bien que l'influence des contributions diminue comme $(\omega^2 - \omega'^2)^{-1}$ pour les plus hautes fréquences. Ce comportement global mène à certaines difficultés quand ces relations sont utilisées pour analyser des résultats expérimentaux qui couvrent seulement un intervalle fini des fréquences.

Nous pouvons combiner les relations Kramers-Kronig avec les discussions physiques au sujet du comportement des parties réelles et imaginaires des fonctions de réponse pour établir un ensemble des règles de sommation pour plusieurs paramètres optiques. Les règles de sommation les plus importantes [5] sont :

$$\lim_{\omega \gg 1/\tau} \epsilon_1(\omega) = 1 - \frac{4\pi N e^2}{m \omega^2} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (\text{I.42})$$

ici N est la densité d'électron dans le métal ; e et m sont la charge électronique et la masse respectivement, $1/\tau$ est une constante phénoménologique, ω_p est la fréquence de plasma définie comme :

$$\omega_p = \left(\frac{4\pi N e^2}{m} \right) \quad (\text{I.43})$$

de l'équation (I.42) nous pouvons voir que pour les hautes fréquences $\omega > \omega_p$, la partie réelle du constante diélectrique ϵ_1 approche toujours de l'unité.

Les règles de sommation pour la partie imaginaire du constante diélectrique peuvent être écrites :

$$\int_0^{\infty} \omega \epsilon_2(\omega) d\omega = \frac{\pi}{2} \omega_p^2 \quad (\text{I.44})$$

et pour la conductivité optique $\sigma_1(\omega) = \left(\frac{\omega}{4\pi} \right) \epsilon_2(\omega)$ on obtient :

$$\int_0^{\infty} \omega \sigma_1(\omega) d\omega = \frac{\omega_p^2}{8} = \frac{\pi N e^2}{2m} \quad (\text{I.45})$$

Par conséquent, le poids spectral $\omega_p^2/8$ est défini comme la région sous le spectre de la conductivité $\int_0^{\infty} \omega \sigma_1(\omega) d\omega$ qui est proportionnelle au rapport de la densité électronique à la masse des électrons.

La règle de sommation pour la fonction d'énergie perte, $L(\omega)$ est donnée dans l'équation (I.31) est :

$$\int_0^{\infty} \omega \operatorname{Im} \left\{ \frac{1}{\hat{\epsilon}(\omega)} \right\} d\omega = -\frac{\pi}{2} \omega_p^2 \quad (\text{I.46})$$

Nous pouvons établir aussi les règles de sommation pour les autres paramètres optiques. Par exemple pour les composantes de l'indice de réfraction complexe [5], $n(\omega)$ et $k(\omega)$ on a :

$$\int_0^{\infty} \omega n(\omega) k(\omega) d\omega = \frac{\pi}{2} \omega_p^2 \quad (\text{I.47})$$

$$\int_0^{\infty} \omega k(\omega) d\omega = \frac{\pi}{4} \omega_p^2 \quad (\text{I.48})$$

$$\int_0^{\infty} [n(\omega) - 1] d\omega = 0 \quad (\text{I.49})$$

Ces formulations des règles de sommation n'expriment pas toute la physique nouvelle mais peuvent être particulièrement utile dans certains cas.

I.2.4. Les équations d'onde dans le milieu :

L'équation qui gouverne la propagation des ondes électromagnétique peut être aussi dérivée directement par les équations de Maxwell [3, 4], le résultat est la fondation classique sur lequel les propriétés optiques des solides peuvent être discutées. Elle est encore adéquate pour beaucoup d'effets optiques dans lesquels la nature d'onde de la lumière est l'attribut considérable.

Nous considérons un milieu infini pour éviter la limite et les effets de bord. En outre nous supposons l'absence des charges libre ($\rho_{ext} = 0$) et les courant extérieure ($J_{ext} = 0$).

Alors :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \exp[i(\vec{q}\vec{r} - \omega t)] \quad (\text{I.50})$$

et

$$\vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{H}_0 \exp[i(\vec{q}\vec{r} - \omega t - \phi)] \quad (\text{I.51})$$

Nous avons inclus un facteur de phase ϕ pour indiquer que les phases des champs électrique et magnétique sont différentes. En utilisant l'identité (I.7) et les équations de Maxwell (I.1) et (I.3), nous pouvons séparer les composants magnétique et électrique pour obtenir :

$$\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} (\vec{\nabla} \times \vec{B}) = \nabla^2 \vec{E} - \nabla \left(\frac{4\pi\rho_{ext}}{\epsilon_1} \right) \quad (\text{I.52})$$

En substituant les trois équations du milieu (I.13), (I.14), (I.15) dans la loi d'Ampère

(I.4) nous arrivons à $\vec{\nabla} \times \vec{B} = \left(\frac{\epsilon_1 \mu_1}{c} \right) \left(\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right) + \left(\frac{4\pi \mu_1 \sigma_1}{c} \right) \vec{E}$. Combinons cette équation, on

obtient pour \vec{E} :

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{\epsilon_1 \mu_1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} - \frac{4\pi \mu_1 \sigma_1}{c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = 0 \quad (\text{I.53})$$

De la même façon nous pouvons obtenir l'expression :

$$\nabla^2 \vec{H} - \frac{\epsilon_1 \mu_1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} - \frac{4\pi \mu_1 \sigma_1}{c^2} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = 0 \quad (\text{I.54})$$

qui décrit la propagation de champ magnétique.

Dans le cas d'un milieu avec des pertes électriques négligeables ($\sigma_1 = 0$), les équations (I.53), (I.54) sont réduites aux équations :

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{\epsilon_1 \mu_1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{I.55})$$

$$\nabla^2 \vec{H} - \frac{\epsilon_1 \mu_1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{I.56})$$

\vec{E} et \vec{H} satisfait les mêmes équations que celles dans le vide, mais, la vitesse de propagation devient $(\epsilon_1 \mu_1)^{\frac{1}{2}}$.

I.3. Les états de polarisation de la lumière :

I.3.1. Définition :

On entend par état de polarisation de la lumière les propriétés géométriques engendrées par le caractère vectoriel de l'onde lumineuse. A chaque instant t le champ électrique \vec{E} vibre dans un plan normal à la direction de propagation de l'onde, et la courbe décrite par le mouvement de son extrémité dans le plan d'onde, traduit l'état de polarisation de l'onde lumineuse.

I.3.2. Le moment angulaire :

Le concept du moment angulaire est bien défini dans le mécanique classique, cependant il ne peut pas être transféré facilement au cas d'une onde électromagnétique EM qui n'a aucun mass. Dans une image classique on attendrait d'une onde qui expose une rotation dans le temps d'avoir un moment angulaire. En effet, nous verrons que cette intuition est correcte. Une belle expérience par Beth en 1936 [10, 11] illustre cette image. En utilisant un

pendule torsion il a mesuré le transfert du moment angulaire d'une onde polarisée circulairement à un échantillon absorbant.

Le moment angulaire d'une onde électromagnétique polarisée circulairement est décrit par la théorie quantique où les observables sont toujours définis comme valeurs des opérateurs.

Les photons sont des Bosons avec le nombre quantique du moment angulaire $L = 1$ (dans l'unité de \hbar). C'est coutumier de définir le moment angulaire du photon par le nombre quantique L_z , c.-à-d., par la valeur d'opérateur du moment angulaire selon la direction de la propagation z , $\langle L_z \rangle$.

Lorsqu'un photon est absorbé par un électron atomique, la règle de sélection du dipôle met une restriction sur le changement dans le nombre quantique du moment angulaire.

L'électron excité a un moment angulaire l qui peut différer seulement de celui de l'état initial l'excitation par le nombre quantique du photon $L = 1$, d'où $\Delta l = \pm 1$. Ce changement dans l est indépendant de la polarisation du photon.

Avant que nous puissions discuter comme cela se produit, nous avons besoin de discuter le formalisme décrivant la polarisation d'une onde électromagnétique (E M.).

I.3.3. La polarisation linéaire :

Nous commençons avec des champs qui dépendent du temps et de l'espace d'une onde électromagnétique polarisée linéairement (figure. I.1) dont la fréquence est ω et la longueur d'onde est $\lambda = 2\pi/|\vec{k}|$, dont le vecteur d'onde est $\vec{k} = (\omega/c)\vec{k}_0$, données par :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{e}_p \vec{E}_0 e^{(i\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (\text{I.57})$$

et

$$\vec{B} = \frac{1}{c} (\vec{k}_0 \times \vec{e}_p) \vec{E}_0 e^{(i\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (\text{I.58})$$

ici \vec{e}_p est le vecteur unitaire de polarisation qui est réel pour les ondes polarisées linéairement et complexe pour les ondes polarisées circulairement, on choisi \vec{e}_p le long de la direction x et y , nous avons deux états de la base pour le champ électrique $\vec{E}(\vec{r}, t)$:

$$\vec{E}_x(z, t) = \vec{e}_x E_{0x} e^{(ikz - \omega t) + i\phi_{0x}} \quad (\text{I.59})$$

$$\vec{E}_y(z, t) = \vec{e}_y \vec{E}_{0y} e^{(ikz - \omega t) + i\phi_{0y}} \quad (\text{I.60})$$

Les vecteurs unitaire \vec{e}_x , et \vec{e}_y sont des vecteurs réels. Les phases ϕ_{0x} et ϕ_{0y} définissent les facteurs de phase pour $t = z = 0$

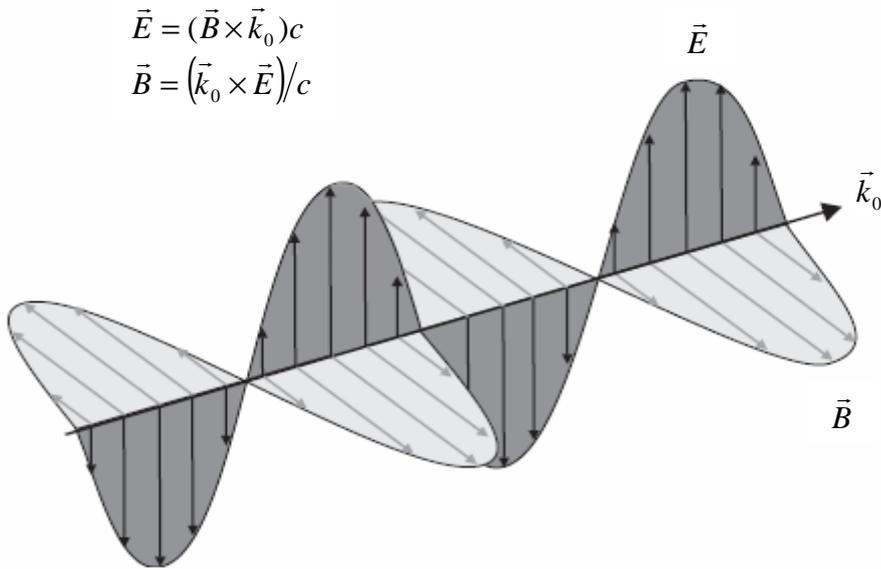


Figure I.1 : L'amplitude et la phase d'une onde électromagnétique polarisée linéairement. Le vecteur du champ électrique \vec{E} caractérise la direction de la polarisation.

I.3.4. La polarisation circulaire :

Pour la lumière polarisée circulairement, \vec{E} tourne dans l'espace et dans le temps et son extrémité décrit un cercle, alors les composantes E_{0x} et E_{0y} ont la même amplitude, mais ont une différence de phase de $\pi/2$. L'onde sera une superposition de deux ondes polarisées linéairement orthogonales comme suit :

$$\vec{E}_x(z, t) = E_0 (\vec{e}_x \pm i\vec{e}_y) e^{(ikz - \omega t) + i\phi_0} \quad (\text{I.61})$$

où E_0 est l'amplitude réelle commune.

La différence de phase est exprimée mathématiquement par construire de nouveaux vecteurs unitaires complexes de la polarisation pour les ondes polarisées circulairement sous la forme :

$$\vec{e}_x \pm i\vec{e}_y = \vec{e}_x + e^{\pm i\pi/2} \vec{e}_y \quad (\text{I.62})$$

Les deux combinaisons linéaires différentes sont rapportées communément comme polarisation circulaire gauche et droite, les deux états circulaires complexes aussi

orthogonales et peuvent être utilisés comme des bases alternatives pour la description de la polarisation.

Nous définissons le sens de la rotation des ondes polarisées circulairement, décrit par (I.62), dans la figure (I.2). Lorsque la règle de la main droite s'applique, nous appelons l'onde circulaire à droite. De la même façon, nous appelons une onde qui suit la règle de la main gauche par l'onde circulaire à gauche. En optique, les deux ondes sont dites polarisée circulairement droite (PCD) et polarisée circulairement gauche (PCG) respectivement.

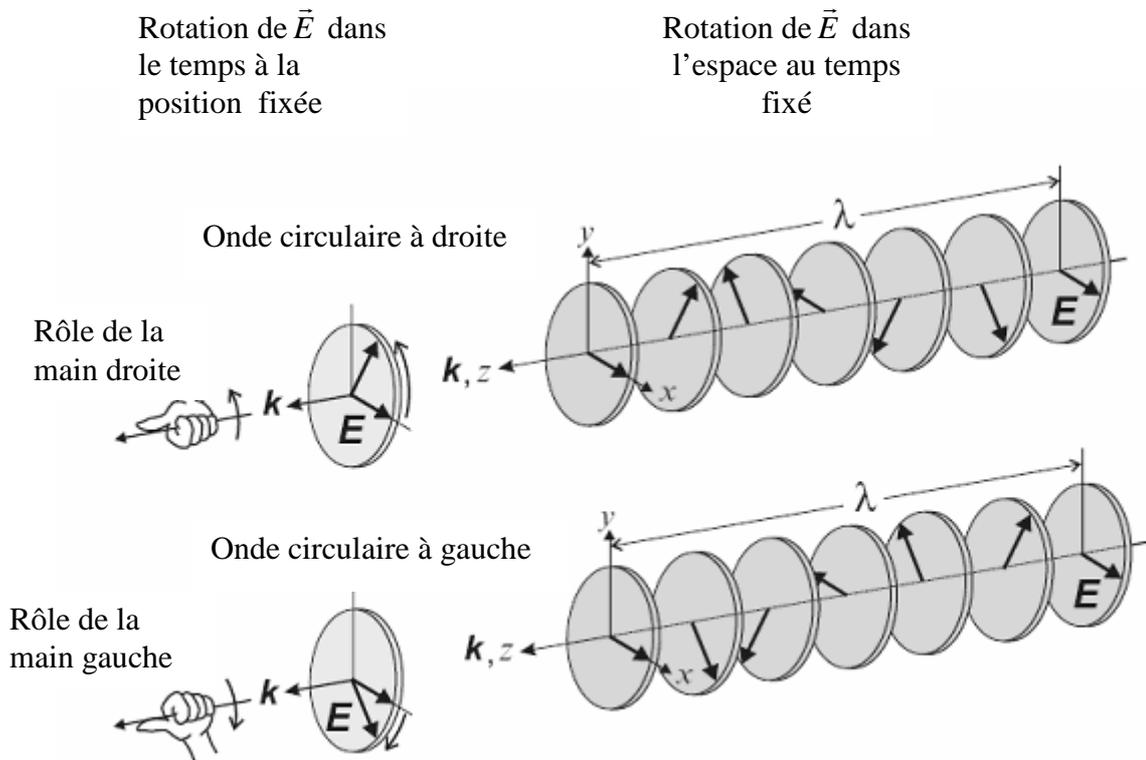


Figure. I.2: La définition du sens de la rotation d'un vecteur \vec{E} dans l'espace pour les deux ondes polarisées circulairement à gauche et à droite.

Les deux ondes peuvent être définies par G et D respectivement. Mathématiquement, cette définition correspond à la polarisation circulaire des états de base suivants :

$$\vec{E}_D(z, t) = -\sqrt{\frac{1}{2}}(\vec{e}_x + i\vec{e}_y)E_0 e^{i(kz - \omega t) + i\phi_0} \quad (\text{I.63})$$

$$\vec{E}_G(z, t) = \sqrt{\frac{1}{2}}(\vec{e}_x - i\vec{e}_y)E_0 e^{i(kz - \omega t) + i\phi_0} \quad (\text{I.64})$$

où ϕ_0 est une phase réelle définit la phase d'onde à $kz = \omega t = 0$.

En magnéto-optique nous sommes intéressés avec le spin ou le moment angulaire \vec{L} d'une onde électromagnétique.

Par conséquent le moment angulaire peut être calculé d'après l'approximation de mécanique quantique de deux ondes (I.64), (I.63).

Le moment angulaire d'une onde électromagnétique est définit comme une projection du vecteur \vec{L} selon la direction de propagation \vec{k} du photon, qui peut être selon l'axe z, et il est calculé d'après :

$$\langle \vec{L}_z \rangle = \frac{\int E^*(z,t) L_z E(z,t) d\Omega}{\int E^*(z,t) E(z,t) d\Omega} \quad (\text{I.65})$$

pour évaluer cette expression nous décrivons le mouvement du vecteur \vec{E} dans le plan x,y en termes des harmoniques sphériques $Y_{l,m}$ pour $l = 0$ et $m = \pm 1$, on a :

$$Y_{1,\pm 1} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{x \pm iy}{r} \quad (\text{I.66})$$

où $r = \sqrt{x^2 + y^2}$, nous reconnaissons la ressemblance entre les expressions de $Y_{1,\pm 1}$ et le vecteur $\mp (\vec{e}_x \pm i\vec{e}_y) / \sqrt{2}$ dans (I.64), (I.63). Les équations des vecteurs $\vec{E}_D(z,t)$ et $\vec{E}_G(z,t)$ peuvent être écrites dans la forme scalaire par utiliser :

$$\mp \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{e}_x \pm i\vec{e}_y) \cdot \frac{\vec{r}}{r} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{x \pm iy}{r} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{1,\pm 1}$$

en choisissant $\phi_0 = 0$ dans (I.64) et (I.63), alors les états de base deviennent :

$$\vec{E}_D(z,t) = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{1,+1} \vec{E}_0 e^{i(kz - \omega t)} \quad (\text{I.67})$$

$$\vec{E}_G(z,t) = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{1,-1} \vec{E}_0 e^{i(kz - \omega t)} \quad (\text{I.68})$$

On obtient la valeur du moment angulaire $\langle L_z \rangle$ des ondes électromagnétique (I.67) et (I.68) selon (I.65) et en utilisant les propriété des normalisation des harmoniques sphériques $\int Y_{l,m}^* Y_{l,m} d\Omega = 1$ et $\int Y_{l,m}^* L_z Y_{l,m} d\Omega = \hbar m$, alors $\langle L_z \rangle = +\hbar$ pour l'onde $\vec{E}_D(z,t)$, et $\langle L_z \rangle = -\hbar$ pour l'onde $\vec{E}_G(z,t)$.

Celui-ci mène aux définitions mathématiques suivantes des ondes polarisées circulairement :

$$\vec{E}_D(z,t) = \vec{E}_+(z,t) = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\vec{e}_x + i\vec{e}_y)\vec{E}_0 e^{i(kz-\omega t)+i\phi_0}, \quad \langle L_z \rangle = +\hbar \quad (\text{I.69})$$

$$\vec{E}_G(z,t) = \vec{E}_-(z,t) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\vec{e}_x - i\vec{e}_y)\vec{E}_0 e^{i(kz-\omega t)+i\phi_0}, \quad \langle L_z \rangle = -\hbar \quad (\text{I.70})$$

On introduit les vecteurs unitaires complexes et orthogonaux comme suit :

$$e^+ = e^D = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\vec{e}_x + i\vec{e}_y) \quad (\text{I.71})$$

et

$$e^- = e^G = \frac{1}{\sqrt{2}}(\vec{e}_x - i\vec{e}_y) \quad (\text{I.72})$$

Aussi, nous pouvons exprimer la polarisation des ondes EM qui se propagent dans la direction z en termes des vecteurs unitaires réels de la polarisation linéaires ou circulaires de la manière suivante :

$$\vec{e}_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(e^- - e^+) = \frac{1}{\sqrt{2}}(e^G - e^D) \quad (\text{I.73})$$

$$\vec{e}_y = \frac{i}{\sqrt{2}}(e^- + e^+) = \frac{i}{\sqrt{2}}(e^G + e^D) \quad (\text{I.74})$$

A partir des équations (I.71) et (I.72), mène aux définitions mathématiques suivantes des ondes polarisées circulairement :

$$\vec{E}_D(z,t) = e^+ E_+ e^{i(kz-\omega t)+i\phi_0} \quad (\text{I.75})$$

$$\vec{E}_G(z,t) = e^- E_- e^{i(kz-\omega t)+i\phi_0} \quad (\text{I.76})$$

Les propriétés des ondes électromagnétiques sont résumées et illustrées dans la figure (I.3). Contrairement au sens de rotation du vecteur \vec{E} qui change de gauche à droite donné pour les deux ondes circulaires, la direction du vecteur du moment angulaire \vec{L} est toujours déterminée par la règle de la main droite relative la direction de la rotation de \vec{E} dans le temps. Cela montre que \vec{L} est un vecteur axial.

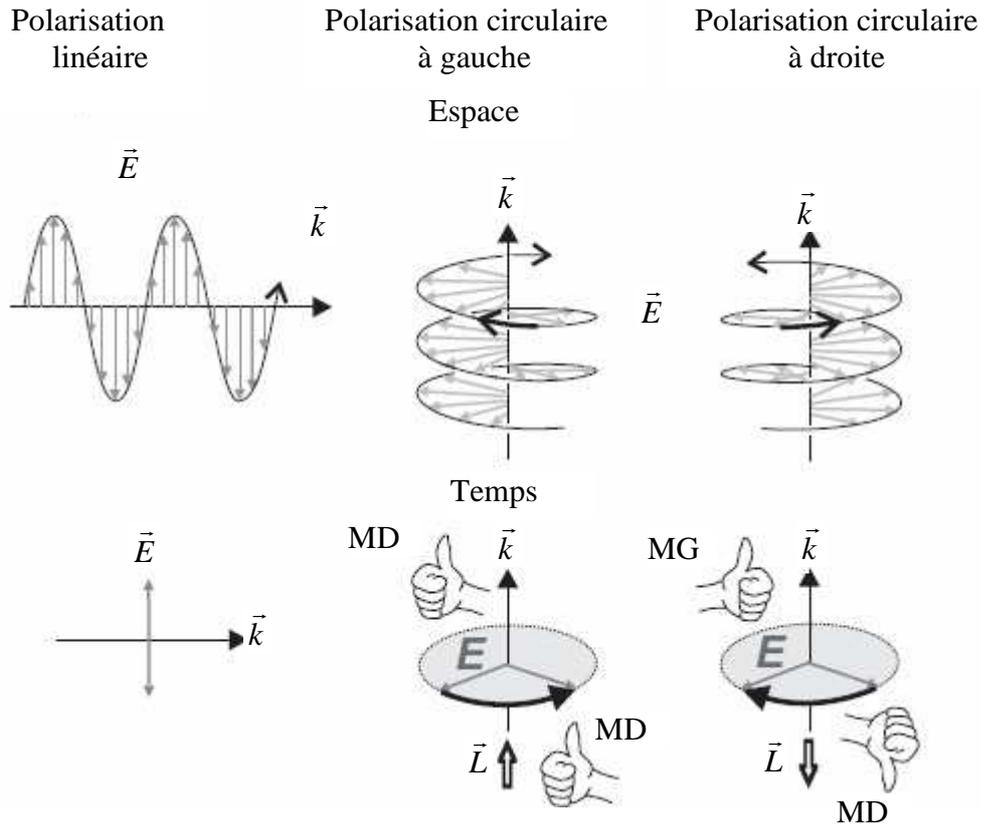


Figure I.3 : Illustration de la lumière polarisée linéairement et circulairement, en montrant la polarisation du vecteur \vec{E} dans l'espace et le temps.

I.3.5. La polarisation naturelle et elliptique :

Il y a deux états de base générale important de la polarisation, naturelle et elliptique. La première est exprimée comme une combinaison linéaire de deux états de base \vec{e}_1 et \vec{e}_2 ayant le rapport d'une phase arbitraire $\phi_1 - \phi_2 \neq const$, sa formule est :

$$\vec{E}_{nat}(z, t) = \frac{\vec{E}_0}{\sqrt{2}} (\vec{e}_1 e^{i(kz - \omega t) + i\phi_1} + \vec{e}_2 e^{i(kz - \omega t) + i\phi_2}) \tag{I.77}$$

La deuxième est la plus forme générale de la lumière polarisée dite polarisation elliptique peut être écrite comme suit :

$$\vec{E}_{ell}(z, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{e}_x E_{0x} e^{i(kz - \omega t) + i\phi_x} + \vec{e}_y E_{0y} e^{i(kz - \omega t) + i\phi_y}) \tag{I.78}$$

ou

$$\vec{E}_{ell}(z, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} (e^G E_{0G} e^{i(kz - \omega t) + i\phi_G} + e^D E_{0D} e^{i(kz - \omega t) + i\phi_D}) \tag{I.79}$$

L'onde est décrite par trois paramètres indépendants, les amplitudes E_{0a} et E_{0b} ($a = x, G; b = y, D$), et la différence de phase $\phi = \phi_a - \phi_b$.

Les vecteurs unitaires \vec{e}_x et \vec{e}_y de la polarisation linéaire sont réels, pendant que les vecteurs unitaires circulaires e^G et e^D sont complexes. Les facteurs de phase ϕ_a et ϕ_b définissent la phase pour $t=z=0$.

Par conséquent, la lumière polarisée elliptiquement peut être caractérisée comme une combinaison linéaire des ondes polarisées linéairement ou circulairement, et pour illustrer le mouvement du vecteur \vec{E} d'une onde elliptique, on exprime seulement en termes des facteurs de phase pour $z=t=0$, alors l'onde

dans (I.78) est une fonction de différence de phase $\phi = \phi_y - \phi_x$. Pour simplifier, on pose $\phi_x = 0$ et $\phi_y = \phi_0$, alors on obtient :

$$\vec{E}_{ell}(z,t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\vec{e}_x E_{0x} e^{i(kz-\omega t)} + \vec{e}_y E_{0y} e^{i(kz-\omega t)+i\phi_0} \right) \quad (\text{I.80})$$

si nous écrivons cette relation en termes de son partie réelle et imaginaire, on obtient :

$$\begin{aligned} \vec{E}_{ell}(z,t) = & \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\vec{e}_x E_{0x} \cos(kz - \omega t) + \vec{e}_y E_{0y} \cos(kz - \omega t + i\phi_0) \right) + \\ & \frac{i}{\sqrt{2}} \left(\vec{e}_x E_{0x} \sin(kz - \omega t) + \vec{e}_y E_{0y} \sin(kz - \omega t + \phi_0) \right) \end{aligned} \quad (\text{I.81})$$

la partie réelle de cette formule peut être utilisée pour le mouvement de vecteur \vec{E} dans l'espace réel. La courbe géométrique décrite par l'extrémité du vecteur \vec{E} s'obtient en éliminant le temps dans l'expression (I.81) :

$$\left(\frac{E_x}{E_{0y}} \right)^2 + \left(\frac{E_y}{E_{0y}} \right)^2 = 2 \left(\frac{E_x}{E_{0x}} \right) \left(\frac{E_y}{E_{0y}} \right) \cos \phi_0 + \sin^2 \phi_0 \quad (\text{I.82})$$

Cette dernière équation est celle d'une ellipse inscrite dans un rectangle de côtés $2E_{0x}$ et $2E_{0y}$ tel que $tg \varphi = \frac{E_{0x}}{E_{0y}}$, puisque les composantes du champ électrique \vec{E} vérifient, à

chaque instant t :

$$-E_{0x} \leq E_x \leq E_{0x} \text{ et } -E_{0y} \leq E_y \leq E_{0y}, \text{ quelque soit la valeur de } \phi_0.$$

Nous voyons que les axes principaux sont tournés relativement aux notre coordonnées du système par un angle θ , donné par :

$$\tan 2\theta = \frac{2E_{0x}E_{0y} \cos \phi_0}{E_{0x}^2 - E_{0y}^2} \quad (\text{I.83})$$

pour $\phi_0 = \pm \pi/2$ nous avons $\varphi = 0$, et on obtient l'équation des axes principaux :

$$\left(\frac{E_x}{E_{0x}}\right)^2 + \left(\frac{E_y}{E_{0y}}\right)^2 = 1 \quad (\text{I.84})$$

où E_{0x} et E_{0y} sont les demi-axes.

Si la lumière polarisée linéairement traverse un milieu magnétique, aimanté selon la direction x , et le rayon transmis a une polarisation elliptique comme montré dans la figure. (I.4), nous appelons l'angle de la rotation θ l'angle de Faraday et l'angle η par l'angle de l'ellipticité.

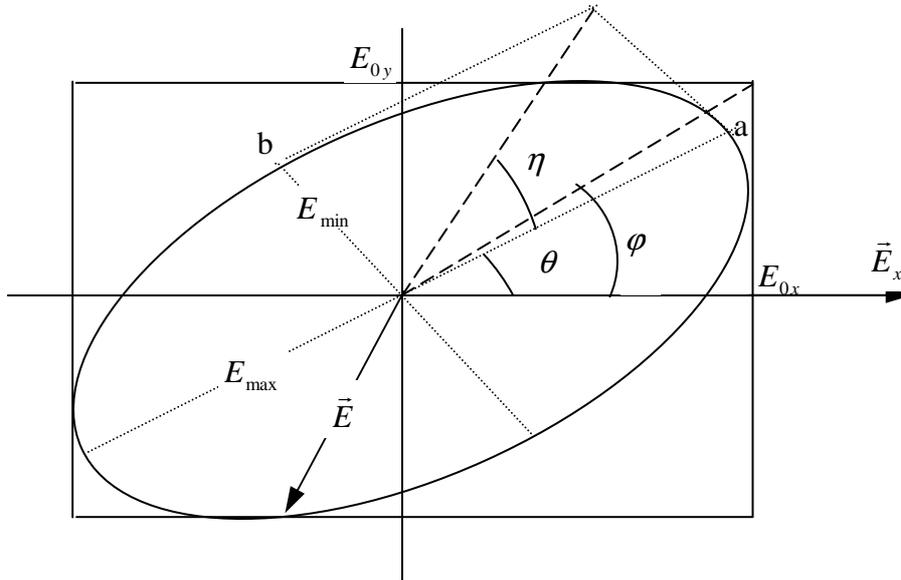


Figure I. 4. Champ électrique d'une onde polarisée elliptiquement.

Cet angle η est représenté par sa tangente qui est donnée par le rapport des axes de l'ellipse :

$$\operatorname{tg} \eta = \frac{E_{\min}}{E_{\max}} = \frac{b}{a} \quad (\text{I.85})$$

Il est intéressant d'exprimer les paramètres a , b et θ de l'ellipse en fonction de ceux qui décrivent la vibration incidente (E_{0x}, E_{0y}) , et le système déphasant ϕ_0 [12]. Pour cela écrivons d'abord les équations de changement de système d'axes (rotation d'angle θ) :

$$\begin{cases} E_x = E_x \cos \theta + E_y \sin \theta \\ E_y = -E_x \sin \theta + E_y \cos \theta \end{cases} \quad (\text{I.86})$$

Et en utilisant le fait que le système déphasant conserve l'intensité lumineuse :

$$a^2 + b^2 = E_{0x}^2 + E_{0y}^2 \quad (\text{I.87})$$

on arrive aux équations de passage suivantes :

$$\begin{cases} \operatorname{tg} 2\theta = \operatorname{tg} 2\varphi \cos \phi_0 \\ \sin 2\eta = \sin 2\varphi \sin \phi_0 \\ ab = E_{0x} E_{0y} \sin \phi_0 \end{cases} \quad (\text{I.88})$$

$$\operatorname{tg} \varphi \exp[i\phi_0] = \frac{E_x}{E_y} = \frac{E_{0x}}{E_{0y}} = \frac{\operatorname{tg} \theta - i \operatorname{tg} \phi_0}{1 + i \operatorname{tg} \theta \operatorname{tg} \phi_0} \quad (\text{I.89})$$

C'est préférable de définir le nombre complexe ξ comme le rapport entre E_x et E_y

On aura :

$$\xi = \frac{E_y}{E_x} = \frac{\operatorname{tg} \theta (1 - \operatorname{tg} \eta^2)}{1 + \operatorname{tg} \theta^2 \operatorname{tg} \eta^2} + i \frac{\operatorname{tg} \eta (1 + \operatorname{tg} \theta^2)}{1 + \operatorname{tg} \theta^2 \operatorname{tg} \eta^2} \quad (\text{I.90})$$

Dans le cas particulier où θ et η sont très petits, l'équation se simplifie beaucoup et nous donne :

$$\xi = \theta + i\eta \quad (\text{I.91})$$

I.4. Effets magnéto-optiques (MO) :

L'ensemble des phénomènes résultant de l'interaction d'une onde électromagnétique avec la matière en présence d'un champ magnétique constitue la magnéto-optique. Faraday fut le premier à observer que lors de la transmission dans un matériau transparent d'une lumière polarisée linéairement et d'incidence normale, le plan de polarisation de cette lumière tournait d'un certain angle en présence d'un champ magnétique parallèle à la direction de propagation (effet Faraday, 1946). Kerr découvrit quelques années plus tard (1977) que la polarisation de la lumière pouvait également être modifiée lors de la réflexion sur un matériau magnétique. Il existe en fait différents effets magnéto-optiques qui dépendent de l'orientation du champ magnétique par rapport au vecteur de propagation de la lumière, de la polarisation de la lumière ainsi que de la méthode de mesure employée, à savoir, par transmission ou par réflexion. On distingue les effets magnéto-optiques du premier ordre, proportionnels à des termes impairs du champ magnétique, et ceux du second ordre, proportionnels à des termes pairs du champ magnétique.

