

11/30.009

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur
Université de Guelma
Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière
Département des Sciences de la Matière

Mémoire du Projet de fin d'étude
2^{ème} année master



Spécialité : PHYSIQUE DE LA MATIERE CONDENSEE

Présenté par :
AKROUD Karima

ETUDE DU COUPLAGE D'ÉCHANGE MAGNÉTIQUE

Sous la Direction de :
Dr. ZANAT Kamel

Juin 2012

Résumé :

Ce mémoire a été conçu dans le but d'étudier les propriétés magnétiques et électroniques des matériaux. Pour cela nous avons introduit les concepts fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). En suite nous avons exposé les méthodes de calcul, en détaillant la méthode des ondes planes augmentées linéairement (LAPW) implémentée dans le code FLEUR. En fin nous avons résumé nos résultats, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux expérimentaux disponibles en littérature.

I.1. Introduction:

Il existe un grand nombre de systèmes à N -corps en physique du solide et pratiquement il est impossible de résoudre un système d'équations à plusieurs particules fortement interagissant. Une solution possible à ce problème est de faire une approximation de champ moyen qui donne de bons résultats. Dans ce type d'approximation, on remplace le problème extrêmement complexe de N particules en interaction par un problème à 1 ou 2 corps, dans lequel on considère de façon exacte le mouvement d'une ou deux particules et on remplace l'action de toutes les autres particules par une espèce d'action moyenne, représentée par exemple par un champ électrique moyen.

II.2.L'équation à plusieurs corps:

La description quantique non-relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de Schrödinger exacte ("**l'équation à plusieurs corps**") qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce "problème à plusieurs corps" en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger suivante [1] :

$$\hat{H}_T \psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t) = i \frac{\partial \psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t)}{\partial t} \quad (1)$$

Dans laquelle

- \hat{H}_T représente l'opérateur hamiltonien total à plusieurs corps ;
- la fonction d'onde $\psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t)$ est une fonction de toutes les coordonnées des noyaux, des électrons et du temps;
- $\{\vec{R}_I\}$ et $\{\vec{r}_i\}$ représentent les jeux de coordonnées des noyaux et des électrons, respectivement.

De manière à simplifier la notation, la coordonnée de spin n'a pas été introduite. Néanmoins, il convient de noter que la fonction d'onde $\psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t)$ dépend aussi des degrés de liberté des spins électroniques.

La complexité de ce problème serait trop importante pour qu'il puisse être résolu sans aucune simplification supplémentaire.

II.3. Les approximations de base :

II.3.1 L'approximation de Born-Oppenheimer et adiabatique :

Cette approximation [2] offre la possibilité de découpler les mouvements des noyaux et des électrons de sorte que l'on peut envisager la séparation des variables électroniques en considérant l'importante différence de masse entre les électrons et les noyaux (les positions des noyaux sont fixes). La fonction d'onde totale du système peut, dans ce cas, être écrite comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les noyaux, $\Phi(\vec{R})$, et d'une autre fonction d'onde décrivant les électrons et ne dépendant que de façon paramétrique des positions ioniques, $\psi_R(\vec{r})$:

$$\psi_R(\vec{R}, \vec{r}) = \Phi(\vec{R})\psi_R(\vec{r}) \quad (6)$$

Le problème à (M+N) corps a été simplifié dans la mesure où les seules particules à considérer sont désormais les N électrons se déplaçant dans le potentiel maintenant externe des noyaux et qui peuvent être traités de façon **adiabatique**.

La double simplification de cette approximation de Born-Oppenheimer donne un nouvel hamiltonien :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} + (\hat{V}_{n-n} = \hat{V}_{ext} = C^{ste}) \quad (7)$$

Soit [1]:

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \left(\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} = C^{ste} \right) \quad (8)$$

Le terme d'énergie cinétique nucléaire, indépendant des électrons, s'annule ($\hat{T}_n = 0$).

L'hamiltonien n'est de ce fait constitué que par des contributions de type électronique (mono- : \hat{T}_e , \hat{V}_{n-e} et bi-électronique \hat{V}_{e-e}).

La nouvelle fonction d'onde totale du système dépend des coordonnées de tous les électrons et ne peut pas être découpée en contributions à une seule particule en raison de leur interaction mutuelle. Il ya une répulsion entre les électrons qui tend à les éloigner l'un de l'autre et le mouvement est dit **corrélé**.

En raison de cette difficulté, des résolutions approximatives doivent être cherchées.

II.3.2. l'approche de Hartree:

L'approximation de Hartree consiste à remplacer l'interaction de chaque électron de chaque atome avec tous les autres par l'interaction avec un champ moyen créé par les noyaux et la totalité des autres électrons, c'est-à-dire que l'électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux. Alors on peut écrire [2]:

$$H = \sum_i H_i \quad (9)$$

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U^{ion}(r) + U^{el}(r) \quad (10)$$

On a

$$U^{ion}(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_R \frac{1}{|r - R|} \quad (11)$$

est le potentiel électrostatique attractif des noyaux nus fixes aux points R du réseau de Bravais.

$$U^{el}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0} \int dr' \rho(r') \frac{1}{|r - r'|} \quad (12)$$

est le **potentiel de Hartree**.

La fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit de fonction d'onde de chacun des électrons, et l'énergie de ce système électronique est égale à la somme des énergies de tous les électrons :

$$\psi_e(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\dots\psi_N(r_N) \quad (13)$$

$$E = E_e = E_1 + E_2 + \dots + E_N \quad (14)$$

Avec

$$H_i \psi_i = E_i \psi_i \quad (15)$$

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (16)$$

La densité de charge totale s'écrit :

$$\rho(r) = -e \sum_i |\psi_i(r)|^2 \quad (17)$$

En remplaçant (17) dans (12) et (10) dans (15), on arrive à l'équation à un électron [2]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(r) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_R \frac{1}{|r-R|} \psi_i(r) + \left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \int dr' |\psi_j(r')|^2 \frac{1}{|r-r'|} \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (18)$$

L'ensemble des équations (18) non linéaires pour les fonctions d'onde et les énergies à un électron se résolvent, en pratique, par itération (approximation de **champ autocohérent**).

Tant que l'électron est un fermion donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree. Ce manque que l'on appelle l' "**échange**" est corrigé dans la méthode de Hartree-Fock.

II.3.3. l'approximation de Hartree-Fock:

Fock a montré que la fonction d'onde de Hartree ne respecte pas le principe de Pauli car elle n'est pas antisymétrique et pour l'améliorer, il faut introduire le spin et on peut écrire:

$$\psi(r_1 s_1, r_2 s_2, \dots, r_N s_N) = \psi_1(r_1 s_1) \psi_2(r_2 s_2) \dots \psi_N(r_N s_N) \quad (19)$$

On peut obtenir par permutation des $r_j s_j$:

$$\psi = \psi_1(r_1 s_1) \psi_2(r_2 s_2) \dots \psi_N(r_N s_N) - \psi_1(r_2 s_2) \psi_2(r_1 s_1) \dots \psi_N(r_N s_N) + \dots \quad (20)$$

Ce produit antisymétrique peut être s'écrit sous la forme d'un *déterminant de Slater* :

$$\psi(r_1 s_1, \dots, r_N s_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1 s_1) & \psi_1(r_2 s_2) \dots & \psi_1(r_N s_N) \\ \psi_2(r_1 s_1) & \psi_2(r_2 s_2) \dots & \psi_2(r_N s_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_N(r_1 s_1) & \psi_N(r_2 s_2) \dots & \psi_N(r_N s_N) \end{vmatrix} \quad (21)$$

Cette méthode est une méthode variationnelle et les équations de Hartree Fock s'écrivent [2]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(r) + U^{ion}(r) \psi_i(r) + U^{el}(r) \psi_i(r) - \sum_j \int dr' \frac{e^2}{|r-r'|} \psi_j^*(r') \psi_i(r') \psi_j(r) \delta_{s_i s_j} = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (23)$$

Le dernier terme au membre de gauche de (23) est le *terme de Fock* ou *terme d'échange*.

Cette approximation valable seulement dans le cas de gaz d'électrons libres dans lequel le potentiel périodique est nul (ou constant) et on prend pour les ψ_i un ensemble d'ondes planes orthonormales.

II.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité :

Dans la théorie de la fonctionnelle de densité, les propriétés de l'état fondamental sont exprimées en fonction de la densité électronique $\rho(r)$ ou de la densité de spin $\rho_\sigma(r)$.

Thomas et Fermi sont les premiers à avoir proposé une théorie qui va dans ce sens, mais elle s'est avérée défailante sur de nombreux points. Plus tard, Hohenberg, Kohn et Sham ont repris cette idée et proposé une théorie plus élaborée qui permet de mieux tenir compte de l'énergie cinétique et de l'énergie d'échange et de corrélation.

II.4.1. Modèle de Tomas-Fermi :

La démarche générale que nous adoptons est donc de tenter d'écrire l'énergie totale d'un gaz d'électrons inhomogène dans l'état fondamental comme une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(r)$: $E_0 \equiv E_0(\rho)$. Parmi toutes les densités possibles, il s'agit ensuite de trouver celle qui donne l'énergie totale la plus petite, autrement dit il faut minimiser la fonctionnelle sur l'ensemble des densités $\rho(r)$ possibles. L'idée originale de cette théorie de la fonctionnelle de la densité était avec les travaux de Thomas- Fermi qui sont les premiers à avoir proposé que au lieu de travailler avec une fonction d'onde à plusieurs électrons, on peut exprimer l'énergie de l'état fondamental en terme de la densité électronique au point singulier $\rho(r)$ [3].

Dans ce modèle nous procédons dans le cas de gaz d'électrons homogène dans lequel $\rho(r)$ varie lentement dans l'espace d'où la densité d'énergie cinétique au point r est proportionnelle à $\rho^{\frac{5}{3}}(r)$. Alors on obtient la fonctionnelle suivante qui est un regroupement de l'énergie cinétique, l'énergie d'interactions noyau-électron et électron-électron [4] :

$$E_V[\rho] = a \int dr \rho^{\frac{5}{3}}(r) + \int dr V(r)\rho(r) + b \int dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} \quad (24)$$

Avec $a = (3^{\frac{5}{3}} \pi^{\frac{4}{3}} \hbar^2) / (10m)$ et $b = e^2 / (8\pi\epsilon_0)$.

Le minimum de E_V pour des $\rho(r)$ satisfaisant la condition $\int dr \rho(r) = N$ est obtenu en résolvant l'équation : $\delta \{ E_V[\rho] - \mu \int dr \rho(r) \} = 0$, où μ est un multiplicateur de Lagrange.

On trouve l'équation suivante :

$$\frac{5}{3} a \rho^{\frac{2}{3}}(r) + V(r) + 2b \int dr' \frac{\rho(r')}{|r - r'|} - \mu = 0 \quad (25)$$

Le troisième terme est le potentiel de Hartree $V_H(r)$ et $\rho(r) = -\frac{\epsilon_0}{e^2} \nabla^2 V_H(r)$ d'où on obtient [4] :

$$\epsilon_0 \nabla^2 V_H(r) = -\frac{e^2}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{2}{3}} [\mu - V(r) - V_H(r)]^{\frac{2}{3}} \quad (26)$$

Dans ce cas la densité est obtenue en minimisant la fonctionnelle [1]:

$$E_{V_{eff}}[\rho] = T_0[\rho] + \int dr V_{eff}(r)\rho(r) \quad (29)$$

Où $T_0[\rho]$ est l'énergie cinétique des électrons sans interaction et $V_{eff}(r)$ est le potentiel effectif de Kohn-Sham.

Comme ce sont des électrons indépendants, nous pouvons simplement résoudre l'équation de Schrödinger à une particule [3]:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{eff}(r) \right] \psi_\lambda(r) = \epsilon_\lambda \psi_\lambda(r) \quad (30)$$

et calculer la densité comme (le facteur 2 vient du spin):

$$\rho(r) = 2 \sum_\lambda |\psi_\lambda(r)|^2 \quad (31)$$

La densité ρ minimise la fonctionnelle (29), ce qui implique :

$$\frac{\delta T_0[\rho]}{\delta \rho(r)} + V_{eff}(r) - \mu_{eff} = 0 \quad (32)$$

Nous réécrivons maintenant la fonctionnelle d'énergie des électrons *en interaction* comme

$$\begin{aligned} E_V[\rho] &= T_0[\rho] + \int dr V(r)\rho(r) + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + E_{xc}[\rho] \\ &= T_0[\rho] + \int dr \left[V(r) + \frac{1}{2} V_H[\rho(r)] \right] \rho(r) + E_{xc}[\rho] \end{aligned} \quad (33)$$

En (33), nous avons simplement extrait de $F[\rho]$ le terme $T_0[\rho]$ ainsi que l'énergie coulombienne classique. La fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ est appelée "**énergie d'échange-corrélation**". Ce terme contient toutes les différences entre le système fictif non interactif et le système réel interactif (i.e.: $E_{xc}[\rho(r)] = (T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]) + (V_{e-e}[\rho(r)] - V_H[\rho(r)])$).

La densité ρ minimise aussi la fonctionnelle (33), ce qui implique :

$$\frac{\delta T_0[\rho]}{\delta \rho(r)} + V(r) + V_H[\rho(r)] + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} - \mu = 0 \quad (34)$$

En éliminant le terme $\delta T_0[\rho] / \delta \rho(r)$ entre les équations (32) et (34), nous trouvons [4] :

$$V_{eff}(r) = V(r) + V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)], \quad V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (35)$$

Les équations (30), (31) et (35) sont les *équations de Kohn-Sham*. Elles doivent être résolues de façon auto-cohérente car le potentiel V_{eff} qui permet de calculer la densité dépend lui-même de la densité. Avec ces équations, le problème consistant à déterminer la densité (et

l'énergie) dans l'état fondamental pour un système de N -particules est remplacé par un ensemble équivalent d'équations auto-cohérentes à une particule.

Deuxième approximation : formulation de l'énergie cinétique en utilisant une approche orbitale.

$$T_0[\rho] = 2 \sum_{\lambda} \langle \psi_{\lambda} | -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} | \psi_{\lambda} \rangle \quad (36)$$

Où $|\psi_{\lambda}\rangle$ sont les spin-orbitales.

En utilisant (30), (31) et (35) nous pouvons réécrire :

$$\begin{aligned} T_0[\rho] &= 2 \sum_{\lambda} \langle \psi_{\lambda} | -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{eff} | \psi_{\lambda} \rangle - 2 \sum_{\lambda} \langle \psi_{\lambda} | V_{eff} | \psi_{\lambda} \rangle \\ &= 2 \sum_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} - \int dr [V(r) + V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)]] \rho(r) \end{aligned} \quad (37)$$

Ainsi, l'énergie de l'état fondamentale devient d'après (33) [4] :

$$E_V[\rho] = 2 \sum_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} - \int dr \left[\frac{1}{2} V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \right] \rho(r) + E_{xc}[\rho]. \quad (38)$$

II.4.4. la résolution des équations de Kohn-Sham :

La résolution des équations de Kohn-Sham doit être résolue d'une façon itérative dans une procédure de cycle autocohérent.

Les orbitales de Kohn-Sham peuvent être écrite sous la forme [1]:

$$\psi_{\lambda} = \sum C_{\lambda\alpha} \psi_{\alpha}(r) \quad (39)$$

Les $\psi_{\alpha}(r)$ se sont les fonctions de bases et $C_{\lambda\alpha}$ sont les coefficients de développement.

Le cycle autocohérent : on commence par construire une densité de charge de départ, trouver le potentiel, résoudre les équations de Kohn-Sham, mixer la charge obtenue et la charge de départ pour construire une nouvelle charge du départ. Le cycle du calcul se répète jusqu'à la vérification d'un certain critère de convergence.

II.4.5. Les effets d'échange et de corrélation électronique :

Les effets résultant des interactions entre les électrons sont répertoriés selon deux catégories: l'échange et la corrélation.

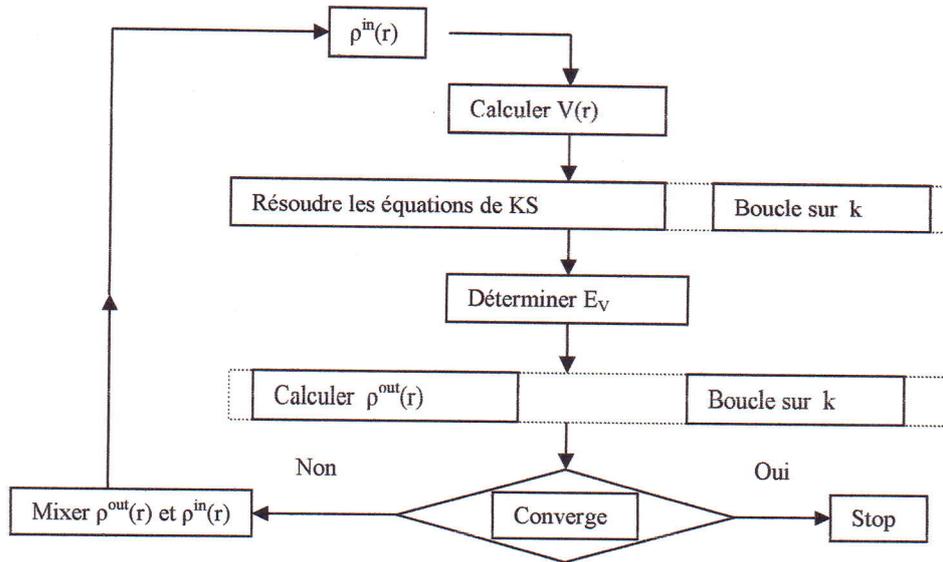


Figure II.1: le cycle autocohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

L'effet d'**échange** résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Ce terme est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte de façon exacte dans la théorie Hartree-Fock en conséquence de l'antisymétrie du déterminant de Slater.

Les effets de **corrélation** désignent les mouvements électroniques résultant de la répulsion interélectronique coulombienne en $1/|r - r'|$. Elle correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange cette contribution est due à la charge de l'électron et indépendante de la nature du spin.

II.4.5.1. Approximation de la densité locale (LDA) :

Cette approximation traite un système non homogène comme étant localement homogène.

Connaissant la fonction $\varepsilon_{xc}(n)$ qui donne l'énergie d'échange-corrélation par particule pour le gaz homogène de densité n , nous définissons [4]:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int dr \varepsilon_{xc}(\rho(r))\rho(r) \quad (40)$$

$$V_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho(r)} = \frac{d}{dn} [n\varepsilon_{xc}(n)]_{n=\rho(r)}. \quad (41)$$

$$\text{d'où : } \varepsilon_x(n) = -\frac{3^{\frac{4}{3}} e^2}{16\pi^{\frac{4}{3}} \varepsilon_0} n^{\frac{1}{3}} \equiv -an^{\frac{1}{3}}, \quad (42)$$

$$\text{de sorte que } E_x^{LDA}[\rho] = -a \int dr \rho^{\frac{4}{3}}(r) \text{ et } V_x^{LDA}[\rho(r)] = -\frac{4}{3} a \rho^{\frac{1}{3}}(r) \quad (43)$$

II.4.5.2 Approximation de la densité de spin locale (LSDA) :

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'approximation de la LSDA. Donc nous n'avons pas considéré la possibilité que $\rho_{\uparrow}(r) \neq \rho_{\downarrow}(r)$, ce qui apparaît notamment en présence d'un champ magnétique H . Dans ce cas l'équation de Schrödinger à une particule (31) est remplacée par les deux équations ($\sigma = \uparrow, \downarrow$) [4] :

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - \mu_B \sigma \cdot H + V_{eff,\sigma}(r) \right] \psi_{\lambda\sigma}(r) = \varepsilon_{\lambda\sigma} \psi_{\lambda\sigma}(r), \quad (44)$$

L'équation (31) devient

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{\varepsilon_{\lambda\sigma} < \varepsilon_F} |\psi_{\lambda\sigma}(r)|^2, \quad (45)$$

et le potentiel effectif (35) devient :

$$V_{eff,\sigma}(r) = V(r) + V_H[\rho(r)] + V_{xc,\sigma}[\rho(r)], \quad (46)$$

où $\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}$. Comme dans l'approximation LDA, nous écrivons le potentiel d'échange-corrélation comme :

$$V_{xc,\sigma}^{LDA}[\rho(r)] = \frac{d}{dn} [n \varepsilon_{xc}(n)]_{n=\rho_{\sigma}(r)}. \quad (47)$$

Nous avons maintenant des équations autocohérent couplés à résoudre, car l'équation (44) pour $\sigma = \uparrow$ dépend de ρ_{\downarrow} à travers $V_{eff,\uparrow}(r)$ et réciproquement.

Nous donnons encore, à titre indicatif, une paramétrisation de $V_{xc,\sigma}^{LSDA}[\rho(r)]$ basée sur des calculs numériques [4]:

$$V_{xc,\sigma}^{LDA}[\rho(r)] = -\frac{1.222\text{Ry}}{r_s} \left[\beta(r_s) \pm \frac{1}{3} \frac{\delta(r_s)\zeta}{1 \pm 0.297\zeta} \right] \quad (48)$$

où r_s caractérise la densité totale au point r selon $\frac{4}{3}\pi(r_s a_0)^3 = 1 / \rho(r)$, $\zeta = [\rho_{\uparrow}(r) - \rho_{\downarrow}(r)] / \rho(r)$

décrit la polarisation de spin et le signe + (-) s'applique pour Les fonctions β et δ sont :

$$\beta(r_s) = 1 + 0.0545 r_s \ln \left(1 + \frac{1.14}{r_s} \right) \quad (49)$$

$$\delta(r_s) = 1 - 0.035r_s + \frac{1.36r_s}{1 + 10r_s} \quad (50)$$

II.4.5.3. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

Les améliorations de l'approche de LDA se doivent de considérer le gaz d'électrons sous sa forme réelle, i.e. non uniforme et non locale. Pour cette raison le gradient de la densité d'électron a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA où la contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme.

Cette définition de la fonctionnelle GGA implique qu'elle soit de la forme [1]:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] \approx \int dr \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] \rho(\vec{r})$$

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

III.1.Introduction :

La description des réseaux cristallins est basée sur l'hypothèse que les atomes adoptent leurs positions d'équilibre et forment une structure qui se répète périodiquement dans les trois directions de l'espace et d'une façon infinie. Du fait de cette périodicité dans les cristaux, le théorème de Bloch montre qu'une fonction d'onde (dans notre cas les fonctions d'onde mono-électroniques de Kohn-Sham) se décompose en ondes planes. Dans cette méthode de construction d'une base appropriée pour la description du réseau cristallin, l'espace réel est partagé en différentes régions selon la forme prise par le potentiel. Dans chacune de ces régions une base de fonctions d'onde optimale est choisie.

III.2.Théorème de Bloch :

L'hamiltonien électronique total et toutes les quantités physiques décrivant le système périodique sont également caractérisés par l'invariance par translation du réseau d'où l'opérateur hamiltonien commute avec les opérateurs qui génèrent des translations à travers les points du réseau.

Cette propriété d'invariance par symétrie de translation a été décrite d'une façon plus avantageuse dans le théorème de Bloch [2] qui stipule que les états propres ψ de l'hamiltonien à un électron $H = -\hbar^2 \nabla^2 / 2m + U(r)$ où $U(r+R) = U(r)$ pour tout R appartenant au réseau de Bravais, peuvent être exprimés comme le produit d'une fonction d'onde plane $e^{ik \cdot r}$ par une fonction de même périodicité que le potentiel périodique $u_{nk}(r)$:

$$\psi_{nk}(r) = e^{ik \cdot r} u_{nk}(r) \quad (1)$$

$$\text{avec : } u_{nk}(r+R) = u_{nk}(r) \quad (2)$$

et où k représente un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin du réseau réciproque du cristal et n correspond à l'indice de bande.

La base d'ondes planes est complète et orthonormée et de ce fait toute fonction continue normalisable peut être développée sur une base d'ondes planes. La fonction périodique $u_{nk}(r)$ peut par conséquent être décomposée sur une base discrète d'ondes planes dont les vecteurs d'onde appartiennent au réseau réciproque [1] :

$$u_{nk}(r) = \Omega^{-1/2} \sum_k c_K^{nk} e^{iK \cdot r} \quad (3)$$

où K et Ω représentent respectivement un vecteur du réseau réciproque et le volume de la cellule de simulation.

Le développement de $\psi_{nk}(r)$ dans la même base est ainsi :

$$\psi_{nk}(r) = \Omega^{-1/2} \sum_k c_K^{nk} e^{i(K+k) \cdot r} \quad (4)$$

A partir de cette équation, les seules inconnues restant à déterminer sont les coefficients c_K^{nk} .

Le théorème de Bloch permet ainsi de transformer le problème consistant à résoudre un nombre infini d'équations mono-électroniques en celui de la résolution d'un nombre fini d'équations mono-électroniques pour un nombre infini de points k dans un volume fini (zone de Brillouin).

III.3. La méthode onde planes :

Les bases d'ondes planes, associés à des conditions aux limites périodiques, sont relativement adaptées à l'étude des solides dans la mesure où elles satisfont par construction le théorème de Bloch.

La plus simple serait d'exprimer la fonction d'onde à l'aide de séries de Fourier [1] :

$$\psi_{nk}(r) = \Omega^{-1/2} \sum_k c_K^{nk} e^{i(K+k) \cdot r} \quad \text{avec } n = 1, \dots, N_e \quad (5)$$

où K et k représentent respectivement un vecteur du réseau réciproque et un vecteur d'onde de l'espace réciproque appartenant à la première zone de Brillouin.

Le nombre d'ondes planes, N_{pw} , peut en principe être obtenu à partir du nombre de vecteurs k et K . En pratique il est défini à partir d'une énergie de coupure (ou *cut-off*), E_{cut} , qui représente un critère d'arrêt correspondant à une minimisation de l'erreur commise au niveau de l'énergie cinétique (les ondes planes étant des fonctions propres de l'opérateur énergie cinétique).

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} |k + K|^2 < E_{cut} \quad (6)$$

$$d'où : N_{pw} = N_k \times \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{3/2} \quad (7)$$

Où N_k est le nombre de vecteurs k . la base utilisée comportera ainsi d'autant plus d'ondes planes que l'énergie de coupure sera élevée. Le calcul sera alors plus précis mais le temps de calcul sera également d'autant plus important.

Les ondes planes permettent de satisfaire simplement les conditions aux limites imposées par le théorème de Bloch, mais leur développement converge mal à l'intérieur d'une cellule atomique. C'est pour cela que Slater a proposé de développer la fonction d'ondes planes en une fonction d'ondes planes augmentées (APW).

III.4. La méthode APW :

L'élaboration de la méthode APW est basée sur l'observation de Slater [6] que :

- (i) à proximité des noyaux, le potentiel et les fonctions d'onde sont similaires à ceux d'un atome ; ils varient fortement selon une symétrie sphérique ;
- (ii) entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde sont tous deux plus lisses.

Par conséquent, l'espace peut être divisé en deux régions : (a) des sphères appelées « **Muffin-Tin** » qui ne se chevauchent pas et englobant les atomes avec un rayon R_α et (b) une **région interstitielle** délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères (figure.1) dans lesquelles deux catégories appropriées de bases sont utilisées :

1. des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques « Muffin-Tin » ;
2. des ondes planes pour la région interstitielle.

Soit :

$$\phi_{\vec{k}}^{\vec{r}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \text{pour } r > R_\alpha \quad (\text{i.e. } \vec{r} \in I) \\ \sum_{l,m} A_{lm}^\alpha \mathcal{U}_l^\alpha(r, E) Y_{lm}(\hat{r}) & \text{pour } r < R_\alpha \quad (\text{i.e. } r \in MT) \end{cases} \quad (8)$$

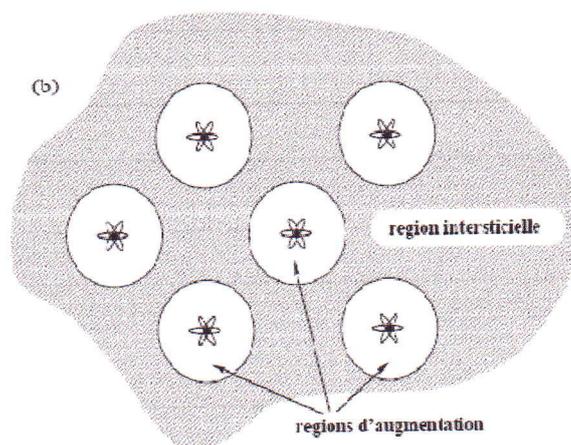


Figure.1 : partition de l'espace selon la méthode APW : division de l'espace en région sphérique et interstitielle [7].

où :

Ω : Le volume de la cellule unitaire de la simulation ;

$u_l^\alpha(r, E)$: La fonction radiale ;

$Y_{lm}(\hat{r})$: L'harmonique sphérique ;

A_{lm}^α : Les coefficients du développement en harmoniques sphériques ;

R_α : Le rayon de la sphère « Muffin-Tin ».

La fonction $u_l^\alpha(r, E)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour partie radiale dans le cas d'un atome libre α qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(r) - E_l \right\} r u_l^\alpha(r, E) = 0 \quad (9)$$

dans laquelle $V^\alpha(r)$ représente la composante sphérique du potentiel à l'intérieur de la sphère « Muffin-Tin » et E_l représente l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies selon cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur [1]. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère.

Slater a justifié l'utilisation de ces fonctions en remarquant que :

(i) les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant ;

(ii) les fonctions radiales sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique lorsque E_l est égale à une valeur propre.

Dans l'équation (8) les conditions de continuité de la fonction d'onde nous permettent de relier les coefficients A et C, en utilisant le développement de Rayleigh :

$$A_{lm}^\alpha = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} u_l^\alpha(R_\alpha)} \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} J_l(|\vec{k} + \vec{K}| R_\alpha) Y_{lm}^*(\vec{k} + \vec{K}) \quad (10)$$

où J_l sont les fonctions de Bessel.

De ce fait, les coefficients A_{lm}^α sont complètement déterminés par les coefficients $C_{\vec{k}}$ et les paramètres E_l qui constituent les coefficients variationnels dans cette méthode.

Les fonctions APW constituent des solutions de l'équation de Schrödinger mais uniquement pour l'énergie E_l . Pour quelques valeurs d'énergie, la fonction radiale $u_l^\alpha(r, E)$ peut s'annuler à la sphère MT et par conséquent, les coefficients A_{lm}^α peuvent diverger. On dit que la méthode APW manque de liberté variationnelle [7]. Pour rendre la méthode plus efficace, Andersen [8] a conçu une méthode de linéarisation de la fonction d'onde au voisinage de certains paramètres fixes d'énergie, en écrivant :

$$U_l(r, \varepsilon) = U_l(r, E_l) + (\varepsilon - E_l) \left. \frac{\partial U_l(r, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=E_l} + o(\varepsilon - E_l)^2 \quad (11)$$

Ainsi, en introduisant une erreur de linéarisation (d'ordre 2) dans la fonction d'onde, l'erreur dans l'énergie sera d'ordre 4.

III.5. La méthode LAPW :

La méthode LAPW (linearised Augmented Plane Wave) développée par Andersen constitue l'une des bases les plus précises pour le calcul de structure de bandes des réseaux cristallins. Elle correspond à une amélioration de la méthode APW, élaboré par Slater.

Cette procédure reprend la partition de l'espace en deux zones. L'amélioration apportée dans ce formalisme comparativement à la méthode APW concerne le fait que les fonctions de bases dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales multipliés par des harmoniques sphériques, $u_l(r)Y_{lm}(\hat{r})$, et de leurs dérivées, $\dot{u}_l(r)Y_{lm}(\hat{r})$, par rapport à l'énergie :

$$\sum_{l,m} [A_{lm}^\alpha u_l(r) + B_{lm}^\alpha \dot{u}_l(r)] Y_{lm}(\hat{r}) \quad (12)$$

Si nous dérivons l'équation (9) par rapport à l'énergie, $\dot{u}_l(r)$ obéit à l'équation :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{u}_l(r) = ru_l(r) \quad (13)$$

Dans les équations (9) et (13), le paramètre d'énergie E_l est cette fois constant.