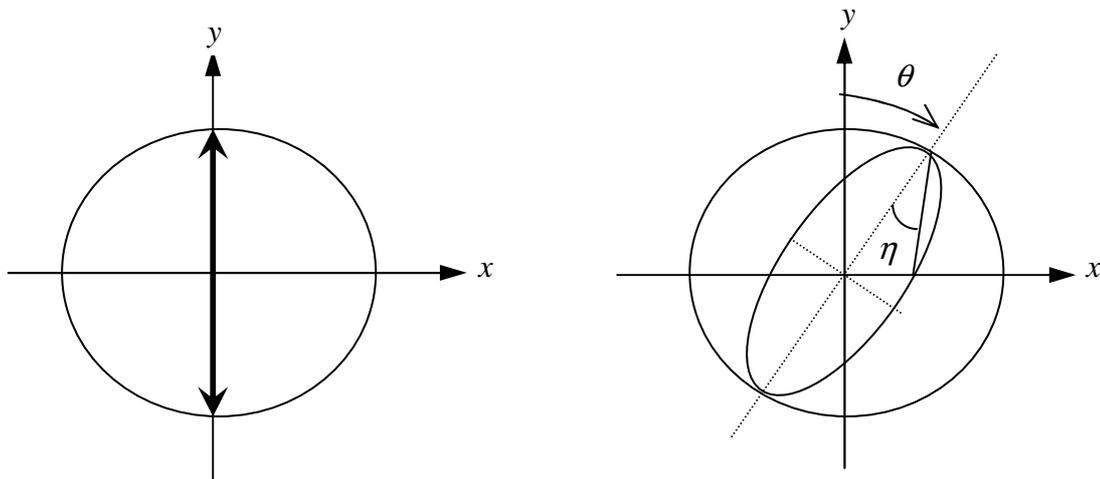


Figure I.5 : Illustration des effets magnéto-optiques.

Dans le cas des matériaux magnétique (ferromagnétiques, ferrimagnétiques, ...) l'effet magnéto-optique se reporte au changements de l'état de polarisation de la lumière due à l'interaction avec des matériaux qui possèdent un moment magnétique net, la présence du champ magnétique change les courbes de dispersion du coefficient de l'absorption et mène à la variation de l'anisotropie optique. Les phénomènes magnéto-optiques directs ou indirects résultent du fractionnement des niveaux d'énergie dans un champ magnétique externe ou spontané. Ce fractionnement est l'effet Zeeman. Essentiellement, tous les effets magnéto-optique sont conséquence de l'effet Zeeman ou l'interaction spine-orbite.

L'anisotropie optique d'un milieu aimanté se manifeste aussi dans la réflexion de la lumière de sa surface. Le phénomène survenant ici est appelé généralement comme l'effet magnéto-optique de Kerr. Il se reporte à l'influence de la magnétisation du milieu sur la lumière réfléchie.

I.4.1. L'effet magnéto-optique de Kerr (MOKE) :

L'effet magnéto-optique de Kerr a été découvert par le physicien John Kerr en 1888. Il a observé quand la lumière polarisée linéairement est réfléchie à l'incidence normale d'électrode polie d'un électro-aimant, sa polarisation plane devient elliptique avec une ellipticité η_K , et un axe principale qui fait un angle petit θ_K qu'on l'appelle angle de rotation de Kerr relativement à l'axe de polarisation du rayon incident [2].

Dans la spectroscopie de (MO) on distingue communément pour la lumière polarisée linéairement entre la lumière polarisée (s) et (p), dans lequel le vecteur de champ électrique

est normal (s) ou parallèle (p) au plan d'incidence. Les quantités (MO) par conséquent dépendent sur la lumière incidente polarisée (s) ou (p) [13, 14].

I.4.2. La théorie de l'effet Kerr :

Considérons le cas simple où la lumière polarisée linéairement arriva en incidence normale sur la surface. Elle se propage selon z parallèlement au vecteur \vec{M} . Ce cas correspond a la configuration du Kerr polaire en incidence normale. Les coefficients de réflexion r_+ et r_- associés aux ondes CD et CG sont déduits de l'équation de Fresnel :

$$r_- = \frac{N_- - 1}{N_+ + 1} \quad \text{et} \quad r_+ = \frac{N_+ - 1}{N_- + 1} \quad (\text{I.92})$$

Il est possible de déduire une expression pour la rotation θ et l'ellipticité η de Kerr.

Dans la pratique, il devient alors plus avantageux de travailler avec les ondes polarisées linéairement s et p [13, 14]. Alors, il est possible de définir la matrice de réflectivité reliant le champ de la lumière réfléchi à celui de la lumière incidente :

$$\begin{bmatrix} E_p^r \\ E_s^r \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_{pp} & r_{ps} \\ r_{sp} & r_{ss} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_p^i \\ E_s^i \end{bmatrix} \quad (\text{I.93})$$

Les coefficients r_{ij} correspondent à des rapports d'amplitudes particuliers et sont définis comme suit :

$$r_{ij} = \left. \frac{E_i^r}{E_j^i} \right|_{E_j^*} \quad \text{avec } (i, j) = s \text{ ou } p \quad (\text{I.94})$$

L'astérisque indiquant de prendre l'autre polarisation (c'est à dire : $s^* = p$ et $p^* = s$). Ils indiquent la proportion de la polarisation incidente dans l'état j qui sera transformée en polarisation i après réflexion.

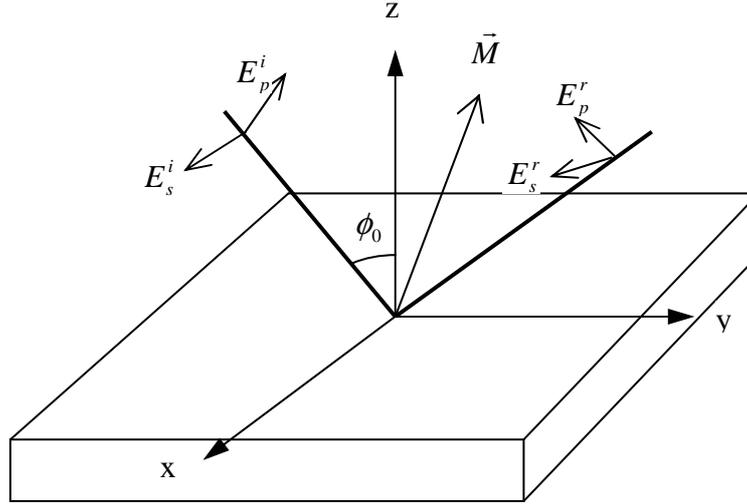


Figure I.6. Configuration de Kerr dans le cas général.

Dans le cas général où la lumière est incidente avec un angle ϕ_0 et le vecteur d'aimantation \vec{M} de l'échantillon a une orientation quelconque et parallèle au vecteur unitaire $m = (m_x, m_y, m_z)$, les coefficients r_{ij} sont exprimés par [13, 15] :

$$r_{pp} = \frac{N \cos \phi_0 - \gamma}{N \cos \phi_0 + \gamma} + \frac{2im_x \cos \phi_0 \sin \phi_0}{N \cos \phi_0 + \gamma} \quad (\text{I.95})$$

$$r_{ss} = \frac{\cos \phi_0 - N\gamma}{\cos \phi_0 + N\gamma} \quad (\text{I.96})$$

$$r_{ps} = \frac{iQ \cos \phi_0 (m_y \sin \phi_0 + m_z N\gamma)}{\gamma(N \cos \phi_0 + \gamma)(\cos \phi_0 + N\gamma)} \quad (\text{I.97})$$

$$r_{sp} = \frac{iQ \cos \phi_0 (m_y \sin \phi_0 - m_z N\gamma)}{\gamma(N \cos \phi_0 + \gamma)(\cos \phi_0 + N\gamma)} \quad (\text{I.98})$$

tel que :

$$\gamma = \sqrt{1 - \frac{\sin^2 \phi_0}{N}}$$

et $Q = Q(\vec{M})$ est une constante magnéto-optique complexe qui relie les termes non-diagonaux du tenseur diélectrique ε aux termes diagonaux qui est définie par la formule suivante :

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & 0 \\ -\varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{I.99})$$

alors, on a : $Q = \frac{i\varepsilon_{xy}}{\varepsilon_{xx}}$

Maintenant que nous avons les coefficients de Fresnel r_{ij} , nous allons trouver une relation entre les grandeurs (θ, η) et r_{ij} . Avant de trouver cette relation, On va supposer que l'onde incidente est purement p ou s . Dans cette situation, nous pouvons écrire la relation suivante pour une onde j .

$$\frac{r_{j^*j}}{r_{jj}} = \frac{E_{j^*}^r}{E_j^r} \quad (\text{I.100})$$

Ce rapport des amplitudes du champ électrique est aussi la définition du nombre ξ (I.90) caractérisant de façon univoque l'ellipticité de l'onde réfléchie. D'après l'équation (I.91), et à condition que les grandeurs de Kerr θ et η soient petites, nous pouvons conclure :

$$\frac{r_{sp}}{r_{pp}} = K_p \approx \theta_p + i\eta_p \quad (\text{I.101})$$

$$\frac{r_{ps}}{r_{ss}} = K_s \approx \theta_s + i\eta_s \quad (\text{I.102})$$

ou θ_j l'angle de rotation de la polarisation et η_j l'ellipticité induite sur l'onde j , ($j = s$ ou p).

L'équation précédente est une équation très importante car elle relie les propriétés magnétiques du matériau aux grandeurs mesurables expérimentalement.

I.4.3. Les géométries de l'effet Kerr :

L'interaction magnéto-optique qui résulte de la réflexion d'une onde électromagnétique polarisée linéairement sur un matériau aimanté constitue l'effet Kerr magnéto-optique (en anglais MOKE, Magneto Optical Kerr Effect).

On distingue 3 types d'effet Kerr suivant l'orientation de l'aimantation \vec{M} par rapport au plan d'incidence et au plan de réflexion (figure I.6) : - l'effet Kerr polaire où l'aimantation est perpendiculaire à la surface de l'échantillon et dans le plan d'incidence, - l'effet Kerr longitudinal où l'aimantation est dans le plan de l'échantillon et dans le plan d'incidence

- l'effet Kerr transversal où l'aimantation est dans le plan de l'échantillon et perpendiculaire au plan d'incidence.

Dans le cas des configurations polaire et longitudinale, l'onde électromagnétique polarisée linéairement se transforme en une onde elliptique après réflexion sur le milieu aimanté. On décrit cette onde réfléchie elliptique par la rotation complexe $\phi_K = \theta_K + i\eta_K$ où θ_K est l'angle de rotation de l'axe principal de l'ellipse par rapport à la direction initiale de polarisation et ε_K est l'angle d'ellipticité de cette ellipse. L'effet Kerr transverse entraîne non pas une modification de la polarisation de l'onde incidente, mais un changement de sa réflectivité.

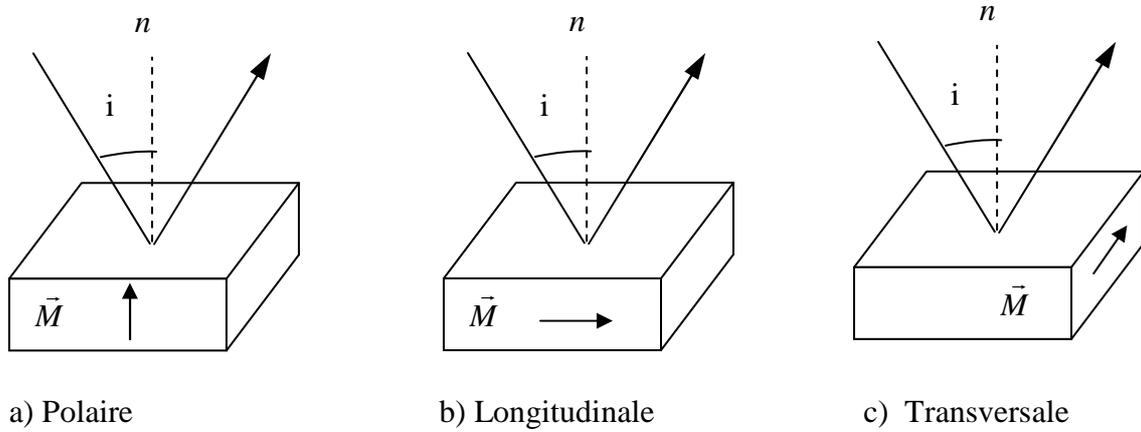


Figure I.7 : Les différentes configurations de l'effet Kerr.

I.4.4. L'effet Kerr polaire

Pour la géométrie de magnétisation de l'effet Kerr et le cristal d'une symétrie tétragonale, où la direction de magnétisation \vec{M} est perpendiculaire à la surface d'échantillon, le tenseur diélectrique est anti-symétrique et diagonalisé par ε_{xx} et ε_{zz} , et ε_{xy} non-diagonaux, sa forme est :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & 0 \\ -\varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{I.103})$$

Les différents éléments $\hat{\varepsilon}_{\alpha\beta}$ sont composés des parties réels et imaginaires comme suit :

$\varepsilon_{\alpha\beta} = \varepsilon_{\alpha\beta}^{(1)} + i\varepsilon_{\alpha\beta}^{(2)}$, où $\alpha, \beta \equiv x, y, z$, $\varepsilon_{xx} = (n + ik)^2$, et n et k sont des indices de réfraction et les coefficients d'extinction, respectivement. Le tenseur de la conductivité optique

$\hat{\sigma}_{\alpha\beta} = \sigma_{\alpha\beta}^{(1)} + i\sigma_{\alpha\beta}^{(2)}$ est relié avec le tenseur diélectrique $\varepsilon_{\alpha\beta}$ par la relation suivante :

$$\hat{\epsilon}_{\alpha\beta}(\omega) = \delta_{\alpha\beta} + \frac{4\pi i}{\omega} \hat{\sigma}_{\alpha\beta}(\omega) \quad (\text{I.104})$$

Une description complète des effets MO dans ce formalisme est donnée par les quatre éléments non nuls du tenseur diélectrique, ou par l'équation des indices de réfraction complexes $\hat{N}(\omega)$:

$$\hat{N}(\omega) \equiv \sqrt{\hat{\epsilon}(\omega)} = n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{I.105})$$

Plusieurs modes normales qui correspondent à la propagation de l'état de polarisation pure le long des directions spécifiques dans l'échantillon. La solution des équations de Maxwell donne ces modes normaux [14]. Une de ces modes est pour les composants circulaires d'élécité (\pm) avec le vecteur d'onde $\vec{q} \parallel \vec{M}$ ayant les indices :

$$\hat{N}_{\pm} = n_{\pm} + ik_{\pm} = \sqrt{\epsilon_{xx} \pm i\epsilon_{xy}} \quad (\text{I.106})$$

Les deux autres cas sont pour la polarisation linéaire avec $\vec{q} \perp \vec{M}$ [16]. Un cas est pour champ électrique $\vec{E} \parallel \vec{M}$ et l'indice $\hat{N}_{\parallel} = n_{\parallel} + ik_{\parallel} = \sqrt{\epsilon_{zz}}$ et l'autre pour $\vec{E} \perp \vec{M}$ et

$$\hat{N}_{\perp} = n_{\perp} + ik_{\perp} = \sqrt{(\epsilon_{xx}^2 + \epsilon_{xy}^2) / \epsilon_{xx}}.$$

Dans le cas des configurations polaire et longitudinale, l'onde électromagnétique polarisée linéairement se transforme en une onde elliptique après réflexion sur le milieu aimanté. On décrit cette onde réfléchie elliptique par la rotation complexe θ_K qu'est l'angle de rotation de l'axe principal de l'ellipse par rapport à la direction initiale de polarisation et l'angle d'ellipticité de cette ellipse η_K (figure I.8). L'effet Kerr transversal entraîne non pas une modification de la polarisation de l'onde incidente, mais un changement de sa réflectivité, ces grandeurs sont proportionnelles à l'aimantation, et les composants du tenseur diélectriques sont donnés par [17]. La relation reliant θ et η et N_{\pm} est la suivante :

$$\frac{1 + \tan \eta}{1 - \tan \eta} e^{2i\theta} = \frac{1 + \hat{N}_{+}}{1 - \hat{N}_{+}} \frac{1 - \hat{N}_{-}}{1 + \hat{N}_{-}} \quad (\text{I.107})$$

avec $\hat{N}_{\pm} = (\epsilon_{xx} \pm i\epsilon_{xy})^{1/2}$, les indices complexes de réfraction, θ et η sont la rotation et ellipticité de Kerr polaire, respectivement, la valeur maximale de θ observable est ± 90 et celle de l'ellipticité η est ± 45 .

Pour la plupart matériaux l'angle de Kerr et l'ellipticité sont inférieur à de 1° , alors l'expression pour les petits angles et l'ellipticité de Kerr $|\epsilon_{xy}| \ll |\epsilon_{xx}|$ être simplifiée à [18] :

$$\theta + i\eta \approx \frac{-\epsilon_{xy}}{(\epsilon_{xx} - 1)\sqrt{\epsilon_{xx}}} \quad (\text{I.108})$$

on utilise la relation (I.104) , donc l'effet Kerr est donné par :

$$\theta_K(\omega) + i\eta_K(\omega) = -\frac{\sigma_{xy}(\omega)}{\sigma_{xx}(\omega)\sqrt{1 + (4\pi i/\omega)\sigma_{xx}(\omega)}} = \sigma_{xy}(\omega)D, \quad (\text{I.109})$$

où σ_{xx} et σ_{xy} représentent les éléments diagonaux et non diagonaux de la conductivité complexe optique, respectivement . La convention du signe est choisie que θ_K est positive dans le sens des aiguilles d'une montre de la polarisation elliptique.

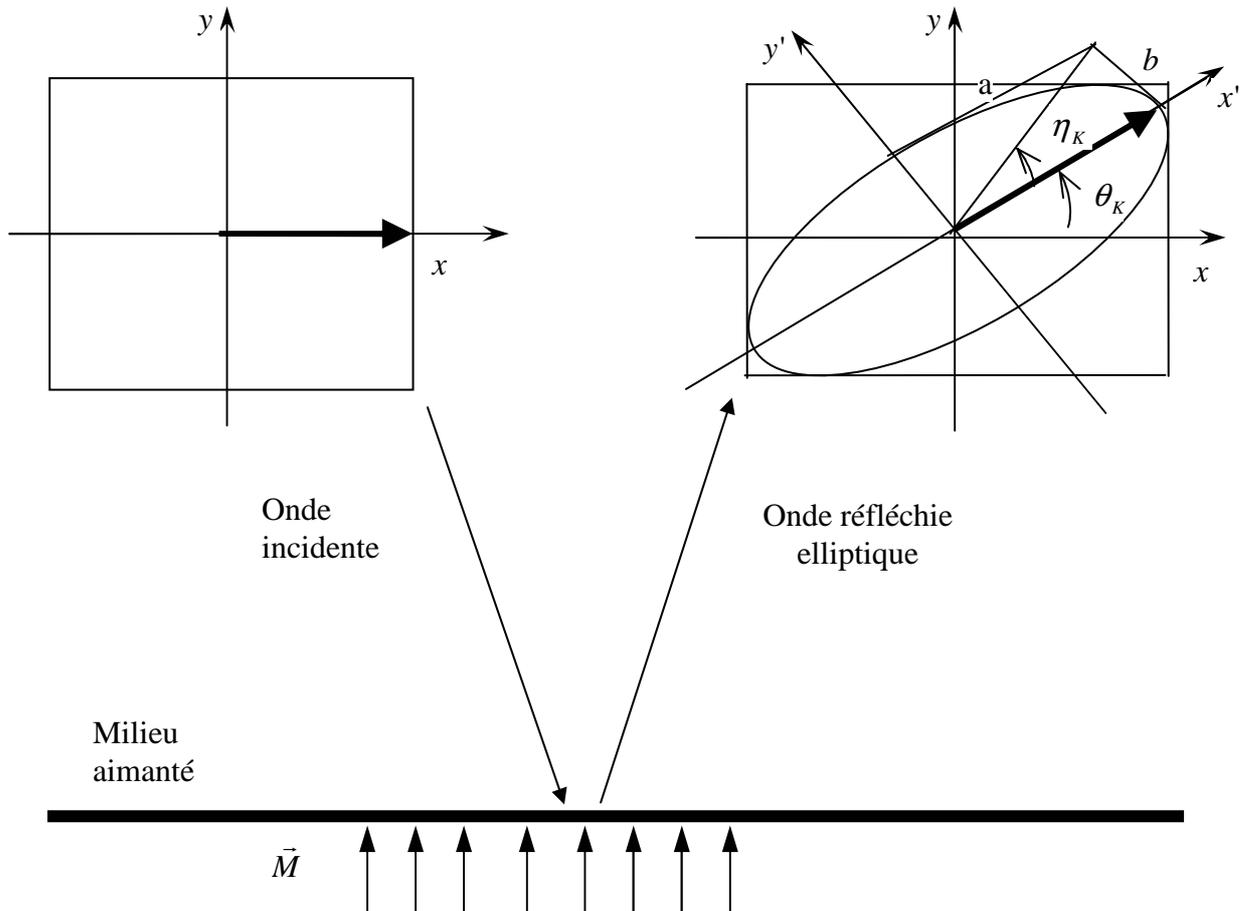


Figure I.8 : L'effet de Kerr polaire.

I.4.5. L'effet de Kerr longitudinal:

Pour la géométrie longitudinale, la magnétisation se trouve dans le plan d'incidence, et l'axe \vec{y} est choisi parallèle aux deux directions de magnétisation et le plan d'incidence, le tenseur diélectrique prend la forme suivante :

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & 0 & \varepsilon_{xz} \\ 0 & \varepsilon_{xx} & 0 \\ -\varepsilon_{xz} & 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{I.110})$$

alors l'angle complexe de Kerr est donné par [19] :

$$\theta_{s,p}^L + i\eta_{s,p}^L = -\frac{2\varepsilon_{xz} \sin \varphi \cos \varphi \sqrt{\varepsilon_{xx}}}{D} \quad (\text{I.111})$$

avec

$$D = \left(\sqrt{\varepsilon_{xx}(\varepsilon_{zz} - \sin^2 \varphi)} + \sqrt{\varepsilon_{zz}(\varepsilon_{xx} - \sin^2 \varphi)} \right) \times \\ \left(\sqrt{\varepsilon_{xx} - \sin^2 \varphi} \pm \cos \varphi \right) \left(\sqrt{\varepsilon_{xx} \varepsilon_{zz}} \cos \varphi \mp \sqrt{\varepsilon_{zz} - \sin^2 \varphi} \right) \quad (\text{I.112})$$

où φ l'angle d'incidence, et les signes supérieur et inférieure correspondent aux s (perpendiculaire) et p (parallèle) au plan d'incidence, respectivement .

Dans le cas où l'approximation $\varepsilon_{zz} \approx \varepsilon_{xx}$ est justifiée la relation (I.111) se simplifie à [20] :

$$\theta_{s,p}^L + i\eta_{s,p}^L = -\frac{\varepsilon_{xz} \sin \varphi \left(\sqrt{\varepsilon_{xx} - \sin^2 \varphi} \pm \sin \varphi \tan \varphi \right)}{(\varepsilon_{xx} - 1)(\varepsilon_{xx} - \tan^2 \varphi) \sqrt{\varepsilon_{xx} - \sin^2 \varphi}} \quad (\text{I.113})$$

I.4.6. L'effet Kerr transversal :

Pour cette effet, pas des mesures d'angle de Kerr ou l'ellipticité mais la différence d'intensité modulée de la lumière réfléchiée. Il est seulement une onde p - polarisée [14, 21] par conséquent peut être mesuré sans polariseur, tel que l'effet transversal (T-MOKE) est perpendiculaire au plan d'incidence, la différence de réflectivité totale normalisée δ_K pour les deux direction de magnétisation (\pm x-direction) est donnée par

$$\delta_K = \text{Re} \left[\frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_{xz} \sin 2\varphi}{\varepsilon_{xx}^2 \cos^2 \varphi - \varepsilon_0 \varepsilon_{xx} + \varepsilon_0^2 \sin^2 \varphi} \right] \quad (\text{I.114})$$

T-MOKE est beaucoup de moins fréquemment utilisée dans les études spectroscopique par comparaison d'effets MO de Kerr polaire et longitudinal. Bien que cet effet peut être utile dans l'analyse les structures des surfaces magnétiques.

I.5. L'effet magnéto-optique de Kerr (MOKE) dans les alliages de Heusler:

L'effet magnéto-optique de Kerr (MOKE) a attiré beaucoup d'attention dans la recherche appliquée, parce qu'il est très prometteur dans la technologie comme la réalisation des systèmes à haute densité de stockage [22,23]. L'information digitale, qui est convenablement enregistré dans les matériaux magnétiques peut être lue en utilisant l'effet (MOKE). Ce fait a stimulé la recherche pour bon matériaux pour l'enregistrement magnéto-optique et les propriétés magnéto-optique de beaucoup matériaux on été examiné. Récemment, l'attention a été faite aux alliages de Heusler basées sur le *Mn* avec la formule générale $TMnX$ (T = métal de transition, $X = Sb, Sn$). Ces alliages ont montrés des propriétés MO intéressantes, comme le MOKE. L'un de ces matériaux, *PtMnSb* est considéré comme un composé potentiel pour l'enregistrement et il a été largement étudié. L'angle de rotation de Kerr de *PtMnSb* est près de -2° à 1.7eV à la température ambiante [24, 25]. A 80 K l'angle de rotation de Kerr est aussi grand que -5° [26]. Théoriquement, l'effet MO et la structure de bande de ce matériau ont été calculés par Antonov et al. [27], ils ont trouvé que *PtMnSb* métal pour les électrons de spin haut (majoritaire) et un semiconducteur pour les électrons de spin bas (minoritaire). Dans tels matériaux, les électrons de conduction sont à 100% spin polarisé au niveau de Fermi E_F . Récemment, le calcul du MOKE des alliages *AuMnSb* et *AuMnSn* [28] a prévu une rotation dépassant à -1° dans la région 0.5 - 0.8 eV pour *AuMnSb* et un peu petite que cette valeur pour *AuMnSn*. Cependant, les structures de bandes pour ces matériaux n'ont pas montré le comportement semi-métallique comme il été observée dans *PtMnSb*.

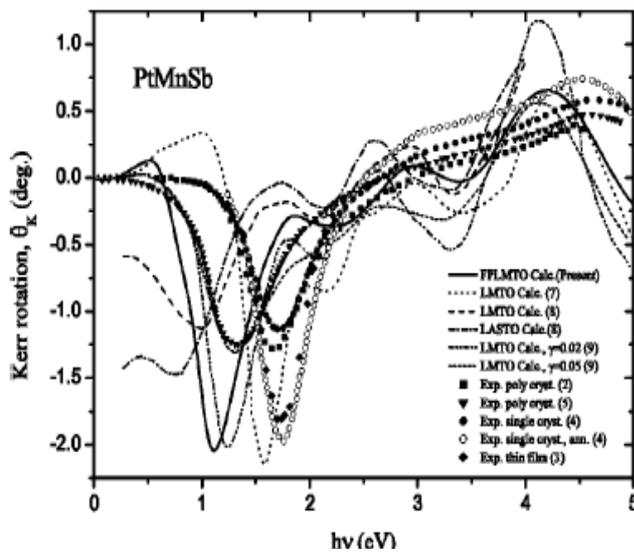


Figure I.9. Le spectre de rotation de Kerr calculé par la méthode (FPLMTO) [27].

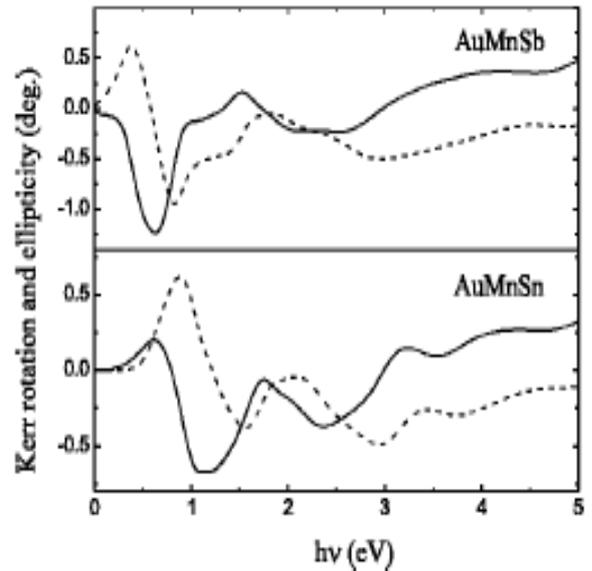


Figure I.10. Le spectre de rotation et de l'ellipticité de Kerr (FPLMTO) [28]

1.5.1. Les alliages de Heusler :

Les alliages de Heusler sont connus depuis 100 années [29], quand Heusler a trouvé que l'addition des éléments de groupe 3d change les alliages CuMn dans un matériau ferromagnétique. Le nom des alliages de Heusler a été généralisé aux composés ternaires intermétalliques avec la composition stoichiométrique X_2YZ classés dans un type de structure cubique $L2_1$. Beaucoup des alliages de Heusler sont ferromagnétiques et possèdent des propriétés magnétiques intéressantes. Récemment, les alliages de Heusler ont attiré un intérêt considérable, parce que les calculs théoriques de structure de bande prédisent que certains alliages demi-Heusler tel que $NiMnSb$ et $PtMnSb$ sont ferromagnétiques semi métallique [30, 31], dans ces matériaux une direction de spin est métallique par contre l'autre est semi-conductrice, ceci mène à une polarisation de spin complète des électrons au niveau de Fermi [32, 33]. Ainsi, la conduction vient des porteurs de charge avec le spin haut. Un semi-métal ferromagnétique joue le rôle d'un filtre qui fournit le courant avec un degré élevé de polarisation de spin. Par conséquent les efforts intensifs sont faits pour trouver des composants semi-métalliques en raison des applications possibles dans les spintroniques et l'injection de spin (tunneling magneto resistance (TMR), polarized light emitters (LED),

I.5.2. La structure cristallographique des alliages de Heusler :

Les alliages de Heusler sont classés dans deux groupes qui se distinguent par leurs structures cristallines ; les alliages de Heusler avec la forme X_2YZ dans la structure $L2_1$, où les atomes X et Y sont des métaux de transition, pendant que le Z est un semi-conducteur ou un métal non- magnétique (groupe III - V), et les alliages demi-Heusler avec la forme de XYZ dans la structure $C1_b$.

Les composés demi-Heusler XYZ cristallisent dans la structure $C1_b$ qui est cubique à face centré (cfc) dans le groupe d'espace zinc blende $F\bar{4}3m$ (le numéro 216 dans le tableau international) [34] avec un paramètre cellulaire cubique près 6.0 \AA . Cette structure est souvent observée pour les composants ternaires intermétallique des métaux de transition (XYZ) et elle reliée à $L2_1$. La structure $L2_1$ consiste de quatre atomes dont l'occupation des sites est la suivante : $(0,0,0)$ et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ pour X, et $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ pour Y et Z respectivement. La même chose pour la structure $C1_b$, à l'exception que les positions $X(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ sont vides, les plus proches voisins de coordination des atomes X $(0,0,0)$ sont semblable dans les deux types des alliages de Heusler X_2YZ et XYZ, la structure de ceux types est illustrée dans la figure (I.11).

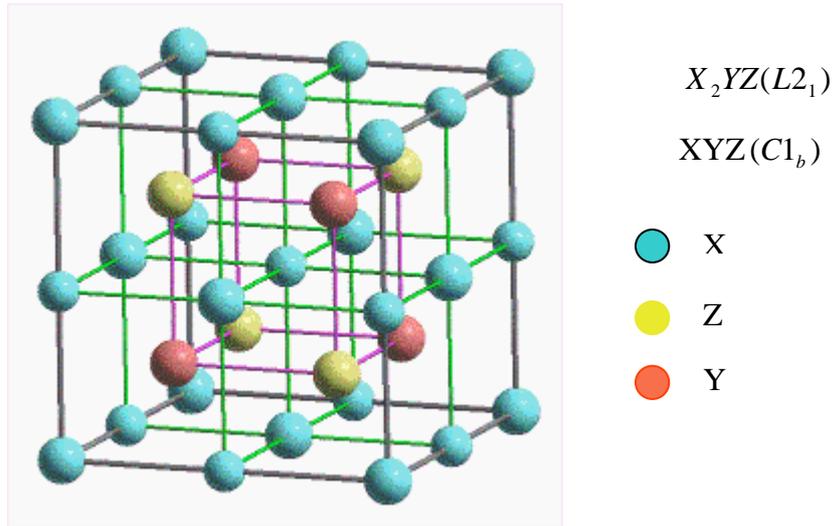


Figure I.11 : Représentation schématique des structure $L2_1$ et $C1_b$ pour les alliages de Heusler et semi-Heusler. Le réseau consiste le super réseau cfc avec les positions $(0.0.0)$ et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ pour X, et $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ et $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ pour les atomes Y et Z, le site $X_2(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ est vide dans $C1_b$.

Chapitre II
Les méthodes théoriques

II.1. Introduction :

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : Les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation on de type Schrödinger.

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'Hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

II.2. Equation de Schrödinger et l'approximation de Born-Oppenheimer :

On recherche à modifier un ensemble de noyaux et d'électrons en interaction. On sait que tout état stationnaire d'un système quantique est décrit par une fonction d'onde ψ , qui est une fonction propre de l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H\psi = E\psi \quad (\text{II.1})$$

où H est l'opérateur Hamiltonien du système {n noyaux + N électrons} et s'écrit :

$$H = T_e(p) + V_{ee}(r) + V_{en}(r, R) + T_n(P) + V_{nn}(R) \quad (\text{II.2})$$

avec :

T_e : terme d'énergie cinétique des électrons.

V_{ee} : terme d'interaction électrons-électrons.

V_{en} : terme d'interaction électrons-noyaux.

T_n : terme d'énergie cinétique des noyaux.

V_{nn} : terme d'interaction noyaux-noyaux.

P : vecteur des 3N moments électroniques.

r : vecteur des 3N positions électroniques.

R : vecteur des 3n positions des noyaux.

P : vecteur des 3n moments des noyaux.

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer [35], La fonction d'onde peut être écrite comme suit :

$$\psi(r, R) = \chi(R)\phi(r; R) \quad (\text{II.3})$$

où $\chi(R)$ est la fonction d'onde des noyaux et $\phi(r; R)$ est la fonction d'onde des électrons avec les atomes fixés dans les positions R. Alors, on obtient le système d'équations suivant :

$$(T_e + V_{ee} + V_{en} + V_{nn})\phi(r; R) = E(R)\phi(r; R) \quad (\text{II.4})$$

$$(T_n + E(R))\chi(R) = E_\chi(R) \quad (\text{II.5})$$

où $E(R)$ est la fonctionnelle d'énergie électronique qui définit ainsi la surface d'énergie potentielle des noyaux.