Dans le cas non-relativiste, les fonctions radiales u_l et \dot{u}_l assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes. Les fonctions d'ondes ainsi augmentés deviennent les fonctions de base de LAPW :

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \text{pour } r > R_\alpha \quad (\text{i.e. } \vec{r} \in I) \\ \sum_{l,m} [A_{lm}^\alpha u_l(r) + B_{lm}^\alpha \dot{u}_l(r)] Y_{lm}(\hat{r}) & \text{pour } r < R_\alpha \quad (\text{i.e. } r \in MT) \end{cases} \quad (14)$$

Où B_{lm}^α sont les coefficients correspondant à la fonction \dot{u}_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm}^α . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptés que les fonctions APW. En effet si E_l diffère un peu de l'énergie de band E , une combinaison linéaire de u_l et \dot{u}_l reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Le potentiel non sphérique à l'intérieur de la sphère MT peuvent désormais être traités sans difficulté.

La précision d'une base d'onde plane est déterminée par k_{\max} . Il n'est pas incorrect d'utiliser ce même critère pour les méthodes APW et LAPW mais il est plus précis, dans le

cadre de ces formalismes, de considérer le produit $R_{\alpha}^{\min} \cdot k_{\max}$ dans lequel R_{α}^{\min} représente le plus petit rayon de MT.

III.6. Principaux choix d'implémentation dans la DFT :

Les choix d'implémentation consistent à définir le traitement de l'énergie cinétique et de l'énergie d'échange-corrélation ainsi que la nature de la base et du potentiel. Quatre principes généraux doivent être retenus concernant la sélection des caractéristiques d'implémentation (figure.2) :

- (1) **l'énergie cinétique** peut être traitée de façon non-relativiste dans le cas des éléments légers. Une formulation relativiste de l'énergie cinétique améliore les calculs entrepris pour des systèmes comportant des éléments lourds.
- (2) le choix du **traitement de l'échange-corrélation** est relativement indépendant des conditions aux limites, de la forme du potentiel, et de la base choisie.
- (3) les **bases de types « orbitales localisée »** ou « **orbitales atomiques** » (i.e. : numérique, de types Slater et de type Gaussienne) peuvent être utilisés à la fois pour des systèmes *non périodiques* (molécules) et des systèmes *périodiques*. Les **bases d'« ondes planes : APW, LAPW... »** sont également utilisées pour traiter les *réseaux cristallins*.

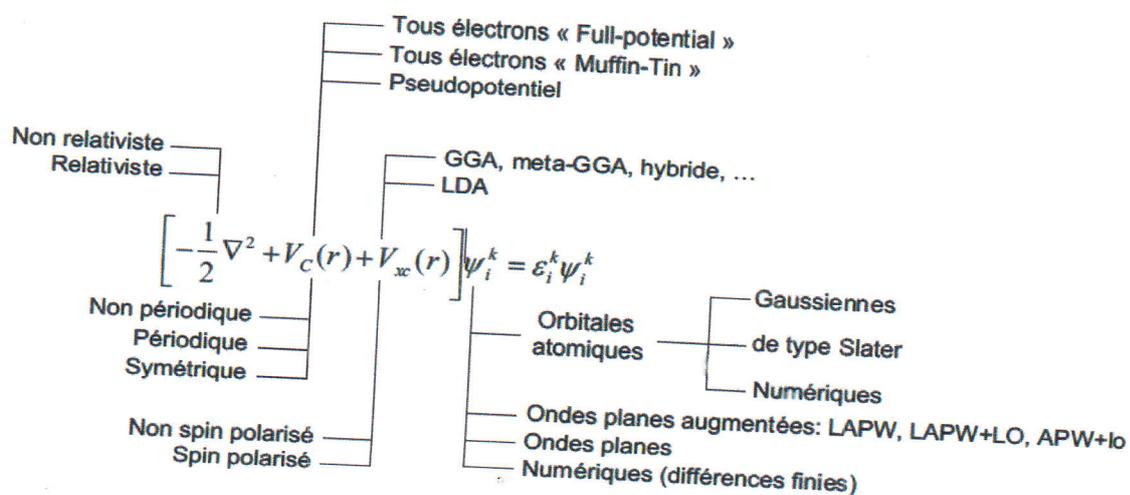


Figure.2 : visualisation schématique des principaux choix d'implémentation dans la DFT.

(4) le traitement du potentiel est très étroitement lié au choix de la base. Le potentiel utilisé dans les équations de Kohn-Sham contient le terme d'échange-corrélation $V_{xc}(r)$ et le terme coulombien $V_c(r)$:

(i) Potentiel coulombien :

Le potentiel coulombien est relié à la densité de charge par l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (15)$$

Cette équation est diagonale dans l'espace réciproque :

$$V_c(K) = \frac{4\pi\rho(K)}{K^2} \quad (16)$$

L'intégration de l'équation (15) est seulement possible dans l'espace réciproque car la longue portée du potentiel coulombien complique la solution de l'équation de Poisson dans l'espace réel. La résolution se fait par la méthode de la pseudo-charge qui a été développée par Weinert [9] et qui combine les deux formulations (directe et réciproque) et basée sur deux observations :

- La densité de charge est continue, elle varie rapidement dans la région sphérique et lentement dans la région interstitielle.
- Dans la région interstitielle, le potentiel coulombien dépend à la fois de la charge interstitielle dans la région interstitielle et des multipôles de la charge à l'intérieur de la sphère.

La densité de charge dans la région interstitielle est développée en série de Fourier :

$$\rho(r) = \sum_K \rho(K) e^{iK \cdot r} \quad (17)$$

Les ondes planes $e^{iK \cdot r}$ sont calculées à partir des fonctions de Bessel :

$$e^{iK \cdot r} = 4\pi \sum_{lm} i^l J_l(|r||K|) y_l^{m*}(K) y_l^m(r) \quad (18)$$

On construit une pseudo-charge $\tilde{\rho}$ égale à la densité de charge interstitielle réelle qui a les mêmes multipôles que la densité de charge à l'intérieur des sphères MT.

En calculant la transformée de Fourier de la pseudo-charge, le potentiel coulombien dans la région interstitielle V_{pw} est obtenu directement en utilisant l'équation (15).

En déterminant le potentiel à l'intérieur de la sphère MT par l'utilisation de la fonction de Green.

(ii) potentiel d'échange et de corrélation :

En raison de caractère non-local du potentiel d'échange et de corrélation, nous devons calculer V_{xc} dans l'espace direct (radial). Nous performons la région MT, une intégrale sur la sphère MT. Par contre, dans la région interstitielle nous utilisons la transformée de Fourier de la densité ρ_K pour obtenir une densité radiale $\rho(r)$, qui sera utilisée à son tour pour évaluer $V_{xc}(r)$. Une transformée de Fourier inverse de $V_{xc}(r)$ produit $V_{xc}(K)$.

Chapitre IV :

Magnétisme et interaction d'échange

IV.1. Introduction :

Les solides magnétiques sont le plus souvent constitués d'électrons en interaction. La nature des interactions est souvent importante et d'une extraordinaire complexité et il n'est pas toujours facile de construire les modèles microscopiques qui les décrivent de façon réaliste. Heureusement, par l'intermédiaire du principe de Pauli, la mécanique quantique restreint tellement les fonctions d'ondes possibles d'un système d'électrons, qu'on peut dans la plupart des solides isolants ramener ce problème d'interaction électronique à un problème de spins couplés.

IV.2. Les principaux types de comportements magnétiques :

La description macroscopique des phénomènes magnétiques requiert deux champs de vecteurs, le champ magnétique H et l'induction magnétique B . Les sources qui déterminent le champ magnétique H sont d'une part les courants macroscopiques produits par les électroaimants et d'autre part la densité microscopique de moments magnétiques produit par des courants atomiques orbitaux et des moments magnétiques dus aux spins [10].

On définit alors l'aimantation M comme la densité de moments microscopiques par unité de volume. L'induction magnétique B est alors la moyenne macroscopique du champ magnétique microscopique.

En pratique, si un matériau soumis à un champ magnétique, on écrit :

$$B = \mu_0(H + M) = \mu_0 H + J \quad (1)$$

où μ_0 : représente la perméabilité magnétique du vide ($4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}$), et J : la densité volumique de moment magnétique dans la matière.

$$M = \chi H \quad (2)$$

où χ est la susceptibilité magnétique du milieu. On peut exprimer la perméabilité magnétique relative du matériau à partir de cette susceptibilité : $\mu_r = 1 + \chi$.

A partir des valeurs de ce paramètre χ , il est possible de définir les grands groupes de matériaux magnétiques (tableau.1).

A l'état libre, nous disons qu'un atome est magnétique s'il est porteur d'un moment magnétique permanent représenté par un vecteur de module constant. Les principaux types de

Tableau.1 : comparaison entre les trois classes magnétiques.

Diamagnétiques	$\chi < 0$, de l'ordre de 10^{-6} , $\mu_r \leq 1$.
Paramagnétiques	$\chi > 0$, très dispersé et inférieur à 10^{-3} , $\mu_r \geq 1$.
Ferromagnétiques	Existence d'une aimantation spontanée ou rémanente très grand et χ est très grand et varie avec H. Ils deviennent paramagnétiques au delà d'une certaine température de Curie.

comportements magnétiques sont : diamagnétisme, paramagnétisme, ferromagnétisme, antiferromagnétisme, et ferrimagnétisme.

IV.2.1. diamagnétisme :

Les substances diamagnétiques sont des substances qui ne comportent que des atomes dépourvus de moments magnétiques, et qui présente une susceptibilité magnétique négative généralement faible de l'ordre de 10^{-5} et pratiquement indépendante du champ et de la température (figure.1). Ce magnétisme trouve son origine d'un point de vue classique dans la modification du mouvement orbital des électrons sous l'effet du champ appliqué. Selon la loi de Lenz, les courants induits donnent naissance à un flux d'induction opposé à la variation du champ appliqué. Un très fort diamagnétisme existe dans les substances supraconductrices, avec une susceptibilité égale à -1 .

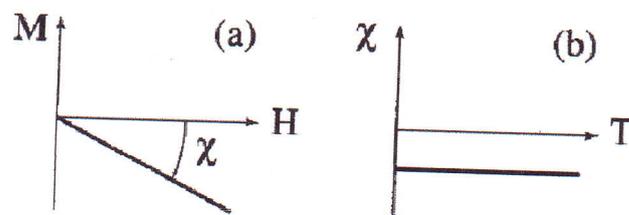


Figure.1. Variations sous champ magnétique de l'aimantation (a) et variation thermique de la susceptibilité magnétique (b) pour une substance diamagnétique [11].

IV.2.2. Paramagnétisme :

Le paramagnétisme correspond une susceptibilité magnétique positive généralement faible à la température ambiante ($10^{-6} \leq \chi \leq 10^{-4}$) et qui varie proportionnellement à l'inverse de la température :

$$\chi = C / T \quad (3)$$

C'est la loi de Curie, qui caractérise le paramagnétisme des atomes libres ; la constante C est appelée constante de Curie.

Ce comportement s'interprète de la manière suivante : une substance paramagnétique contient des atomes magnétiques dont le moment est libre de s'orienter dans n'importe quelle direction (figure.2.a). En l'absence de champ, les atomes pointent statistiquement dans toutes les directions et l'aimantation de la substance est nulle. Lorsque l'on applique un champ magnétique, les moments ont tendance à s'orienter parallèlement à ce dernier, et si rien ne vient s'opposer à cet effet, le système acquiert une forte aimantation C'est ce qui se passe à température nulle.

En revanche, à température finie, l'agitation thermique s'oppose au parallélisme, si bien que l'alignement des moments est partiel et que l'on observe seulement une faible susceptibilité positive. En augmentant la température, le désordre croît et la susceptibilité décroît en accord avec la loi de Curie (figures.2.b et 2.c).

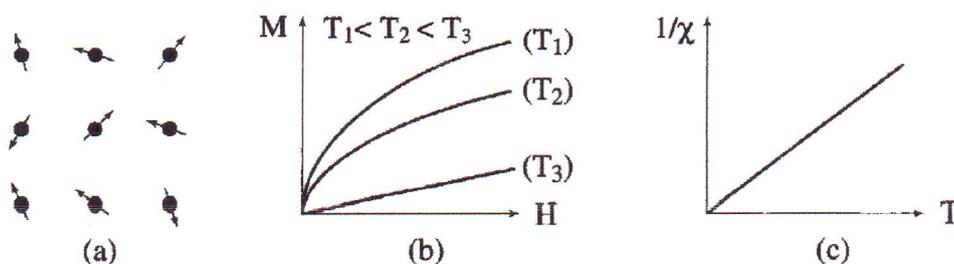


Figure.2. paramagnétisme des atomes libres [11].

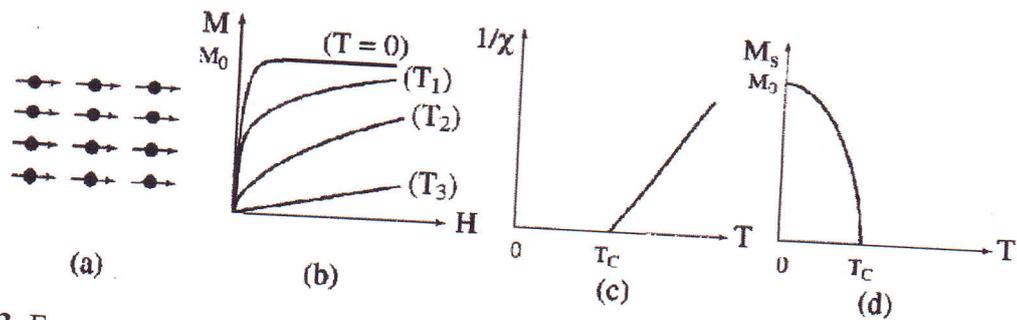


Figure.3. Ferromagnétisme : (a) Réseau de spins - (b) Variation sous champ de l'aimantation ($T_1 < T_C < T_2 < T_3$)- (c) Variation thermique de $1/\chi$ - (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée [11].

IV.2.3. Ferromagnétisme :

Dans une substance ferromagnétique, il existe des interactions d'échange positives favorisent le parallélisme des moments magnétiques d'atomes voisins (figure.3.a). Tout se passe alors comme si un champ magnétique, appelé *champ moléculaire*, alignait les moments. A haute température l'agitation thermique conduit à une susceptibilité similaire à celle d'un paramagnétique (figure.3.c).

Cependant, en raison des interactions magnétiques, la susceptibilité - au lieu de devenir infinie à 0 K comme dans un paramagnétique - devient infinie à une température caractéristique, appelée *température de Curie* T_c . En dessous de cette température, les interactions dominent l'agitation thermique et une *aimantation spontanée* (M_s) apparaît *en l'absence de champ appliqué*, aimantation qui atteint à température nulle sa valeur maximale, M_0 , correspondant l'orientation parallèle de tous les moments individuels (figures.3. b et 3. d).

IV.2.4. Antiferromagnétisme :

Les substances antiferromagnétiques sont des substances dont les moments magnétiques prennent un arrangement antiparallèle en dessous de la température d'ordre magnétique appelée température de Néel et peuvent être divisés en deux sous-réseaux dont les aimantations sont *égales et opposées*, de sorte que l'aimantation résultante soit nulle (figure.4.a et b). Cet arrangement antiparallèle des moments individuels est la conséquence d'interactions entre atomes voisins appelées *interactions d'échange négatives*.