II.3. Historique des fondements de la DFT:

II.3.1. Approximation de Hartree-Fock :

Grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer, le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe. L'équation de Schrödinger n'admet pas de solution analytique sauf dans des cas très simples comme celui de l'atome d'hydrogène. La difficulté à décrire les électrons en interaction oblige à passer par des approximations pour résoudre ce problème. On se place en général dans une hypothèse de champ moyen : chaque électron évolue dans un potentiel effectif créé par les noyaux et les autres électrons. On peut donc chercher la fonction d'onde totale comme un produit des fonctions d'ondes à une particule. En 1928, Hartree fut le premier à proposer une méthode [36]. Dans celle-ci, la fonction d'onde à N électrons $\phi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ est représentée comme le produit des fonctions à une particule,

$$\phi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \phi_1(r_1)\phi_2(r_2)\dots\phi_N(r_N) \quad (\text{II.6})$$

Une solution à $H\phi = E\phi$ est donnée par tout état qui respecte la condition de stationnarité

$$\delta \frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} = 0 \quad (\text{II.7})$$

Chaque fonction d'onde à une particule est alors solution de l'équation de Schrödinger à un électron :

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(r) + \Phi_i(r) \right\} \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (\text{II.8})$$

où V_{ext} est le potentiel dû aux noyaux et Φ est le champ moyen représentant l'interaction coulombienne avec les autres électrons donnée par l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 \Phi_i = 4\pi \sum_{j=1, i \neq j}^N |\phi_j|^2 \quad (\text{II.9})$$

Dans cette théorie de champ moyen, le mouvement des électrons est supposé non corrélé. En 1930, Fock a montré que la fonction d'onde de Hartree (II.6) viole le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques. Il a proposé de corriger ce défaut en ajoutant un terme supplémentaire non local d'échange qui complique considérablement les calculs. La fonction d'onde $\phi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ est alors remplacée par un déterminant de Slater des fonctions d'onde monoélectroniques, qui est antisymétrique par rapport à l'échange. On obtient ainsi les équations Hartree-Fock [37] :

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(r) + \Phi_i(r) \right\} \phi_i(r) + V_{exch} \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (\text{II.10})$$

où $V_{exch} \phi_i(r)$ est le terme non-local d'échange ajouté.

$$V_{exch} \phi_i(r) = -\sum_{i \neq j} \int dr' \frac{\phi_j^*(r') \phi_i^*(r')}{|r - r'|} \phi_j(r) \quad (\text{II.11})$$

avec, pour densité électronique au point r'

$$n_i(r') = \sum_{j \neq i} |\phi_j(r')|^2 \quad (\text{II.12})$$

Le système d'équations (II.10) se résout de manière autocohérente dans la mesure où le potentiel dépend des fonctions d'onde. Cette approximation Hartree-Fock [37] conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire. Mais elle donne toujours une borne supérieure à l'énergie. Elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques. Le traitement des systèmes étendus comme les solides reste difficile. On peut l'améliorer en incluant des effets de corrélation au-delà de l'approximation : c'est ce qu'on appelle l'interaction des configurations. Cette méthode conduit, en principe, à la fonction d'onde exacte mais elle extrêmement coûteuse car le nombre des configurations augmente très

rapidement avec le nombre des électrons. Elle ne peut donc traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme des petites molécules. La méthode Haetree-Fock reste malgré tout un point de repère indispensable.

II.3.2. Approximation Thomas-Fermi :

Peu après l'article original de Schrödinger, Thomas et Fermi ont proposé une méthode alternative de résolution de l'équation de Schrödinger basée sur la seule densité électronique $n(r)$. La méthode Thomas-Fermi fait l'hypothèse que les mouvements des électrons sont décorrélés et que l'énergie cinétique peut être décrite par une approximation locale basée sur les résultats pour les électrons libres (proportionnelle à $[n(r)]^{5/3}$). Un peu plus tard, Dirac a proposé que les effets d'échange soient pris en compte en incorporant un terme de la densité d'énergie d'échange dans un gaz homogène d'électrons. L'approximation Thomas-Fermi est assez rudimentaire. Par exemple, elle n'autorise pas la formation de molécules. Elle a été néanmoins appliquée avec succès dans le domaine de la physique des plasmas. Tous ces travaux ont été essentiels au développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité que nous allons présenter maintenant.

II.3.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

En 1964, Hohenberg et Kohn [38] ont démontré les théorèmes suivantes :

1. L'énergie de l'état fondamentale d'un système à plusieurs électrons dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$ peut s'écrire sous la forme suivante :

$$E_v[n(r)] \equiv \int V_{ext}(r)n(r)dr + F[n(r)] \quad (\text{II.13})$$

il existe une relation biunivoque à une constante additive près entre $V_{ext}(r)$ et $n(r)$. La fonctionnelle $F[n(r)]$ est universelle dans le sens qu'elle ne dépend pas du potentiel externe qui agit sur le système.

2. Le principe variationnel : la fonctionnelle $E[n(r)]$ atteint son minimum selon les variations de $n(r)$ quand la densité atteint sa valeur de l'état fondamental :

$$E = \min E[n(r)] \quad (\text{II.14})$$

La valeur minimale de $E[n(r)]$ est l'énergie de l'état fondamentale. La densité qui conduit à cette énergie est la densité fondamentale.

Reste à déterminer $F[n(r)]$, formellement :

$$F[n(r)] = T[n(r)] + V_{ee}[n(r)] \quad (\text{II.15})$$

où $T[n(r)]$ est l'énergie cinétique du système électronique $V_{ee}[n(r)]$ est le terme d'interaction électrons-électrons. Comme les expressions de T et V_{ee} ne sont pas connues. Kohn et Sham [39] ont proposé les séparations suivantes :

$$T[n(r)] = T_s[n(r)] + (T[n(r)] - T_s[n(r)]) \quad (\text{II.16})$$

où $T_s[n(r)]$ est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction et de même densité électronique. Lorsque l'expression de $T_s[n(r)]$ n'est pas connue, on sait en revanche la calculer en réintroduisant une description orbitale :

$$T_s[n(r)] = \sum_i f_i \int \phi_i \left(\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i(r) dr \quad (\text{II.17})$$

où f_i sont les nombres d'occupation des orbitales.

aussi le potentiel V_{ee} peut être écrit comme suit :

$$V_{ee}[n(r)] = E_H[n(r)] + V_{ee}[n(r)] - V_H[n(r)] \quad (\text{II.18})$$

et

$$E_H[n(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n'(r)}{|r-r'|} dr \quad (\text{II.19})$$

Finalement, $F[n(r)]$ se sépare en trois parties

$$F[n(r)] = T_s[n(r)] + E_H[n(r)] + E_{xc}[n(r)] \quad (\text{II.20})$$

où on définit le terme d'échange et de corrélation comme suit :

$$E_{xc}[n(r)] = \{V_{ee}[n(r)] - E_H[n(r)]\} + \{T[n(r)] - T_s[n(r)]\} \quad (\text{II.21})$$

on déduit les équations de Kohn et Sham [39] qui permettent de résoudre le problème :

$$V_{eff}(r) = V_H[v(r)] + V_{xc}[n(r)] + V_{ext}(r) \quad (\text{II.22})$$

$$n(r) = \sum_{i=1}^N f_i |\phi_i(r)|^2 \quad (\text{II.23})$$

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right) \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (\text{II.24})$$

où :

- les ϕ_i sont les états à une seule particule.

- $V_H[n(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr'$ est le potentiel de Hartree des électrons.

$V_{xc}[n(r)] = \frac{\partial E_{xc}[n(r)]}{\partial n(r)}$ est le potentiel encore inconnu d'échange et de corrélation.

L'équation (II.24) peut être vue comme une équation de Schrödinger à une seule particule où le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif défini en (II.22). Les fonctions d'onde alors obtenues n'ont pas de signification physique. Le problème de départ revient donc à la résolution de N équations de ce type qui s'appellent l'équation de Kohn-Sham [39].

Jusqu'ici la (DFT) est une méthode exacte mais pour que la (DFT) et les équations de Kohn et Sham [39] deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formulation de $E_{xc}[n(r)]$ et pour cela, on est obligé de passer par une approximation.

II.3.4. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) consiste à écrire :

$$E_{xc}^{LDA}[n(r)] = \int n(r) \varepsilon_{xc}(n(r)) d^3r \quad (\text{II.25})$$

ce qui est exact si les densités varient lentement. Le terme d'échange et de corrélation $\varepsilon_{xc}(n)$ est approché par une fonction locale de la densité $n(r)$ qui reproduit habituellement l'énergie connue du gaz électronique dont la distribution est supposée uniforme.

L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1970 avec les travaux de Zunger et Freeman [40], ainsi que ceux de Moruzzi et al. [41]. Il existe à présent d'excellents ouvrages sur le sujet (Lundqvist et March [42], Callaway et March [43], Dreizler et Provincia [44], Parr et Yang [45]).

Dans l'approximation de la densité locale, le potentiel effectif est :

$$v_{\text{eff}}(r) = v(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + \mu_{xc}(r) \quad (\text{II.26})$$

où $\mu_{xc}(r)$ est la partie d'échange-correlation du potentiel chimique dans un gaz d'électron homogène de densité locale $n(r)$,

$$\mu_{xc}(r) = \frac{dn(r)\epsilon_{xc}}{dn(r)} \quad (\text{II.27})$$

L'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}(n)$ est écrite avec l'approximation de la densité locale (LDA) sous la forme :

$$E_{xc}(n) = \int d^3r n(r)\epsilon_{xc}(n(r)) \quad (\text{II.28})$$

où μ_{xc} est la partie d'échange et de corrélation du potentiel chimique dans un gaz d'électrons libres de densité $n(r)$. Les estimations les plus utilisées de $\epsilon_{xc}(n)$ et $\mu_{xc}(r)$ ont été données par Hedin et Lundqvist [46].

L'interaction répulsive entre les électrons du métal crée autour de chacun d'eux un trou de corrélation dans la distribution de charge électronique. L'électron et son trou forment une quasi-particule indépendante qui peut être traitée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Il existe plusieurs approximations de cette théorie, qui traitent l'effet de corrélation et d'échange entre les électrons par un potentiel local $V_{ex}(n(r))$ dépendant de la densité de charge électronique totale au point considéré. Les potentiels utilisés par Slater [47], Gaspar [48] et Kohn-Sham [39] ont donné naissance à ce qu'on appelle l'approximation X_α .

$$V_{ex}(n(r)) = \frac{3}{2}\alpha \left[-2 \left(\frac{3}{\pi} n(r) \right)^{1/3} \right] \quad (\text{II.29})$$

où α est une constante ajustable, qui vaut 1 pour le potentiel de Slater et 2/3 pour le potentiel de Kohn-Sham. Pour la plupart des métaux, les valeurs de α donnant des résultats compatibles avec les mesures expérimentales sont comprises dans l'intervalle [2/3, 1]. Plus récemment, à partir de l'étude du gaz d'électrons en interaction, Hedin et Lundqvist [46] ont obtenu un potentiel d'échange et de corrélation où $3\alpha/2$ est remplacé par une fonction β de la densité $n(r)$ sans paramètre ajustable :

$$V_{ex}(n(r)) = \beta(r_s) \left[-2 \left(\frac{3}{\pi} n(r) \right)^{1/3} \right] \quad (\text{II.30})$$

$$\text{avec } \frac{4}{3} \pi r_s^3 = \frac{1}{n(r)}$$

$$\text{et } \beta(r_s) = 1 + Bx \text{Log} \left(1 + \frac{1}{x} \right)$$

$$\text{où } x = \frac{r_s}{A}, \quad A=21, \quad C=0.045, \quad B = \frac{\pi AC}{2} \sqrt[3]{\frac{4}{9\pi}} = 0.7734$$

Ce potentiel a été par la suite étendu au cas des métaux magnétiques par von Barth et Hedin [49] puis par Moruzzi [41].

II.3.5. Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA) :

Beaucoup de calcul dans la décennie passée ont démontré que l'approximation de la densité locale de spin (LSDA) [50,51] donne une bonne description des propriétés d'état fondamental des solides. Le LSDA est devenu l'outil de premiers principes des calculs dans la physique d'état solide, et a contribué considérablement la compréhension des propriétés des matériaux au niveau microscopique. Cependant, il y a quelques erreurs systématiques qui ont été observées quand utiliser le LSDA, tel que la sous-estimation apparentée les paramètres de réseau dans certains cas, le LSDA manque aussi de décrire correctement les propriétés des systèmes très corrélé.

Pour les systèmes de spin polarisé, l'approximation de la densité locale de spin est:

$$E_{xc}[n^+, n^-] = \int n(r) \varepsilon_{xc}(n^+(r), n^-(r)) dr \quad (\text{II.31})$$

Ici, $\varepsilon_{xc}(n^+, n^-)$ est l'énergie d'échange-corrélation d'un électron du système homogène avec densité $n^+(r)$ et $n^-(r)$ pour les deux directions de spin haut et bas respectivement.

Une analyse théorique de l'exactitude des différentes approximations est presque impossible. Donc, l'application de toute approximation de potentiel d'échange-corrélation pour les systèmes réels est validée fréquemment par un accord entre les données calculées et expérimentales.

II.3.6. Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

Une autre approximation très intéressante en LDA est l'approximation du gradient généralisé (GGA) [52]. Dans cette approximation, une expression similaire à l'équation (II.28) est utilisée, mais avec $\varepsilon_{xc}(n)$ remplacé par une fonction locale de la densité et de la

grandeur de son gradient, $\varepsilon_{xc}(n, |\nabla n|)$ de deux densités de spin $n_{\uparrow}(r)$ et spin $n_{\downarrow}(r)$ exprimé comme :

$$E_{xc}^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3r f(n_{\uparrow}(r), n_{\downarrow}(r), \nabla n_{\uparrow}(r), \nabla n_{\downarrow}(r)) \quad (\text{II.32})$$

où f est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité locale.,

La logique voudrait que l'on utilise une meilleure description de l'énergie E_{xc} , ce qui a été réalisé par différents auteurs (Langreth et Perdew [53], Langreth et Mehl [54], Becke [55], Perdew et al [56]).

Les orbitales de KS sont décrites par :

$$\psi_j(k; r) = \sum C_{ji} \phi_i(k, r) \quad (\text{II.33})$$

où la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$n(r) = \sum \sum_{jk}^{occ} |\psi_j(k, r)|^2 \quad (\text{II.34})$$

où $\phi_i(k, r)$ sont les fonctions de base et les C_{ji} les coefficients du développement.

La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. La résolution des équations de KS se fait alors d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (II.1). On commence par injecter la densité de charge initiale n_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire : $(H - \varepsilon_i S) = 0$ (H représente la matrice Hamiltonienne et S la matrice de recouvrement). Ensuite, la nouvelle densité de charge n_{out} est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II.34).

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

$$n_{in}^{i+1} = (1 + \alpha)n_{in}^i + \alpha n_{out}^i \quad (\text{II.35})$$

i représente la i^{eme} itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

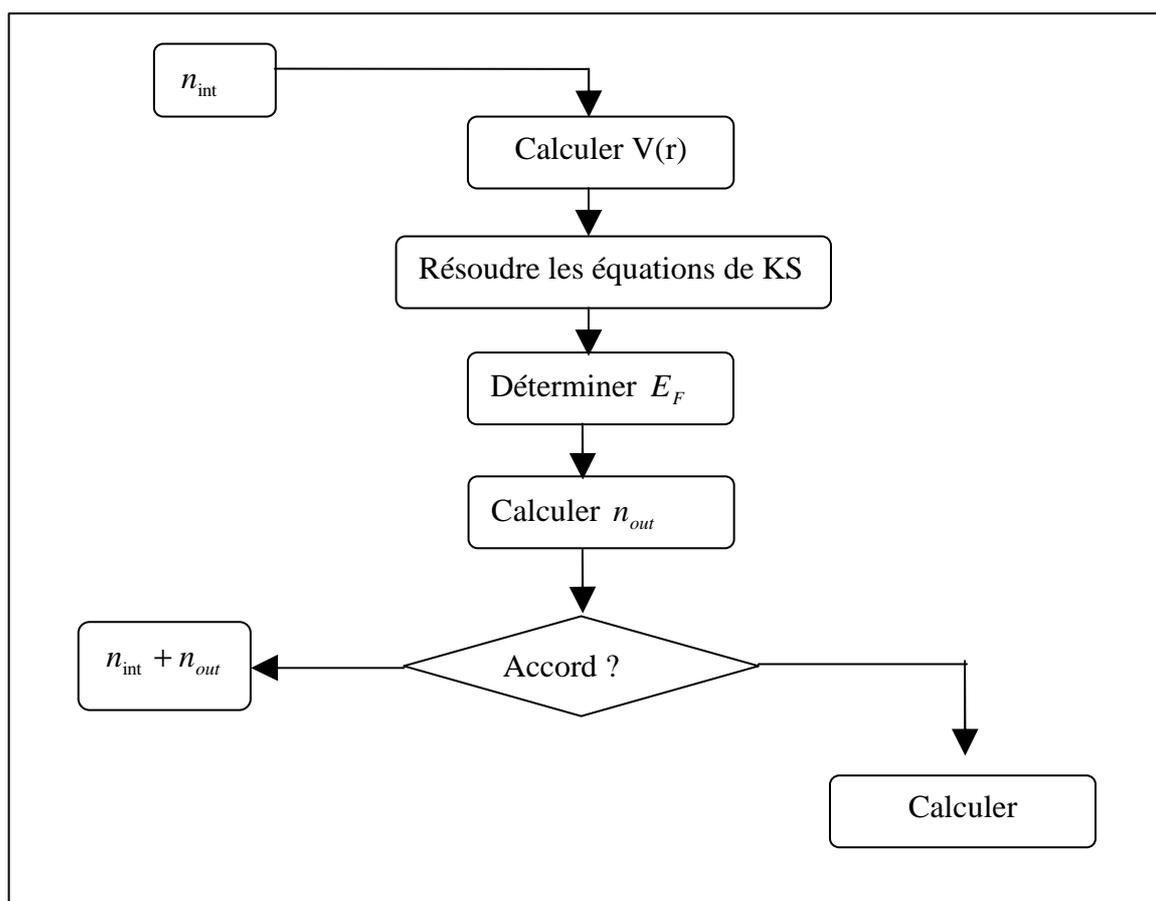


Figure II.1. Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II.4. Les méthodes de calculs

L'invention de la mécanique quantique en 1920 a fourni une description détaillée de structure électronique des atomes. En principe, la structure électronique des solides devrait avoir aussi cédé à cet outil, une étude quantitative de la théorie des électrons dans les solides n'a pas été développé facilement. Certains raisons pour les difficultés étaient associés avec le fait que le spectre d'état solide sont généraux, aussi que leur interprétation été difficile.

Sur le côté théorique, les interactions électron-électron et les interactions électrons-ion dans le solide sont complexes (en ordre de 10^{24} particules par cm^3), ils sont bien connues pour l'interaction équitablement fortement, bien que ce problème de plusieurs corps paraît être complexe, il a été connue équitablement les théories classiques simples comme la théorie de Drude qui expliquent beaucoup de propriétés électroniques et optiques des métaux.

Dans ces dernières années, des méthodes très puissantes ont été formulées dans le but de calculer les fonctions d'onde, les propriétés optiques, la structure des bandes et les

propriétés structurels. On distingue essentiellement trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [57,58], utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [58,59] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [60] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [61,62] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [63] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) [64,65], et orbitales «muffin-tin » linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

II.4.1. Méthode du Pseudopotentiel :

En 1960, Phillips et Kleinman ont montrés que l'approximation du pseudopotentiel peut être justifiés pour plusieurs cas en termes d'un potentiel effectif associé avec l'exigence de principe de Pauli. En utilisant des bases des ondes planes orthogonalisées (OPW) [66] pour développer les fonctions d'onde des électrons dans le solide, ils ont montrés en exigeant que les états des électrons de valence doivent être orthogonaux aux états des électrons de cœur que cette méthode résulte en un potentiel faible.

On recherche à étudier le système {noyau +électrons} et donc à calculer :

$$E_{ext}[\rho(r)] = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (\text{II.36})$$

où $V_{ext}(r)$ est le potentiel coulombien créé par les noyaux nus.

On peut faire la distinction entre deux types d'électrons :les électrons de cœur et les électrons de valence. Les orbitales de cœur sont les plus basses en énergie, sont localisées près du noyau, sont très peu sensibles à l'environnement et ne participent pas aux liaisons chimiques. En outre, elle sont difficiles à représenter sur une base d'ondes planes car elle possèdent généralement de forte oscillations autour des noyaux. En revanche, les orbitales de valence sont peu localisées et s'étendent donc loin du noyau. Ce sont elles qui déterminent au premier ordre les propriétés physico-chimiques.

L'idée introduite par Fermi est alors la simplification des calculs de structure électronique par élimination des états de cœur. L'effet des électrons de cœur sera remplacé

par un pseudo- potentiel effectif. Le système que l'on traite à présent n'est plus le système {noyau nu + électrons} mais {[noyau nu +électrons de cœur] +électrons de valence} = {"ions"+électrons de valence}. On cherche donc à remplacer un potentiel électrons-noyau par un potentiel faible, qui traduit l'écrantage du noyau par les électrons de coeur.

Les pseudopotentiels sont des potentiels qui conduisent pour une configuration électronique de référence de l'atome isolé aux valeurs propres exactes et à des fonctions propres aussi régulières que possible en accord avec les fonctions d'onde atomiques au-delà d'un certain rayon choisi appelé rayon de coupure r_c . Ces fonctions propres, appelées pseudofonctions, possèdent les mêmes propriétés de diffusion (les mêmes dérivées logarithmiques) que les fonctions d'onde réelles. On leur demande d'avoir la plus grande transférabilité possible, c'est-à-dire qu'ils soient utilisables dans le plus grand nombre possible de système, c'est-à-dire des environnements thermodynamiques différents. La manière d'améliorer cette transférabilité est développée comme suit :

- la valeur des rayons de coupure(le paramètre qui désigne la région de cœur ionique),
- La linéarisation du terme d'échange-corrélation coeur-valence,
- La transformation de la forme semi-locale en une forme totalement séparable du pseudopotentiel.

La transférabilité du pseudopotentiel doit être vérifiée avant toute utilisation. La façon la plus simple d'augmenter la transférabilité d'un pseudopotentiel est de déduire le rayon de coupure des fonctions d'onde.

II.4.1.a-Les Pseudopotentiels à norme conservée :

On se place d'emblée dans un formalisme sans spin. Chaque état propre de l'équation de Schrödinger atomique est défini par trois nombres quantiques (n, l, m) . La fonction d'onde s'écrit :

$$\phi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (\text{II.37})$$

où $R_{n,l}$ est la partie radiale et les $Y_{l,m}$ les harmoniques sphériques.

La famille des pseudopotentiels à norme conservée respecte les conditions suivantes :

1. égalité des valeurs propres pseudo (PS) et réelles (AE) pour une configuration donnée :

$$\mathcal{E}_{n,l}^{AE} = \mathcal{E}_{n,l}^{PS} \quad (\text{II.38})$$

2. les fonctions d'onde réelles et pseudo sont égales au-delà du rayon de coupure choisi r_c :

$$R_{n,l}^{AE}(r) = R_{n,l}^{PS}(r) \quad \text{pour } r > r_c \quad (\text{II.39})$$

3. le pseudopotentiel d'onde ne possède pas de nœuds
4. les intégrales des densités de charge réelles et pseudo s'accordent pour chaque état de valence (conservation de la norme)

$$\int_0^{r_c} |R_{n,l}^{AE}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_{n,l}^{PS}(r)|^2 r^2 dr \quad (\text{II.40})$$

De cette condition découle le fait que les dérivées logarithmique des fonctions d'onde réelles et pseudo et leurs premières dérivées par rapport à l'énergie s'accordent pour $r > r_c$.

Une fois la pseudofonction d'onde obtenue, le pseudopotentiel écranté par les électrons de valence $V_{scr,l}^{PS}$ se détermine par inversion de l'équation de Schrödinger radiale :

$$V_{scr,l}^{PS} = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{PS}(r)} \frac{d}{dr} [rR_l^{PS}(r)] \quad (\text{II.41})$$

on rappelle que le pseudopotentiel est sans singularité sauf à l'origine, ce qui permis d'inverser l'équation de Schrödinger radiale. Cela est fait en soustrayant le potentiel de Hartree $V_H^{PS}(r)$ et d'échange–corrélacion $V_{xc}^{PS}(r)$ calculés à partir des pseudofonctions d'onde. On obtient un pseudopotentiel ionique.

$$V_{ion,l}^{PS}(r) = V_{scr,l}^{PS}(r) - V_H^{PS}(r) - V_{xc}^{PS}(r) \quad (\text{II.42})$$

Généralement, on écrit le pseudopotentiel ionique sous forme d'une partie locale (dépendant de r seulement) et en une partie non-locale qui prend en compte la dépendance en l . On écrit la forme semi-locale du pseudopotentiel comme :

$$V_{ion,l}^{PS}(r) = V_{ion,locale}^{PS}(r) + \sum_l V_{nonlocal,l}^{PS}(r) \hat{P}_l \quad (\text{II.43})$$

où

$V_{nonlocal,l}^{PS}(r)$ est le potentiel local.

$V_{nonlocal,l}^{PS}(r) = V_{ion,l}^{PS}(r) - V_{ion,locale}^{PS}(r)$ est le potentiel non locale pour la composante de moment angulaire l .

P_l projette la $l^{ième}$ composante du moment angulaire.

Il existe un ensemble de tests auxquels doit satisfaire le pseudopotentiel et qui donnent une bonne idée de sa qualité.

II.4.1.b-Test sur les propriétés de diffusion :

On compare les dérivées logarithmiques des fonctions d'onde tous électrons et des pseudofonctions (II.43) d'onde en fonction de l'énergie ε , au rayon $r_0 > r_c$ pour des énergie de l'ordre des énergies de valence. Cette égalité donne une idée de la qualité de diffusion du pseudopotentiel.

$$\frac{1}{R_l^{PS}(r, \varepsilon)} \frac{dR_l^{PS}(r, \varepsilon)}{dr} = \frac{1}{R_l^{AE}(r, \varepsilon)} \frac{dR_l^{AE}(r, \varepsilon)}{dr} \quad (\text{II.44})$$

De façon pratique, ces dérivées logarithmiques doivent s'accorder sur un intervalle d'énergie d'environ ± 2 Ry (± 1 Hartree) où les états de valence forment des bandes de Bloch autour des valeurs propres atomiques de valence.

II.4.1.c-Test sur les énergies d'excitation :

On compare les résultats tous électrons et pseudopotentiel en calculant des énergies atomiques d'excitation et d'ionisation. Les énergies d'ionisation ou d'excitation sont données par :

$$E_{ba}^M = E^{\text{tot}-M}(f_i^b) - E^{\text{tot}-M}(f_i^a) \quad (\text{II.45})$$

ou M indique soit le calcul pseudopotentiel (M=PS), soit le calcul tous électrons (M=AE), soit le calcul cœur gelé (M=FC) et f_i^b et f_i^a sont les nombres d'occupation des orbitales dans l'état excité et fondamental respectivement. Les erreurs dues à l'utilisation d'un pseudopotentiel :

$$\Delta E_{ba}^{PS} = E_{ba}^{PS} - E_{ba}^{AE} \quad (\text{II.46})$$

doivent être comparées aux erreurs dues à l'utilisation d'une approximation cœur gelé dans un calcul tous électrons :

$$\Delta E_{ba}^{FC} = E_{ba}^{FC} - E_{ba}^{AE} \quad (\text{II.47})$$

Dans ce test, un calcul avec un pseudopotentiel transférable doit avoir la même précision que le calcul tous électrons cœur gelé c'est-à-dire :

$$|\Delta E_{ba}^{PS}| \approx |\Delta E_{ba}^{FC}| \quad (\text{II.48})$$

on dit que, pour le premier potentiel d'ionisation, les erreurs ne doivent pas excéder quelque dizaines de meV.

II.4.2. Les méthodes linéaires:

Dans ces dernières années, les techniques de résolutions du problème de structure de bande se sont bien développées avec la création des nouveaux calculateurs et des nouvelles méthodes. C'est vraie que les méthodes empiriques telles que la méthode APW [60,67]1 et la méthode KKR [68,69] donnent des bons résultats en comparaison avec les données expérimentales, elles possèdent les caractéristiques des techniques numériques qui sont très sollicitées pour les calculs d'unes certains classe de cristaux. En conséquent, ces méthodes ont subis une amélioration qui consiste dans le passage de l'empirique au premier principe, et ceci est fait par la linéarisation. Parmi les méthodes linéaires on a : la méthode linéaire des ondes planes augmentés (LAPW) [64,65], qui va être détaillée dans le chapitre qui suit, la méthode linéaire des fonctions de Green (LKKR) [70,71], la méthode linéaire des orbitales atomiques (LMTO)[65] , et la méthode linéaire de la combinaison des orbitales atomiques (LCAO) [57,58].

II.4.3. La méthode de la combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO) :

Dans l'approximation d'un seul électron, le spectre d'énergie d'électron dans le cristal peut être déterminé à partir de l'équation de Schrödinger :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)\right]\psi(r) = E\psi(r) \quad (\text{II.49})$$

où $V(r)$ est un potentiel périodique exercé sur les électrons dans le cristal.

Aussi nous pouvons construire la densité de charge :

$$n(r) = \sum_j^{occ} |\psi_j(r)|^2 \quad (\text{II.50})$$

Pour trouver le potentiel $V(r)$ en résolvant l'équation de Poisson pour la partie Hartree et par l'usage la description du fonctionnelle de la densité locale pour la partie de l'échange et de corrélation, finalement, nous pouvons évaluer l'énergie totale des électrons et des nucléons dans l'approximation de Born-Oppenheimer.

L'équation de Schrödinger peut être résolu en cherchant la fonction d'onde comme une expansion :

$$\psi(r) = \sum_{i=1}^{\infty} C_i \varphi_i(r) \quad (\text{II.51})$$

si on se limite à un certain nombre finie de termes dans la série, on peut avoir une solution approximative du problème. En pratique, on sélectionne un certain ensemble, pas nécessairement complet des fonctions $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_l$, qui convient au problème et qui satisfait les conditions aux limites. On construit donc une combinaison linéaire de ces fonctions :

$$\psi(r) = \sum_{i=1}^l C_i \varphi_i(r) \quad (\text{II.52})$$

Les efforts des chercheurs dans le domaine des méthodes de calculs des spectres électroniques ont été orienté pour trouver une procédure qui permette de construire les fonctions de base φ_i . De plus, ces fonctions devraient être choisies de telle sorte que les calculs de la fonction d'onde électronique $\psi(r)$ soient très simples. La nature des fonctions d'essai utilisées pour les calculs peut servir comme étant une caractéristique qui distingue une méthode d'une autre.

La méthode linéaire de la combinaison d'orbitales atomiques (LCAO) [57,58] ou des liaisons fortes ou de Bloch qui l'a proposé pour le première fois [57], consiste à construire une combinaison linéaire d'orbitales atomiques situées sur différents atomes du cristal. Les coefficients correspondants représentent les valeurs de l'onde plane $\exp(ikR)$ aux différentes positions R sur lesquelles les atomes sont localisés. La méthode LCAO peut être utilisé comme une méthode d'interpolation. Ceci veut dire qu'on peut facilement avoir des solutions des bandes d'énergie en un point arbitraire dans la zone de Brillouin, alors que pour la plupart des autres méthodes approximatives, ceci reste difficile, excepté en certains points de symétrie de la zone de Brillouin.

La combinaison linéaire des fonctions atomiques $\varphi_a(r-R)$ d'un électron dans un atome isolé situé au point R , avec $a = (n, l, m)$ est donnée par :

$$\psi(r) = \sum_R C_R \varphi_a(r-R) \quad (\text{II.53})$$

à l'aide de la périodicité de Bloch, les coefficients C_R sont choisis de telle façon que la fonction ci-dessus puisse satisfaire la condition de cette périodicité

$$\psi(r+R) = e^{ikR} \psi(r) \quad (\text{II.54})$$

en posant $C_R = e^{ikR}$, on aura :

$$\psi_k(r) = \sum_R e^{ikR} \varphi_a(r-R) \quad (\text{II.55})$$

cette sommation est appelée la sommation de Bloch.

Pour un état s caractérisé par une symétrie physique, l'énergie E_k d'un électron résultante des interactions entre seulement les premiers proches voisins séparés par R_0 est donnée par :

$$E(k) = E_a - \alpha - \beta \sum_{R_0} e^{ikR_0} \quad (\text{II.56})$$

où E_a est l'énergie de l'atome isolé, α représente l'énergie électrostatique d'électron dans l'état φ_a , et β est l'énergie d'interaction entre les premiers proches voisins.

Le problème du potentiel périodique, est approximé (par Slater et Koster) à la résolution de l'équation séculaire suivante :

$$\det|H_{ij} - EI| = 0 \quad (\text{II.57})$$

En résumé, cette méthode est bien adaptée au calcul des bandes profondes, moins adaptée au calcul des bandes de valence et peu adaptée aux bandes de conduction. La méthode LCAO, s'inspire de l'idée que les états électroniques dans le cristal sont essentiellement, des états atomiques, plus ou moins perturbés par la nature périodique du cristal.

II.4.4. La méthode linéaire des orbitales de muffin-tin (LMTO) :

II.4.4.a- Approximation de Sphère Atomique (ASA) :

L'une des premières méthodes de calcul de la théorie de bande a été proposée par Wigner et Seitz en 1933 [72]. Dans cette méthode le cristal est divisé par des cellules de Wigner-Seitz, et le potentiel est supposé sphériquement symétrique. Dans ce cas, la solution de l'équation de Schrödinger pour l'énergie E arbitraire peut être représentée par les ondes partielles comme suit :

$$\Phi_L(E, r) \equiv u_l(E, r) i^l Y_L(\hat{r}) \quad (\text{II.58})$$

où l'indice L est la combinaison des nombres quantiques l, m ; u_l est la solution de la partie radiale de l'équation de Schrödinger.

La fonction d'onde d'un électron de valence dans un cristal s'écrit sous la forme :

$$\Psi_k(r, E) = \sum_L C_L(k) \sum_R e^{ik \cdot R} \theta(r - R) \Phi_L(E, r - R) \quad (\text{II.59})$$

Ici, R est le vecteur de réseau ; $\theta(r)$ est une fonction égale à l'unité à l'intérieur de la cellule localisée, et nul à l'extérieur de cette cellule.

Si, pour l'énergie E_k donnée, nous trouvons les coefficients C_L , depuis $\Psi_k(r; E)$, et sa dérivée sont des fonctions continues, (II.59) est la solution de l'équation de Schrödinger dans le cristal, et E la valeur propre de vecteur d'onde \vec{k} .