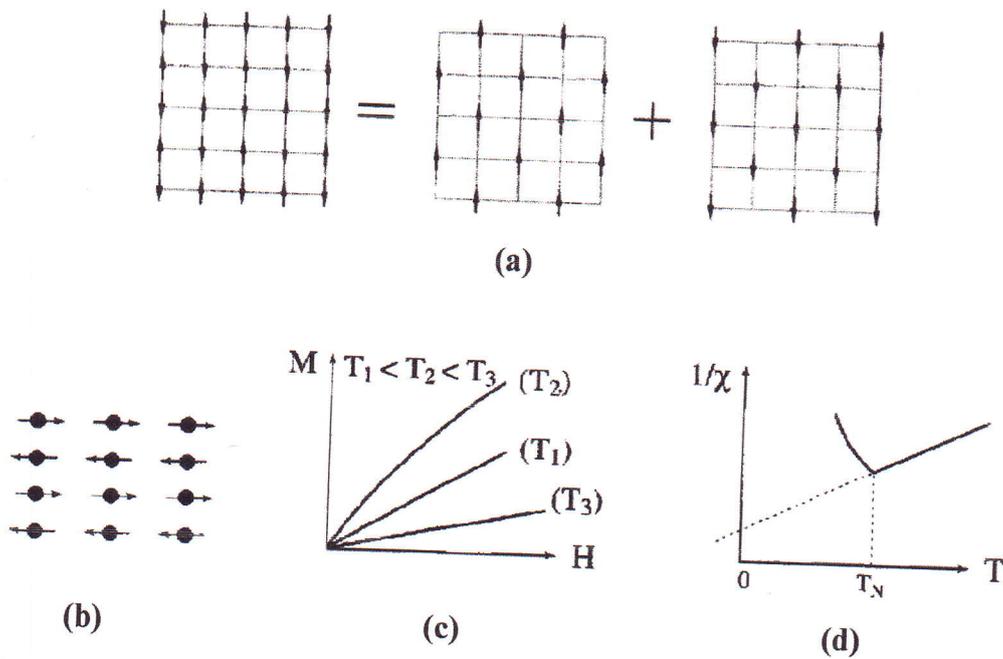


Figure.4. Antiferromagnétisme : (a et b) réseau de spin – (c) $M(H)$ – (d) $\chi^{-1}(T)$ [11,12].

A haute température, l'agitation thermique prend le dessus et l'on retrouve une variation thermique de la susceptibilité similaire à celle d'un matériau paramagnétique (figures.4.c et d).

IV.2.5. Ferrimagnétisme :

Le ferrimagnétisme caractérise un matériau de type antiferromagnétique dans lequel les deux sous-réseaux n'ont pas la même grandeur de l'aimantation (figure.5.a). Il en résulte, en dessous de la température d'ordre T_C , une aimantation spontanée peut être similaire à celle d'un matériau ferromagnétique (figures.5.b et 5.d).

L'aimantation spontanée des substances ferrimagnétiques peut présenter des variations thermiques beaucoup plus tourmentées que celle présentée sur la figure.5.d, avec en particulier la possibilité de s'annuler à une température T_{comp} inférieure à T_c , en raison de la compensation exacte des deux sous-réseaux : T_{comp} est alors appelée *température de compensation*. L'asymptote de la courbe $1/\chi(T)$ coupe l'axe des abscisses dans la zone des températures négatives (voir figure.5.c), contrairement au cas des substances ferromagnétiques.

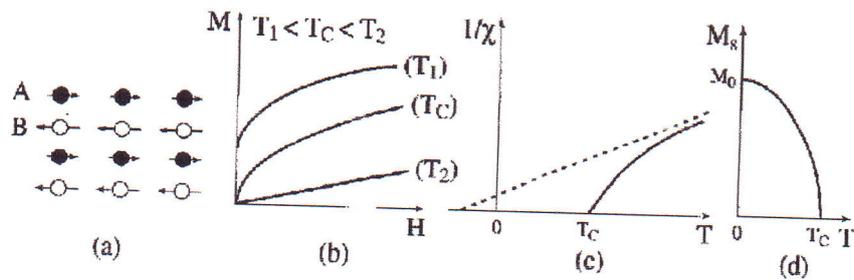


Figure.5. Ferrimagnétisme : (a) Réseau de spins - (b) Variation sous champ de l'aimantation (c) Variation thermique de χ^{-1} - (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée [11].

IV.3. Température de Curie :

Il est nécessaire d'introduire la notion de température de Curie (T_C). En mesurant de la température, la susceptibilité magnétique de différents corps, Pierre Curie a observé plusieurs phénomènes :

- Le diamagnétisme est insensible à la température et indépendant de l'intensité du champ,
- Plus la température est élevée, plus la susceptibilité est petite,
- Au-delà d'une certaine température critique (T_C), les ferromagnétiques perdent leurs propriétés magnétiques caractéristiques et se comportent comme des paramagnétiques.

Ce dernier point peut s'expliquer par le fait que lorsqu'on augmente la température on augmente aussi l'agitation thermique des atomes : ils deviennent plus mobiles et moins stables. Ainsi, dans les corps ferromagnétiques, les fluctuations des moments atomiques sont telles, au-delà de la température de Curie, que le corps perd toute organisation magnétique et devient aussi désordonné qu'un matériau paramagnétique.

IV.4. Magnétisme des atomes liés :

IV.4.1. Magnétisme localisé et magnétisme itinérant :

La description du magnétisme des atomes constituant les différentes substances telles les molécules et les solides est plus complexe que celle du magnétisme des atomes libres, car il s'agit alors d'un problème à N corps, impossible à résoudre exactement.

Deux modèles ont été développés, qui tous deux ne sont que des approximations d'une réalité souvent plus complexe. Le premier consiste à considérer que les électrons responsables

du magnétisme restent parfaitement localisés autour de leur noyau d'origine et se trouvent dans un état électronique assez proche de celui de l'atome ou de l'ion libre : c'est le modèle du *magnétisme des électrons localisés*. A l'opposé, le modèle du *magnétisme des électrons itinérants* considère que les électrons responsables du magnétisme sont des électrons de conduction délocalisés et libres de parcourir en tous sens l'échantillon.

IV.4.2. Les séries fondamentales d'éléments magnétiques :

Seules les couches électroniques non saturées internes qui protégées par des couches plus externes, sont capables de rester incomplètes lorsque l'atome est incorporé dans un édifice polyatomique : elles conservent alors leur magnétisme [11].

C'est le cas des éléments de transition du groupe du fer qui caractérisées par le remplissage de la couche 3d, et des éléments de la série des terres rares qui caractérisées par le remplissage de la couche 4f. L'importance de ces deux séries vient du fait que leurs couches électroniques partiellement remplies (3d et 4f) peuvent contenir un nombre relativement élevé d'électrons et sont assez profondes pour demeurer incomplètes même dans un édifice polyatomique : elles sont donc porteuses d'un moment magnétique permanent.

IV.5. Métaux de terres rares et métaux de transition :

IV.5.1. Notion de densité d'états :

La densité d'états est une quantité fondamentale pour les corps métalliques. C'est en effet une caractéristique du métal qui détermine un bon nombre de ses propriétés physiques. Le nombre d'états compris entre les énergies ε et $(\varepsilon + d\varepsilon)$ est par définition donné par $N(\varepsilon)d\varepsilon$, ou $N(\varepsilon)$ est la densité d'états pour une direction de spin, par unité de volume et par unité d'énergie. Cette densité est donnée dans le modèle simple d'électrons libres et sans interaction par la relation :

$$N(\varepsilon) = \frac{mk}{2\pi^2\hbar^2} = \frac{\sqrt{m^3\varepsilon}}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} \approx \sqrt{\varepsilon} \quad (4)$$

IV.5.2. Métaux de terres rares :

Le moment magnétique des éléments de terres rares vient à la fois des moments orbitaux et de spin des électrons f que leur faible extension spatiale rend peu sensibles à l'environnement. Les électrons s ou d se délocalisent plus ou moins pour devenir électrons de conduction, et c'est par leur intermédiaire que les moments magnétiques localisés des terres rares sont couplés. En général, les éléments de terres rares présentent un grand moment magnétique.

IV.5.3. métaux de transition :

Dans les métaux de transition Les électrons s sont complètement délocalisés et se comportent comme des électrons libres. Mais la densité d'états correspondante est extrêmement faible. Aussi ont-ils peu d'importance. Ce sont les électrons d qui vont surtout être responsables des propriétés des métaux de transition. Les deux densités d'états sont schématisées sur la figure.6.

IV.6. Le modèle de Stoner du ferromagnétisme itinérant :

Le succès du modèle de Stoner [13] vient de sa simplicité. Il décrit dans les grandes lignes le ferromagnétisme des métaux et des alliages de la série 3d sans faire appel ni à la structure des bandes 3d, ni à leur hybridation. Il s'applique à des électrons itinérants dont l'énergie cinétique est beaucoup plus grande que l'énergie d'interaction entre électrons.

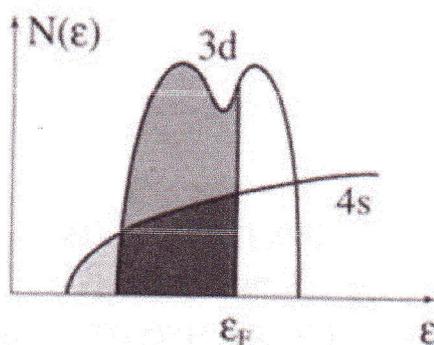


Figure.6. Densité d'états schématique d'une bande s et d'une bande d [11].

Le principe de Pauli stipule que la fonction d'onde de tous les électrons doit être totalement antisymétrique dans la permutation de deux électrons. La conséquence qui nous intéresse ici est que deux électrons de mêmes spins ne peuvent jamais se trouver au même moment au même endroit. En revanche, rien n'interdit que la probabilité de trouver deux électrons de spins opposés au même endroit soit non nulle. Ceci veut dire que deux électrons de spins opposés se repousseront en moyenne plus que deux électrons de mêmes spins qui se sentent moins, puisqu'ils ne peuvent jamais être au même endroit.

Stoner a introduit un modèle où l'on admet que la répulsion entre électrons de spins opposés est plus grande d'une quantité I que celle entre électrons de mêmes spins. Cela revient à introduire une énergie potentielle d'interaction entre les électrons de la forme $IN_{\uparrow}N_{\downarrow}$, où N_{\uparrow} et N_{\downarrow} sont les densités d'électrons des deux directions de spin. Dans ce modèle, on a $N/2$ électrons de chaque direction de spin.

Si l'on transfère une couche d'épaisseur $\delta\varepsilon$ (voir figure.7), c'est-à-dire si l'on transfère $N(\varepsilon_F)\delta\varepsilon$ électrons, l'énergie cinétique des électrons va être augmentée de [11]:

$$\Delta E_c = N(\varepsilon_F)(\delta\varepsilon)^2 \quad (5)$$

Calculons la variation d'énergie d'interaction entre les électrons :

$$I \left[\frac{N}{2} + N(\varepsilon_F)\delta\varepsilon \right] \left[\frac{N}{2} - N(\varepsilon_F)\delta\varepsilon \right] - I \left[\frac{N}{2} \right]^2 = -IN^2(\varepsilon_F)(\delta\varepsilon)^2 \quad (6)$$

La variation totale d'énergie est donc la somme de (5) et (6) :

$$\Delta E = N(\varepsilon_F)(\delta\varepsilon)^2 \{1 - IN(\varepsilon_F)\} \quad (7)$$

L'état non magnétique n'est donc stable que si $IN(\varepsilon_F) < 1$. Dans le cas contraire, l'énergie minimale est obtenue avec un nombre différent d'électrons \uparrow et \downarrow . Il y a alors ferromagnétisme. Le critère d'instabilité par rapport au ferromagnétisme, dit critère de Stoner, est donc :

$$IN(\varepsilon_F) > 1 \quad (8)$$

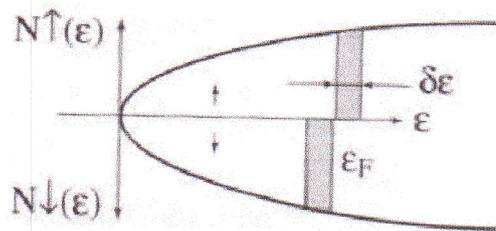


Figure.7. Densité d'états pour les électrons de spin \uparrow et \downarrow [11].

La répulsion I est déterminée par l'interaction coulombienne d'échange et on pratique on l'ajuste à l'expérience. Ce critère montre que les métaux ferromagnétiques doivent présenter une grande densité d'états au niveau de Fermi et on peut observer soit ce que l'on appelle *ferromagnétisme fort* où tous les électrons ont le même spin, soit *ferromagnétisme faible* où il y a seulement un déséquilibre entre le nombre de spins dans les deux directions (figure.8). Ceci dépend de la forme de la densité d'états et du nombre d'électrons par atome.

En général, plus les bandes d sont larges, moins leur densité d'états au niveau de Fermi est grande. C'est pourquoi, les métaux des séries de transition 4d et 5d, dont les largeurs des bandes sont deux à trois fois plus grandes que pour la série 3d, ne sont pas magnétiques [11]. Les trois métaux ferromagnétiques de la série 3d, le fer, le cobalt et le nickel remplissent le critère de Stoner.

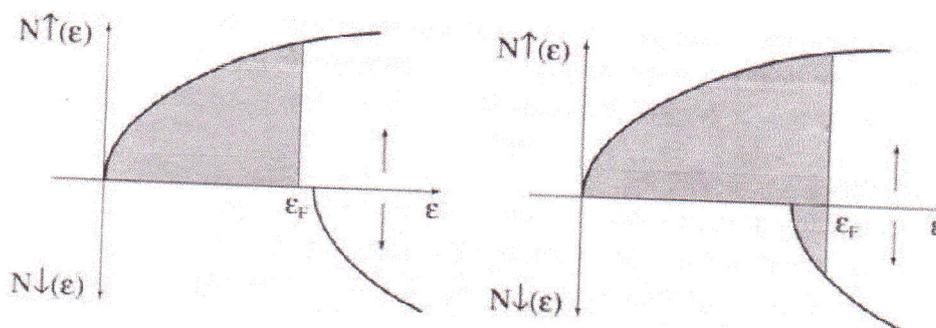


Figure.8. Ferromagnétisme fort (à gauche) et faible (à droite) [11].

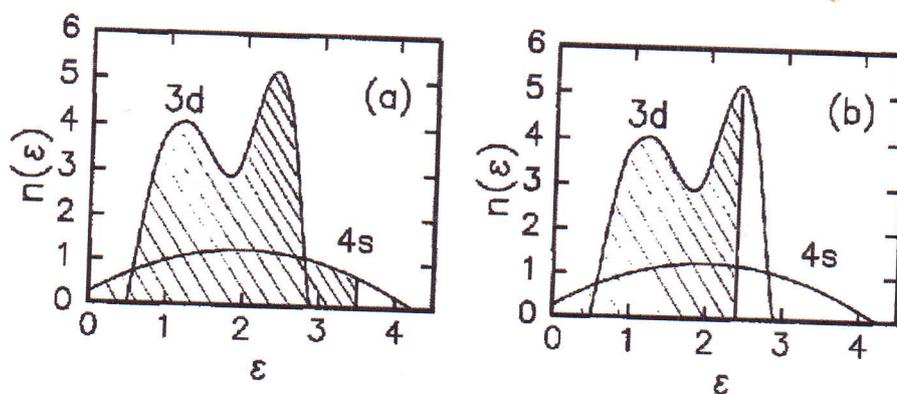


Figure.9. (a) Densité d'états des bandes 3d et 4s du cuivre. Le niveau de Fermi est situé dans la bande 4s ou la densité d'états est faible à cause de sa largeur importante. (b) Même graphe pour le nickel. Le niveau de Fermi est dans un maximum de densité d'états de la bande 3d qui est beaucoup plus étroite. Le critère de Stoner est satisfait [10].

On comprend donc pourquoi le cuivre qui a ses bandes $3d$ complètement pleines, et son niveau de Fermi dans la bande $4s$ (très large) (figure.9) n'est pas magnétique. Par contre le nickel, dont le niveau de Fermi tombe en plein dans la bande $3d$ qui n'est que partiellement remplie au profit de la bande $4s$, est ferromagnétique [10].