Evidemment, ces conditions aux limites dépendent de \vec{k} et la structure du cristal. Dans l'approximation de sphère atomique (ASA), quand la cellule de Wigner-Seitz est remplacée par une sphère de volume équivalent, cette condition réduit à cela spécifié pour les dérivé logarithmique de la partie radial comme suit :

$$D_l(E) \equiv su'_l(E, s)/u_l(E, s) \quad (\text{II.60})$$

où le rayon de sphère est définie depuis la condition $s = (3\Omega_0/4\pi)^{1/3}$; Ω_0 est le volume de la cellule Wigner-Seitz.

Pour des points communs \vec{k} , la condition au limite dans la méthode de Wigner-Seitz presque ne peut pas toujours satisfaite. Pour cette raison, cette méthode a rarement été utilisée pour 40 années.

Vaincre ces difficultés, en 1937, Slater proposa d'utiliser les sphères de "muffin tin"(MT) [72]. Dans le model MT, le potentiel est sphériquement symétrique à l'intérieur de la sphère, et assumé constant dans la région interstitielle, V_c . Dans cette région, l'énergie cinétique d'un électron est donnée par :

$$q_0^2 = E - V_c \quad (\text{II.60})$$

Le développement de Slater est basé sur la méthode des ondes planes augmentées (APW) pour l'expansion de fonction d'onde, et elle est des ondes planes dans la région interstitielle, et augmentées à l'intérieur des sphère MT.

II.4.4.b- Les orbitales de muffin-tin (MT) :

En premier on va considérer une sphère atomique unitaire, supposant qu'à l'intérieur de cette sphère le potentiel est sphériquement symétrique, pendant qu'à l'extérieure $q_0^2 = E - V_c = 0$. Alors, à l'intérieur de la sphère, la fonction d'onde d'un électron satisfera

l'équation de Schrödinger qui permet la séparation des variables. À l'extérieur de sphère, nous avons l'équation de Laplace $\nabla^2\psi = 0$. Dans le cas général, la partie radiale de cette solution a la forme $\phi_l = a_l r^l + b_l r^{-l-1}$. Les coefficients a_l et b_l sont déterminés par la condition de la continuité et la différentiabilité de la fonction d'onde sur la surface de la sphère. Donc, la fonction d'onde radiale s'écrit comme suit :

$$\phi_l(r, E) = \begin{cases} u_l(r, E), r \leq s \\ \left[\frac{D_l + l + 1}{2l + 1} \left(\frac{r}{s}\right)^l + \frac{l - D_l}{2l + 1} \left(\frac{r}{s}\right)^{-l-1} \right] u_l(s, E), r > s \end{cases} \quad (\text{II.61})$$

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

Ces fonctions ne sont pas utilisées comme des fonctions de base, et la solution pour $r > s$ contient une onde divergente. Par conséquent, nous écrivons les nouvelles fonctions :

$$\bar{\Phi}(r, D) = \begin{cases} \Phi_l(r, D) - \frac{D + l + 1}{2l + 1} \frac{\Phi_l(s, D)}{\Phi_l(s, l)} \Phi_l(r, l), r \leq s \\ \frac{l - D}{2l + 1} \left(\frac{r}{s}\right)^{-l-1} \Phi_l(s, D), r > s \end{cases} \quad (\text{II.62})$$

Cette expression est obtenue à partir de $\Phi_l(r, E)$ par substitution de l'onde divergente $\frac{(D + l + 1)}{(2l + 1)}(r/s)^l$. Aussi, pour $r \leq s$, on utilise la fonction $\phi_l(r, l)/\phi_l(s, l)$ au lieu de $(r/s)^l$, et la variable E est remplacée par la dérivé logarithmique D pour l'énergie correspondante E . Cela peut être fait toujours si le nombre des noeuds de la fonction d'onde est connu. La fonction (II.62) n'est pas la solution de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère, cependant, elle est continue et lisse sur l'espace entier et diminue à l'extérieur de la sphère. Par conséquent, on va utiliser cette fonction pour écrire la fonction de base suivante :

$$\bar{\Phi}_L(r, D) = i^l Y_L(\hat{r}) \bar{\Phi}_l(r, D) \quad (\text{II.63})$$

on va utiliser l'approximation (ASA), qui consiste à entourer chaque atome avec une sphère équivalent à la cellule de Wigner-Seitz. Pour simplicité, nous considérons un atome par

cellule unitaire. En dérivant la fonction de base, c'est nécessaire pour inclure toutes les queues des fonctions qui contribuent dans la sphère centrée au site R.

La somme de Bloch peut être écrite comme suit :

$$\chi_L^k(r, D) = \sum_{R \neq 0} e^{ik \cdot R} \bar{\Phi}_L(r - R, D) \quad (\text{II.64})$$

La queue au site à R,

$$\bar{\Phi}_L(r - R, D) = i^l Y_L(\hat{r} - \hat{R}) \left| \frac{r - R}{s} \right|^{-l-1} \frac{l - D}{2l + 1} \Phi_l(s, D) \quad (\text{II.65})$$

Que la fonction soit continue et différentiable dans toute la sphère, nous devons emporter une augmentation. Alors, on obtient nos fonctions de base sous la forme :

$$\chi_L^k(r, D) = \begin{cases} \Phi_L(r, D) - \Phi_l(s, D) \frac{l - D}{2l + 1} \sum_{L'} \left[S_{L'L}^k - \frac{l + 1 + D}{l - D} 2(2l + 1) \delta_{L'L} \right] \\ \quad \times \Phi_{L'}(r, l') \frac{1}{\Phi_{L'}(s, l') 2(2l + 1)}, r \leq s, \\ \Phi_l(s, D) \frac{l - D}{2l + 1} \left[i^l Y_L(r) \left(\frac{r}{s} \right)^{-l-1} + \sum_{L'} S_{L'L}^k \right. \\ \quad \left. \times i^{l'} Y_{L'}(\hat{r}) \left(\frac{r}{s} \right)^{l'} \frac{1}{2(2l' + 1)} \right], r > s, \end{cases} \quad (\text{II.66})$$

ces fonctions sont des orbitales de MT, tel que les $S_{L'L}^K$ représentent les transformations de Fourier des constantes de la structure :

$$S_{L'L}^K = \sum_{R \neq 0} e^{iKR} S_{L'L}(R) \quad (\text{II.67})$$

$$S_{L'L}(R) = -\frac{8\pi(2l + 2l' - 1)!!}{(2l - 1)!!(2l' - 1)!!} \\ \times \sum_{L''}^{l''=l+l'} C_{LL''L'}(-i)^{l''} \left(\frac{R_s}{s} \right)^{-l''-1} Y_{L''}(\hat{R}) ; \quad (\text{II.68})$$

où $C_{LL''L''}$ sont les coefficients de Gaunt,

$$C_{LL''L''} = \int Y_L(\hat{r}) Y_{L''}^*(\hat{r}) d\Omega \quad (\text{II.69})$$

pour une combinaison linéaire, on a :

$$\Psi_k(r) = \sum_L C_L(k) \sum_R e^{ik \cdot R} \chi_L(k, r - R, D_l(E)) \quad (\text{II.70})$$

des orbitales de MT être la solution de l'équation de Schrödinger pour le cristal entier.

Chapitre III
La méthode de calcul des ondes
planes augmentées linéaire
(FP-LAPW)

III.1. La méthode linéaire des ondes plane augmentées (LAPW) :

La méthode linéaire de l'onde plane augmentée LAPW (Linear Augmented Plane Wave), développée par Andersen [73], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [60,74].

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [75] a été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi La méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « *muffin-tin* » MT, développe le potentiel sous la forme :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_{\kappa} V_{\kappa} e^{i\kappa r} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{III.1})$$

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « *full-potential* Linear Augmented Plane Wave »

Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

III.2. La méthode APW :

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [60]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_{α} . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure III.1).

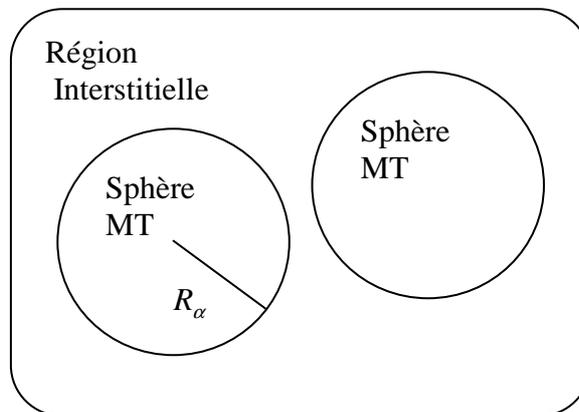


Figure III.1 : Le potentiel muffin-tin.

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(K+G).r}, & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r), & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.2})$$

où R_α représente le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

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

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

$V(r)$: représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (III.3) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [73] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

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

où U_1 et U_2 sont des solutions des parties radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (III.4) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre.

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

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

$$A_{lm} = \frac{4\pi^{1/2}}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|K+g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad (\text{III.5})$$

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. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions (APWs) sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G. Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (III.5). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_\alpha(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [76] et Andersen [73]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

III.3. Principe de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW (III.3) et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

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

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et \dot{U}_l assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPWs) de la méthode FP-LAPW :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K).r}, & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}(r)] Y_{lm}(r), & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.7})$$

où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW. Sont mieux adaptées que les fonctions APWs. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l .

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

où $O((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

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

Takeda et Kubler [77] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [78] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

III.4. Les rôles des énergies de linéarisation E_l :

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

III.5. Représentation de la densité de charge et du potentiel :

L'efficacité de la méthode LAPW se base surtout sur le bon choix des représentations des fonctions d'ondes dans les différentes régions. En particulier, le développement des harmoniques sphériques sur une maille radiale à l'intérieur des sphères et des ondes à l'extérieur. Selon ce choix, la méthode devient très adaptée aux calculs des symétries à plusieurs particules. Cependant, la variation rapide des fonctions d'ondes implique une variation rapide de la densité de charge et du potentiel ce qui donne une meilleur flexibilité de ces derniers.

La solution dans la méthode LAPW consiste à utiliser une représentation duale en ce qui concerne la charge, le potentiel et les fonctions d'ondes. Par conséquent, la symétrie est utilisée pour réduire le nombre des paramètres à stoker. Afin de simplifier la construction de la densité de charge ainsi la synthèse de la matrice Hamiltonienne, on a :

- La densité à la symétrie du site à l'intérieur des sphères.
- La densité interstitielle à la symétrie du groupe d'espace.
- La densité est une quantité réelle.
- Les densités à l'intérieur des atomes, reliées par opération de symétrie sont identiques à part celle de la rotation.

III.5.1. La construction des étoiles :

Les étoiles dans la région interstitielle sont données par :

$$\phi_s = \frac{1}{N_{op}} \sum_R \exp[iRG(r - t_r)] = \frac{1}{m_s} \sum_m \phi_m \exp[iR_m G.r] \quad (III.9)$$

où :

R : Sont les composantes de rotation des opérations du groupes spatial $\{R/t\}$.

N_{op} : est le nombres des opérations du groupe espace.

m_s : est le nombre des ondes planes indépendantes dans l'étoile, et qui peut être inférieur à

N_{op} : est le nombre des opérations du groupe espace.

ϕ : est le facteur de phase qui assure que chaque étoile a la symétrie totale du réseau.

on peut noter par la suite que :

- 1- L'onde plane donnée se produit seulement dans une étoile à cause des propriétés de groupe.
- 2- Pour un réseau de haute symétrie, on a plus moins d'étoile que des ondes planes.
- 3- Toutes les composantes de l'étoile possèdent le même $|G|$, mais pas forcément toutes les ondes planes qui ont $|G|$ doivent être dans la même étoile.
- 4- Toute fonction possède une symétrie du réseau peut être développée en étoile.
- 5- Les étoiles sont en plus orthogonales :

$$\frac{1}{\Omega} \int \phi_s^* \phi_s d^3 r = \frac{1}{m_s} \delta_{ss'} \quad (III.10)$$

La boîte qui contient toutes les ondes planes jusqu'à G_{\max} et qui vérifie la condition $|G_i| \leq G_{\max}$, est construite dans le réseau réciproque. Après examiné tous les G_i , on les classe dans des listes suivant leur longueur (on note que tous les éléments de l'étoile ont la même longueur). La liste est divisée en sub-listes qui contiennent des ondes planes de même longueur, et qu'elle subdivise à leur tour en liste des ondes planes reliées par la symétrie. Ceci forme les étoiles ϕ_s , Les facteurs de phase sont construits en utilisant les opérations de groupe spatial.

$$\{R/t\}r = Rr + t \quad (III.11)$$

à partir de l'équation (III.10) on a :

$$\phi_m = \frac{m_s}{N_{op}} \sum_{R \in m} \exp[-iR.Gt] \quad (III.12)$$

La somme dans cette équation est sur toutes les opérations de groupe spatial qui transforment la représentative (G) à (RG).

Pour les réseaux qui ont une inversion de symétrie, l'origine de la cellule unité peut être choisie sur le site d'inversion, et dans ce cas, les phases sont choisies pour que les étoiles sont des fonctions réelle. Comme un résultat, les coefficients de l'étoile pour la densité et le potentiel sont aussi réels. Dans le cas des réseaux sans inversions de symétrie, ceci est impossible, parce que l'étoile qui contient (G) ne contient pas ($-G$), et par conséquent, les coefficients de développement de l'étoile sont plus complexe.

Alternativement, les étoiles généralisées consistent que des combinaisons linéaires réelles d'étoile reliées par $G \rightarrow -G$ peuvent être construites. Malheureusement, ceci se produit dans plus qu'une étoile, et par conséquent, il complique certaines opération nécessaire pour construire le potentiel et pour symétrie la densité de charge.

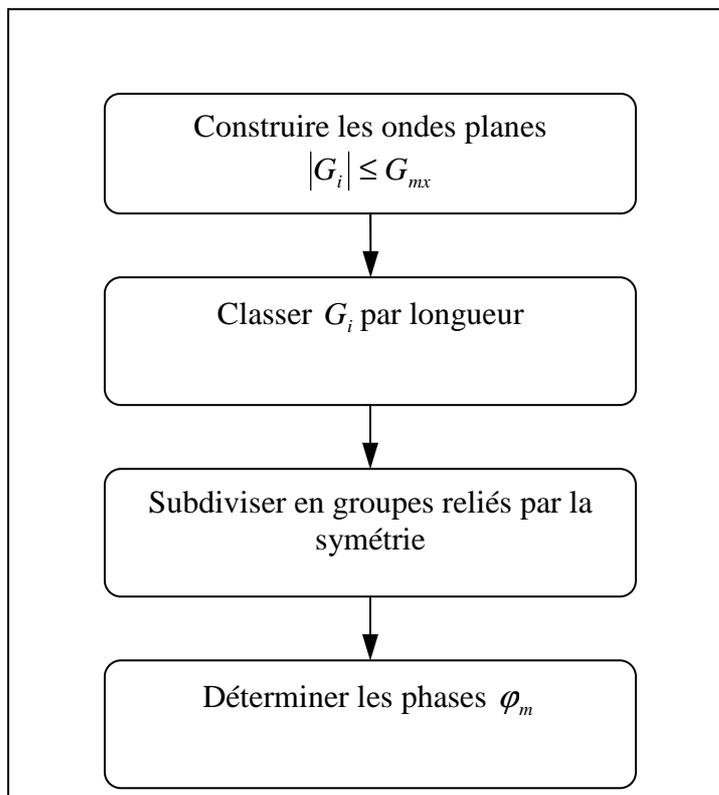


Figure III.2 : Construction des étoiles.

III.5.2. La construction des harmoniques du réseau :

On a mentionné avant que, les harmoniques du réseau, K_v , sont des harmoniques sphériques utilisés pour la représentation sphériques, juste comme les étoile dans la région interstitielle. Les harmoniques du réseau sont nécessairement référencés au centre en

question, parce qu'il sont construit en utilisant la symétrie du site (l'opération qui conserve la position atomique) plutôt que la haute symétrie du groupe spatial.

$$K_{v,\alpha}(r - R_\alpha) = \sum_m C_{v,m}^\alpha Y_{lm}(r - R_\alpha) \quad (\text{III.13})$$

R_α : est la position du centre de l'atome α . La somme est sur tous les m , plutôt que sur les l et m . Ceci est dû au fait que les rotations de Y_{lm} ne se pas couple pas à l .

Pour déterminer les coefficients $C_{v,m}$, il faut que les harmoniques sphériques soient réelles et invariantes sous les opérations de rotation correspondantes au site de symétrie, et qu'elles soient orthogonales. Les K_v sont construites en utilisant la matrice de rotation suivante :

$$D(R) = (-1)^{lp} D(\alpha, \beta, \gamma) \quad (\text{III.14})$$

α, β, γ : sont les angles d'Euler, et p dénote le déterminant de R qui peut prendre une des deux valeurs ± 1 .

Notons que, l'harmonique du réseau $l=0$ est toujours présente, et elle possède un seul coefficient. Ceci est avantageux car la composante sphérique qu'elle représente peut être calculée séparément autant que la densité de charge et le potentiel sont presque sphériques au voisinage du noyau (à l'intérieur des sphères), les composantes avec $l \neq 0$ peuvent être négligées.

Les éléments de matrice D sont donnés par :

$$D_{mm'}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-im\alpha} d_{mm'}(B) e^{-im'\alpha} \quad (\text{III.15})$$

avec :

$$d_{mm'}(B) = \sum_t (-1)^t \frac{[(l+m)!(l-m)!(l+m')!(l-m')]^{1/2}}{(l+m-t)!(l-m'-t)!(t+m'-m)!} \left[\cos \frac{B}{2} \right]^a \left[\sin \frac{B}{2} \right]^b \quad (\text{III.16})$$

où $a = 2l + m - m' - 2t$ et $b = 2t + m' - m$

La sommation sur t est limitée aux arguments non négatifs des factoriels dans le dénominateur.

Afin d'obtenir les harmoniques sphériques du réseau, on applique les rotations aux harmoniques sphériques réelles, et on somme sur tous les R .

$$C_m^M = \begin{cases} \sum_R [D_{mM}(R) + (-1)^M D_{m-M}(R)], M \geq 0 \\ \sum_R i [D_{m-M}(R) - (-1)^M D_{mM}(R)], M < 0 \end{cases} \quad (\text{III.17})$$

Les C_m^M sont les coefficients de Gramm-Schmidt, et qui ont une norme nulle.

La densité et le potentiel à l'intérieur de la sphère sont développés en harmonique du réseau dans une maille radiale discrète (r_i), on note aussi que la même radiale est utilisée pour les fonctions d'onde. Une représentation exacte nécessite un nombre suffisant des harmoniques du réseau et une maille radiale suffisamment dense. Le choix pratique pour cette dernière est la maille logarithmique.

$$r_{i+1} = r_j e^{\delta x} = r_i e^{\delta x} \tag{III.18}$$

avec le dernier point de la maille $r_{im} = R_\alpha$. Un degré élevé de convergence est typiquement atteint avec $\delta \approx 0.03$. L'utilisation de la maille logarithmique est particulièrement pratique pour l'intégration et la solution numérique de l'équation différentielle.

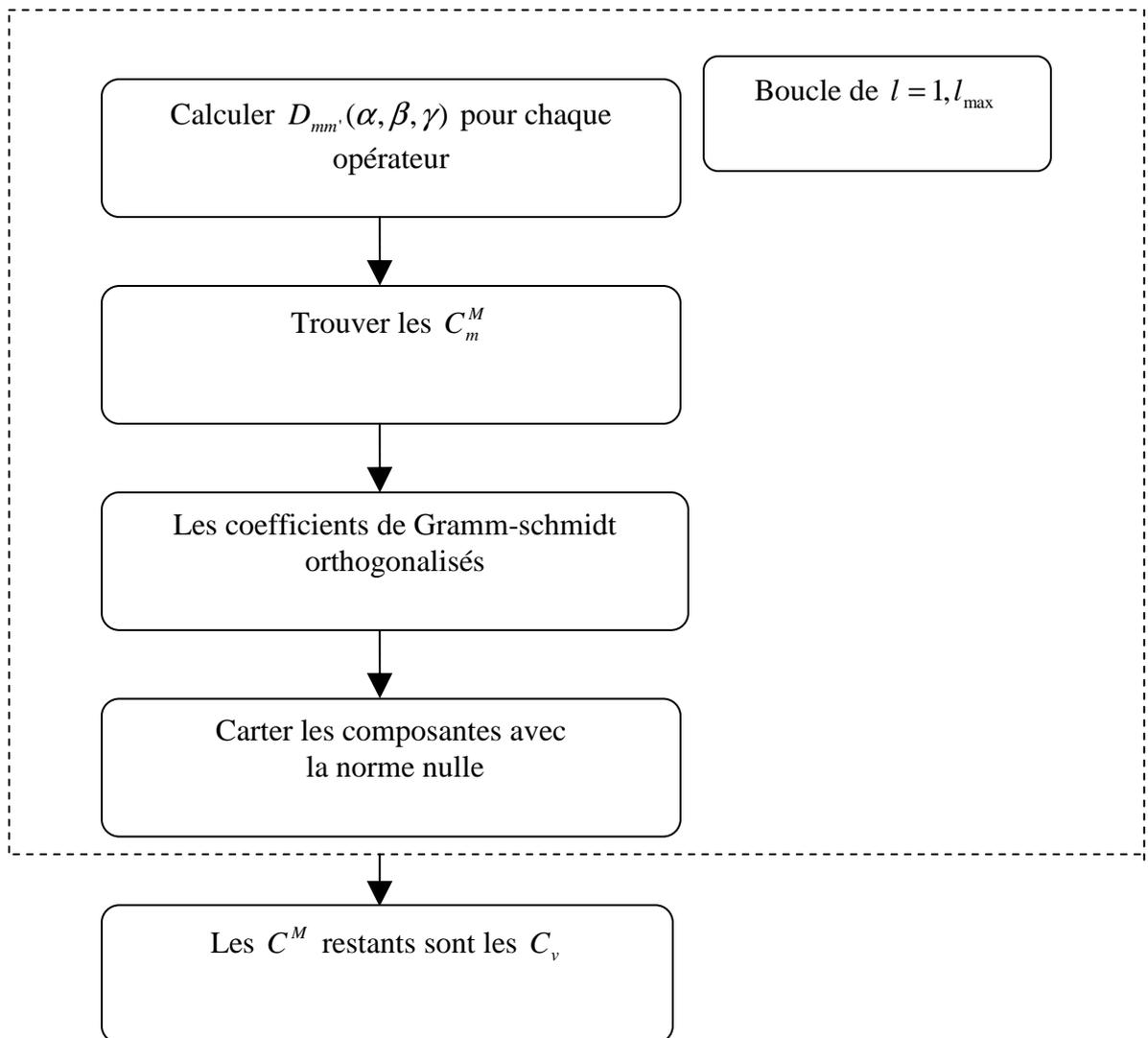


Figure III.3 : La construction des harmoniques sphériques.

III.6. Construction des fonctions radiales

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

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

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

III.6.1. 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 sphérique et pour une énergie de linéarisation E_l on a :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{III.19})$$

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

La dérivée par rapport à l'énergie E_l est:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{III.20})$$

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère MT.

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad (\text{III.21})$$

U_l : est une solution homogène de l'équation inhomogène (III.19) de la forme

$$h_l \dot{U}_l - E \dot{U}_l = U_l \quad (\text{III.22})$$

En utilisant la condition de normalisation (III.21), il apparaît immédiatement que la Fonction U_l et sa dérivée sont orthogonales :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (III.23)$$

La fonction U_l est normalisée,

$$N_l \equiv \int_0^{R_\alpha} r^2 \dot{U}_l^2(r) dr \quad (III.24)$$

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

$$R_\alpha^2 [U_l'(R_\alpha) \dot{U}_l(R_\alpha) - U_l(R_\alpha) \dot{U}_l'(R_\alpha)] = 1 \quad (III.25)$$

avec

$$U_l'(E, r) = (\partial U_l(E, r) / \partial r) \text{ et } \dot{U}_l(R, r) = (U_l(E, r) / E) \quad (III.26)$$

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

$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta \dot{U}_l(E) + \dots \quad (III.27)$$

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, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Andersen [73] quand :

$$\|\dot{U}_l\| |E_l - E| \leq 1 \quad (III.28)$$

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

- Diviser le domaine d'énergie en fenêtres, et traiter chaque fenêtre séparément avec une énergie E_l appartenant à chaque état.
- Utiliser un développement sous la forme d'orbitales locales (méthode quadratique).
- Réduire la taille des sphères, ce qui revient à réduire la norme de la dérivé de $U_l(r)$.

Les deux premières options sont les plus utilisées et seront exposées dans la suite. La dernière n'est pas disponible dans tous les programmes et elle n'a été appliquée, à notre connaissance, que par Goedecker [79].

III.6.2. Les fonctions radiales relativistes :

Les corrections relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière. Dans la méthode FP-LAPW, les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère MT et sont négligés

dans la région interstitielle. En effet, la vitesse de l'électron est limitée par le cutoff dans l'espace des k [80].

La modification relativiste consiste à remplacer (III.20) et (III.21) par les équations de Dirac correspondantes et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Koellin et Harmon [80], aussi Rosicky [81], Wood et Boring [82], Takeda [83], Macdonald [84] et al, ont présenté une technique pour résoudre ces équations de Dirac avec un potentiel sphérique dans lesquelles l'effet de spin-orbite est initialement négligé, mais peut être inséré ultérieurement. L'Hamiltonien de Dirac est donné par :

$$H_D = C\alpha p + (\beta - 1)mc^2 + V(r) \quad (\text{III.29})$$

avec les deux matrices α et β .

Les corrections relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière. Dans la méthode FP-LAPW, les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère MT et sont négligés dans la région interstitielle. En effet, la vitesse de l'électron est limitée par le cutoff dans l'espace des k [80].

La modification consiste l'Hamiltonien de Dirac est donné par :

$$H_D = C\alpha p + (\beta - 1)mc^2 + V(r) \quad (\text{III.30})$$

avec les deux matrices α et β d'ordre 4×4 telles que :

$$\alpha = \begin{pmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{pmatrix}; \beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{III.31})$$

et σ sont les matrices standard de Dirac.

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

$$\psi = \begin{bmatrix} \Phi \\ \chi \end{bmatrix} \quad (\text{III.32})$$

ϕ est appelé la grande composante de la fonction d'onde et χ la petite.

L'équation de Schrödinger conduit à :

$$c(\sigma p)\chi = (\varepsilon - V)\Phi \quad (\text{III.33})$$

$$c(\sigma p)\Phi = (\varepsilon - V + 2mc^2)\chi \quad (\text{III.34})$$

à partir de ces deux équations, il vient

$$\frac{1}{2m}(\sigma p)\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1}(\sigma p)\Phi + V\Phi = \varepsilon\Phi \quad (\text{III.35})$$

en utilisant l'approximation :

$$\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1} \approx 1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2} \quad (\text{III.36})$$

avec

$$pV = Vp - i\hbar\nabla V \quad (\text{III.37})$$

$$(\sigma\nabla V)(\sigma p) = (\sigma\nabla p) + i\sigma[\nabla, p] \quad (\text{III.38})$$

on obtient l'équation différentielle vérifiée par Φ :

$$\left[\left(1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)\frac{p^2}{2m} - V\right]\Phi - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\nabla V\nabla\Phi) + \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\sigma[\nabla V, p]\Phi) = \varepsilon\Phi \quad (\text{III.39})$$

Dans le cas où le potentiel possède une symétrie sphérique,

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}\frac{dV}{dr}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}(\vec{L}\cdot\vec{S})\right]\Phi = \varepsilon\Phi \quad (\text{III.40})$$

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

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

$$\psi_{k\mu} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{k\mu} \\ -if_k \sigma_r \chi_{k\mu} \end{bmatrix} \quad (\text{III.41})$$

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

$$\frac{df_k}{dr} \equiv f'_k = \frac{1}{c}(V - E)g_k + \left(\frac{k-1}{r}\right)f_k \quad (\text{III.42})$$

$$\frac{dg_k}{dr} \equiv g'_k = -\frac{(k+1)}{r} g_k + 2Mc f_k \quad (\text{III.43})$$

où

$$M \equiv m + \frac{1}{2c^2} (E - V) \quad (\text{III.44})$$

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

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

Le traitement des deux équations couplées (III.42) et (III.43) donne :

$$\left(\frac{-1}{2M} \right) \left[g''_k + \frac{2}{r} g'_k - \frac{l(l+1)}{r^2} g_k \right] - V' g'_k / 4M^4 c^2 + V g_k - \frac{k+1}{r} V' g'_k / 4M^4 c^2 = E g_k \quad (\text{III.45})$$

Le dernier terme qui représente le couplage spin-orbit et qui dépend de la valeur de k ($k=l$

Ou $k=-(l+1)$ est négligeable dans un premier temps.

Koelling et Harmon [80] ont présentés une technique pour résoudre ces équations avec un potentiel sphérique et une nouvelle fonction :

$$\phi_k \equiv \frac{1}{2Mc} g'_k \quad (\text{III.46})$$

qui donne, compte tenu de l'équation (III.43)

$$f_k = \phi_k + \frac{1}{2Mcr} (k+1) g_k \quad (\text{III.47})$$

A partir de l'équation (III.45), en négligeant le dernier terme et en remplaçant g'_k par sa valeur, on obtient l'expression :

$$\phi'_l = -\frac{2}{r} \phi_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mcr^2} + \frac{1}{c} (V - E) \right] g_l \quad (\text{III.48})$$

dans laquelle on a remplacé l'indice k par l . Les équations (III.46) et (III.47) forment un système d'équations couplées. On peut le résoudre de la même façon que pour l'équation radiale standard de Dirac.

L'équation (III.41) devient :

$$\psi_{k\infty} \equiv \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_l \chi_{k\infty} \\ -i \left(-\phi_l + \frac{(k+1)}{2Mcr} g_l \right) \sigma_r \chi_{k\infty} \end{bmatrix} \quad (\text{III.49})$$

et l'équation (III.49) écrite avec les nombres quantiques lm :

$$\Psi_{lms} = \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_l Y_{lm} \chi_s \\ \frac{i}{2Mc} \sigma_r \left(-g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma \cdot L \right) Y_{lm} \chi_s \end{bmatrix} \quad (\text{III.50})$$

où χ_s est l'opérateur de spin non relativiste (spin-haut, spin-bas).

Pour faciliter la résolution des équations séculaires relativistes (III.47) et (III.48), Louks [85] définit les fonctions suivantes :

$$P_l = rg_l \text{ et } Q_l = rc\phi_l \quad (\text{III.51})$$

alors :

$$P'_l = 2MQ_l + \frac{1}{r} P_l \quad (\text{III.52})$$

$$Q'_l = -\frac{1}{r} Q_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E) \right] P_l \quad (\text{III.53})$$

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 :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{[l(l+1) + 1 - (2Z/c)^2]^{1/2} - 1}{(2Z/c)} \quad (\text{III.54})$$

La dérivée par rapport à l'énergie conduite à des équations semblables à celles du cas non relativiste, soit

$$\dot{P}'_l = 2(\dot{M}Q_l + M\dot{Q}_l) + \frac{1}{r} \dot{P}_l \quad (\text{III.55})$$

$$\dot{Q}_l = -\frac{1}{r} \dot{Q}_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] \dot{P}_l - \left[\frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2 r^2} + 1 \right] P_l \quad (\text{III.56})$$

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 (III.21) par $g_l^2 + f_l^2$. Cependant, à la surface de la sphère, la composante f_l disparaît et il ne reste plus que la composante g_l et sa dérivée.

Dans le cas où les effets de spin-orbite sont pris en compte, l'équation séculaire de l'Hamiltonien s'écrit à l'aide des fonctions de base initiales sous la forme :

$$\langle lms | H | l' m' s' \rangle = \varepsilon_{lms} \langle lms | l' m' s' \rangle + \delta_{u'} \int d^3 r \frac{g_l^2}{(2Mc)^2} \left(\frac{1}{r} V' \right) (\chi_s^+ Y_{lm}^* \sigma \cdot L Y_{l'm'} \chi_{s'}) \quad (\text{III.57})$$

où la matrice de recouvrement est :

$$\langle lms | l' m' s' \rangle = \delta_{u'} \left(4\pi \delta_{mm'} N_l - S_l \int d^2 r \rho \chi_s^+ Y_{lm}^* \sigma \cdot L Y_{l'm'} \chi_{s'} \right) \quad (\text{III.58})$$

avec

$$N_l \equiv \int drr^2 \left\{ g_l^2 + \frac{1}{(2Mc)^2} \left[g_l'^2 + \frac{l(l+1)}{r^2} g_l^2 \right] \right\} \quad (\text{III.59})$$

et

$$S_l \equiv \int drr^2 \left(\frac{1}{2Mc} \right)^2 \left(2g_l g_l' + \frac{1}{r^2} g_l^2 \right) \quad (\text{III.60})$$

En résumé, le deuxième terme dans les équations (III.57) et (III.59) provient de l'interaction spin-orbite, et ces deux équations ont été obtenues à partir d'un potentiel à symétrie sphérique indépendant du spin. Si on avait choisi un potentiel dépendant du spin, on aurait dû utiliser une expression semblable tout en gardant toutefois le signe des spins (spin haut et spin bas).

III.6.3. Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} :

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés, pour chaque vecteur d'onde, et pour chaque atome, en imposant aux fonctions de base ainsi qu'à leurs dérivées premières d'être continues aux limites des sphères de MT.

Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle

$$\phi(k_n) = \Omega^{-1/2} \exp i k_n \cdot r \quad (\text{III.61})$$

avec $k_n = k + K_n$ et s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions sphériques dans les sphères MT.

$$\phi(k_n) = \sum [A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(E)] Y_{lm}(r) \quad (\text{III.62})$$

où Ω est le volume de la cellule, k le vecteur d'onde, et K_n un vecteur du réseau réciproque.

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

$$\phi(k_n, R_\alpha) = 4\pi \Omega^{-1/2} \sum_{lm} i^l J_l(k_n, R_\alpha) Y_{lm}^*(k_n) Y_{lm}(R_\alpha) \quad (\text{III.63})$$

En tenant compte de la continuité du moment angulaire, on obtient :

$$\begin{aligned}
 A_{lm}(k_n) &= 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \\
 a_l(k_n) &= \frac{\dot{U}_l(d/dr)j_l(k_n, R_\alpha) - (d\dot{U}_l/dr)j_l(k_n, R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_l/dr)\dot{U}_l - U_l(d\dot{U}_l/dr)]} \\
 B_{lm}(k_n) &= 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}(k_n) b_l(k_n) \\
 b_l(k_n) &= \frac{(dU_l/dr)j_l(k_n, R_\alpha) - U_l(d/dr)j_l(k_n, R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_l/dr)\dot{U}_l - U_l(d\dot{U}_l/dr)]}
 \end{aligned} \tag{III.64}$$

et, compte tenu de l'équation (III.25), (III.64) devient

$$\begin{aligned}
 A_{lm}(k_n) &= 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \\
 B_{lm}(k_n) &= 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}(k_n) b_l(k_n) \\
 b_l(k_n) &= [U'_l j_l(n) - U_l j'_l(n)] \\
 a_l(k_n) &= [\dot{U}_l j'_l(n) - \dot{U}'_l j_l(n)]
 \end{aligned} \tag{III.65}$$

où $j_l(k_n, R_\alpha)$ est remplacé par $j_l(n)$.