IV.7. Origine du magnétisme :

Dans l'approximation de Hartree-Fock, la fonction d'onde des électrons $\psi(1,2,\dots,i,\dots,N)$ doit être antisymétrique en construisant un déterminant à partir des fonctions d'ondes de tous les électrons. Prenons l'exemple de deux électrons. Si leurs spins sont parallèles, la fonction d'onde d'espace doit être antisymétrique soit:

$$\phi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{im}(1)\psi_{jm'}(2) - \psi_{im}(2)\psi_{jm'}(1)] \quad (9)$$

où nous avons rétabli la dégénérescence de l'état d en introduisant le nombre quantique orbital m variable de 1 à 5. Si nous introduisons la répulsion coulombienne entre les deux électrons, nous rajoutons dans l'énergie un terme de la forme :

$$\langle \phi_A | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{12}} | \phi_A \rangle = U_{ij}^{mm'} - J_{ij}^{mm'} \quad (10)$$

avec :

$$U_{ij}^{mm'} = \langle \psi_{im}(1)\psi_{jm'}(2) | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{12}} | \psi_{im}(1)\psi_{jm'}(2) \rangle \quad (11)$$

$$J_{ij}^{mm'} = \langle \psi_{im}(1)\psi_{jm'}(2) | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{12}} | \psi_{im}(2)\psi_{jm'}(1) \rangle \quad (12)$$

Si les spins des électrons sont antiparallèles, la fonction d'onde d'espace doit être symétrique. Ceci revient à remplacer le signe - par le signe + dans l'équation et nous obtenons pour l'énergie le résultat :

$$\langle \phi_S | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{12}} | \phi_S \rangle = U_{ij}^{mm'} + J_{ij}^{mm'} \quad (13)$$

On obtient donc une différence d'énergie entre les deux configurations de spins. Les intégrales U sont appelées les termes de Coulomb et les J , les termes d'échange. Il est évident que les termes interatomiques ($i \neq j$) sont plus petits que les termes intra-atomiques ($i = j$) à cause de la décroissance exponentielle des fonctions atomiques d . Nous les négligerons et ne

garderons que les termes intra-atomiques. Le terme d'échange le plus grand est $J_{ij}^{mm} = U_{ij}^{mm} = U^m$.

Deux électrons dans une même orbitale ont forcément des spins opposés et l'énergie est accrue de la quantité U_m . Pour deux électrons sur des orbitales différentes, la configuration de spin parallèle a une énergie diminuée de $2J_{ij}^{mm}$ [11].

Les termes intra-atomiques favorisent donc le cas où les deux électrons sont dans des orbitales différentes et ont des spins parallèles. C'est simplement ce que traduit la règle de Hund.

La valeur de U est d'autant plus grande que l'extension de l'orbitale d est plus faible. C'est donc la même condition que celle qui donne une grande densité d'états. Si nous considérons les quantités par atome et non par unité de volume, la densité d'états par atome $n(\varepsilon)$ et la susceptibilité par atome, nous devons remplacer dans le calcul de Stoner $N(\varepsilon)$ par $n(\varepsilon)$ et I par U . La condition pour l'instabilité en faveur du ferromagnétisme devient :

$$Un(\varepsilon_F) > 1 \quad (14)$$

Cette autre écriture du critère de Stoner remplace la quantité I par une quantité plus physique qui est la répulsion entre deux électrons sur le même site. Elle est aussi difficile à calculer dans la pratique et on l'ajuste à l'expérience, car les électrons s des métaux de transition peuvent écranter cette répulsion entre électrons d . Mais elle montre que *le magnétisme des métaux provient de la répulsion coulombienne* entre deux électrons présents sur un même site. Cette répulsion tend à éloigner les électrons de spins antiparallèles.

IV.8. Les interactions d'échange :

La nature de l'interaction responsable du ferromagnétisme a été révélée par Heisenberg en 1928, qui a montré qu'il s'agit d'une interaction d'essence purement quantique (elle provient du principe d'indiscernabilité de Pauli), et de nature coulombienne (ce qui explique son ordre de grandeur plus supérieur à celui des interactions magnétiques dipolaires) [14]. Ces travaux ont donné naissance au célèbre modèle de Heisenberg, dans lequel le hamiltonien d'interaction s'écrit :

$$\hat{H} = -J \sum_{i \neq j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (15)$$

où la somme est restreinte aux sites i et j premiers voisins, \vec{S}_i et \vec{S}_j sont les spins des sites i et j , et J est l'intégrale d'échange (l'interaction responsable de l'alignement des spins appelée interaction d'échange).

Si les couplages sont positifs ($J > 0$), ils tendent à aligner les spins dans des directions opposées. On parle de couplage antiferromagnétique. S'ils sont négatifs ($J < 0$), ils tendent à aligner les spins dans la même direction. On parle alors de couplage ferromagnétique [15].

Le couplage des spins individuels localisés dans le même atome est appelé *échange intra-atomique*. Et le couplage des moments atomiques (sommés des spins) dans différents atomes est appelé *échange inter-atomique* [16].

IV.8.1. origine d'échange :

Pour deux électrons, le principe de Pauli conduit à la relation :

$$\psi(1,2) = -\psi(2,1) \quad (16)$$

où 1 et 2 désignent l'ensemble des coordonnées, d'espace et de spin des électrons.

La fonction d'onde des deux électrons de valence est un produit d'une fonction d'onde spatiale $\varphi(1,2)$ et de spin $\chi(1,2)$. Selon la symétrie de ces fonctions on obtient [11] :

$$\begin{aligned} \psi_I(1,2) &= \varphi_A(1,2)\chi_S(1,2) \\ \psi_{II}(1,2) &= \varphi_S(1,2)\chi_A(1,2) \end{aligned} \quad (17)$$

où les indices S et A désignent respectivement la symétrie et l'antisymétrie des fonctions d'ondes. Dans le cas de deux électrons, la fonction d'onde antisymétrique $\chi_A(1,2)$ décrit l'état singulet du spin ($S=0$) :

$\chi_A(1,2) = 1/\sqrt{2} (|1\uparrow, 2\downarrow\rangle - |1\downarrow, 2\uparrow\rangle)$ alors qu'il existe 3 fonctions symétriques $\chi_S^m(1,2)$ ($m=0, \pm 1$) correspondant à un état triplet de spin total ($S=1$) :

$\chi_S^1(1,2) = |1\uparrow, 2\uparrow\rangle$, $\chi_S^{-1}(1,2) = |1\downarrow, 2\downarrow\rangle$ et $\chi_S^0(1,2) = 1/\sqrt{2} (|1\uparrow, 2\downarrow\rangle + |1\downarrow, 2\uparrow\rangle)$. L'énergie

correspondant aux deux états s'écrit :

$$E_{I(II)} = \iint \varphi_{A(S)}^*(r_1, r_2) H(r_1, r_2) \varphi_{A(S)}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 \quad (18)$$

$\varphi_A(1,2)$ et $\varphi_S(1,2)$ étant différentes, ceci conduit à une différence d'énergie qui est à l'origine des interactions d'échange entre les spins des électrons 1 et 2, car on peut définir l'énergie d'échange entre les spins des deux électrons :

$$J_{12} = (E_I - E_{II}) / 2 \quad (19)$$

L'énergie d'un état de spin quelconque peut s'écrire alors :

$$E(S_1, S_2) = E_0 - 2J_{12}S_1S_2 \quad (20)$$

Pour un état singulet, $S_1S_2 = -3/4$ et pour un état triplet, $S_1S_2 = 1/4$.

Si $J > 0$, $E_I > E_{II}$ et l'état triplet $S=1$ est favorisée. Si $J < 0$, $E_I < E_{II}$ et l'état singulet $S=0$ est favorisée.

Si $\phi_1(r)$ et $\phi_2(r)$ sont les fonctions à un électron centrées sur chacun des atomes d'hydrogène, on a l'interaction d'échange J_{12} s'écrit en fonction de l'intégrale de Coulomb U , de l'intégrale d'échange V et du recouvrement entre les deux orbitales L [11]:

$$J_{12} = \frac{V - UL^2}{1 - L^4} \quad (21)$$

$$U = \int d^3r d^3r' H(r, r') |\phi_1(r)\phi_2^*(r')|^2$$

$$\text{où : } V = \int d^3r d^3r' H(r, r') \phi_1(r)\phi_1^*(r')\phi_2(r')\phi_2^*(r) \quad (22)$$

$$L = \int d^3r \phi_1(r)\phi_2^*(r)$$

On voit que l'interaction d'échange est une conséquence directe de l'antisymétrie des fonctions d'onde et correspond à la différence d'énergie entre les fonctions d'onde symétriques et antisymétriques d'espace. Sa valeur dépend dans ce cas de l'interaction coulombienne (U et V) entre les électrons situés sur des atomes voisins.

IV.8.2. Echange direct :

Les interactions dipôle-dipôle entre spins (de l'ordre de $\mu_0\mu_B^2 / a_0^3 \approx \alpha^2 R_y \approx 1K$) sont beaucoup trop faibles pour être à l'origine du ferromagnétisme [10, 17]. L'interaction magnétique d'échange direct provient de l'interaction Coulombienne direct entre électrons qui force, à cause du principe de Pauli, les spins dans des états ordonnés (figure.10). Si on néglige les interactions spin-orbite, La symétrie de la fonction d'onde spatiale est déterminée par l'interaction Coulombienne qui doit être minimale dans l'état fondamental. Compte tenu de la contrainte d'antisymétrie globale, la fonction d'onde de spin est alors imposée.

L'interaction d'échange provient donc essentiellement de la liaison chimique.

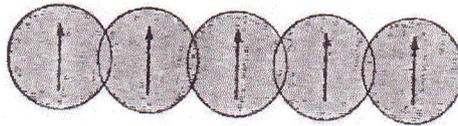


Figure.10. illustration schématique de l'échange direct, dans lequel les ions magnétiques interagissent en raison du recouvrement de leurs distributions de charge [2].

IV.8.3. Superéchange :

Dans les composés magnétiques isolants, il arrive souvent que les ions magnétiques soient séparés par des ions non magnétiques : c'est le cas de la plupart des oxydes et sulfures de métaux de transition (par exemple : MnO (figure.11)). Les ions magnétiques sont alors situés à une distance telle que les fonctions d'onde 3d des électrons appartenant à des ions voisins ne se recouvrent pas. Il est alors possible aux deux ions magnétiques d'avoir une interaction d'échange magnétique, par l'intermédiaire de l'hybridation avec les orbitales p de l'ion non-magnétique (O^{2-} , S^{2-} , Br^- , Cl^- , F^- ...) [11, 17, 2] (voir figure.12).

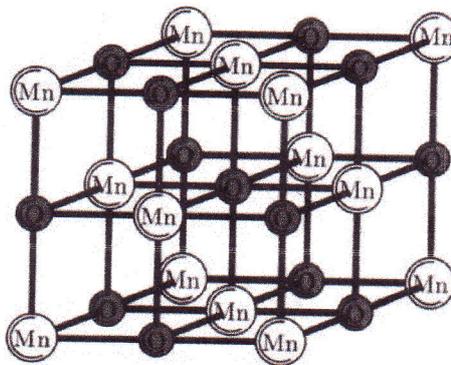


Figure.11. la structure cristalline du MnO [17].

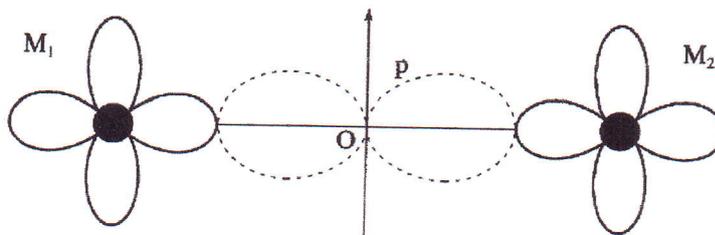


Figure.12. M_1 et M_2 : ions de transition, O : ion O^{2-} [11]. L'orbitale p orientée le long de l'axe $M_1 - M_2$ s'hybride avec les orbitales d des ions M_1 et M_2 .



Figure.13. Dans la configuration (a), seul un des électrons p de l'ion O^{2-} (dont le spin est \downarrow) peut se délocaliser, alors que dans la configuration (b) les deux électrons de l'ion O^{2-} peuvent se délocaliser, l'un sur M_1 , l'autre sur M_2 [11].

L'énergie liée à la délocalisation des électrons p sur les ions M_1 et M_2 dépend fortement de l'orientation respective des spins des deux électrons d. (figure.13).

Dans ce cas, (b) est alors la configuration d'énergie minimale car le gain d'énergie cinétique, lié à la délocalisation des électrons p, est plus grand. D'où l'interaction d'échange est donc négative [11].

IV.8.4. interaction d'échange indirect dans les métaux 4f :

Dans les métaux de terres rares, les électrons s et d se comportent comme des électrons délocalisés, les électrons 4f sont très fortement liés et les orbitales 4f ont une extension spatiale très faible, bien inférieure aux distances interatomiques. Il ne peut donc y avoir d'interaction directe entre les électrons 4f situés sur des atomes différents [11]. Ce sont les électrons de conduction qui couplent les moments magnétiques des électrons 4f. Ce mécanisme (dans un sens, l'analogue métallique du Superéchange dans les isolants) est appelé *échange indirect*. En effet, lorsqu'un électron de conduction passe au voisinage d'un ion de terre rare, il se polarise localement par le champ créé par les spins des électrons 4f de cet ion de terre rare : $h_i = JS_i / g\mu_B\mu_0$. Cette polarisation se propage dans le réseau créant ainsi en tout point j une aimantation des électrons de conduction donnée par la susceptibilité généralisée χ_{ij} : $m_i = \chi_{ij}h_i = J\chi_{ij}S_i / g\mu_B\mu_0$. Il y aura donc une interaction indirecte entre les moments magnétiques appelée *interaction RKKY* (Ruderman, Kittel, Kasuya et Yosida) (ou aussi *interaction itinérant*). L'énergie de cette interaction s'écrit alors :

$$E_{ij} = -Jm_iS_j / g\mu_B = -J^2\chi_{ij}S_iS_j / \mu_0(g\mu_B)^2 \quad (23)$$

Cette interaction est oscillante et à longue portée et donnée par [17]:

$$J_{RKKY}(r) \propto \frac{\cos(2K_F r)}{r^3} \quad (24)$$

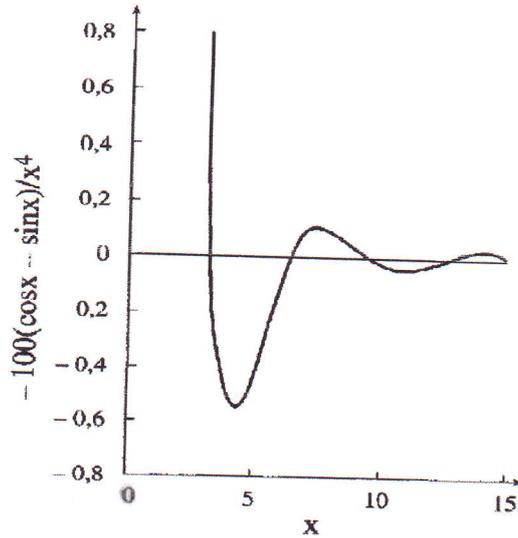


Figure.14. Oscillations de l'interaction entre deux moments magnétiques [11,17].

A grande distance ($K_F r_{ij} \gg 1$), l'interaction varie comme [11] :

$$-(2K_F r_{ij} \cos(2K_F r_{ij}) - \sin(2K_F r_{ij})) / (2K_F r_{ij})^4 \quad (25)$$

Le couplage oscille donc entre des valeurs positives et négatives en fonction de la distance entre les ions, r_{ij} (figure.14). Le vecteur d'onde au niveau de Fermi, K_F , détermine la longueur d'onde de cette oscillation. En générale l'interaction RKKY conduit au ferromagnétisme si K_F est petit (bande peu remplie) et à l'antiferromagnétisme lorsque $K_F = \pi/4$ (bande à moitié pleine).

IV.8.5. Interaction d'échange dans les métaux 3d :

Dans les métaux de la première série de transition, le moment magnétique est porté par les électrons 3d. Ces électrons, de caractère itinérant, forment une bande relativement étroite (3 à 5 eV) partiellement remplie, et se recouvrant avec la bande des électrons 4sp, beaucoup plus large. Le modèle de Heisenberg considère au contraire les électrons comme localisés sur un site atomique, et de ce fait, s'applique mal aux métaux de transition.