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

III.7. Détermination des potentiels :

III.7.1. La résolution de l'équation de Poisson :

Le potentiel utilisé dans les équations de KS comprend le terme d'échange et de corrélation, et le terme Coulombien $V_C(r)$. Le terme coulombien est la somme du potentiel de Hartree $V_H(r)$ et du potentiel nucléaire.

$V_C(r)$ est déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge (électronique et nucléaire) :

$$\nabla^2 V_C(r) = 4\pi\rho(\rho) \tag{III.66}$$

L'intégration de cette équation est seulement possible dans l'espace réciproque.

La méthode de résolution dite de la « *pseudo-charge* » (la procédure de cette méthode est illustrée dans la figure (III.4)) due à Hamann [86] et Weinert [87] 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 multipôle de la charge à l'intérieur de la sphère.

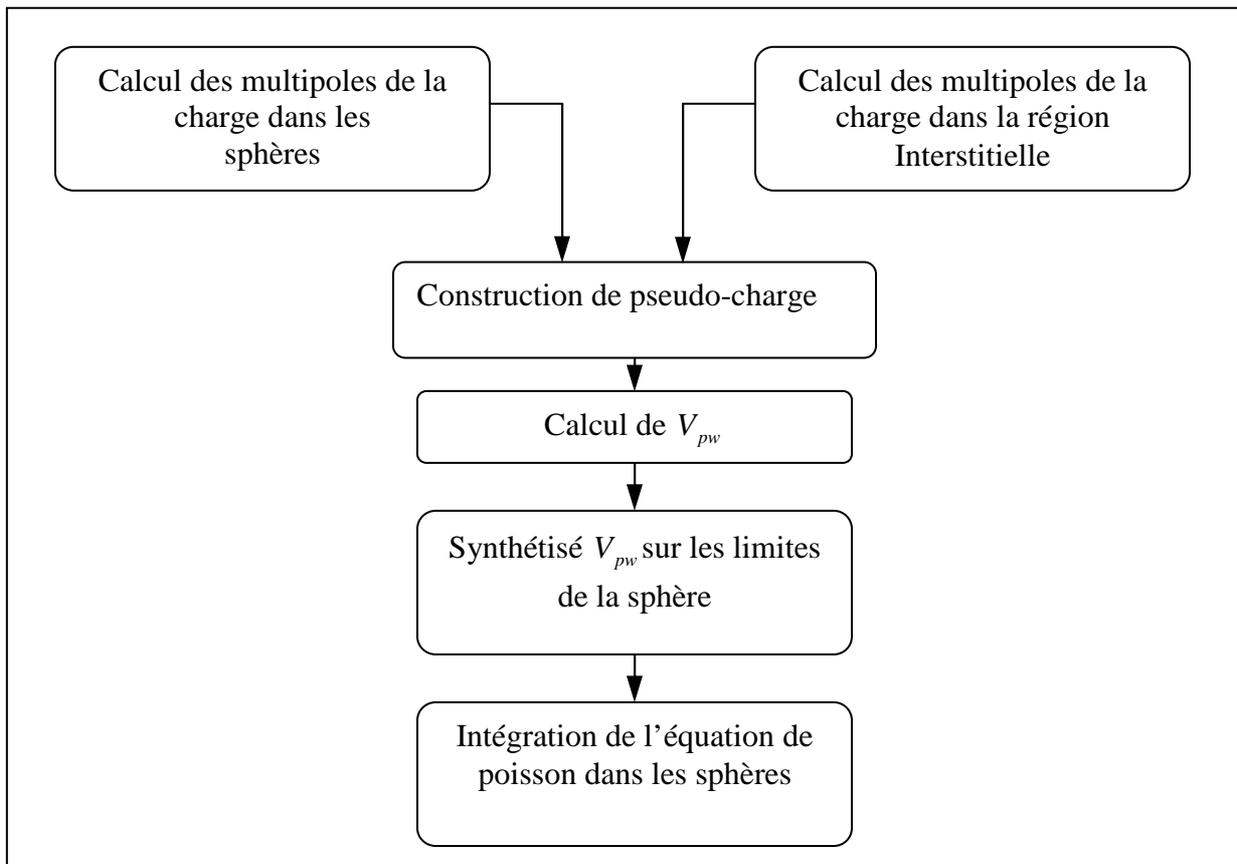


Figure III.4 : La solution de l'équation de poisson en utilisant l'approche de la pseudo-charge

Dans la région interstitielle, la densité de charge est développée en série de Fourier :

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iG \cdot r} \quad (\text{III.66})$$

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

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(GR)}{Gr}, G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0}, G = 0 \end{cases} \quad (\text{III.67})$$

$e^{iG \cdot r} = 4\pi e^{iG \cdot r_\alpha} \sum_{lm} i^l j_l(G|r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_\alpha)$ et l'intégrale exigé :

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

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad (\text{III.68})$$

Le potentiel interstitiel V_{pw} trouvé directement par intégration

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_v V_v^{PW}(r) K_v(r) \quad (\text{III.69})$$

Alors :

$$V_v^{PW}(r) = \sum_{lm} C_{v,m} V_{lm}^{PW}(r) \quad (\text{III.70})$$

où

$$K_v(r) = \sum_m C_{vm} Y_{lm}(r) \quad (\text{III.71})$$

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

$$V(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[\frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r' \int_0^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r'}{R^{2l+1}} \int_0^{Rr} dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right\} \quad (\text{III.72})$$

où les $\rho_v(r)$ sont les parties radiales de la densité de charge.

III.7.2. Potentiel d'échange et de corrélation :

Dans l'approximation de la densité locale (LDA) [88,89] et l'approximation de gradient généralisé (GGA) [90,91] le potentiel d'échange et de corrélation [92,93] est linéaire contrairement au potentiel coulombien. Il doit donc être calculé dans l'espace réel où il est heureusement diagonal. La procédure est illustrée par le diagramme de la figure (III.5). La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de Fourier [94,95]. Dans le cas des matériaux magnétiques, on généralise la procédure précédente avec l'introduction de spins polarisés. Cette dernière consiste à transformer les deux densités de spin haut (up \uparrow) et de spin bas (down \downarrow) à l'espace réel, e

calculant les deux composantes de V_{xc} , et en les transformant par la suite à la représentation LAPW.

La transformée de Fourier rapide FFT permet d'obtenir la représentation de l'espace réel de la charge interstitielle par laquelle on construit les coefficients des planes en utilisant l'équation (III.14).

Le potentiel d'échange et de corrélation est calculé à chaque point de la maille. La transformée de Fourier rapide est utilisée par la suite pour transformer V_{xc} de l'espace réel à la représentation d'onde plane, à partir de laquelle les coefficients des étoiles sont obtenus.

Mattheiss [96] a utilisé la formule de Wigner [97] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

$$V_{xc} = -\rho^{1/2} \left[0,987 + \frac{0,943656 + 8,8963\rho^{1/3}}{(1 + 12,57\rho^{1/3})^2} \right] \quad (\text{III.73})$$

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

III.8. Amélioration de la méthode FP-LAPW

Le but de la méthode FP-LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [73]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies E_l au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie : Par exemple, les matériaux avec des orbitales 4f [98,99] et les éléments des métaux de transition [100,101, 102]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur. Il existe deux moyens pour traiter cette situation :

- L'usage des fenêtres d'énergie multiple.
- L'utilisation d'un développement en orbital local.

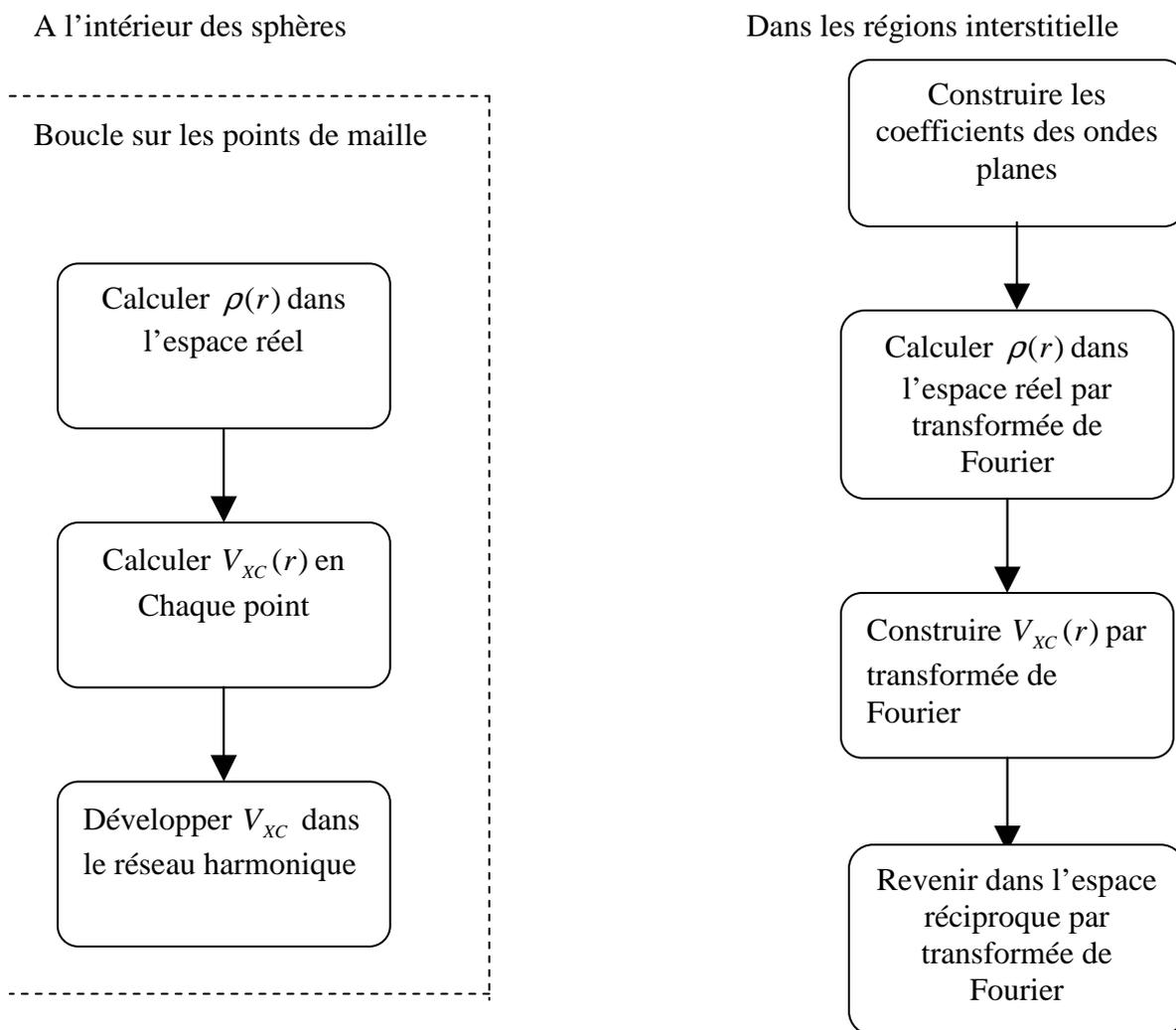


Figure III.5: Calcul du potentiel d'échange et de corrélation.

III.9. Densité de charge de valence :

La fonction d'onde d'un électron de valence dans un cristal n'est pas une entité observable, mais elle permet d'obtenir la valeur de grandeurs physiques observables. La fonction d'onde obtenue à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger est utilisée pour calculer la densité de charge électronique d'un matériau. Le carré de son module représente la probabilité de trouver l'électron dans un volume donné :

$$\sum_{nk} |\psi_{n,k}(r)|^2 d\Omega \tag{III.74}$$

Ce concept de probabilité de présence de l'électron a été envisagé pour la première fois dans l'étude de la molécule d'hydrogène : On a constaté que la distribution de charge des électrons dépend en grande partie de l'état considéré. De ce fait, l'orbitale liante dans les molécules présente toujours une densité de charge électronique maximale au centre de la liaison entre les

deux atomes. Par contre, l'orbitale antiliante se caractérise par un maximum de la densité de charge entre les noyaux.

La densité de charge totale est obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées :

$$\rho(r) = 2e \sum_{n,k} |\psi_{n,k}(r)|^2 \quad (\text{III.75})$$

Où $\psi_{n,k}$ est la fonction d'onde de l'électron de valence, n l'indice de la bande et k le vecteur d'onde.

La densité de charge de valence calculée par la méthode LAPW présente deux composantes :

1. La densité de charge interstitielle, développée en ondes planes, donnée par :

$$\rho(r) = \sum_{kj} W(k, j) \sum_{GG'} \phi_{G',k,j}^* \phi_{G,k,j} e^{i(G-G') \cdot r} \quad (\text{III.76})$$

Où le vecteur r est limité aux régions interstitielles, les $\phi_{G,k,j}$ étant les coefficients du vecteur propre de la j^{ime} bande et W (k, j) représentant le poids associé au point k.

2. Une densité de charge située dans la sphère, donnée par :

$$\begin{aligned} \rho(r) = \sum_v \rho_v(r) K_v(r) = \sum_{kj} W(k, j) \sum_{Glm} \sum_{G'l'm'} \{ & a_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') U_l(r) U_{l'}(r) \\ & + b_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') \dot{U}_l(r) U_{l'}(r) + a_{lm}^*(G) b_{l'm'}(G') U_l(r) \dot{U}_{l'}(r) \\ & + b_{lm}^*(G) b_{l'm'}(G') \dot{U}_l(r) \dot{U}_{l'}(r) \} Y_{lm}^*(r) Y_{l'm'}(r) \end{aligned} \quad (\text{III.77})$$

avec

$$A_{lm} = \sum_G C_G a_{lm}(G) \quad \text{et} \quad B_{lm} = \sum_G C_G b_{lm}(G)$$

La sommation sur k doit être faite dans toute la zone de Brillouin.

La densité de charge dans les sphères est déterminée dans les mailles radiales à l'aide des coefficients harmoniques du réseau. Les densités de charge à l'intérieur des sphères sont construites à partir des vecteurs propres des bandes de la première zone de Brillouin.

III.10. La théorie de la réponse linéaire:

La réponse d'un milieu des ondes électromagnétique peut être décrite en terme de la fonction diélectrique complexe ou la conductivité complexe. Ces grandeurs sont reliées aux changements des états électroniques des matériaux dûs aux champs électromagnétiques ou aux potentiels externes.

La conductivité peut être calculée à partir de la formule de Kubo [103], cette formule est générale et elle très utile dans la formulation des propriétés de transport et les propriétés spectrales dans la matière condensée. L'expression générale de la conductivité par unité de volume est donnée par la formule de Kubo [103] :

$$\sigma_1(\vec{k}, \omega) = \sum_n \frac{1}{\hbar\omega} \int dt \langle n | \vec{J}(\vec{k}, 0) \vec{J}^*(\vec{k}, t) | n \rangle \exp\{-i\omega t\} \quad (\text{III.78})$$

où $|n\rangle$ est un vecteur d'état.

Appliquant statistique de Fermi et depuis intéressant $\vec{k} = 0$ (les transitions interband direct) on arrive au l'expression de réponse linéaire de Kubo-Greenwood [104, 105, 106] :

$$\sigma_{\alpha\beta}^{(1)}(\omega) = \frac{\pi e^2}{m^2 \omega} \sum_k \sum_{nn'} \frac{f(E_{nk}) - f(E_{n'k})}{\omega_{nn'}(k)} \frac{M_{n'n}^\alpha(k) M_{nn'}^\beta(k)}{\omega - \omega_{nn'}(k) + i\gamma} \quad (\text{III.79})$$

où $f(E_{nk})$ est la fonction de Fermi, $\hbar\omega_{nn'}(k) \equiv E_{nk} - E_{n'k}$ est la différence d'énergies E_{nk} de Kohn-Sham, et γ est le paramètre du durée de vie des états excités d'électron de Bloch .

$M_{nn'}^\alpha$ sont les transitions optique des éléments de matrice du dipôle ,dans le cas relativiste ou $\vec{J} = -ec\alpha$, avec α l'opérateur de Dirac, ces éléments donnés par :

$$M_{nn'}^\alpha(k) = \langle \Psi_n^k | c\alpha | \Psi_{n'}^k \rangle \quad (\text{III.80})$$

Ψ_n^k sont les quatre composantes des fonctions d'onde d'électron de Bloch.

III.10.1. La théorie de Drude-Sommerfeld :

La conductivité dans l'équation (III.79) contient une double sommation sur les toutes bandes d'énergie, qui est séparée naturellement dans deux contributions, contribution inter bande ($n \neq n'$), et contribution intra bande ($n = n'$).

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = \sigma_{\alpha\beta}^{\text{inter}}(\omega) + \sigma_{\alpha\beta}^{\text{intra}}(\omega) \quad (\text{III.81})$$

Pour les composantes diagonales du tenseur, les deux termes sont importants, la contribution intra bande d'éléments diagonaux de la conductivité σ est décrit par le modèle de Drude-Sommerfeld [107, 108], dans ce modèle un métal est regardé comme un gaz classique d'électrons exécute le mouvement diffusive. La supposition centrale du modèle est l'existence d'un temps de relaxation τ_D qui est gouverne la relaxation du système à l'équilibre.

En présence d'un champ électrique \vec{E} , la conductivité complexe [103] donnée par :

$$\hat{\sigma}(\omega) = \frac{Ne^2\tau_D}{m} \frac{1}{1 - i\omega\tau_D} = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega) = \frac{\omega_p^2}{4\pi} \frac{1}{1/\tau_D - i\omega} \quad (\text{III.82})$$

ou la fréquence de plasma est donné par l'équation (I.43) et peut être représenté comme suivant

$$\omega_p^2 \equiv \frac{4\pi e^2}{m^2 \Omega} \sum_{nk} \delta(E_{nk} - E_F) |M_{mk}|^2, \quad (\text{III.83})$$

avec E_F , l'énergie de Fermi, Ω est le volume atomique. Le temps de relaxation $\tau_D = 1/\gamma_D$ est différent du temps de relaxation γ dans la contribution interbande (équation (III.79)).

Les composantes de la conductivité optique sont :

$$\sigma_1(\omega) = \frac{\omega_p^2 \tau_D}{4\pi} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau_D^2} \quad (\text{III.84})$$

$$\sigma_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \tau_D}{4\pi} \frac{\omega \tau_D}{1 + \omega^2 \tau_D^2} \quad (\text{III.85})$$

à $\omega = 0$ la conductivité est :

$$\sigma(\omega = 0) = \sigma_{dc} = \frac{1}{4\pi} \omega_p^2 \tau_D \quad (\text{III.86})$$

Alors le modèle de Drude a décrit la conductivité complexe et tous les paramètres optiques qui sont caractérisés complètement par la fréquence de plasma ω_p et le temps de relaxation $\gamma_D = 1/\tau_D$.

Equivalamment, le tenseur diélectrique donné par :

$$\hat{\epsilon}(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\omega/\tau_D} \quad (\text{III.87})$$

Par conséquent la conductivité optique ou bien le tenseur diélectrique est de quantité spectrale important au besoin d'évaluation de l'effet Kerr.

II.10.2. Contribution interbande :

Les propriétés optiques linéaires dans les solides peuvent être décrites avec le tenseur diélectrique complexe $\epsilon = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$, la contribution interbande aux parties imaginaires des éléments du tenseur diélectrique est calculée en sommant les transitions des états occupés dans les bandes de valence aux états vides dans les bandes de conduction la zone de Brillouin, avec les éléments des matrices du moment appropriés. Les parties imaginaires des éléments du tenseur diélectriques est donnée par :

$$\text{Im } \varepsilon(\omega) = \varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{i,j} \int |\langle i | M | j \rangle|^2 (f_i(1-f_j)) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad (\text{III.88})$$

où e et m sont respectivement la charge et la masse, ω est la fréquence de photon, M est l'opérateur impulsion, $|i\rangle$ est la fonction d'onde correspondant à la valeur propre E_i et f_i est la distribution de Fermi pour l'état $|i\rangle$. L'intégrale sur la zone de Brillouin est effectuée par la méthode du tétraèdre.

Les parties réelles des éléments du tenseur diélectrique sont obtenues en utilisant les relations de Kramer [6, 7] et Kronig [8, 9].

Le tenseur de la conductivité est donnée par :

$$\text{Re}(\sigma) = \frac{\omega}{4\pi} \text{Im}(\varepsilon(\omega)) \quad (\text{III.89})$$

III.11. La structure du programme de WIEN 2K :

Dans ce travail, on a utilisé la méthode LAPW avec le code Wien [109] qui est une implémentation de cette méthode. Ce code est réalisé par une équipe de l'université d'Autriche sous la direction de professeur P. Blaha, K. Schwarz, et P. Sorantin.

Dans ce qui suit on donne un bref aperçu sur ce Programme :

III.11.1. Les mots clés :

Cristal, la méthode des ondes planes augmentées (LAPW), structure des bandes, le gradient du champ électrique, la densité de charge électronique (du spin), et l'énergie totale.

III.11.2. Nature du problème physique :

Le calcul de la densité du spin, l'énergie totale, l'énergie de Kohn et Sham, et le gradient du champ électrique aux sites nucléaire, pour différents approximations de la densité locale dans une variété de groupe d'espace cristalline, avec ou sans corrections relativistes, avec un potentiel total ou dans l'approximation muffin-tin.

III.11.3. La méthode de la solution :

Les orbitales de Kohn et Sham sont développées dans une d'onde plane linéairement augmentée qui est utilisée dans la construction des équations séculaire généralisées à partir d'un potentiel de départ qui est la superposition des potentiels atomiques tronqué au rayon muffin-tin (le rayon des sphères non chevauchées centrées à chaque site nucléaire). La diagonalisation produit les premières valeurs propres et les vecteurs propres en chaque points- k de la zone de Brillouin. Les densités du spin sont construite par la suite. A partir desquelles

des nouveaux potentiels sont obtenus par la combinaison des multipôles, Fourier, et des techniques numériques pour résoudre l'équation de Poisson. Donc, une nouvelle matrice séculaire est générée. Ce cycle est répété plusieurs fois jusqu'à atteindre une certaine condition des convergence. La correction relativiste peut être incluse pour les états des cœurs et approximativement pour les états de valence (correction scalaire relativiste).

III.11.4. Sommaire de la structure du programme :

Dans ce qui suit, on donne un bref sommaire sur la structure de ce programme Wien. Ce code est constitué de plusieurs programmes tel que le LSTART, qui est une modification du code LSDA utilisé dans la génération du potentiel de départ (potentiel atomique superposé).

A partir de ce dernier, un calcul self-consistent est effectué.

1. Calculer la densité atomique superposée.
2. LAPW0 : Générer le potentiel à partir des densités calculées en 1.
3. LAPW1 : Calculer les valeurs et les vecteurs propres.
4. LAPW2 : Calculer la densité de valence à partir des vecteurs propres.
5. CORE : Calculer les états et la densité du cœur.
6. MIXER : Mixer la densité résultante et la densité d'entrée, et vérifier le critère de convergence.

Le même cycle se répète chaque fois jusqu'à la satisfaction des critères de convergence.

Dans ce programme, la distinction intuitive entre les états du cœur et les états de valence est faite qualitativement : les états du cœur sont ceux qui ont une charge entièrement confinée dans les sphères. Fréquemment, il est aussi utile de distinguer un troisième type d'état nommé les états semi-cœur. Ces états sont liés substantiellement sous l'énergie de Fermi, et leur charge n'est pas complètement confinée dans la sphère. Ce programme permet le traitement des calculs de spin polarisé par une simple réplication de quelques étapes pour le spin haut et le spin bas.

III.11.5. Définition des programmes

LSTART : C'est une version modifiée du code LSDA atomique de Desclaux [110]. Il est utilisé dans la génération du potentiel atomique tronqué au rayon muffin-tin.

LAPW0 : Ce programme utilise la densité d'électron pour calculer le potentiel

$$V_{coul} = V_{Ne} + V_{ee}, \quad V_{XC} \quad \text{et} \quad V_{tot} = V_{coul} + V_{XC}.$$

LAPW1 : dans ce programme, la matrice **H** de l'hamiltonien de Kohn et Sham et la matrice de chevauchement **S** sont construits, les valeurs propres sont aussi obtenus (dans les fenêtres d'énergie prédéfinies).

LAPW2 : dans lequel des valeurs et les vecteurs propres (solution de l'équation de Kohn et Sham) trouvées par LAPW1, sont utilisées pour calculer l'énergie de Fermi et le développement de la densité du spin. Ceci est fait pour chaque état occupé et a chaque point-k dans la zone de Brillouin.

A partir de ces développements, les charges correspondantes (partielle) sont obtenues par intégration.

CORE : c'est une autre version modifier du LSDA de Desclaux [110]. Il est utilisé dans la résolution des états du cœur de la partie sphériques du potentiel total.

MIXER : dans ce programme, les densités d'électron (d'entrée et sortie) sont combinées et mixées.

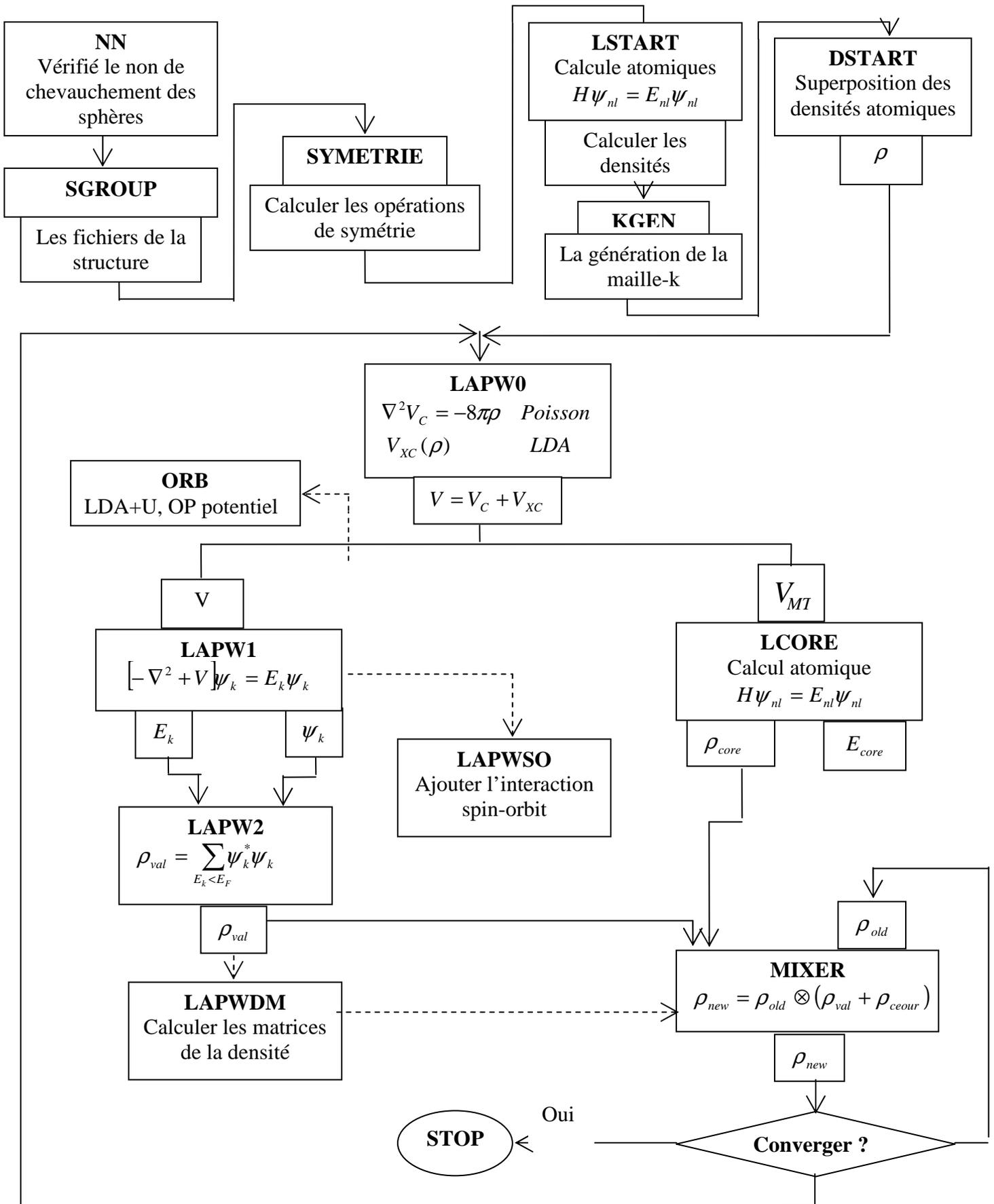


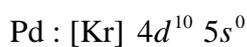
Figure III.6: Programme de structure de Wien2k.

Chapitre IV
Résultats et discussion

IV.1. Détails de calcul théorique :

Dans la méthode FP-LAPW [56, 73], l'espace est divisé en sphères MT séparées par une région interstitielle, dans ce contexte les fonctions de base sont développées en harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères et en série de Fourier dans la région interstitielle. Dans ce travail, l'interaction spin-orbite est incluse dans tous les calculs. Les rayons MT sont choisis de telle sorte que les sphères ne chevauchent pas, il sont 2.4 Bohr pour le palladium (Pd), et 2.2 Bohr pour le cobalt (Co) et le Galium (Ga), et 2.3 Bohr pour l'atome (Sn) et le Tellure (Te). Par contre pour la structure $C1_b$, la valeur 2.3 Bohr est choisie pour toutes les atomes (Pd, Co, Sn, Ga, Te). Les fonctions de base sont développées jusqu'à $R_{Mt} K_{\max} = 9$ (R_{Mt} est le plus petit des rayons Muffin-tin et K_{\max} est le vecteur d'onde de coupure des ondes planes) et $l_{\max} = 10$ pour le développement de la charge et du potentiel non-sphériques. On a utilisé la fonctionnelle de Perdew et Burke [52] pour le potentiel d'échange et de corrélation, pendant que le coupure de potentiel est 14. Pour l'intégration on a utilisé une maille de 3000 points-k dans la première zone de Brillouin correspondant à 104 pour la structure $L2_1$. Pour la structure $C1_b$, on a utilisé 172 points avec une convergence de 0.1 mRy. Notons que le rayon de coupure $R_{Mt} K_{\max}$ et le nombre de points N_{kpt} ont été choisis après des tests de convergence. Les résultats obtenus sont illustrés dans les figures (IV.1) et (IV.2) pour les deux structures des alliages de Heusler et demi Heusler, Pd_2CoSn et $PdCoSn$ respectivement. D'après ces figures, on remarque que la variation de l'énergie totale est négligeable en passant de 70 à 104 points pour Pd_2CoSn et de 172 à 204 pour $PdCoSn$. Alors on va utiliser 104 points-k pour les alliages de Heusler Pd_2CoX , et 172 points-k pour les alliages demi-Heusler $PdCoX$, ($X = Sn, Ga, Te$). La même remarque est aussi valable pour le deuxième paramètre $R_{Mt} K_{\max}$, car la variation de l'énergie totale est négligeable en passant de 7 à 9.

Les configurations électroniques de valence des atomes constituant les alliages de Heusler et demi-Heusler étudiées sont :



Sn: $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^2$

Ga: $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 3p^1$

Te: $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^4$

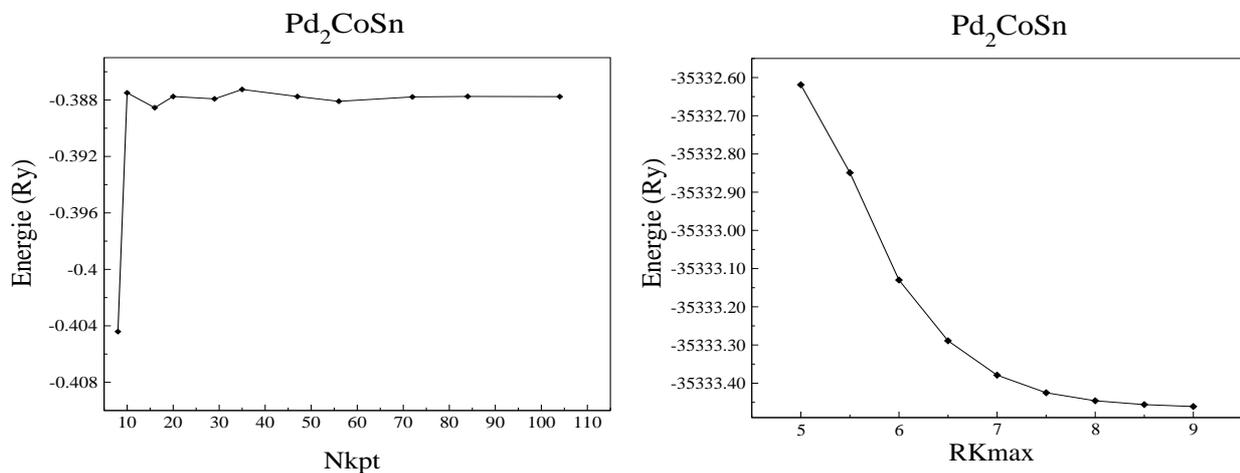


Figure IV.1 : La variation de l'énergie totale en fonction des paramètres N_{kpt} et $R_{Mt} K_{max}$ pour la structure Pd_2CoX , ($X = \text{Sn}, \text{Co}, \text{Te}$)

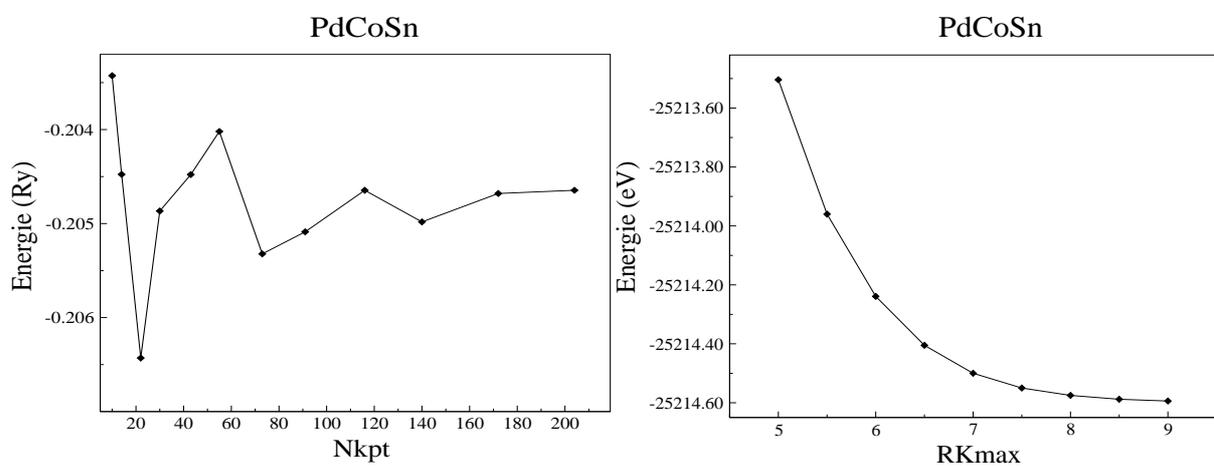


Figure IV.2 : La variation de l'énergie totale en fonction des paramètres N_{kpt} et $R_{Mt} K_{max}$ pour PdCoX , ($X = \text{Sn}, \text{Co}, \text{Te}$).