On peut néanmoins en donner une idée à l'aide d'un modèle simple appelé modèle de Hubbard (1963), dans le quel le hamiltonien s'écrit [18] :

$$H = \sum_{i,j} t_{i,j} c_{i,\sigma}^+ c_{j,\sigma} + U_{eff} \sum_i \hat{n}_{i,\uparrow} \hat{n}_{i,\downarrow} \quad (26)$$

où i et j indexent le site atomique, σ le spin, $c_{i,\sigma}^+$ et $c_{j,\sigma}$ sont respectivement des opérateurs de création et d'annihilation de spin σ dans les sites i et j , \hat{n} un opérateur nombre d'occupation d'électrons, $t_{i,j}$ une intégrale de 'saut', et U_{eff} une intégrale d'interaction coulombienne intra-atomique effective. Le premier terme dans l'hamiltonien comprend l'énergie cinétique et conduit à la délocalisation des électrons 3d, et à la création d'une bande de largeur de quelques eV. Le second terme décrit l'interaction coulombienne interélectronique ; seul le terme intra-atomique (le plus important) a été conservé. D'après le principe de Pauli seuls les électrons de spins opposés interagissent dans le hamiltonien de Hubbard (26) ; il apparaît immédiatement que ce dernier terme favorise la polarisation de spin de la bande 3d (c.-à-d. le ferromagnétisme), l'apparition du ferromagnétisme résulte de la compétition entre [18]:

- i. le gain d'énergie d'interaction associé à la polarisation de la bande 3d ;
- ii. l'accroissement d'énergie cinétique dû au transfert d'électrons de la bande $3d \downarrow$ vers la bande $3d \uparrow$.

Ceci est exprimé par le critère de Stoner comme nous avons vu précédemment qu'il y a apparition du ferromagnétisme si :

$$IN(\varepsilon_F) > 1 \quad (27)$$

Le signe de l'interaction entre moments 3d dépend, comme dans le cas des terres rares du remplissage de la bande : elle est ferromagnétique pour une bande presque vide (ou presque pleine) et antiferromagnétique pour une bande à moitié pleine.

Si l'on considère deux atomes premiers voisins avec un petit nombre d'électrons (ou de trous), la configuration ferromagnétique sera privilégiée car elle minimise l'énergie cinétique en permettant aux électrons de se déplacer d'un atome à l'autre (figure.15) tout en respectant la règle de Hund. C'est la situation du nickel et du cobalt, pour lesquels la bande 3d est presque pleine, et, dans une moindre mesure, du fer [11].

Si la bande est à moitié remplie, la configuration ferromagnétique ne permet pas aux électrons de se déplacer, comme le montre la figure.16.a ; en revanche, la configuration antiferromagnétique le permet, comme le montre la figure.16.b : celle-ci sera donc privilégiée. C'est le cas du chrome et du manganèse. La structure antiferromagnétique du premier est sinusoïdale et celle du second, colinéaire.

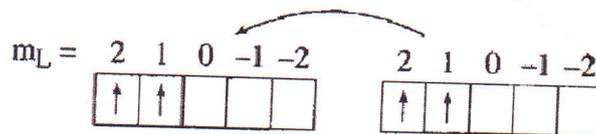


Figure.15. Ferromagnétisme d'une bande presque vide [11].

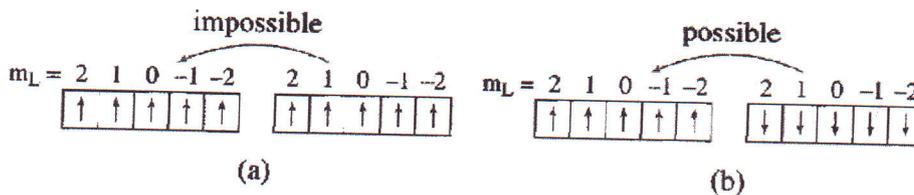


Figure.16. Antiferromagnétisme d'une bande à moitié pleine [11].

La valeur des interactions entre les moments magnétiques 3d dépend beaucoup de la structure électronique.

IV.8.6. Double échange :

Dans certains oxydes, il y a possible d'avoir une interaction d'échange ferromagnétique car l'ion de transition peut présenter deux états de valence selon le dopage : c'est le cas par exemple des alliages $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ou $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, dans lesquels une fraction $1-x$ d'ions Mn est dans l'état d'oxydation 3 et 4, c.-à-d. comme $Mn^{+3}(S=2)$ et $Mn^{+4}(S=3/2)$. Une interaction ferromagnétique entre ces deux ions, appelée double échange, se produit toujours par l'intermédiaire de l'hybridation avec les orbitales p de l'ion O^{2-} (voir figure.17). La configuration ferromagnétique (a) est alors stabilisée par le gain d'énergie cinétique de l'électron supplémentaire [11, 17].

Dans l'alliage $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, coexistent des interactions de Superéchange antiferromagnétiques entre ions de même valence et des interactions de double échange ferromagnétiques entre ions de valence différente.

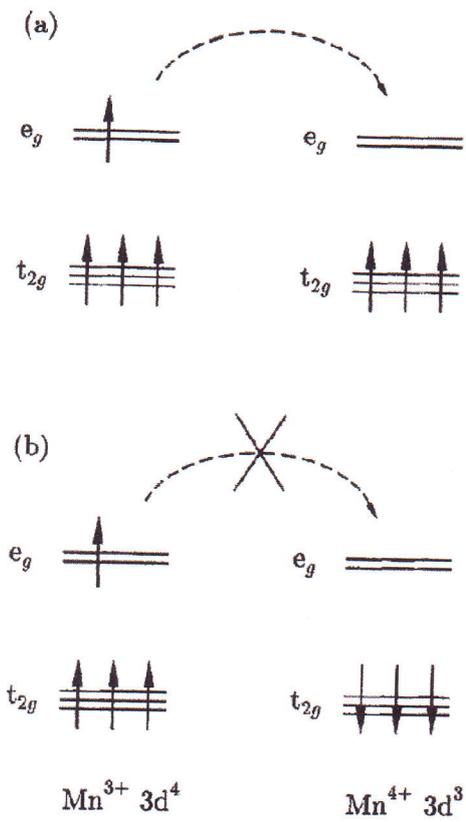


Figure.17. En raison de la règle de Hund, l'électron supplémentaire de l'ion Mn^{3+} ne peut se déplacer sur un site voisin Mn^{4+} que si les spins sont parallèles (configuration a). Dans la configuration b, l'électron supplémentaire reste localisé sur Mn^{3+} [11, 17].

Chapitre V :

Résultats et discussions

V.1. Détails de calcul :

Dans ce travail nous avons effectué, sur des matériaux ferromagnétiques et antiferromagnétiques (*Fe*, *Ni* et *MnO*) des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode des ondes planes augmentés linéairement (LAPW) implémentée dans le code *Fleur*. La résolution des équations de Kohn-Sham dans ce code est effectuée en deux étapes : l'initialisation et le cycle auto-cohérent.

L'initialisation se présente sous une série de programmes qui génèrent des fichiers d'entrée dans le but de définir une densité de départ, laquelle est utilisée dans le cycle auto-cohérent.

Dans nos calculs, nous avons traité le matériau du silicium (*Si*) comme un exemple simple pour manipuler le code *Fleur*. Nous avons étudié aussi quelques propriétés magnétiques et électroniques des phases ferromagnétiques (FM) et antiferromagnétiques (AFM) du fer (*Fe*) dans la structure de type fcc et bcc, l'anisotropie magnétique dans des couches de fer et de nickel, et le couplage d'échange superéchange dans le composé *MnO* en utilisant les fonctionnelles GGA dans la paramétrisation de PBE (Perdew, Burke, Ernzerhof) et hybride dans la paramétrisation HSE d'où on a calculé les constantes de ce couplage en utilisant le modèle classique de Heisenberg (le *MnO* peut présenter aussi un autre échange appelé double échange).

Nous avons considéré les états : ${}_{14}\text{Si}(3s^2 3p^2)$, ${}_{26}\text{Fe}(3d^6 4s^2)$, ${}_{28}\text{Ni}(3d^8 4s^2)$, ${}_{25}\text{Mn}(3d^5 4s^2)$ et ${}_{8}\text{O}(2s^2 2p^4)$, comme étant les états de valence, dans les quelles l'orbitale "d" et leur états " t_{2g} et e_g " étaient plus examinés à cause de leurs rôles cruciaux dans le magnétisme. L'occupation des états " t_{2g} et e_g " dépend fortement à l'environnement de la structure cristalline (le nombre et le type de coordination) [17, 19].

V.2. Propriétés structurales et électroniques du Si :

Dans cette partie, nous avons déterminé le paramètre du réseau "a" de l'équilibre en minimisant l'énergie totale en fonction du volume " $V = a^3$ ". puis nous avons déterminé la structure de bande et la densité d'état (DOS) à cet paramètre d'équilibre.

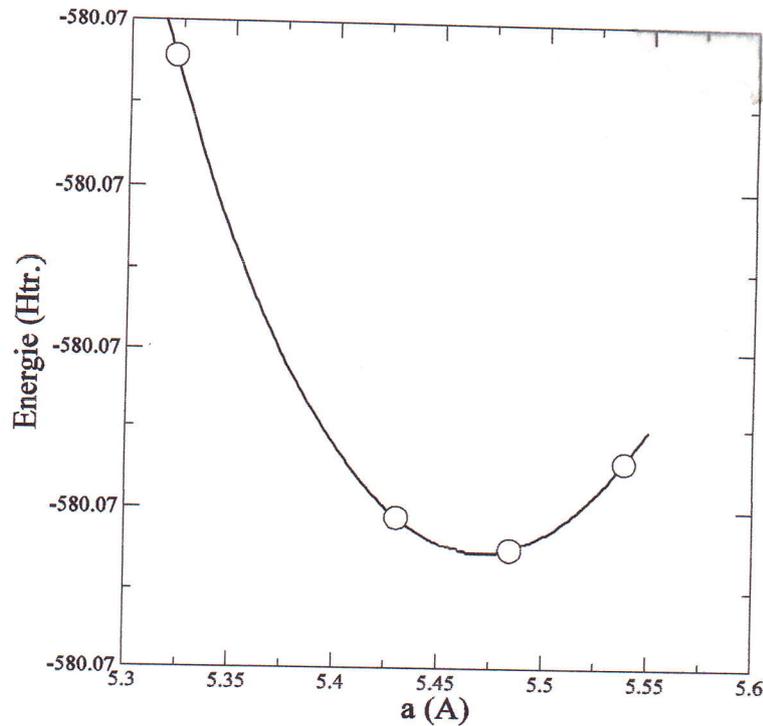


Figure 1 : la variation de l'énergie totale en fonction du paramètre du réseau.

V.2.1. Propriétés structurales :

Pour obtenir le paramètre du réseau de l'équilibre, on varie le paramètre du maille jusqu'à trouver une parabole d'énergie $E(\text{htr})$ en fonction du paramètre " $a(\text{Å})$ " (voir figure 1) qui nous permet de calculer le paramètre du réseau du Si, par le fit d'un polynôme d'ordre 2 ($f(x) = ax^2 + bx + c$). le paramètre obtenu dans le tableau 1 est en accord avec l'expérimentale.

Pour ce paramètre d'équilibre, on détermine la structure de bande $E(k)$ et la DOS qui nous permettent de déterminer le gap d'énergie.

Tableau 1 : paramètre du réseau d'équilibre du Si " $a(\text{Å})$ ".

	notre Cal.	Expérimental
Paramètre du réseau d'équilibre	$a = 5.47 \text{ Å}$	$a = 5.42 \text{ Å}$ ^[a]

^[a] Réf. [20]

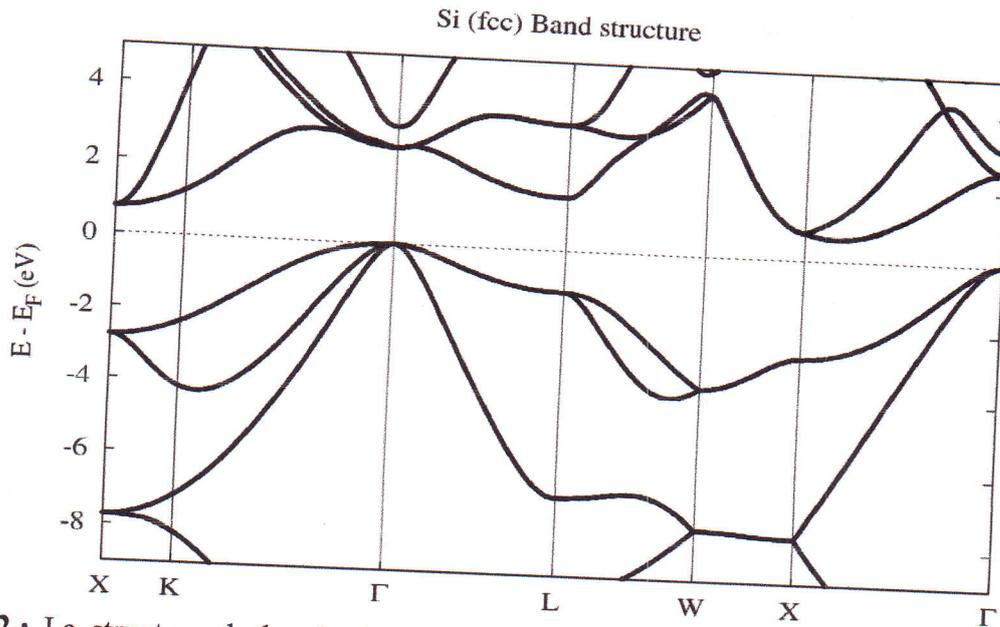


Figure 2 : La structure de bande du matériau de Si. Le niveau de fermi est pris comme origine des énergies (linge pointée).

V.2.1. Propriétés électroniques :

Structure de bande d'énergie :

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde ; elles sont donc présentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier seul les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin sont traités.

La structure de bande du Si est illustrée dans la figure 2. Les bandes situés en dessous et en dessus du niveau de fermi sont appelés respectivement les bandes de valence et les bandes de conduction. Le vide entre ces deux bande est appelé la bande interdite ou le gap d'énergie.

D'après la figure 2, on constate que le minimum de la bande de conduction (MBC) et le maximum de la bande de valence (MBV) se trouvent dans des points différents, le minimum est localisé au point X ; et le maximum est localisé au point Γ. Donc notre matériau (Si) est un semi conducteur à gap indirect. On peut dire aussi que les bandes de type p présente moins de dispersion que les bandes de types s.

La densité d'état :

La densité d'état décomposée suivant le nombre quantique "l" (PDOS) de Si projetée entre -8.5 et 8 eV est illustrée dans la figure 3.

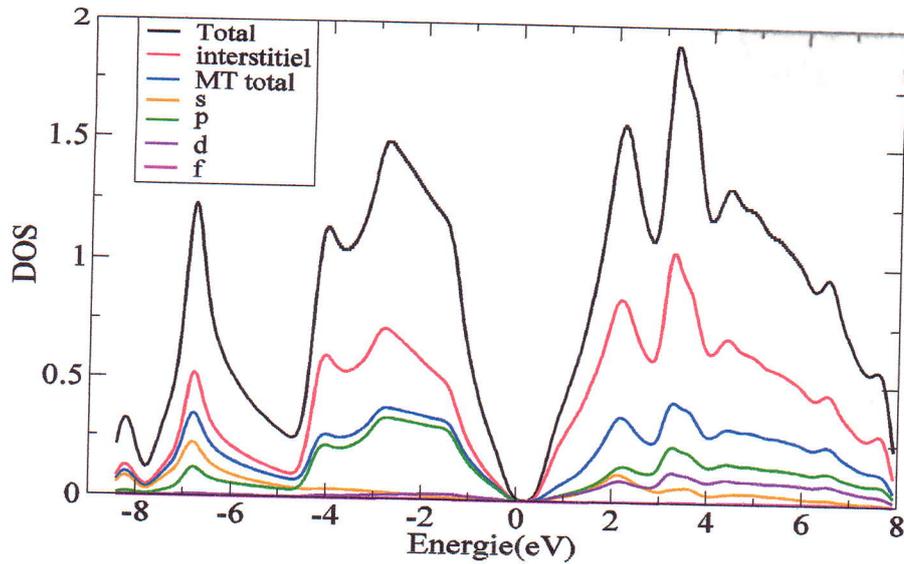


Figure 3 : La densité d'état décomposée suivant le nombre quantique " ℓ " de Si dans la structure diamant. Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies.

Nous pouvons constater que les densités d'état totales présentent deux régions importantes dans la bande de valence :

- Une région comprise entre -8.5 et -5.5 eV et dominée principalement par la contribution des états " s " et " p " avec la contribution de " s " et supérieur à celle de " p ".
- Une région comprise entre -5.5 eV et jusqu'au niveau de Fermi provient d'une forte participation de l'orbitale " p ".

Nous pouvons observer facilement dans ces deux régions une contribution négligeable des états " d " et " f ". Au dessus du niveau de Fermi, la structure correspondante à la bande de conduction est formée par un mélange des états " p ", " d " et " s " délocalisés.

La valeur du gap d'énergie que nous avons trouvé est illustrée dans le tableau 2.

Tableau 2 : le gap d'énergie ($\Gamma - X$) du Si.

	Notre Cal.	Expérimental
Gap d'énergie (eV) $\Gamma - X$	0.60	1.00 ^[a] 1.12 ^[b]

[a] : Réf. [21]

[b] : Réf. [2]

***Le Fe : dans la structure fcc**

Le calcul de la différence d'énergie ($\Delta E(meV) = E_{AFM} - E_{FM}$) et les moments magnétiques $m(\mu_B)$ de la structure du fer de type fcc dans les ordres magnétiques FM et AFM d'après un calcul colinéaire et non-colinéaire est illustré dans le tableau 3.

D'après le tableau 3, on trouve que le moment magnétique dans le calcul colinéaire FM qui a la valeur $2.60\mu_B$ soit le même à celle dans le calcul no-colinéaire FM. La même chose pour l'ordre AFM, le moment magnétique dans le calcul colinéaire prend la valeur $1.78\mu_B$ qui égal approximativement la valeur du moment dans le calcul no-colinéaire qui égal à $1.76\mu_B$.

Tableau 3 : calcul colinéaire et non-colinéaire des ordres FM et AFM pour Fe – fcc.

	Ordre magnétique	$\Delta E(meV)$	$m(\mu_B)$
Colinéaire	FM	19.38	2.60
	AFM	0.00	1.78
Non-colinéaire	FM	13.56	2.60
	AFM	0.00	1.76

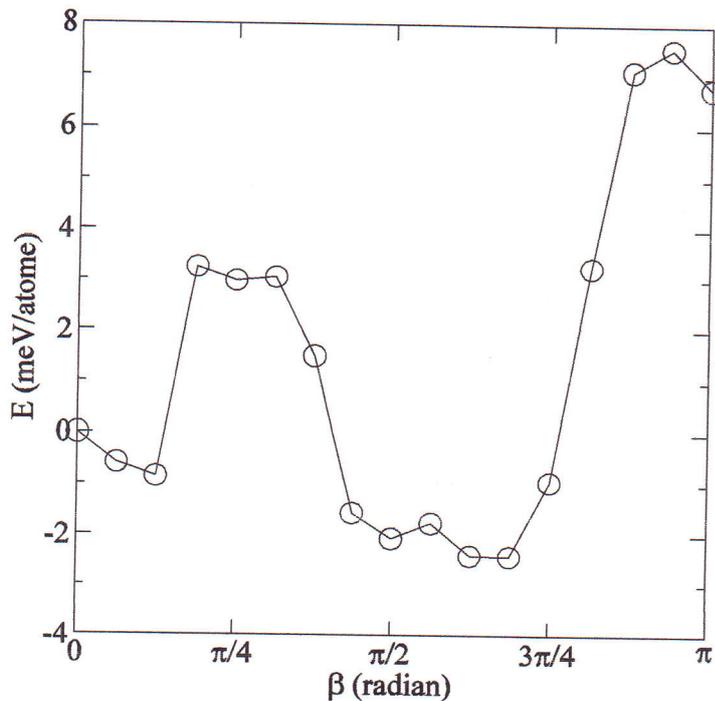


Figure 5 : représentation graphique d'un calcul non-colinéaire dans le Fe-fcc.

Pour l'état stable, la différence d'énergie $\Delta E(meV)$ entre l'énergie AFM et FM montre que dans les deux type de calcul colinéaire et no-colinéaire, l'état FM soit stable à l'état AFM. Par comparaison entre les deux calculs, on peut dire que le calcul col et non-col donnent les mêmes résultats. Pour plus de détail pour étudier la phase magnétique de Fe en fcc on varie plusieurs angles beta suivant l'axe z, et on calcule l'énergie de chaque angle. Les résultats de ce calcul est illustré dans la figure.5.

D'après cette figure, on constate que l'état fondamental soit au voisinage de l'angle $\beta = 124^\circ$. Donc le calcul no-colinéaire dans le code *Fleur* nous permet d'étudier plusieurs configurations magnétiques.

***Le Fe : dans La structure Fe – bcc :**

D'après nos calculs, le moment magnétique dans la structure Fe – bcc prend la valeur $2.28\mu_B$, et nous avons trouvé la différence d'énergie totale par atome entre l'état FM et AFM ΔE_{AFM-FM} est $-0.464 eV / atome$ ce qui montre que l'état fondamental soit l'état FM qui est plus stable à l'état AFM. Ce qui en accord avec les résultats expérimentales et les autres calculs [22] qui sont illustrés dans le tableau 4.

Nos résultats sont consistés avec la théorie LF (ligand field) [17,16] qui montre que les orbitales d d'un atome central d'après leurs chauvechaument avec les orbitales des ions voisins (ligands) se subdivisent en deux classes : les orbitales t_{2g} qui se pointent entre les axes x, y et z (sont les orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}), et les orbitales e_g qui se pointent le long de ces axes

Tableau.4. Calcul du moment magnétique $m(\mu_B)$ et différence d'énergie ΔE_{AFM-FM} (eV/atome) des ordres FM et AFM pour la structure Fe – bcc.

Ordre magnétique	$m(\mu_B)$			$\Delta E(eV/atome)$
	Notre cal.	Autre cal. ^[a]	Exp. ^[b]	
FM	2.28	2.21	2.22	-0.464
AFM	1.71	-	-	0.0

^[a] : Réf. [22]

^[b] : Réf. [23,24]

(sont les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$) (figure 6). L'occupation de ces deux classes (t_{2g} et e_g) dépend fortement à la symétrie de l'environnement local (figure 7).

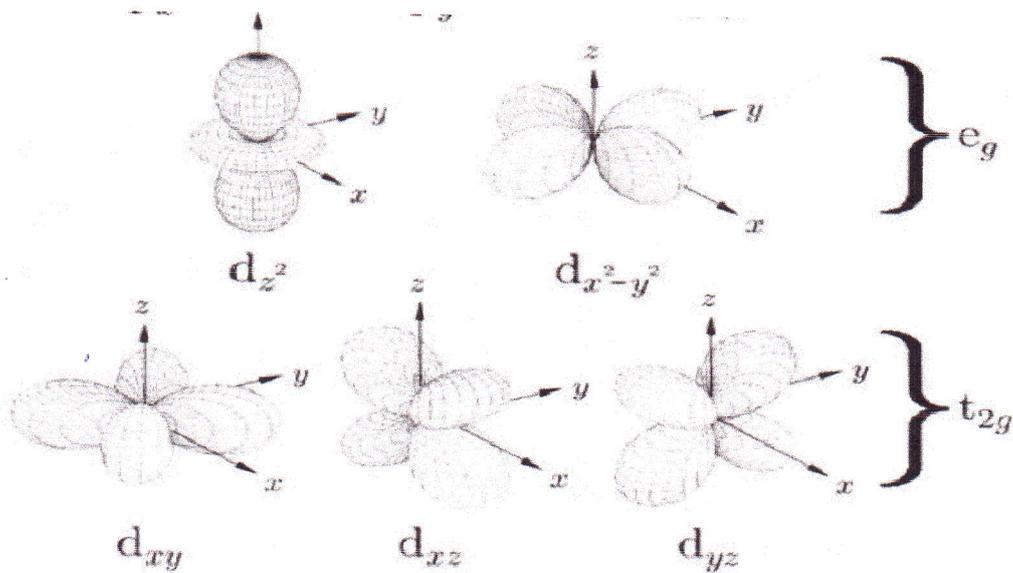


Figure 6 : la distribution angulaire des orbitales d [17].

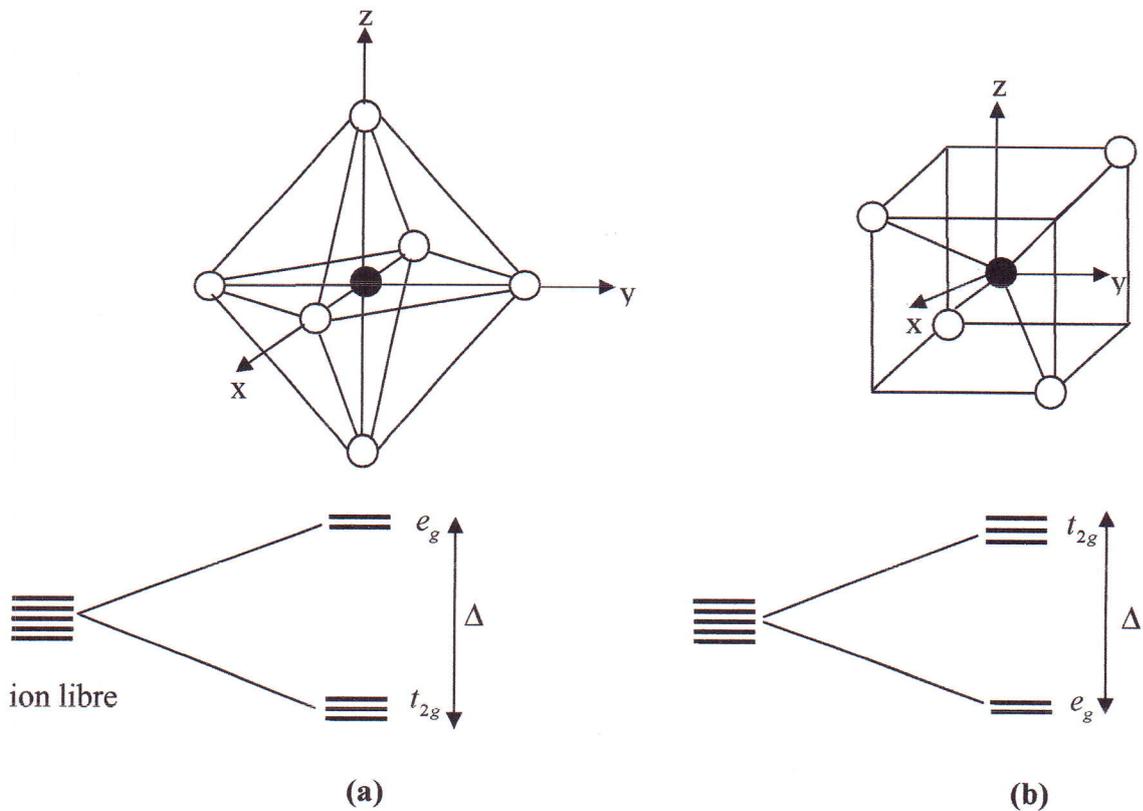


Figure 7 : Illustrations schématiques de l'hybridation des orbitales (t_{2g} et e_g) dans un environnement (a) octaèdre et (b) tétraèdre.

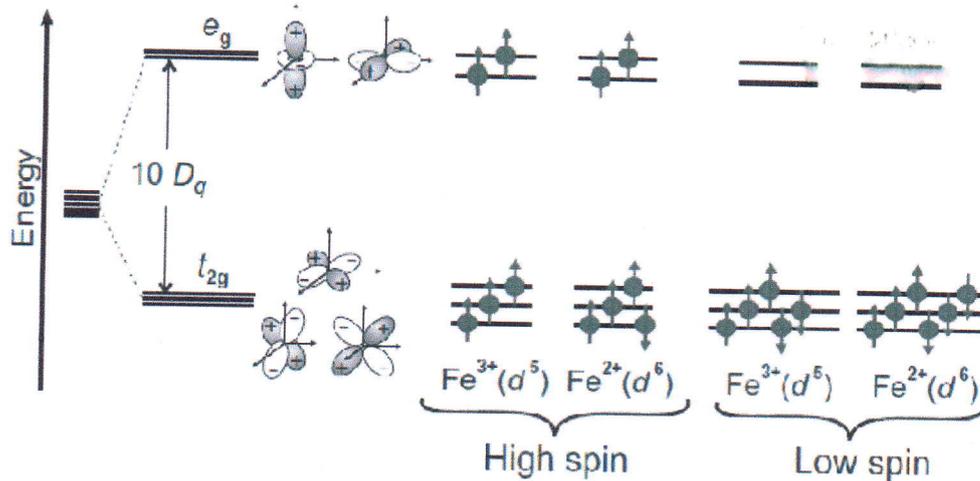


Figure 8 : États de spin de Fe dans un champ octaèdre [16].

Dans le cas du fer fcc, trois phases sont observées : *high-spin (large-corrélation)*, *low-spin (faible-corrélation)* et *paramagnétique* (HS, LS, et PM) [22] (figure 8). Chaque phase se caractérise par des différentes constantes du réseau [25, 26]. D'après les calculs de T.E. Jones, et al. [22], on trouve que la phase HS correspond à la valeur $a \geq 3.564 \text{ \AA}$, la phase LS correspond à la valeur $a \leq 3.563 \text{ \AA}$, et pour la phase PM $a = 3.45 \text{ \AA}$. Dans notre calcul, le paramètre du réseau dans la phase *Fe - fcc* est $a_{fcc} = 3.609 \text{ \AA}$, par comparaison avec les calculs au dessus, on trouve que l'état favorisé soit l'état HS.

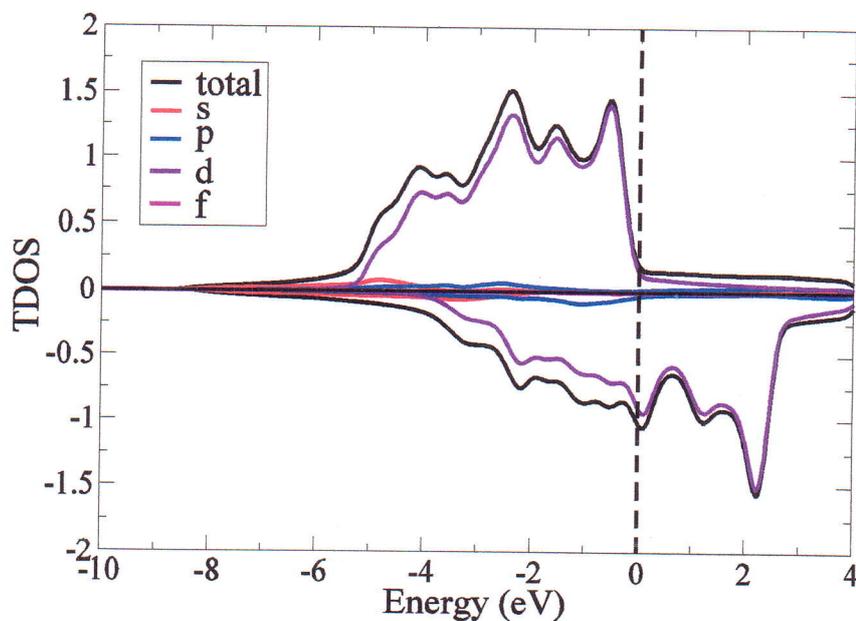


Figure 9 : la densité d'état décomposé suivant le nombre quantique " ℓ " dans la structure *Fe - fcc*.