IV.2. Etudes des alliages de Heusler Pd_2CoX ($X = Sn, Ga, Te$)

IV.2.1. Les Propriétés structurales :

L'étude des propriétés d'équilibre des alliages consiste à déterminer le paramètre de réseau à l'équilibre, le module de compression B et sa dérivé B' . Afin de calculer ces grandeurs on calcul l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètres de réseau. Les valeurs obtenues sont ajustées à l'aide de l'équation d'états de Murnaghan [111] donnée par la formule suivante :

$$E(v) = \frac{BV}{B'} \left[\frac{(V_0/V)^{B'}}{B'-1} - 1 \right] + cst \quad (IV.1)$$

avec

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (IV.2)$$

et

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B} (V - V_0) \quad (IV.3)$$

où B et B' dénotent le module de compression et sa dérivé, respectivement. V_0 est le volume de l'état fondamental.

Le paramètre de réseau à l'équilibre est obtenu à partir de la minimisation de la courbe $E_{Tot}(a)$.

La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire des alliages de Heusler Pd_2CoX , ($X = Sn, Ga, Te$) pour les deux états non-magnétique (NM) et ferromagnétique (FM) est montrée dans la figure (IV.3). Les différences d'énergies totales ($E_{FM} - E_{NM}$) obtenues pour ces matériaux sont récapitulées dans le tableau (IV.1). Ces valeurs indiquent que l'état (FM) est la plus favorable énergétiquement pour tous les composés. Les paramètres d'équilibre de l'état (FM) sont aussi montrés dans le tableau (IV.1).

		a_o (Å)	B (GPa)	B'	ΔE_{FM-NM} (mRy/f.u)
Pd_2CoSn	NM	6.28	158.16	5.01	
	FM	6.32	142.92	5.36	-0.0298
Pd_2CoGa	NM	6.06	171.21	5.01	
	FM	6.09	159.37	5.47	-0.0293
Pd_2CoTe	NM	6.37	138.04	5.35	
	FM	6.43	120.52	5.04	-0.0365

Tableau (IV.1) : Les propriétés structurales ; le paramètre de réseau a_o , le module de compression B et sa dérivé B' , la différence d'énergie ΔE_{FM-NM} .

Il est claire du tableau (IV.1) que le paramètre de réseau est déterminé par l'atome X ; c'est-à-dire il est grand pour l'atome le plus lourd (Te).

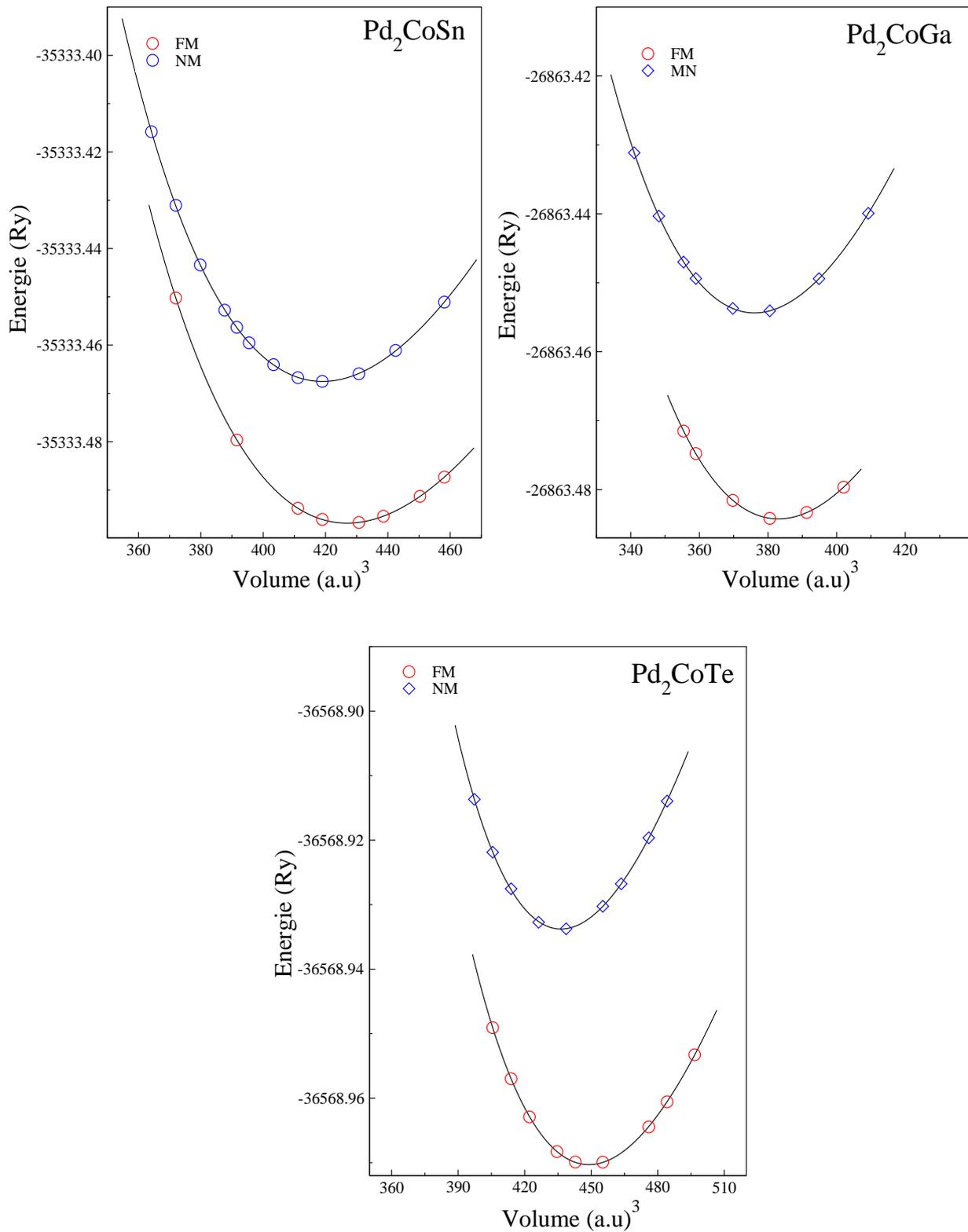


Figure IV.3 : L'énergie totale en fonction du paramètre de réseau pour les deux états ferromagnétique (FM) et non-magnétique (NM) des alliages de Heusler Pd_2CoX , ($X = Sn, Ga, Te$).

IV.2.2. Les propriétés magnétiques :

La description du magnétisme peut donner un aperçu sur le changement des éléments forment le matériau comparé à leurs équivalents en volume. Le moment magnétique total ainsi que les moments par site sont donnés dans le tableau (IV.2).

	μ_{Totale} (μ_B /f.u)	μ_{Pd} (μ_B /atome).	μ_{Co}	μ_X
Pd_2CoSn	1.742	0.0331	1.75	-0.011
Pd_2CoGa	1.75	0.034	1.758	-0.015
Pd_2CoTe	1.98	0.088	1.843	0.006

Tableau (IV.2) : Le moment magnétique total de Pd_2CoX , ($X= Sn,Ga,Te$), et le moment magnétique pour Pd, Co, X .

Le moment magnétique local du Co est plus grand que celui de l'élément en volume ($1.7 \mu_B$) [112]. Le moment magnétique local sur le site X est antiferromagnétique (sauf Te), mais avec une petite valeur. Le moment magnétique local du Co augmente quand X varie vers le bas ou vers le droite du tableau périodique. Ceci peut être expliqué par l'augmentation du rayon de l'atome X, qui est lié à l'augmentation du paramètre de réseau.

IV.2.3. Les Propriétés électroniques :

Les figures (IV.4)-(IV.10), montrent les densités d'états totales et partielles, et les structures des bandes des composés ferromagnétiques Pd_2CoX , ($X = Sn,Ga,Te$), on observe l'absence de gap dans ces matériaux, alors ces alliages sont des métaux. La décomposition des densités d'états (densités d'états partielles) permet d'identifier l'origine des structures des pics. Les états d du spin haut ont complètement occupés et les largeurs des bandes indiquent qu'ils sont localisés comme les électrons d du Pd. Par contre les états d du spin bas sont presque vides. Alors les électrons des états d du spin haut forment avec ceux du Pd une bande d commune, par contre ceux des états d de spin bas sont presque exclus des sites du cobalt. La même chose a été trouvé pour les alliages de Heusler à base de Mn [113].

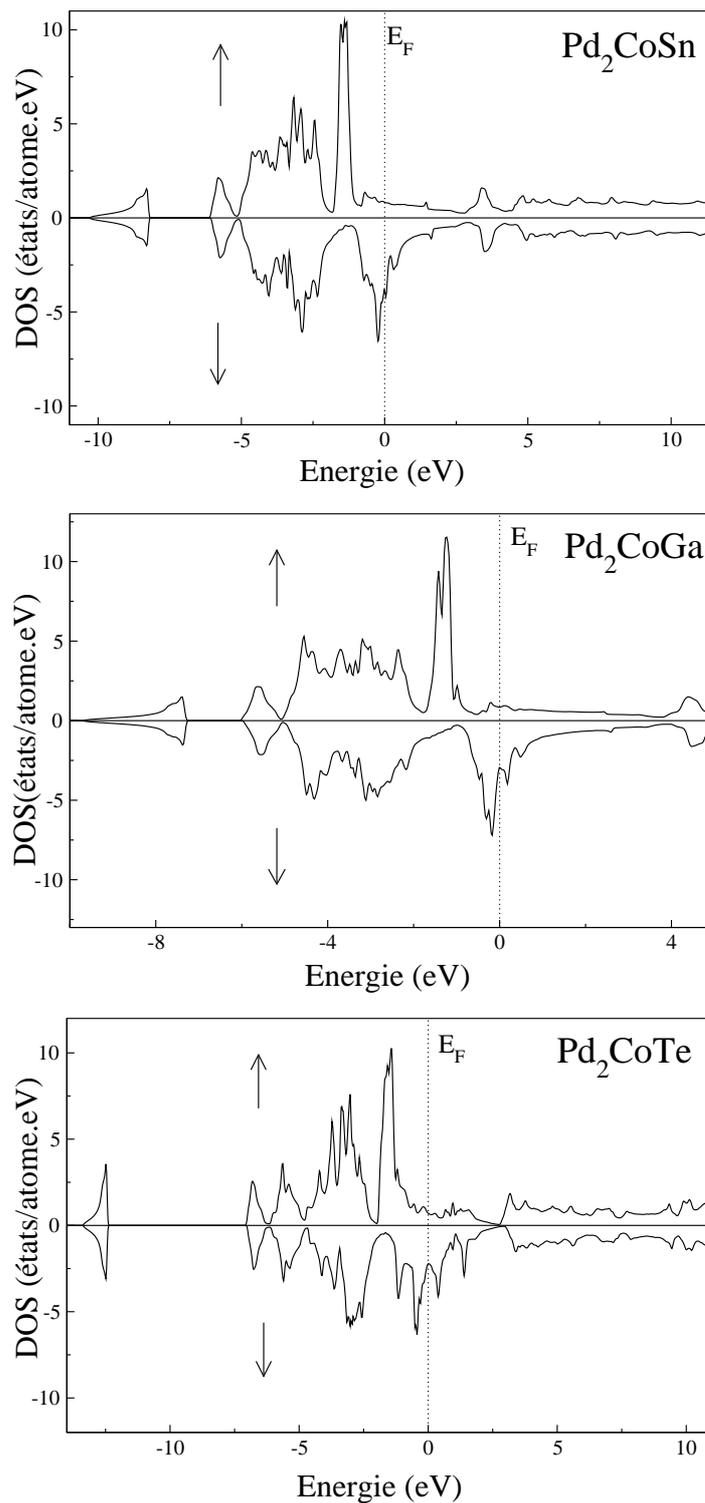


Figure IV.4 : La densité totale de deux directions de spin (haut et bas) des alliages de Heusler Pd_2CoX , ($X = Sn, Ga, Te$).

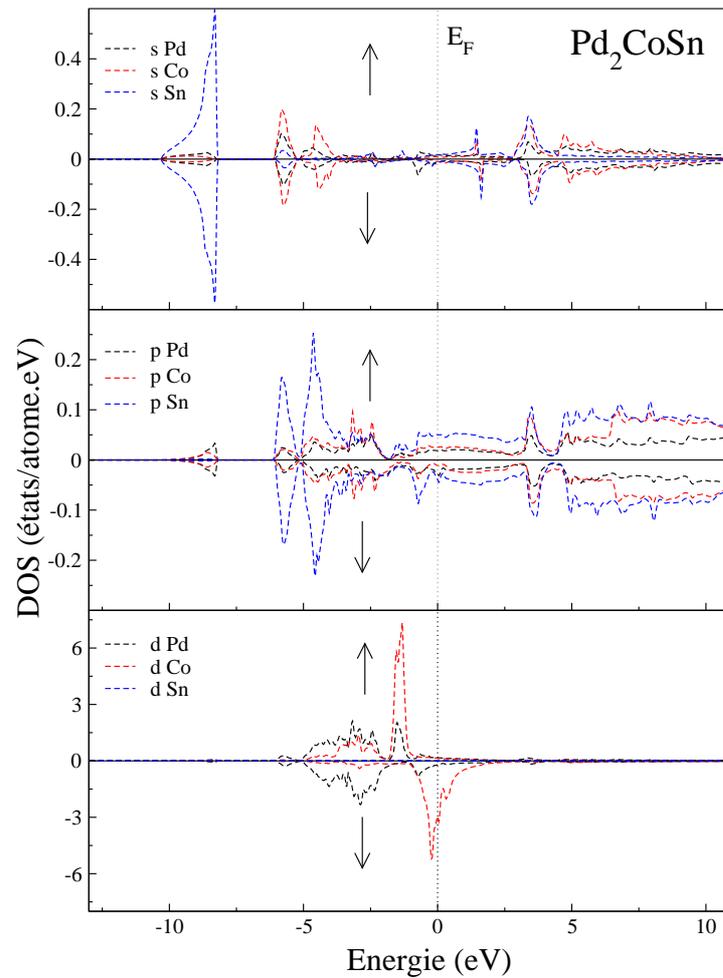


Figure IV.5 : Les densités d'états partielles de Pd_2CoSn .

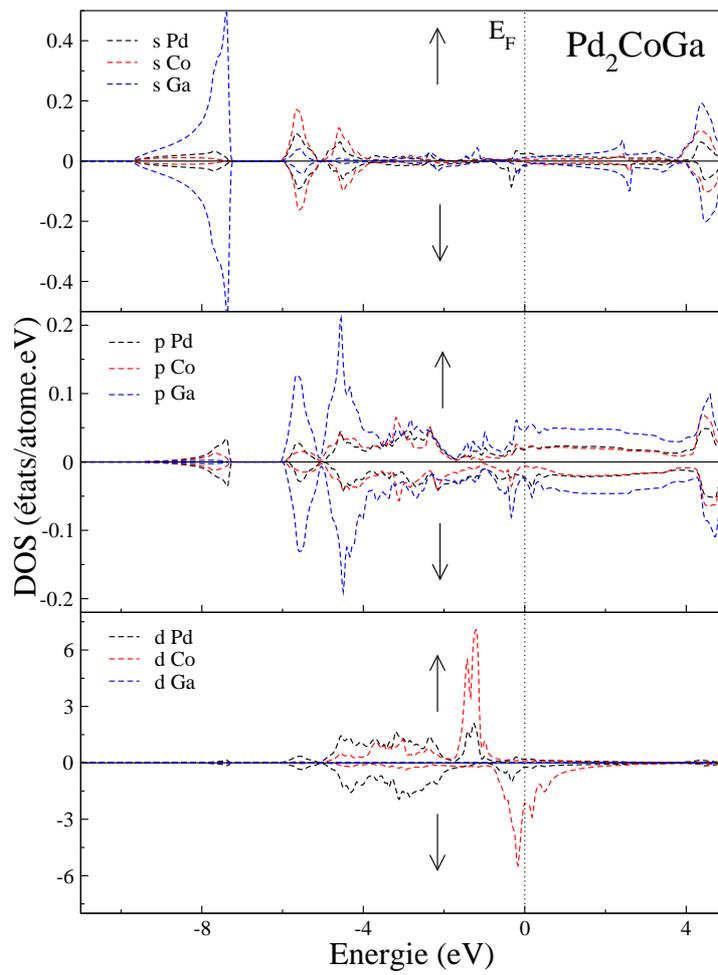


Figure IV.6 : Les densités d'états partielles de Pd_2CoGa .

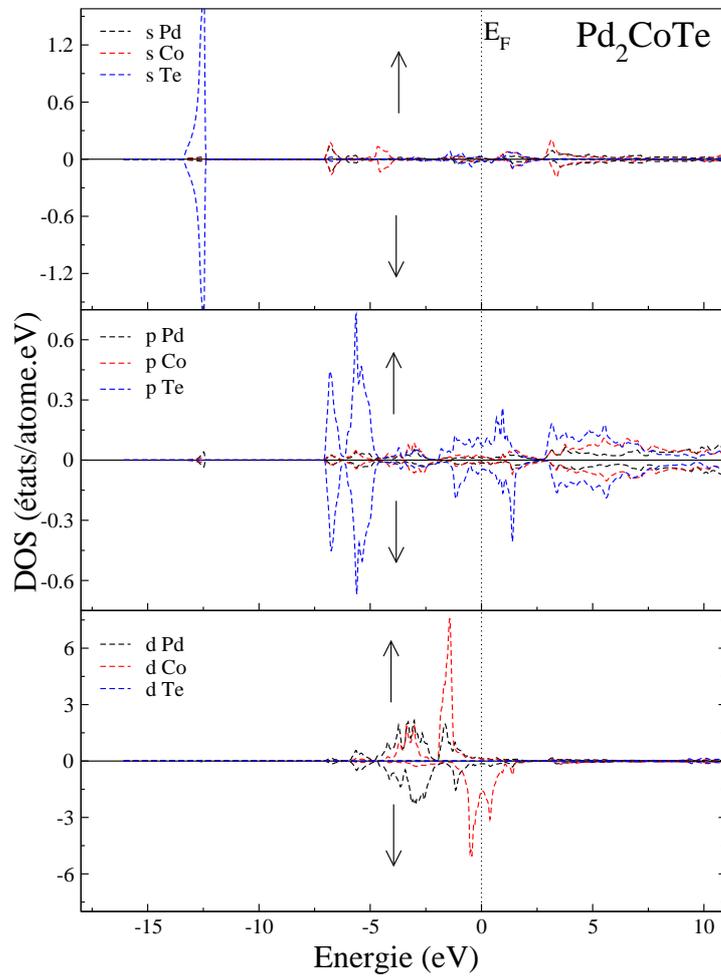
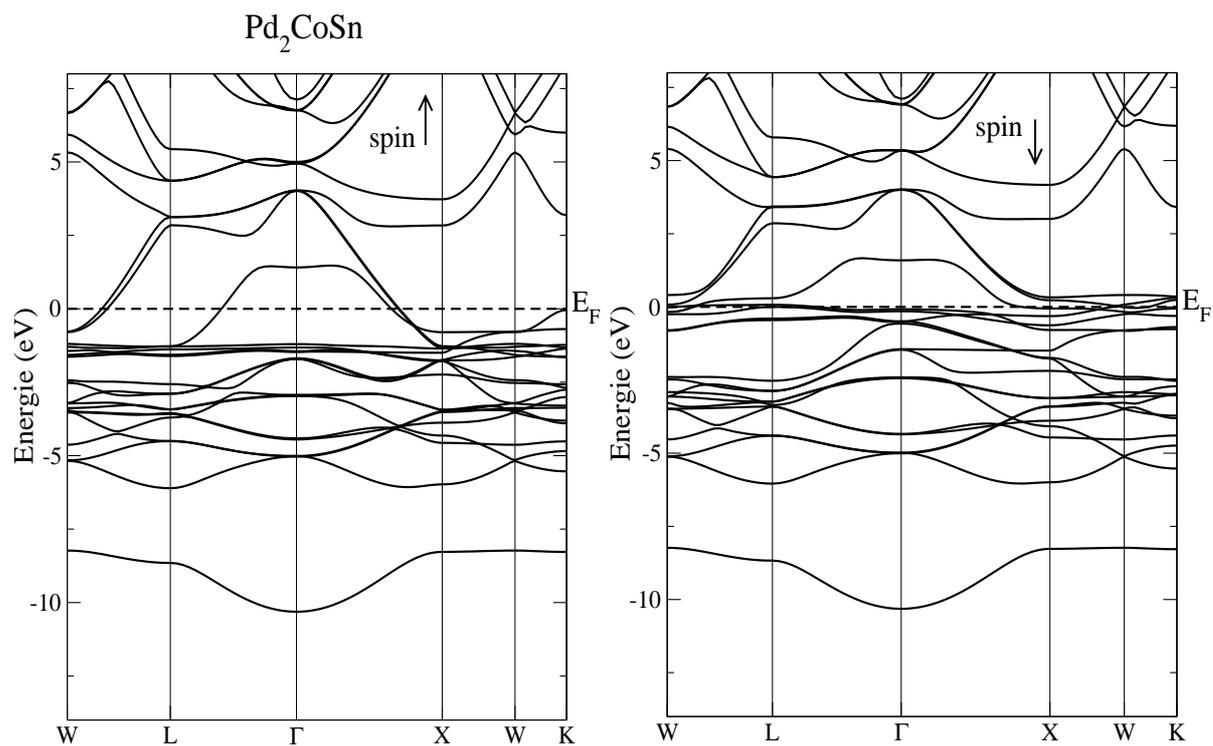
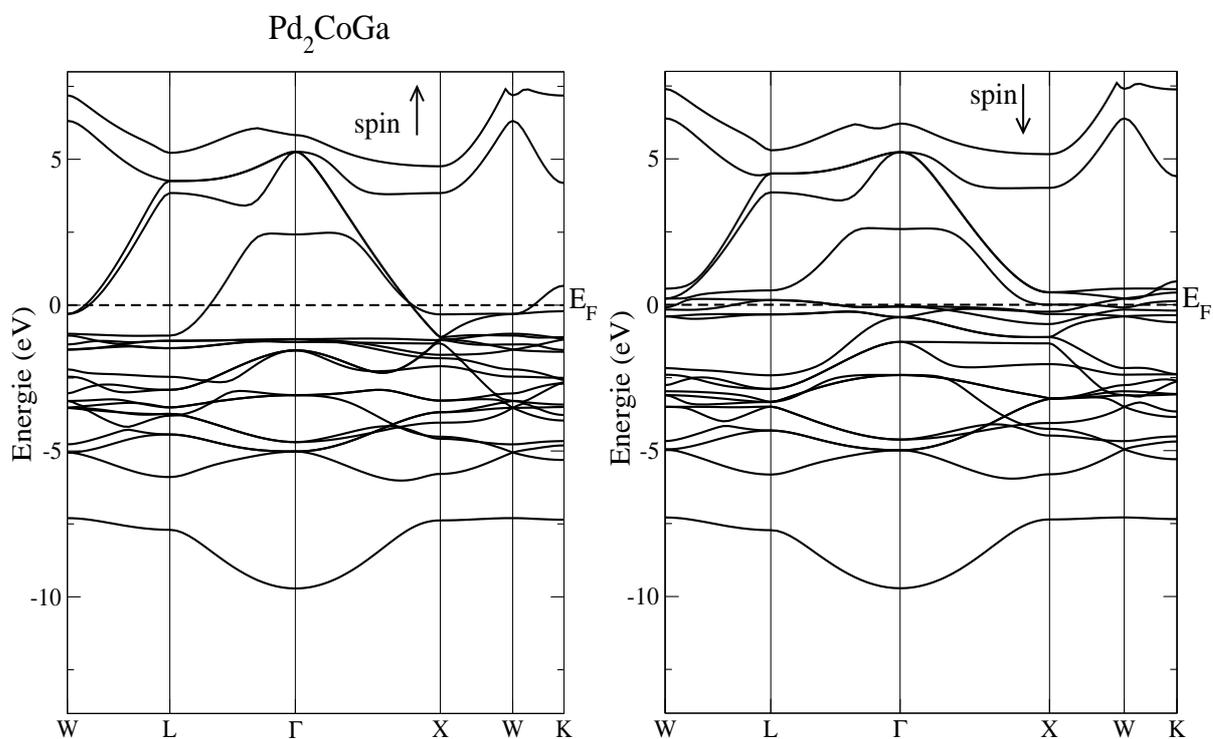


Figure IV.7 : Les densités d'états partielles de Pd_2CoTe .

Figure IV.8 : La structure de bandes de Pd_2CoSn pour les deux directions de spin.Figure IV.9 : La structure de bandes de Pd_2CoGa pour les deux directions de spin.

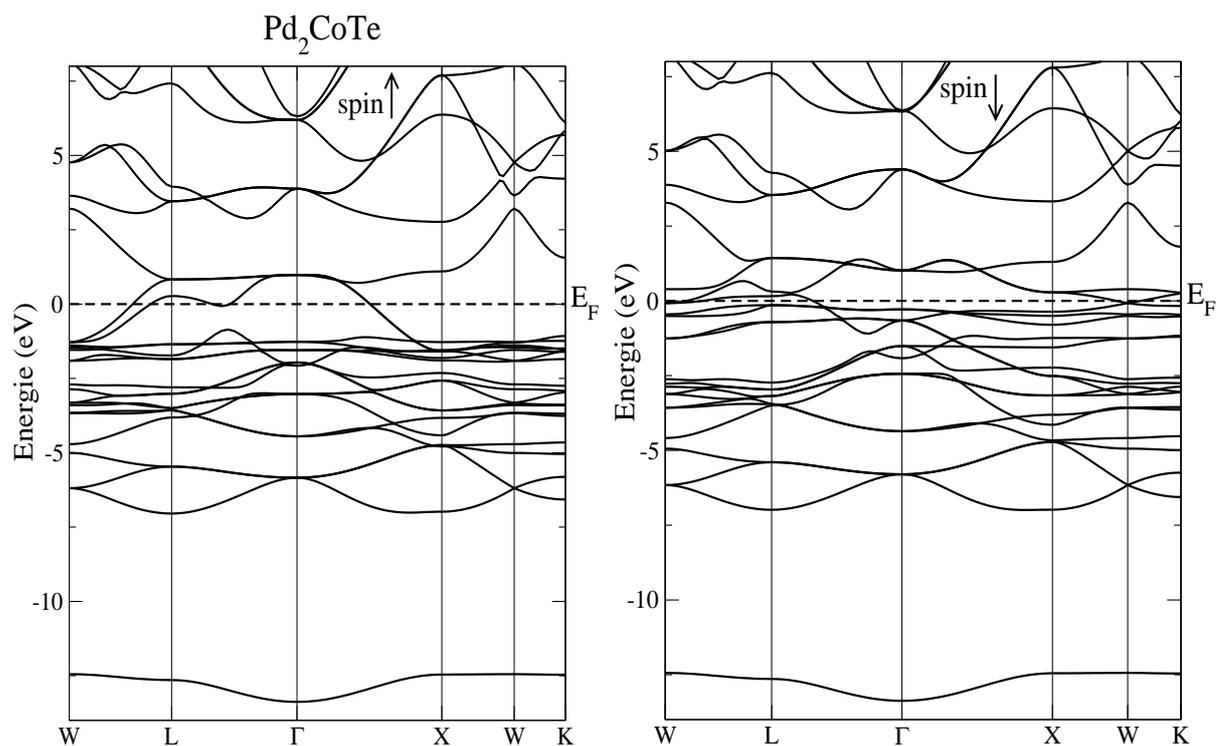


Figure IV.10 : La structure de bandes de Pd_2CoTe pour les deux directions de spin.

IV.2.4. Les propriétés magnéto-optiques (MO) :

Comme les propriétés optiques sont dépendent de la maille des points-k utilisée pour l'intégration dans la zone de Brillouin, nous avons utilisé une dense maille de 16000 points-k dans la ZB, correspondante à 1183 pour la zone irréductible.

L'angle de Kerr complexe décrit l'état de polarisation de la lumière réfléchiée de la surface d'un milieu aimanté. Cependant, cet angle dépend des éléments diagonal et non-diagonal du tenseur diélectrique d'une manière compliquée, donc il est difficile de faire une association directe entre la structure électronique calculée et les pics observés dans les spectres de rotation et l'ellipticité de Kerr.

Il est important que les calculs *ab initio* donnent une bonne description des conductivités optiques expérimentales et prédissent correctement MOKE. Donc, on considère l'effet des temps de vie (qu'on note par δ dans la suite) qui joue (expérimentalement) un rôle considérable dans les transitions optiques. Théoriquement, l'inclusion de l'effet du temps de vie, lisse les pics dans les spectres calculés. Les états excités n'ont pas un temps de vie infini, mais ils devient décliner après un certain temps, de plus le temps de vie dépend de l'état considère. Dans ce travail, on va prendre un seul temps de vie pour tous les états.

Le tenseur diélectrique (ϵ) est relié au tenseur de conductivité par :

$$\epsilon_{ij} = \delta_{ij} + \frac{i4\pi}{\omega} \sigma_{ij} + \epsilon_{drude}(\omega) \delta_{ij} \quad (IV.4)$$

où $\epsilon_{drude}(\omega)$ représente la contribution intrabande due aux porteurs libres à l'élément diagonal du tenseur diélectrique et elle est donnée par le modèle de Drude :

$$\epsilon_{drude}(\omega) = \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad (IV.5)$$

où ω_p est la fréquence de plasma et γ est la fréquence de collision. Dans la suite nous la référons pour le terme de Drude $\frac{1}{\tau_D} = \hbar\gamma$.

Les valeurs des fréquences de plasma ω_p calculées, sont données dans le tableau (IV.3) pour les matériaux étudiés.

	<i>Pd₂CoSn</i>	<i>Pd₂CoGa</i>	<i>Pd₂CoTe</i>
ω_p (eV)	6.99	6.8	5.63

Tableau (IV.3) : Les fréquences de plasma (ω_p) calculés pour les éléments *Pd₂CoX*, ($X = Sn, Ga, Te$).

Les effets magnéto-optiques (MO), sont analysés en détail par la représentation de partie imaginaire du dénominateur de la relation (I.109) [114].

Pour analyser les pics et les structures des spectres de Kerr en terme des transitions interbandes, on utilise le spectre $\omega\sigma_{xy}$ au lieu de σ_{xy} , car on peut décomposer la partie imaginaire $\omega\sigma_{xy}$ en différentes contributions de points de bandes, les transitions des bandes occupées au dessous du niveau de Fermi aux bandes vides au dessus du niveau de Fermi. Cette technique permet d'assigner les pics aux structures de bande [3].

Il est clair de la relation donnant l'angle de Kerr complexe (I.109), que la rotation de Kerr dépend d'une manière très complexe des parties diagonale et non-diagonale du tenseur de conductivité, qu'on peut relier à leurs tour aux éléments du tenseur diélectrique. Par exemple, l'angle de Kerr prend une grande valeur pour grande valeur de l'élément non-diagonal et une petite valeur de l'élément diagonale du tenseur σ .

Les parties réelles et imaginaires de ϵ_{xx} sont données dans les figures (IV.11). A partir de ces figures, nous remarquons que la partie réelle de ϵ_{xx} s'annule au voisinage de 2.37

eV pour les deux éléments Pd_2CoSn et Pd_2CoGa , et à 2.61 pour le Pd_2CoTe , et leurs parties imaginaires prend les valeurs minimums aux même énergies.

Dans les figures (IV.12) nous montrons les parties réelles et imaginaires de σ_{xx} . La partie réelle de σ_{xx} est plus grande que la partie imaginaire au dessus de 1.54 eV pour les deux composés Pd_2CoSn et Pd_2CoGa , et 0.78 eV pour Pd_2CoTe , cette observation peut être utilisée comme une limite pour les spectres expérimentaux. Par exemple, dans le calcul de Revindran et al [115], le spectre de σ_{xx} a montré que la partie réelle est plus grande que la partie imaginaire au dessous de 7 eV et cette prédiction est consistante avec les spectres de Di et Uchiyama dans MnBi [116]. On observe aussi que les parties réelles de σ_{xx} pour les deux premiers composés sont similaires.

La figure (IV.13) montre les parties réelles et imaginaires de $\omega\sigma_{xy}$ pour les trois matériaux Pd_2CoX , ($X = Sn, Ga, Te$). Les parties imaginaires de $\omega\sigma_{xy}$ pour Pd_2CoSn et Pd_2CoGa montrent une grande similarité au moins pour les bases fréquences et cette ressemblance peut être expliquée par la similarité des structures de bandes des deux matériaux (voir figures IV.8 et IV.9), de plus les valeurs des fréquences de plasma des deux matériaux sont presque égale. Il y a un pic dominant presque à la même énergie 2.53 eV et une autre proéminent au voisinage de 0.94 eV. Tandis que les valeurs numériques de $Im(\omega\sigma_{xy})$ en chaque pic pour les deux matériaux sont différentes. La partie imaginaire de $(\omega\sigma_{xy})$ est proportionnelle à la différence des absorptions correspondantes polarisées circulairement droite et gauche [117]. Elle est reliée aux transitions interbandes, et elle est s'annule aux fréquences des photons pour lesquelles le coefficient d'absorption de la lumière polarisée droite est égal à celui de celle polarisée gauche.

La partie imaginaire de $\omega\sigma_{xy}$ pour Pd_2CoTe est différente de celle des deux premiers composés, car la structure de bande du premier est aussi différente de celle des deux premiers composés.

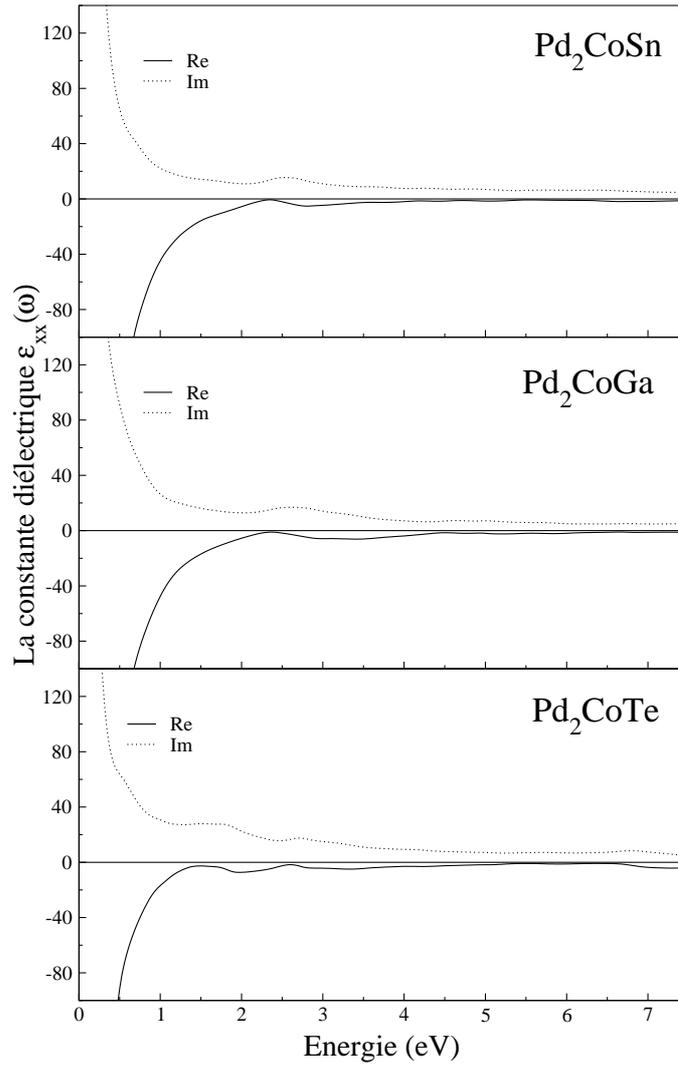


Figure IV.11 : Les parties réelles et imaginaires de la constante diélectrique diagonale ϵ_{xx} de deux contributions interbande et intrabande des alliages de Heusler Pd_2CoX , ($X = Sn, Ga, Te$), ($\delta = 0.1 eV$ et $1/\tau_D = 0.06 eV$).

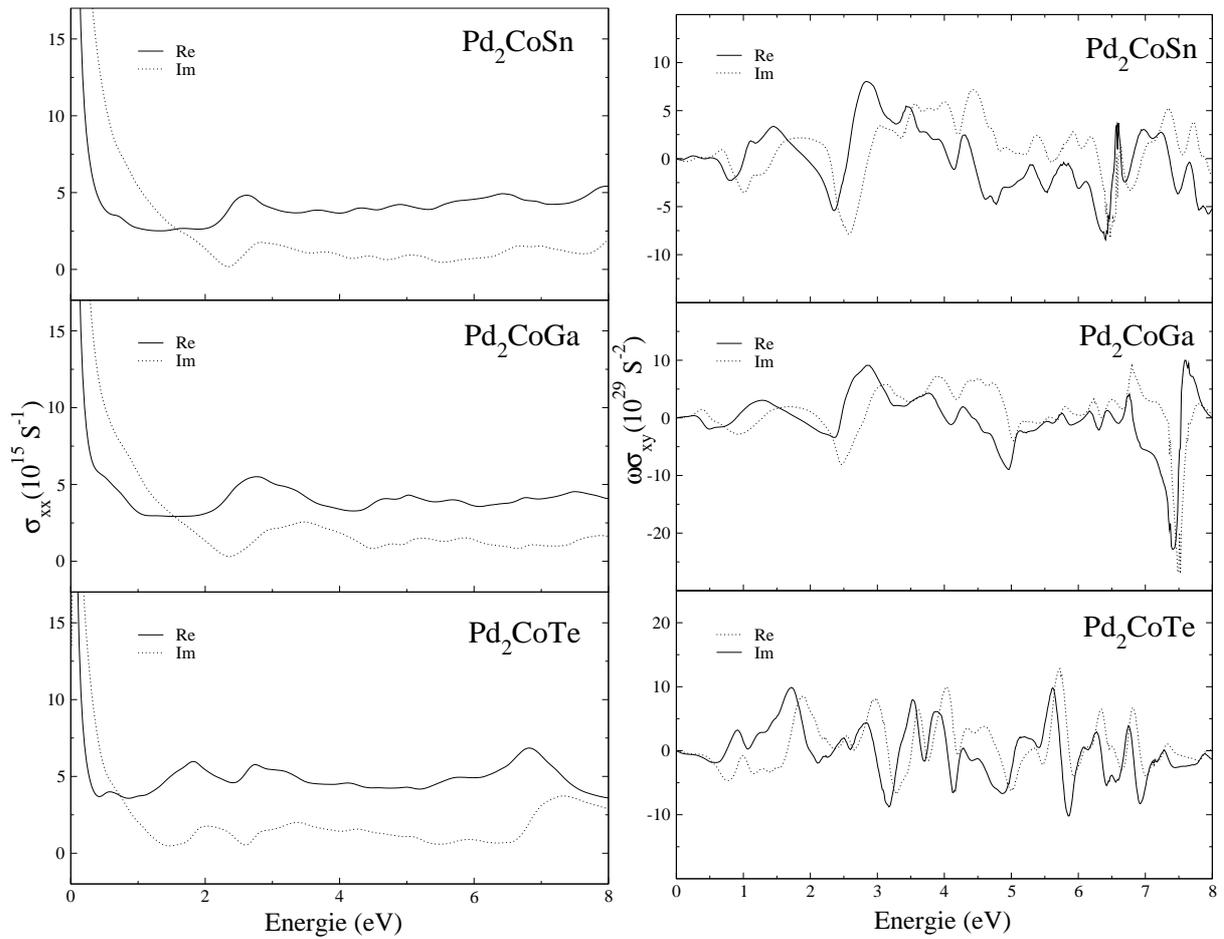


Figure IV.12 : Le spectre de la conductivité complexe diagonale (à gauche) et off-diagonale (à droite) des alliages de Heusler Pd_2CoX , ($X = Sn, Ga, Te$), ($\delta = 0.1\text{ eV}$ et $1/\tau_D = 0.06\text{ eV}$).

Finalement, la rotation θ_K et l'ellipticité ε_K de Kerr pour les alliages de Heusler Pd_2CoX , ($X = Sn, Ga, Te$) sont calculés à partir des valeurs σ_{xx} et σ_{xy} en utilisant l'équation (I.109). Les spectres obtenus sont présentés dans la figure (IV.13).

Les formes des spectres de rotation de Kerr pour ces alliages possèdent des pics à différentes énergies. Le tableau (IV.4) donnent les positions des pics et les θ_K correspondante ainsi que les valeurs de $\text{Im}(\omega\sigma_{xy})$.

Composé	Energie (eV)	θ_K (deg)	$\text{Im}(\omega\sigma_{xy}) (\times 10^{29} S^{-2})$
<i>Pd₂CoSn</i>	1.32	0.33	-1.12
	1.96	-0.40	2.36
	2.34	0.61	-3.47
	3.49	-0.66	4.53
	6.42	0.45	-7.00
<i>Pd₂CoGa</i>	2.37	0.51	-7.36
	3.90	-0.70	7.16
	4.32	-0.70	6.07
	7.44	1.49	-26.97
<i>Pd₂CoTe</i>	0.81	0.64	-4.36
	1.73	-0.65	3.20
	4.00	-0.70	9.41
	5.63	-0.70	11.38

Tableau IV.4 : la position de pic, la rotation θ_K de Kerr, et la valeur de la partie imaginaire de $\omega\sigma_{xy}$.

De plus, les différences dans les spectres de rotation pour ces composés est une signature de l'effet de l'atome X et une indication de l'importante relation entre la conductivité optique et la structure de bande son oublier l'effet du couplage spin orbite qui devient important pour les éléments lourds.

Dans le but d'expliquer l'origine de spectre de rotation de Kerr, on doit considère la contribution du numérateur et du dénominateur de la relation (I.109), c'est à dire σ_{xy} et $D = \sigma_{xx} [1 + (4\pi i/\omega)\sigma_{xx}]^{1/2}$. Une petite valeur de D ou une grande valeur de σ_{xy} peut donner un pic dans le spectre de rotation de Kerr [118]. Pour *Pd₂CoSn* si on considère le pic à 1.32 eV ($\theta_K = 0.33^\circ$), la valeur de $\text{Im}(\omega\sigma_{xy})$ est petite par contre $\text{Im}D$ est grande qui peut être évaluée des valeurs de σ_{xx} ou ϵ_{xx} (voir figures IV.11, IV.12) et on peut dire que ce pic est attribué à une minimum du dénominateur . Par contre le pic à 2.34 eV est attribué à une grande valeur σ_{xy} .

L'ellipticité polaire de Kerr ε_K , est une mesure de la déformation de la forme d'onde réfléchie, la plus grande valeur de ε_K est obtenue pour Pd_2CoGa au voisinage de 7 eV.

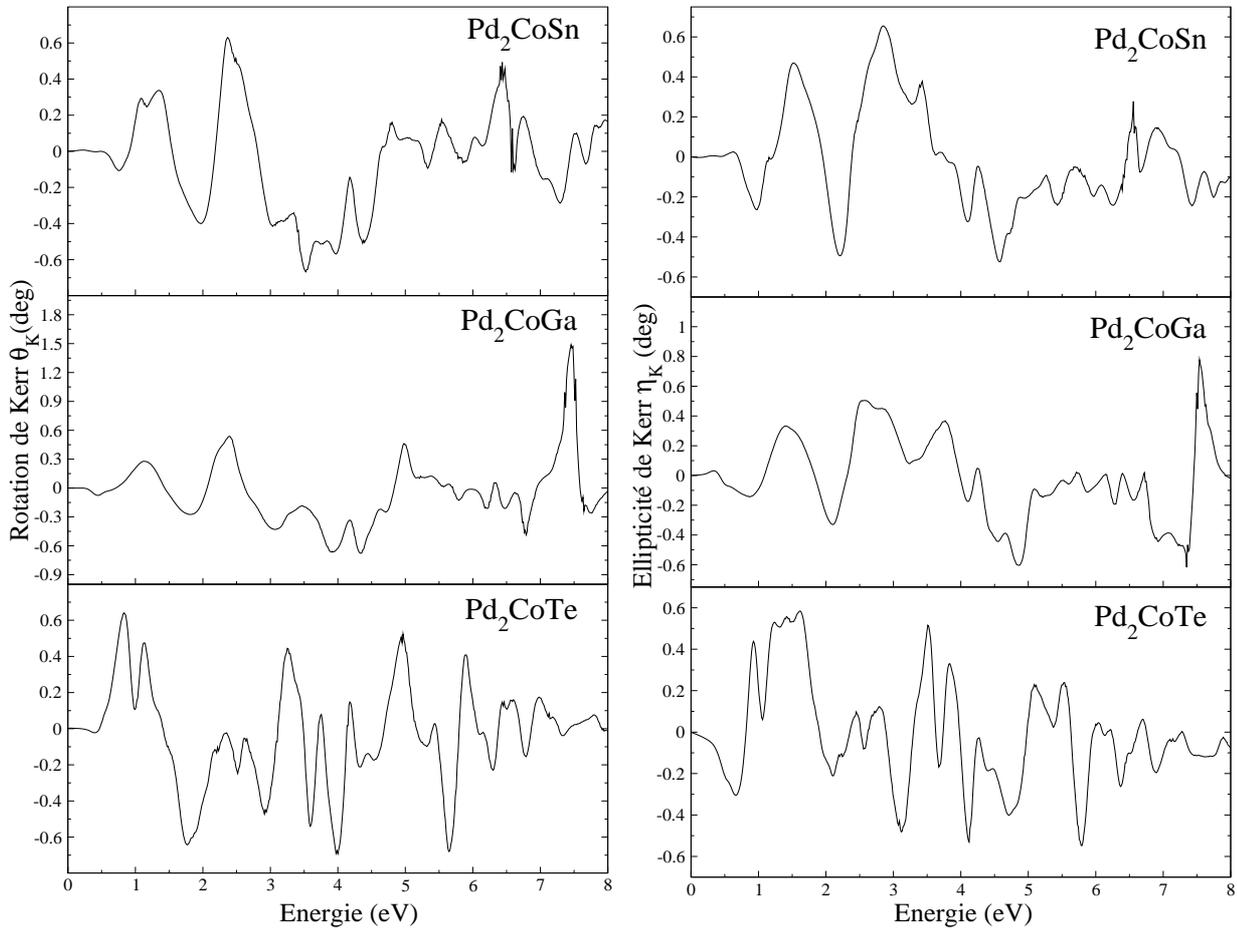


Figure.IV.13 : Les spectres de la rotation de Kerr (à gauche) et l'ellipticité de Kerr (à droite) pour les éléments de Heusler Pd_2CoX , ($X = Sn, Ga, Te$), ($\delta = 0.1\text{eV}$ et $1/\tau_D = 0.06\text{eV}$).

IV.3. Etudes des alliages semi Heusler $PdCoX$ ($X = Sn, Ga, Te$)

IV.3.1. Les propriétés structurales :

Ces alliages ont été considérés dans la structure $C1_b$. L'optimisation de l'énergie totale en fonction du paramètre de réseau est de l'ordre magnétique (état non-magnétique (NM) et ferromagnétique (FM)). Permet de déterminer l'état le plus stable ainsi que ses paramètres structuraux. La variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de réseau pour les deux états NM et FM montrée dans la figure (IV.14) et qui est montrée clairement que l'état FM est énergétiquement le plus stable. Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau (IV.5). Le paramètre de réseau de cette structure est inférieur à celui dans la structure $L2_1$.

		a_o (Å)	B (GPa)	B'	ΔE_{FM-NM} (mRy/f.u.)
$PdCoSn$	NM	6.04	121.23	4.95	
	FM	6.09	104.75	4.96	-0.025
$PdCoGa$	NM	5.80	128.82	5.36	
	FM	5.85	117.15	4.68	-0.026
$PdCoTe$	NM	6.11	104.61	4.45	
	FM	6.20	89.15	4.66	-0.036

Tableau (IV.5) : Les propriétés structurales ; le paramètre de réseau a_o , le module de compression B et sa dérivé B' , la différence d'énergie ΔE_{FM-NM} .

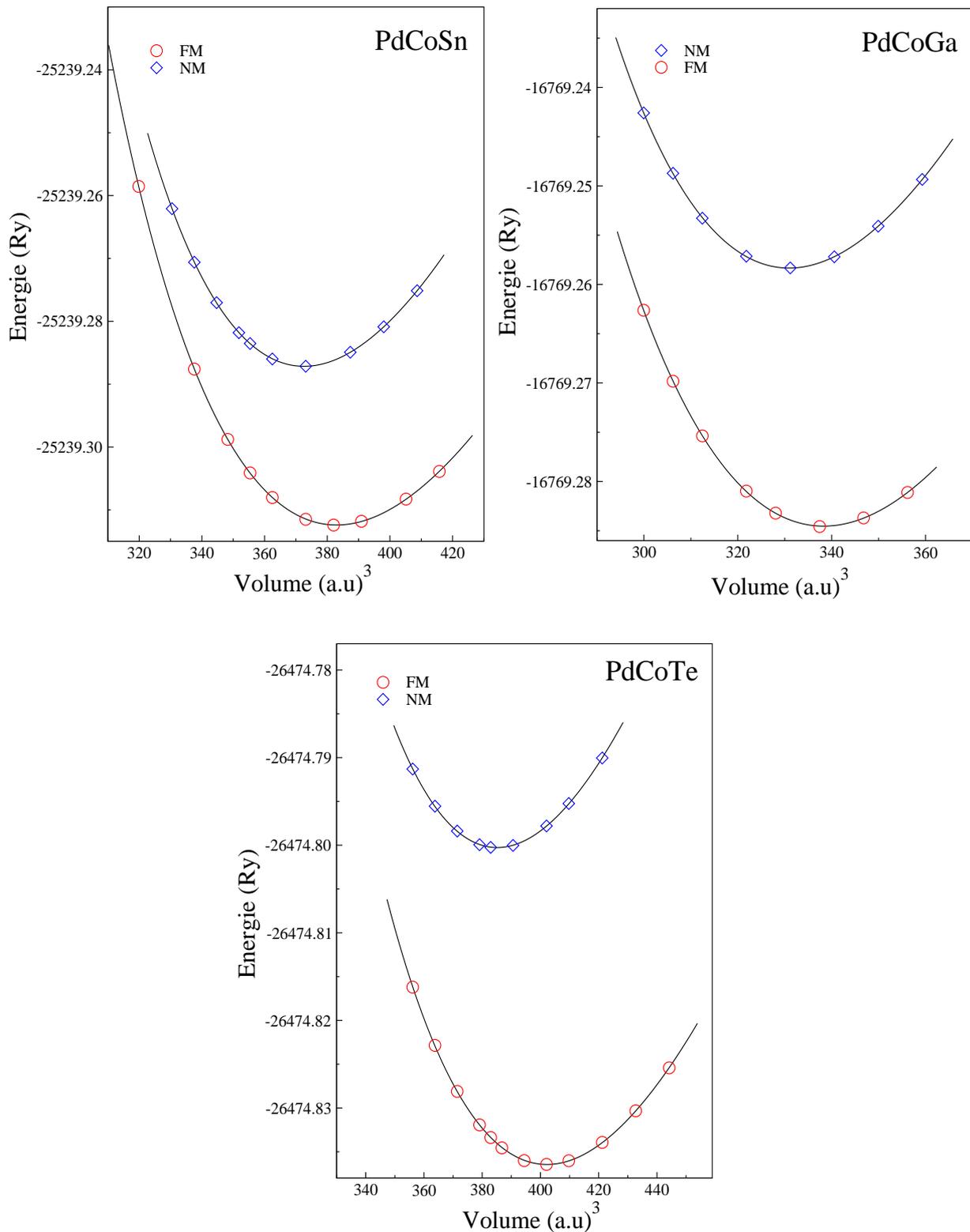


Figure IV.14 : L'énergie totale en fonction du paramètre de réseau pour les deux états ferromagnétique (FM) et non-magnétique (NM) des alliages semi-Heusler $PdCoX$, ($X = Sn, Ga, Te$).

IV.3.2. Les propriétés magnétiques :

Le tableau (IV.6) montre le moment magnétique total, et les moments partiels dans les alliages de Heusler $PdCoX$ ($X=Sn, Ga, Te$).

	μ_{Totale}	$\mu_{Pd} (\mu_B/f.u.)$	$\mu_{Co} (\mu_B/atome).$	μ_X
<i>PdCoSn</i>	1.888	0.126	1.807	-0.016
<i>PdCoGa</i>	1.877	0.162	1.835	-0.037
<i>PdCoTe</i>	2.282	0.197	1.972	0.051

Tableau (IV.6) : Le moment magnétique totale de $PdCoX$ ($X= Sn,Ga,Te$), et le moment magnétique pour Pd, Co, X .

Dans ces systèmes les valeurs des moments magnétiques totaux et partiels sont supérieures à celles obtenues pour les alliages de Heusler dans la structure $L2_1$. Mais leur allure est conservée.

IV.3.3. Les Propriétés électroniques :

Les figures (IV.15)-(IV.20), représentent les densités d'états totales et partielles et les structures des bandes des composés ferromagnétiques $PdCoX$ ($X=Pd, Ga, Te$), on remarque que les densités totales des alliages $PdCoSn$ et $PdCoGa$ ainsi que leurs structures de bandes sont presque similaires. Les plus basses bandes de valence en énergie dues aux états s des atomes X, le reste dérive des états p et d des atomes Pd, Co, Sn et Ga. Les états d des électrons de spin haut sont vides au-dessous du niveau de Fermi. On observe l'absence du gap dans la structure de bande des électrons minoritaires qui indique que ces matériaux sont des métaux.

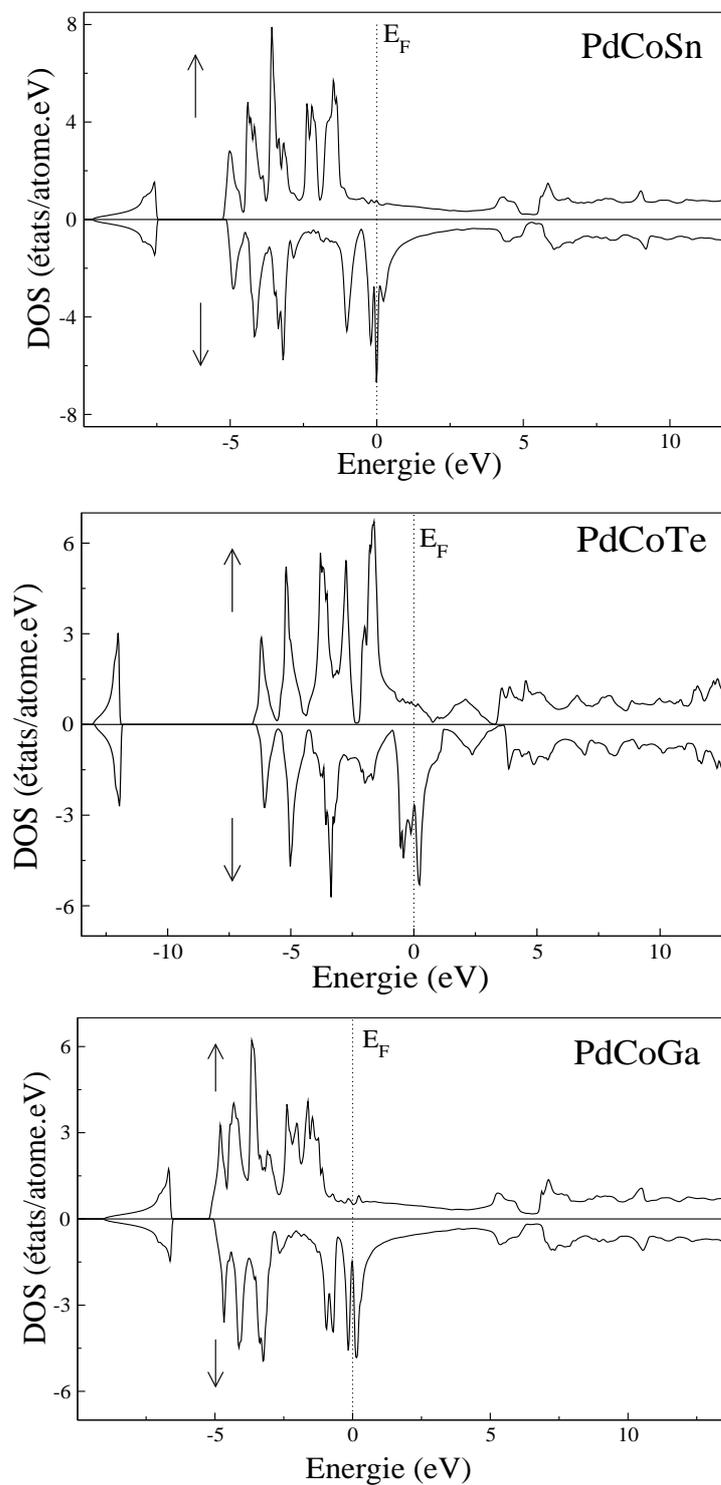


Figure IV.15. La densité totale de deux directions de spin (haut et bas) des alliages de Heusler Pd_2CoX ($X= Sn,Ga,Te$).

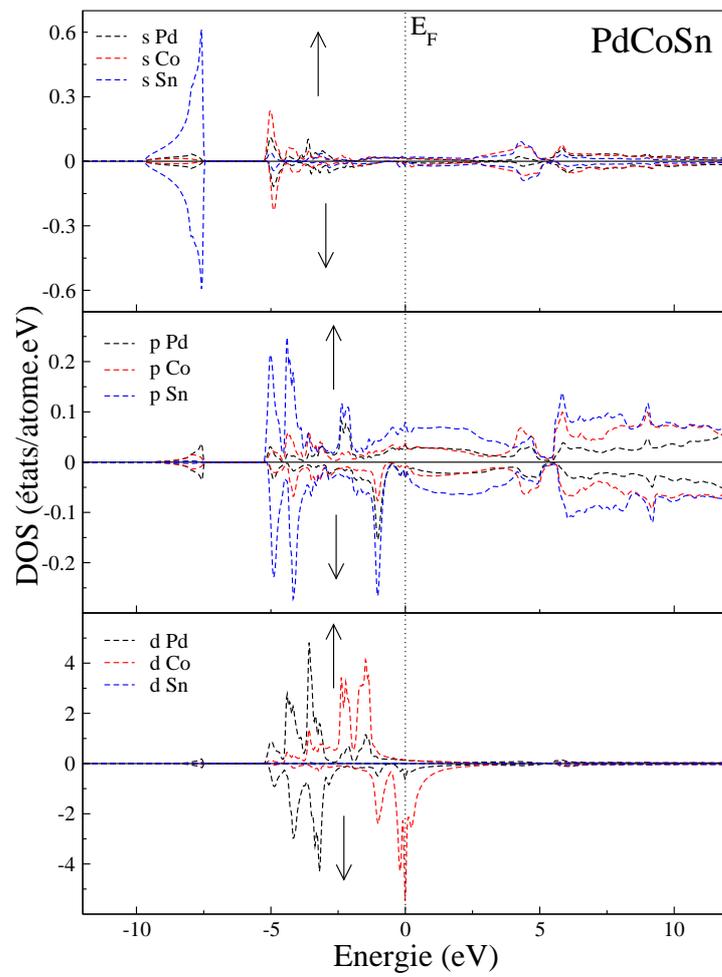


Figure IV.16 : Les densités d'états partielles de *PdCoSn* .

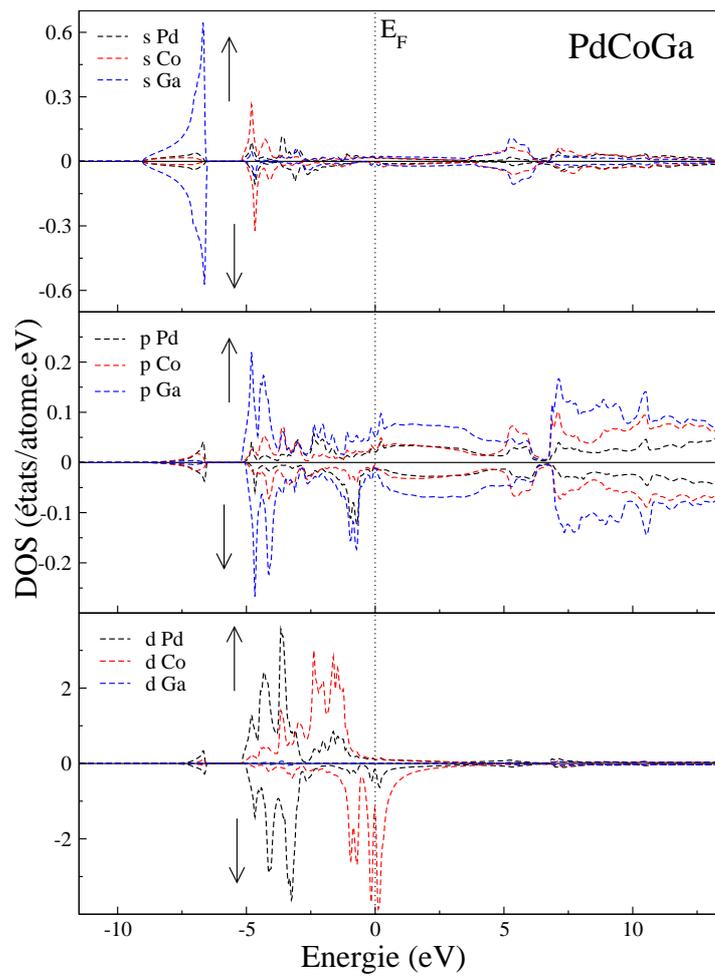


Figure IV.17. Les densités d'états partielles de *PdCoGa*.

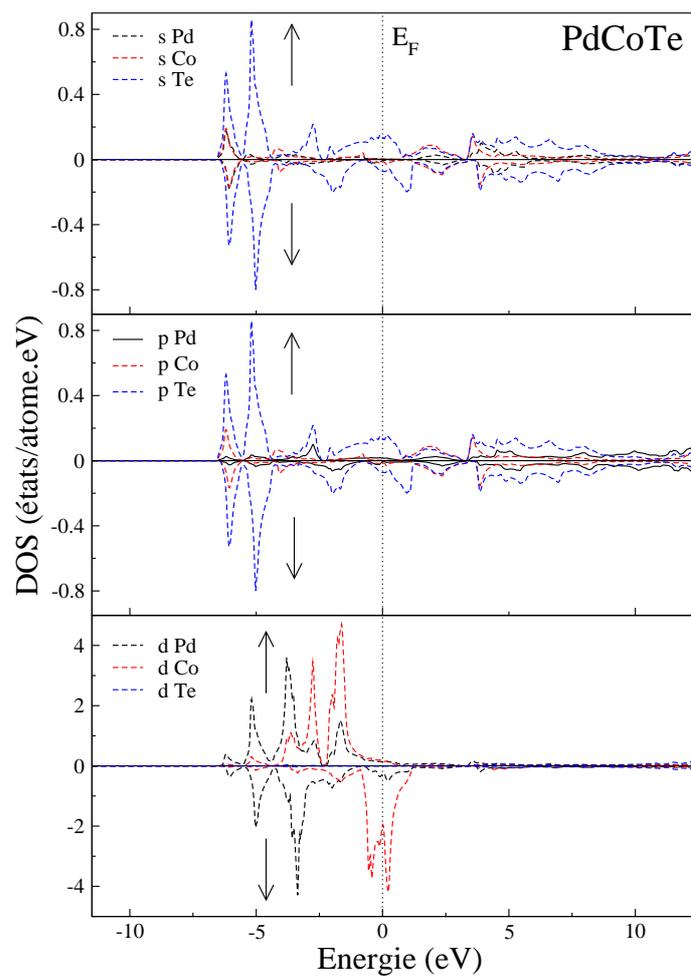


Figure IV.18 : Les densités d'états partielles de *PdCoTe* .

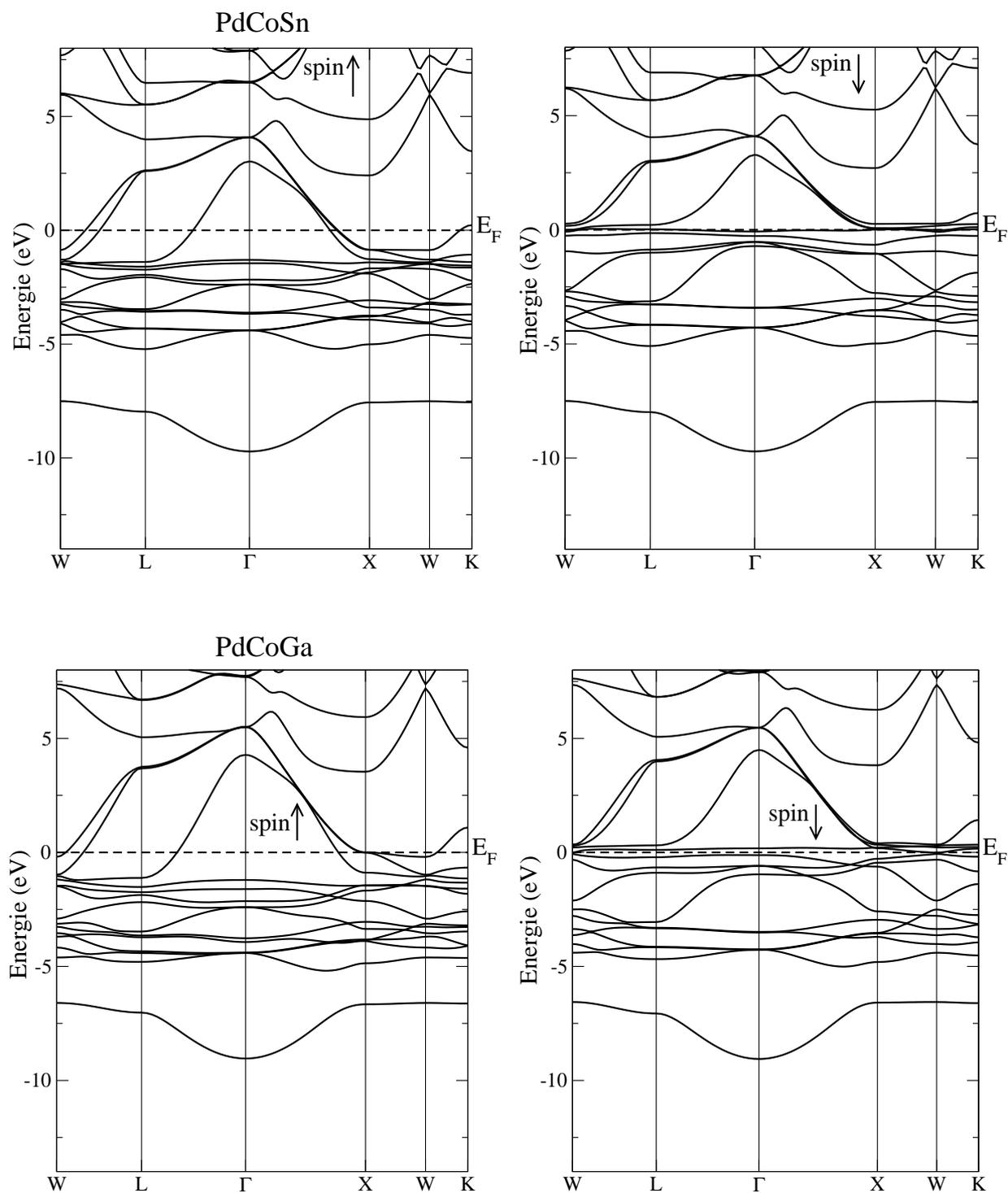


Figure IV.19 : La structure des bandes de *PdCoSn* et *PdCoGa* pour les deux directions de spin.

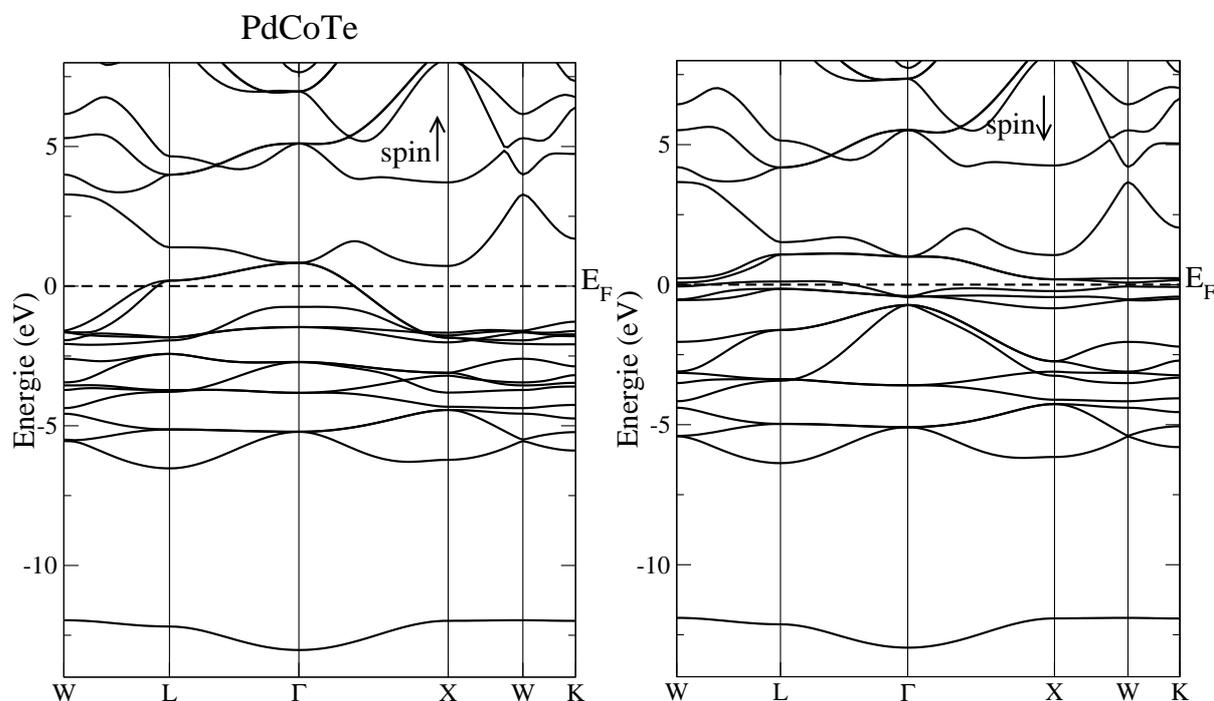


Figure IV.20 : La structure des bandes de *PdCoTe* pour les deux directions de spin.

IV.3.4. Les propriétés magnéto-optiques (MO) :

Comme nous l'avons vu précédemment, les propriétés optiques dépendent fortement du nombre de points utilisés pour l'intégration dans la zone de Brillouin. Afin d'obtenir une bonne convergence, nous avons utilisé une maille dense de 16000 points-k de ZB qui correspond à 2119 dans la zone irréductible. Les valeurs des fréquences de plasma (ω_p) obtenues et qui sont utilisées pour l'évaluation de la contribution interbande à la conductivité optique sont donnés dans le tableau (IV.7).

	<i>PdCoSn</i>	<i>PdCoGa</i>	<i>PdCoTe</i>
ω_p (eV)	6.90	7.11	5.07

Tableau (IV.7) : Les fréquences de plasma (ω_p) calculés pour les éléments *PdCoX*, ($X = Sn, Ga, Te$).

Les courbes des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique ϵ_{xx} , et de la conductivité optique diagonale σ_{xx} et off-diagonale $\omega\sigma_{xy}$ pour les composés sem-Heusler $PdCoX$, ($X = Sn, Ga, Te$) son donnés dans les figure (IV.21), (IV.22), (IV.23) respectivement.

Le calcul est basé sur le terme de Drude $\frac{1}{\tau_D} = 0.06$ et la relaxation inverse $\delta = 0.1$.

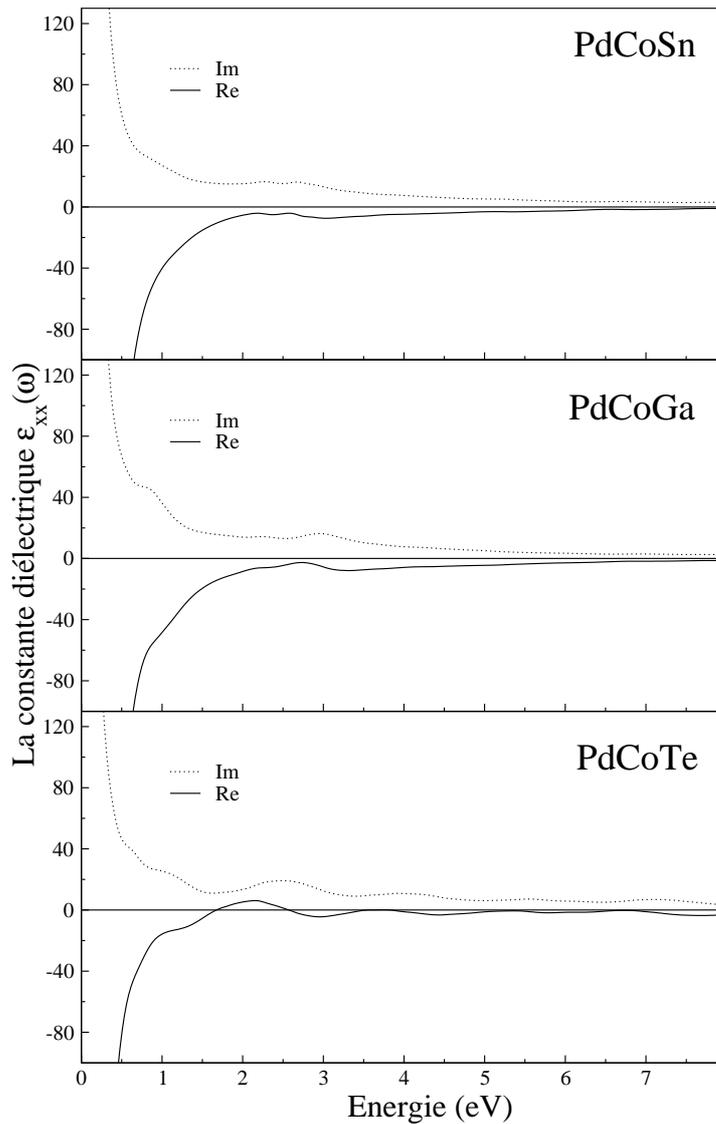


Figure IV.21 : Les parties réelles et imaginaires de la constante diélectrique diagonale ϵ_{xx} de deux contributions interbande et intrabande des composés demi-Heusler $PdCoX$, ($X = Sn, Ga, Te$), ($\delta = 0.1 eV$ et $1/\tau_D = 0.06 eV$).

A partir de cette figure, on remarque que les parties réelles et les parties imaginaires de la fonction diélectrique ϵ_{xx} pour $PdCoSn$ et $PdCoGa$ sont similaires en forme à celles des

composés Pd_2CoSn et Pd_2CoGa (voir figure (IV.11)). $Re\epsilon_{xx}$ pour $PdCoTe$ s'annule aux énergies 1.7, 3.39 et 4.8 eV. On outre la partie imaginaire possède un minimum peu profonds en les même énergies de ces éléments.

Les spectres de la conductivité optique diagonale σ_{xx} sont montrés dans la figure (IV.22). La partie réelle ($Re\sigma_{xx}$) est plus grande que la partie imaginaire ($Im\sigma_{xx}$) au dessus des énergies 1.49 eV, 1.61 eV, et 0.77 eV pour les trois composés $PdCoSn$, $PdCoGa$ et $PdCoTe$ respectivement. Aussi, on remarque des pics principaux aux voisinage de 2.73 et 3.01 eV pour $PdCoSn$ et $PdCoGa$ respectivement, et 2.61, 4.08, 7.07 eV pour $PdCoTe$. Généralement, la conductivité optique est une sonde pour détecter les transitions des états occupées aux états inoccupées, qui sont à leurs tours responsables sur les effets magnéto-optiques.

Les spectres de $\omega\sigma_{xy}$ des trois composés sont représentés dans le côté droit de la figure (IV.22). Ils sont différents et cette différence peut être attribuée à l'effet des sites X.

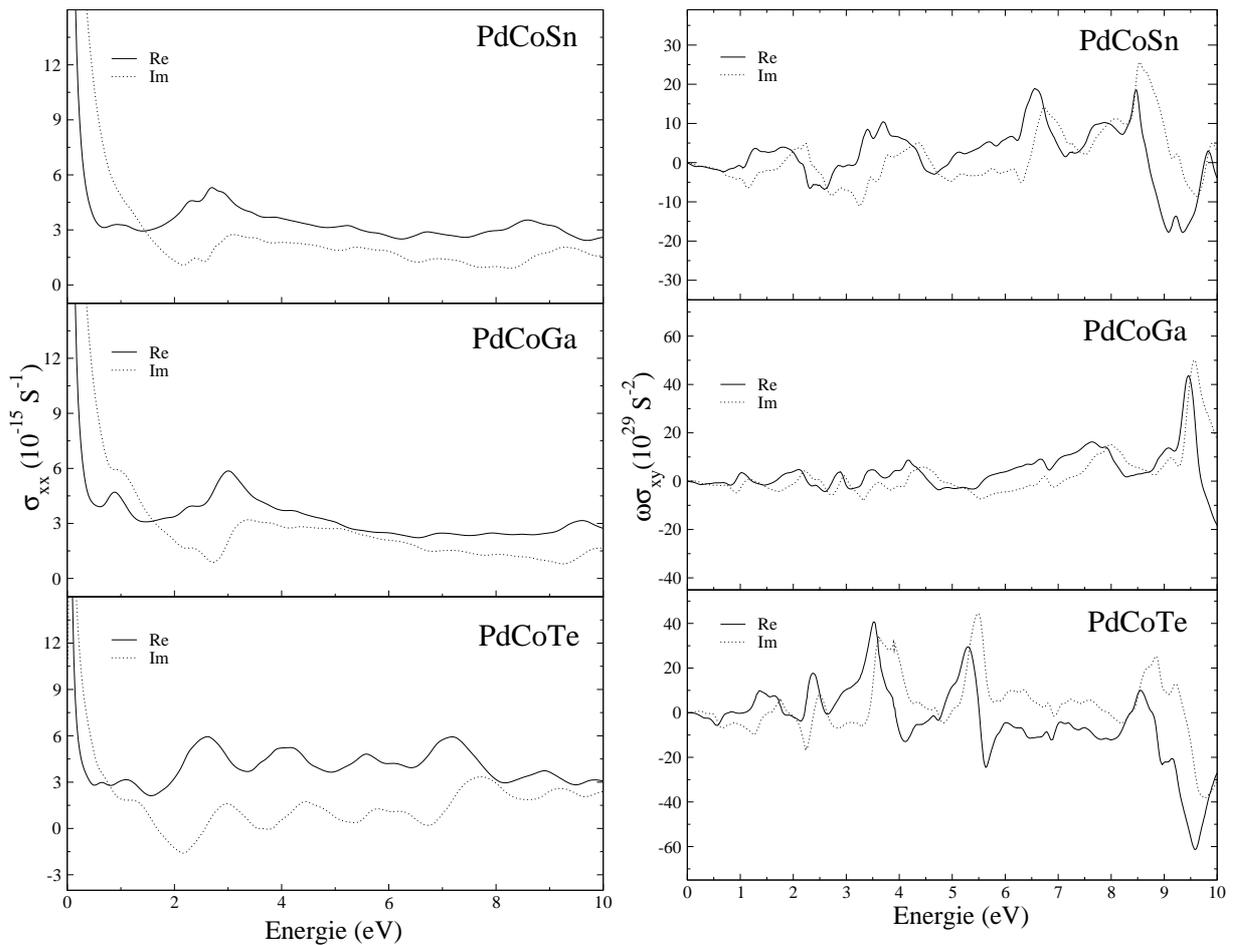


Figure IV.22 : Le spectre de la conductivité complexe diagonale (à gauche) et off-diagonale (à droite) des alliages demi-Heusler $PdCoX$, ($X = Sn, Ga, Te$), ($\delta = 0.1\text{eV}$ et $1/\tau_D = 0.06\text{eV}$).

Ces spectres montrent les pics dominants aux voisinage des valeurs 8.53, 9.55, 5.46 eV pour les éléments $PdCoSn, PdCoGa, PdCoTe$ respectivement, pendant que les valeurs de $\text{Im}(\omega\sigma_{xy})$ au voisinage ces pics sont $25 \times 10^{29} \text{S}^{-2}$, $45 \times 10^{29} \text{S}^{-2}$, et $30 \times 10^{29} \text{S}^{-2}$ respectivement.

Les spectres de la rotation θ_K et de l'ellipticité ε_K de Kerr sont représentés pour les trois composés semi-Heusler $PdCoX$, ($X = Sn, Ga, Te$). Ces spectres son calculés à partir de l'équation (I.109) de l'effet Kerr polaire. Les valeurs des positions des pics aussi que les valeurs de θ_K sont illustrées dans le tableau (IV.7).

Composé	Energie (eV)	θ_K (deg)	$\text{Im}(\omega\sigma_{xy}) (\times 10^{29} \text{S}^{-2})$
<i>PdCoSn</i>	1.21	0.59	3.64
	2.05	-0.51	3.98
	6.71	-1.75	13.13
	8.51	-1.95	25.84
<i>PdCoGa</i>	1.77	0.45	-3.32
	7.96	-1.95	14.89
	9.43	-4.51	48.82
<i>PdCoTe</i>	1.29	1.71	-6.06
	1.65	-2.44	3.37
	3.53	-4.12	31.7

Tableau IV.8 : La position de pic, la rotation θ_K de Kerr, et la valeur de la partie imaginaire de $\omega\sigma_{xy}$.

La Figure (IV.23) présente les spectres de rotation θ_K et l'ellipticité ε_K de Kerr pour les trois composés semi-Heusler $PdCoX$, ($X = Sn, Ga, Te$). Dans cette figure, on observe que la grande calculée de θ_K pour les deux éléments $PdCoGa$ et $PdCoTe$ se montre au voisinage de

9.43 et 3.53 eV respectivement. Pour $PdCoSn$, les pics moins proéminents de rotation de Kerr devraient être apparentés aux parties imaginaires de $\omega\sigma_{xy}$ et aussi avec le déplacement relative mince de maximum des valeurs absolues de $\text{Re}(-\sigma_{xy})$ et $\text{Re}(D)^{-1}$ autour de θ_K .

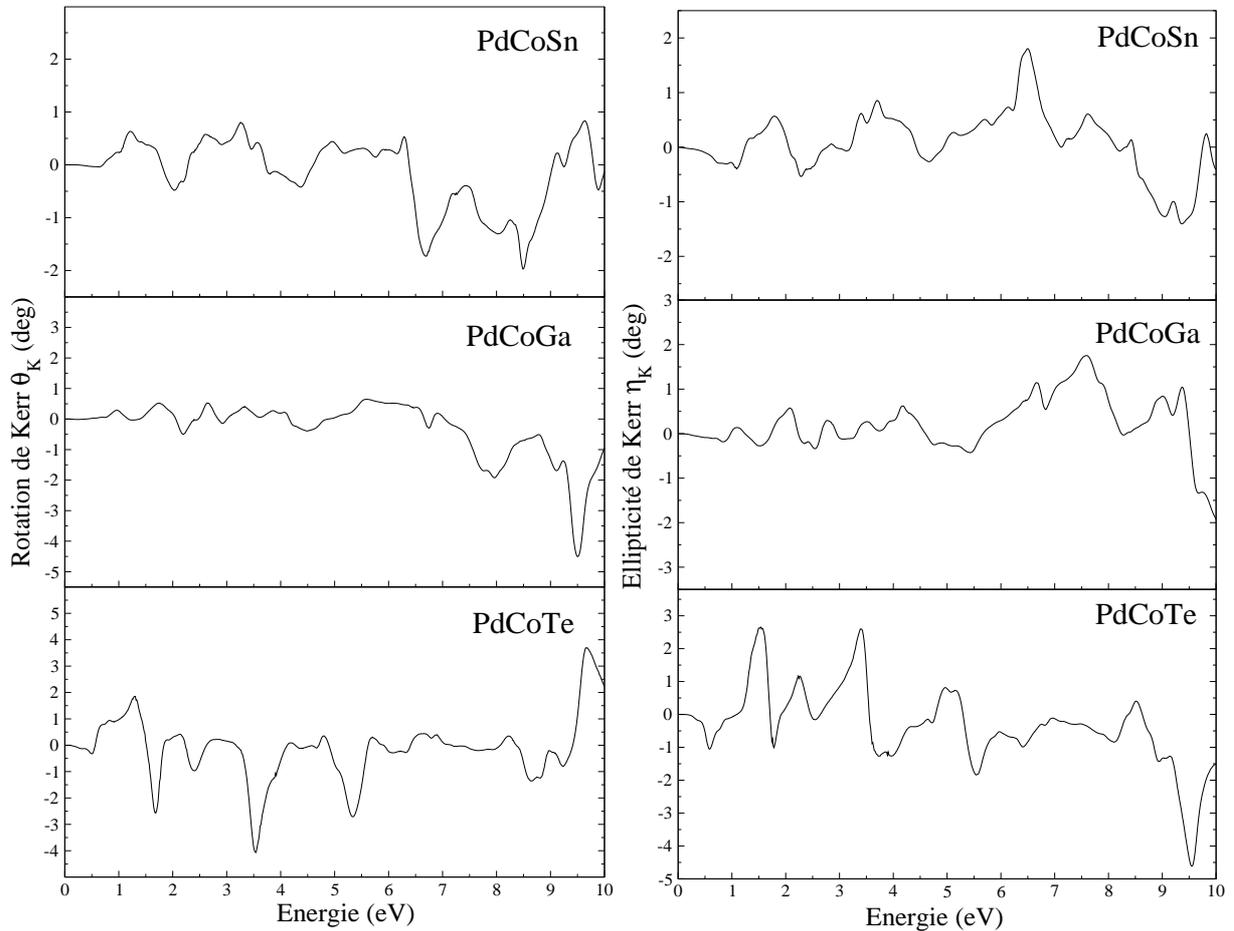


Figure.IV.23 : Les spectres de la rotation de Kerr (à gauche) et l'ellipticité de Kerr (à droite) pour les éléments de Heusler $PdCoX$, ($X = Sn, Ga, Te$), ($\delta = 0.1\text{eV}$ et $1/\tau_D = 0.06\text{eV}$).

On remarque que les valeurs des angles de rotation de Kerr θ_K obtenues pour les composés semi-Heusler sont grandes comparées à celles pour les alliages de Heusler Pd_2CoX , ($X = Sn, Ga, Te$). Ceci est une indication que les semi-Heusler peuvent être des candidats potentiels pour l'enregistrement magnétique [119].

Conclusion

Conclusion générale

Le but de ce travail est la détermination des angles de Kerr dans les alliages de Heusler Pd_2CoX et semi Heusler $PdCoX$ ($X= Sn, Ga, Te$). Tous les calculs ont été effectués en utilisant la méthode linéaire des ondes planes augmentées (FP-LAPW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, le potentiel d'échange et de corrélation est évalué à l'aide de l'approximation du gradient généralisé (GGA).

La minimisation de l'énergie totale en fonction du volume par les deux cas non-magnétique et ferromagnétique (spin polarisé) a montré que la phase ferromagnétique est la plus stable. Les valeurs des paramètres de réseau (le module de compression) calculés pour les composés Pd_2CoX sont supérieures (inférieures) à celles obtenues pour les $PdCoX$. Les moments magnétiques totaux et partiels sont aussi calculés et le moment magnétique du Co est inférieur à celui de l'élément en volume.

Les structures de bandes pour les matériaux étudiés sont évaluées selon les lignes de haute symétrie dans la zone de Brillouin ainsi que les densités d'états pour les deux polarisation de spin ; haut et bas. Les résultats obtenus montrent que ces matériaux sont des métaux pour les deux états de spin.

Les éléments diagonaux et non diagonaux du tenseur de la conductivité sont évalués en tenant compte des deux contributions intra et interbande par les énergies photon de 0 à 8 eV. Finalement, l'angle de rotation et l'ellipticité de Kerr ont été déduits. Nos résultats montrent que les valeurs des angles de rotation de Kerr dans les alliages semi-Heusler $PdCoX$ sont plus grandes que celles dans les composés de Heusler Pd_2CoX .

Les structures de bande pour les matériaux étudiés sont calculées selon les lignes de haute symétrie dans la zone de Brillouin ainsi que la densité d'états de spin haut (up) et de spin bas (down). Puis les propriétés optiques ont été calculées et finalement les angles de Kerr ont été déduits.

Références

- [1] M.Faraday. Phil.Trans. R. Soc. 136, **1** (1846).
- [2] J. Kerr, Philos. Mag. **3**, 321 (1877).
- [3] V. Antonov, B. Harmon and A. Yaresko, *Electronic structure and Magneto-Optical Properties of Solids*.(Kluwer Academic Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, 2004).
- [4] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics* (J.Willey, New York, 1975).
- [5] M. Dressel and G. Griner. *Electrodynamics of Solids* (Cambridge University Press, Cambridge, 2001).
- [6] H.A.Kramers, Nature **117**, 775 (1926).
- [7] H.A. Kramers, Collected Scientific Papers (North-Holland, Amsterdam, 1956), p. 545
- [8] R. de L. Kronig, J. Opt. Soc. Am.**12**, 547 (1926).
- [9] R. de L. Kronig, Ned. Tijdschr. Naturk. **9**, 402 (1942).
- [10] J. Stöhr H.C. *Siegmann Magnetism From Fundamentals to Nanoscale*, (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006).
- [11] R.E. Beth, Phys. Rev. **50**, 115 (1936).
- [12] A.F. Benhabib, A. Hadjadj. *Optique Physique*. Tome **2**, (Office des Publications Universitaires, 1993).
- [13] R. P. Hunt, J. Appl. Phys. **38**, 1652 (1967).
- [14] M. I. Friezer, IEEE Trans. Magn. **4**, 152 (1968).
- [15] Y. J. Yang and M.R. Scheinfein, J. Appl. Phys. **74**, 6810 (1993).
- [16] J. B. Kortight and S.-K. Kim, Phys. Rev. **B 62**, 12216 (2000).
- [17] W. Reim and J. Schoenes, in *Ferromagnetic Materials*, edited by E. P. Wohlfarth and K. H. J. Buschow (North-Holland, Amsterdam, 1990), Vol. 5. p.133.
- [18] J. Schoenes, in *Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics*. Vol.3A of *Materials Science and Technology*, edited by R. W. Cahn, P. Haasn, and E. J. Kramer(Verlag Chemie, Weinheim, 1992). P. 147. volume editor: K. H. J. Buschow.
- [19] S. Visnovsky, Czech. J. Phys. B **34**, 969 (1984).

- [20] G. Metzger, P. Pluvinage, and R. Torguet, *Ann. Phys. (Paris)* **10**, 5 (1965).
- [21] Z. I. Yang and M. R. Scheinfein, *J. Appl. Phys.* **74**, 6810 (1993).
- [22] M.H. Kryder, *J. Appl. Phys.* **57**, 3913 (1985).
- [23] W.H. Meiklejohn, *Proc. IEEE* **74**, 1570 (1986).
- [24] Jianqiu Cai, Xiangming Tao, Wenbin Chen, Xinxin Zhao, Mingqiu Tan., *J. Magn. Magn. Mater.* **229**, 476 (2005).
- [25] P. G. van Engen, K.H.j. Buschow, R. Jongebreur, M.Erman, *Appl. Phys. Lett.* **42** 202 (1983).
- [26] R. Carey, D.M. Neumann, M.L. Wears, *Phys. Rev. B* **62** 1520 (2000).
- [27] V.N. Antonov, P.M. Oppeneer, A.N. Yaresko, A.Ya. Perlov, T. Kraft, *Phys. Rev. B* **56**, 13012 (1997).
- [28] Laila Offernes, P. Ravindran, A. Kjekshus, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2862 (2003).
- [29] Fr. Heusler, *Verhandlungen der Deutschen physikalischen Gesellschaft* (1903).
- [30] S. C Lee and T D Lee, P Blaha and K. Schwarz, *J. Appl. Phys.* **97**, 10C307 (2005).
- [31] R.A de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen and K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* **50** , 2024 (1983).
- [32] M. Pugaczowa-Michalska and A. Jezierski, *Physica B* **253**, 163 (1998)
- [33] A. W Carbonari, R. N. Saxena, W. Pendl, J. Mestnik Filho, R. N. Attili, M. Olzon-Dionysio, and S. D. de Souza, *J. Magn. Magn. Mater.* **163**, 313 (1996)
- [34] K. Watanabe, *Trans. Jpn. Inst. Met.* **17**, 220 (1976).
- [35] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **87**, 457 (1927).
- [36] D.R. Hartree, *Proc. Combridge Philos. Soc.* **24**, 89 (1928).
- [37] V. Fock, *Z. Phys.* **61**, 126(1930) ; **62**, 795 (1930).
- [38] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [39] W. Kohn L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, B1133 (1965).
- [40] A. Zunger and A.J. Freeman, *Phys. Rev.* **B15**, 5049 (1977)
- [41] V.L. Moruzzi, J.F. Janak and A.R. Williams, « *calculated electronic properties of metals* », pergamon, New York (1978)
- [42] S. Lundqvist, and N.H. March, « *Theory of the inhomogenous electron gas* », Plenum, New York, (1983).
- [43] J. Callaway and N.H. March, *Solid State Physics*, **38**, 135 (1984).

- [44] R.M. Dreizler and J. Provincia, « *density functional methods in physics* », Plenum, New York, (1985).
- [45] R.G. Parr and W. Yang, « *Density functional theory of atoms and molecules* », Oxford University Press, New York, (1989).
- [46] L. Hedin and B.I. Lundqvist, J. Phys. C **4**, 2064 (1971).
- [47] J.C. Slater, Phys. Rev. **81**, 385 (1951) ; J.C. Slater, Phys. Rev. **165**, 655 (1968).
- [48] R. Gaspar, Acta Phys. Hung. **3**, 263 (1954).
- [49] U. Von Barth and L. Hedin, J. Phys. C **5**, 1629 (1972).
- [50] P.M. Marcus, int. J. Quantum. Chem. Symp. **1**, 567 (1967).
- [51] Elysashar, Nand jkoelling.D.D (1976). Phys. Rev.**B18**, 605.
- [52] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [53] J. Petru and L. Smrcka, Czech. J. Phys. B **35**, 62 (1985).
- [54] D.J. Shaughnessy, G.R. Evans and M.I. Drby, J. Phys. F **14**, 1671(1987).
- [55] D.J. Singh, Phys. Rev. B **43**, 6388 (1991).
- [56] D.J. Singh, « *Planewaves, pseudopotentials and the LAPW methode* » Kluwer Academic, Washinton (1994).
- [57] O.K. Andersen, in *computational methods in bands theory* (Plenum, New York, 1971); O.K. Andersen and R. V. Kasowski, Phys. Rev. B **4**, 1064 (1971).
- [58] J.C. Slater and G. F. Koster, *simplified LCAO method for the periodic potential problem*, Phys. Rev. **94**, 1498 (1954).
- [59] C. Herring, Phys. Rev. **57**, 1169 (1940).
- [60] J.C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [61] J. Korryng, Physica **13**, 392 (1947).
- [62] F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. **124**, 1786 (1961).
- [63] O.K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [64] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F**5**. 2041 (1957).
- [65] O.K. Andersen, Phys. Rev. B**12**, 3060.
- [66] C. Herring, Phys. Rev. **57**, 1169 (1940).
- [67] L. F. Matheiss, J. H. Wood, and A.C Switendick, *A procedure for calculating electron energy bands using the symmetrized augmented plane wave in methods in computational physics*, Vol **8**, academic press, New York, 1968,63.

- [68] Korringa, J, *on the calculation of a Bloch wave in a metal*, *physica*, 13, 392, 1947.
- Hamann, D. R, Schluter, M. and Chiang, C. (1979). *Phys. Rev. Lett* **43**, 1494.
- [69] Kohn W. and Rostoker, N. *Solution of the Schrödinger equation in periodic lattice with an application to metallic lithium*, *Phys. Rev.* 94, 1111, 1954.
- [70] R. Zeller, P. Lang, B. Drittler, and P. H. Dederichs, *in application of multiple scattering theory to materials Science*, edited by W. H. butler, P. H. Dederichs, A. gonis, and R. Weaver, MRS Symposia Proceeding No. 253 (Materials research Society, Pittsburgh, 1992), p. 375
- [71] P. J. Braspenning, R. Zeller, A. lodder, and P. H. Dederichs, *Phys. Rev. B* **29**, 703 (1984).
- [72] E. Wgner and F. Seitz, *Phys. Rev.* **43**, 804 (1933).
- [73] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [74] J.C. Slater, *Advences in Quantum Chemistry* **1**, 35 (1964).
- [75] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A.J. Freeman, *Phys. Rev B* **24**, 864 (1981).
- [76] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* **5**, 2041 (1975).
- [77] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* **5**, 661 (1979).
- [78] D. Singh, *Phys. Rev. B* **43**, 6388 (1991).
- [79] S. Goedecker, *Phys. Rev. B* **47**, 9881 (1993).
- [80] D.D. Koelling and B.N. Harmon, *J. Phys. C* **10**, 3107 (1977).
- [81] F. Rosicky, P. Weinberg and F. Mark, *J. Phys. B* **9**, 2971 (1976).
- [82] J.H. Wood and A.M. Boring, *Phys. Rev. B* **18**, 2701 (1978).
- [83] T. Takeda, *J. Phys. F* **9**, 815 (1979).
- [84] A.H. Macdonald, W.E. Pickett and D.D. Koelling, *J. Phys. C* **13**, 2675 (1980).
- [85] T.L. Louks « *The Augmented-Plane-Wave Method* », Benjamin, New York (1967).
- [86] D.R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 662 (1979).
- [87] M. Weinert, *J. Math. Phys.* **22**, 2433 (1981).
- [88] G. Ortiz. *Phys. Rev. B* **45**. 11328 (1992).
- [89] C. Bower, G. Sugiyama, and B. J. Alder, *Phys. Rev.* **B50**, 14838 (1994); S. Morocri, D. M. Ceperley, and G. S. senatore, *Phys. Rev. Lett* **75**, 689 (1995).

- [90] D. C. Langreth and M. J. Mechl, Phys. Rev. **B28**, 1809 (1983); A. D. Becke, Phys. Rev. **A38**, 3098 (1988).
- [91] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M. R. Pederson; D. J. Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. **B46**, 6671 (1992); **48**, 4978 (E) 51993).
- [92] O. Jepsen, O. K. Andersen, and A. R. Mackintosh, Phys. Rev. **B12**, 3083 (1975).
- [93] F.W. Averill, Phys. Rev. **B4**, 3315 (1971); T. M. Hattox, J. B. Conklin, Jr. J. C. Slater, and S. B. Trickey, J. Phys. Rev. Chem; solids **34**, 1927 (1973).
- [94] R.C. Singleton, IEEE Trans. Audio Electroacoust. **AU-17**, 93 (1969).
- [95] A.D. McLaren, Math. Comp. **17**, 361 (1963).
- [96] L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, Phys. Rev. **B 33**, 823 (1986).
- [97] E. Wigner, Phys. Rev. **46**, 1002 (1934).
- [98] D.J. Singh, Phys. Rev. **B 44**, 7451 (1991).
- [99] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. **B 42**, 8858 (1990).
- [100] D.J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. **B 43**, 1441 (1991).
- [101] P. Blaha, D.J. Singh, P.I. Sorantin and K. Schwarz, Phys. Rev. **B 46**, 1321 (1992).
- [102] D.J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. **B 46**, 5849 (1992).
- [103] M. Dressel and G. Griner, *Electrodynamics of Solids* (Cambridge University Press, Cambridge, 2001)
- [104] R. Kubo, J. Phys. Soc. Japan **12**, 570 (1957).
- [105] C. S. Wang and J. Callaway, Phys. Rev **B 9**, 4897 (1974).
- [106] M. Sign, C. S. Wang, and J. Callaway, Phys. Rev. **B 11**, 287 (1975).
- [107] . Drude, Phys. Z. **1**, 161 (1900).
- [108] A. Sommerfeld and H. Bethe, *Handbuch der Physik, edited by H. Geiger and K. Szeel* (Springer- Verlag, Berlin, 1933)
- [109] P. Blaha, K. Schwarz. (wien)
- [110] J.P Desclaux, Comput. Phys. **9** (1975) 31.
- [111] F. D. Murnaghan, Proc. Natl Acad. Sci. USA **30**, 244 (1944)
- [112] A. Ayala, J. Enkovaara, K. Ullakko et R.M. Nieminen, J. Phy. Codens. Matter **11**, 2017 (1999).
- [113] J. Kübler, A.R. Williams et C.B. Somers, Phys. Rev. **B 28**, 1745 (1983).

Références

- [114] V. N. Antonov, P. M. Oppeneer, A. N. Yaesko, A. Ya. Parlov and T. Kraft, Phys. Rev. B **56**, 13012 (1997).
- [115] P. Ravindran, A. Delin, P. James, B. Johansson, J.M. Wills, R. Ahuja, O. Eriksson, Phys. B **59** (1999) 15680.
- [116] G.Q. Di, S. Uchiyama, Phys. Rev. B **53** (1973) 3327.
- [117] J. L. Erskine and E. A. Stern, Phys. Rev. B **8**, 1239 (1973).
- [118] V. N. Antonov, P. M. Oppeneer, A. N. Yaesko, A. Ya. Parlov and T. Kraft, Phys. Rev. B **56**, 13012 (1997).
- [119] [8] R. Vidya, P. Ravindran, A. Kjekhus and H. Fjellvag, Phys. Rev. B **70**, 184414 (2004).