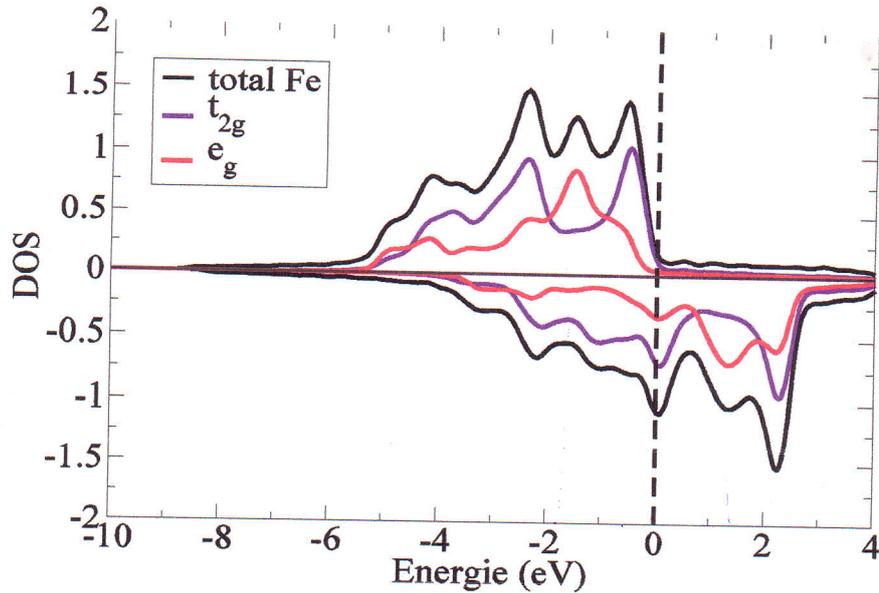


Figure 10 : la densité d'état décomposé suivant le nombre quantique " m " dans la structure $Fe - fcc$.

Sur les figures (9 et 10), nous présentons la densité d'état décomposé suivant les nombre quantiques ℓ et m dans la structure $Fe - fcc$. Nous pouvons observer dans cette figure une très légère contribution des états " s ", " p " et " f ", et une grande contribution des états " $3d$ " qui dominant pratiquement la DOS total. Pour la DOS majoritaire, toutes les orbitales " d " sont pratiquement occupées (HS) et les états t_{2g} et e_g sont séparés par Δ_{cf} qui représente la division dû au champ cristallin. Par contre pour la DOS minoritaire, les états t_{2g} sont presque pleins et les états e_g sont presque vides.

La densité d'état décomposé suivant ℓ et m dans la structure $Fe - bcc$ est illustrée dans la figure 11. Nous pouvons observer aussi dans cette figure la même chose à celle dans les figures (9 et 10), une très légère contribution des états " s " et " p ", et une grande contribution des états " $3d$ " qui dominant pratiquement la DOS total. Les orbitales " d " des DOS majoritaires sont toujours pratiquement occupées et les états t_{2g} et e_g sont séparés par Δ_{cf} de l'ordre de $1eV$. Par contre pour la DOS minoritaire, les états t_{2g} sont presque pleins et les états e_g sont presque vides. L'énergie d'échange entre les spins majoritaire et les spins minoritaire est de l'ordre de $3eV$.

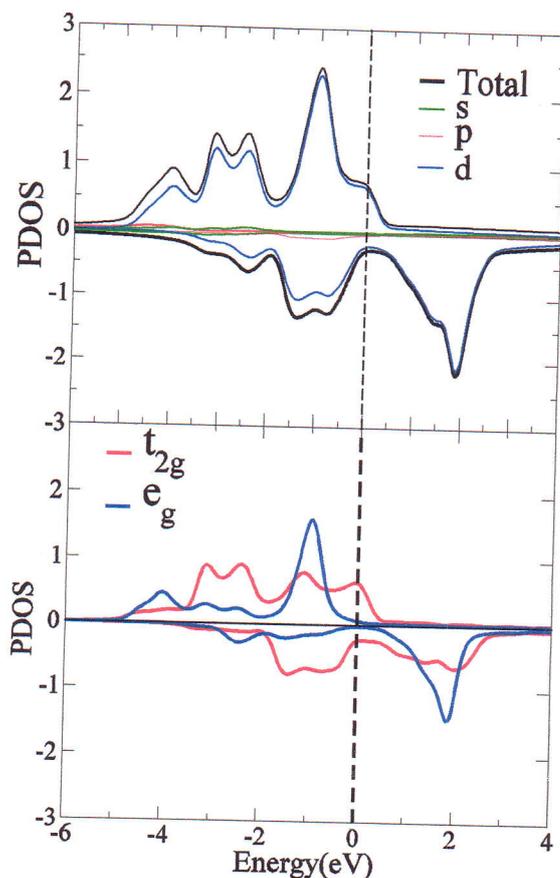


Figure 11 : La densité d'état décomposé suivant " ℓ " et " m " dans la structure $Fe-bcc$.

V.4. L'anisotropie magnétique dans les couche de Fe et de Ni :

L'aimantation d'une substance cristallisée s'oriente préférentiellement selon certaines directions cristallographiques (axes faciles et difficiles) : c'est l'un des aspects de l'anisotropie magnétique qui s'explique par la symétrie de l'environnement local des atomes magnétiques. Cette anisotropie provient généralement de l'interaction entre la distribution de charge de l'environnement et les orbitales des électrons magnétiques de l'atome considéré (figure 12).

Dans nos calculs nous avons calculé l'énergie d'anisotropie magnétique cristalline (MAE) dans les couches de Fe et de Ni en utilisant le théorème de force qui détermine l'axe facile de la magnétisation par le calcul de la différence d'énergie entre la magnétisation dans la surface du plan (in-plane, $\theta = \pi/2$ et $\varphi = 0$) et la magnétisation hors du plan (out-of-plane, $\theta = 0$ et $\varphi = 0$) en utilisant premièrement un calcul de couplage spin-orbite (SOC).

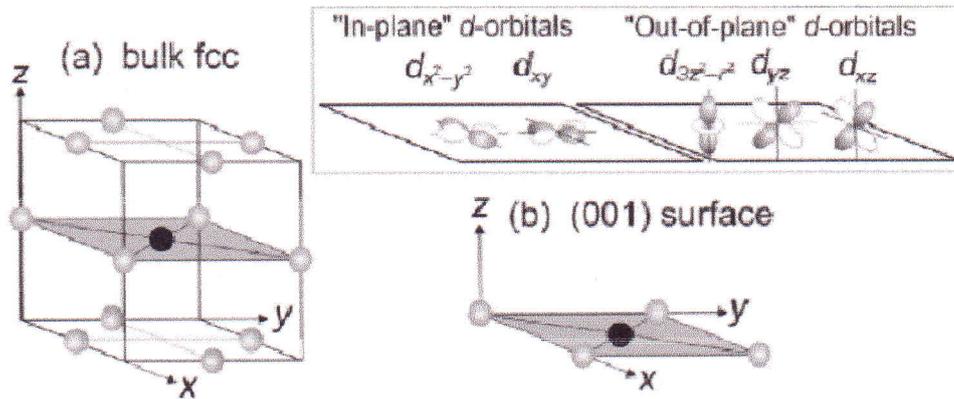


Figure 12 : Illustration schématique de l'effet d'anisotropie magnétique dans (a) symétrie cubique et (b) couche surfacique (001) par la théorie LF des orbitales d [16].

*Couche de Fe :

Le calcul des moments de spin et d'orbitale d'après le calcul sans couplage spin-orbite (NoSoc) et avec SOC et le calcul de ces moments et la MAE par le théorème de force dans la couche Fe sont illustrés dans le tableau 5.

D'après le tableau 5, l'énergie d'anisotrope magnétique calculée par la différence d'énergie entre la magnétisation dans la surface du plan (in-plane) et la magnétisation hors du plan (out-of-plane) est égal à -0.9 meV ce qui montre que l'axe facile de l'aimantation dans une couche Fe soit out-of-plane.

Tableau 5 : Calcul de m_s , m_l et MAE par les calculs : NoSoc, SOC et théorème de force pour une couche de Fe.

		$m_s(\mu_B)$	$m_l(\mu_B)$	MAE (meV)
NoSoc		3.21	-	-
SOC		3.19	0.15	-
Théorème de force	in-plane	3.19	0.12	0.0
	out-plane	3.19	0.15	-0.9

Tableau 6 : Calcul de m_s , m_l et MAE par les calculs SOC et théorème de force pour une couche de Ni.

		$m_s(\mu_B)$	$m_l(\mu_B)$	MAE (meV)
SOC		1.03	0.12	-
Théorème de force	in-plane	1.03	0.17	0
	out-plane	1.03	0.12	1.17

***Couche de Ni :**

Les résultats obtenus par le même calcul précédent dans la couche Ni sont illustrés dans le tableau 6.

D'après le tableau 6, l'énergie d'anisotrope magnétique calculée par la différence d'énergie entre la magnétisation dans la surface du plan (in-plane) et la magnétisation hors du plan (out-of-plane) est de l'ordre de 1.17 meV ce qui montre que l'axe facile de l'aimantation dans une couche Ni soit in-plane au contraire au celle dans la couche Fe.

V.5. Propriétés magnétiques et électroniques du MnO :

La construction des fonctionnelles hybrides a constitué une avancée importante dans le domaine du traitement de l'énergie d'échange-corrélation en permettant une incorporation explicite du caractère non-local à travers l'utilisation du terme d'énergie d'échange exact. Ce formalisme a conduit à l'avènement de fonctionnelles Hartree-Fock-GGA dont la précision surpasse celle des GGA pures. Ces fonctionnelles hybrides sont définis par Becke [27, 28] comme :

$$E_{xc}^{hyb} = E_{xc}^{LSDA} + a_1(E_x - E_x^{LSDA}) + a_2\Delta E_x^{GGA} + a_3\Delta E_c^{GGA} \quad (1)$$

D'où, E_{xc}^{LSDA} est l'énergie d'échange-corrélation standard dans la LSDA, E_x est l'échange exact de HF, les quantités ΔE_x^{GGA} et ΔE_c^{GGA} sont respectivement les corrections d'échange et de corrélation de la GGA vis-à-vis du traitement au niveau LSDA qui sont définis comme $\Delta E^{GGA} = E^{GGA} - E^{LSDA}$, et les paramètres a_1 , a_2 , et a_3 sont obtenus à partir d'un fit de données expérimentales. Généralement on écrit :

$$E_{xc}^{hyb} = E_{xc}^{GGA} + a(E_x^{HF} - E_x^{GGA}). \quad (2)$$

Dans ce calcul, nous avons calculé le moment magnétique de spin, les constantes de couplage d'échange (J_{ij}), le gap d'énergie Δ et le Δ_{cf} qui sépare les états t_{2g} et e_g dans les configurations magnétiques : FM, AFM1[111] et AFM2[001] de *MnO* (figure 13) d'après le modèle classique de Heisenberg, en utilisant les fonctionnelles GGA et hybride dans les paramétrisations PBE et HSE respectivement, et nous avons fait une comparaison entre ces deux fonctionnelles.

Le moment magnétique de spin ($m_s(\mu_B)$) et la différence d'énergie entre les états FM et AFM ΔE (meV) calculés par les deux fonctionnelles PBE et HSE sont illustrés dans le tableau 7.

D'après le tableau 7, on remarque que le moment de spin reste inchangé et les deux fonctionnelles montrent que l'état le plus stable dans le *MnO* soit l'état AFM1 qui représente la configuration magnétique [111] ce qui est en bon accord avec l'expérimental.

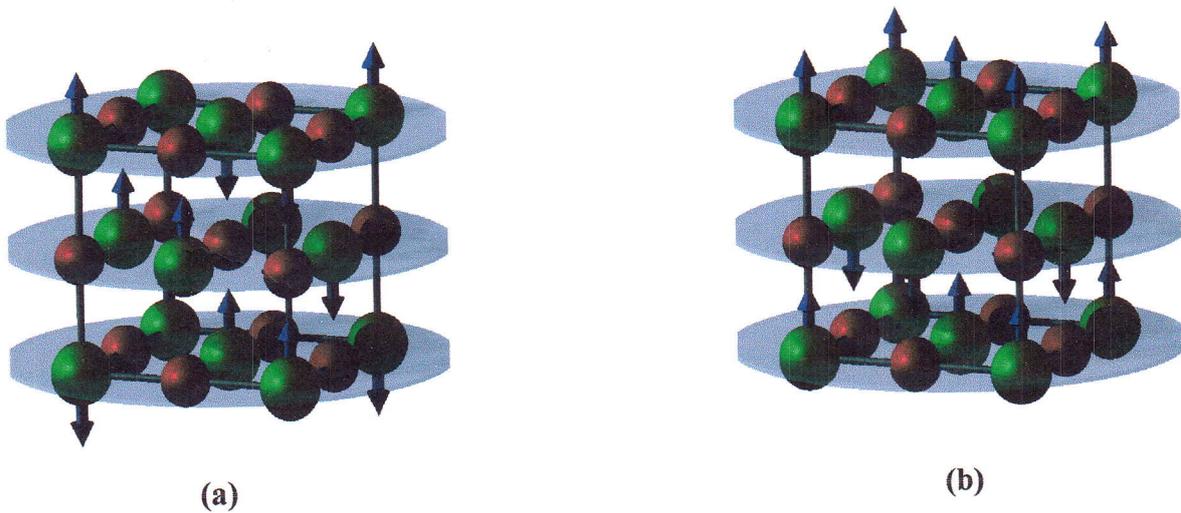


Figure 13 : illustration schématique pour *MnO* dans les structures (a) AFM [111] et (b) [001] [29].

Tableau 7 : calcul de $m_s(\mu_B)$ et ΔE (meV) par PBE et HSE du MnO.

		$m_s(\mu_B)$	ΔE (meV)	Expt. $m_s(\mu_B)$
PBE	FM	$m_s(Mn) = 4.39$	0	$m(MnO, AF1) = 4.58^{[a]}$ $= 4.79^{[b]}$
		$m_s(O) = 0.19$		
	AFM1	$m_s(Mn) = 4.43$	-251.36	
		$m_s(O) = 0.00$		
	AFM2	$m_s(Mn) = 4.44$	-136.24	
		$m_s(O) = 0.07$		
HSE	FM	$m_s(Mn) = 4.69$	0	
		$m_s(O) = 0.20$		
	AFM1	$m_s(Mn) = 4.62$	-173.46	
		$m_s(O) = 0.00$		
	AFM2	$m_s(Mn) = 4.68$	-109.84	
		$m_s(O) = 0.07$		

^[a]Réf. [30]

^[b]Réf. [31]

Pour calculer les constantes de couplage d'échange (J_{ij}) d'après la différence d'énergie totale ΔE (meV), on considère seulement les deux interactions des premiers et des deuxièmes proches voisins. Les constantes de couplage des premiers proches voisins seront les mêmes (J_1) et la même chose pour les deuxièmes proches voisins (J_2). Puis on compte tous les atomes des premiers voisins de l'atome considéré qui ont le même spin, et on les soustrait de celles qui se les opposent par des spins opposés. On trouve alors la constante de couplage J_1 . La même chose pour calculer J_2 des deuxièmes proches voisins. Dans ce cas on obtient :

$$E_{FM} = -6J_1 - 3J_2 \quad (3)$$

$$E_{AFM1} = 3J_2 \quad (4)$$

$$E_{AFM2} = 2J_1 - 3J_2 \quad (5)$$

Les différences d'énergie sont :

$$E_{AFM1} - E_{FM} = 6J_1 + 6J_2 \quad (6)$$

$$E_{AFM2} - E_{FM} = 8J_1 \quad (7)$$

Tableau 8 : Calculs des intégrales J_{ij} par PBE et HSE en comparaison avec PBE0, HF et B3LYB.

	PBE	HSE	PBE0 ^[a]	HF ^[a]	B3LYB ^[b]
J_1 (meV)	18.5	13.7	11.5	2.7	9.8
J_2 (meV)	23.3	15.1	13.7	4.3	20.5

^[a] Réf. [32]

^[b] Réf. [33]

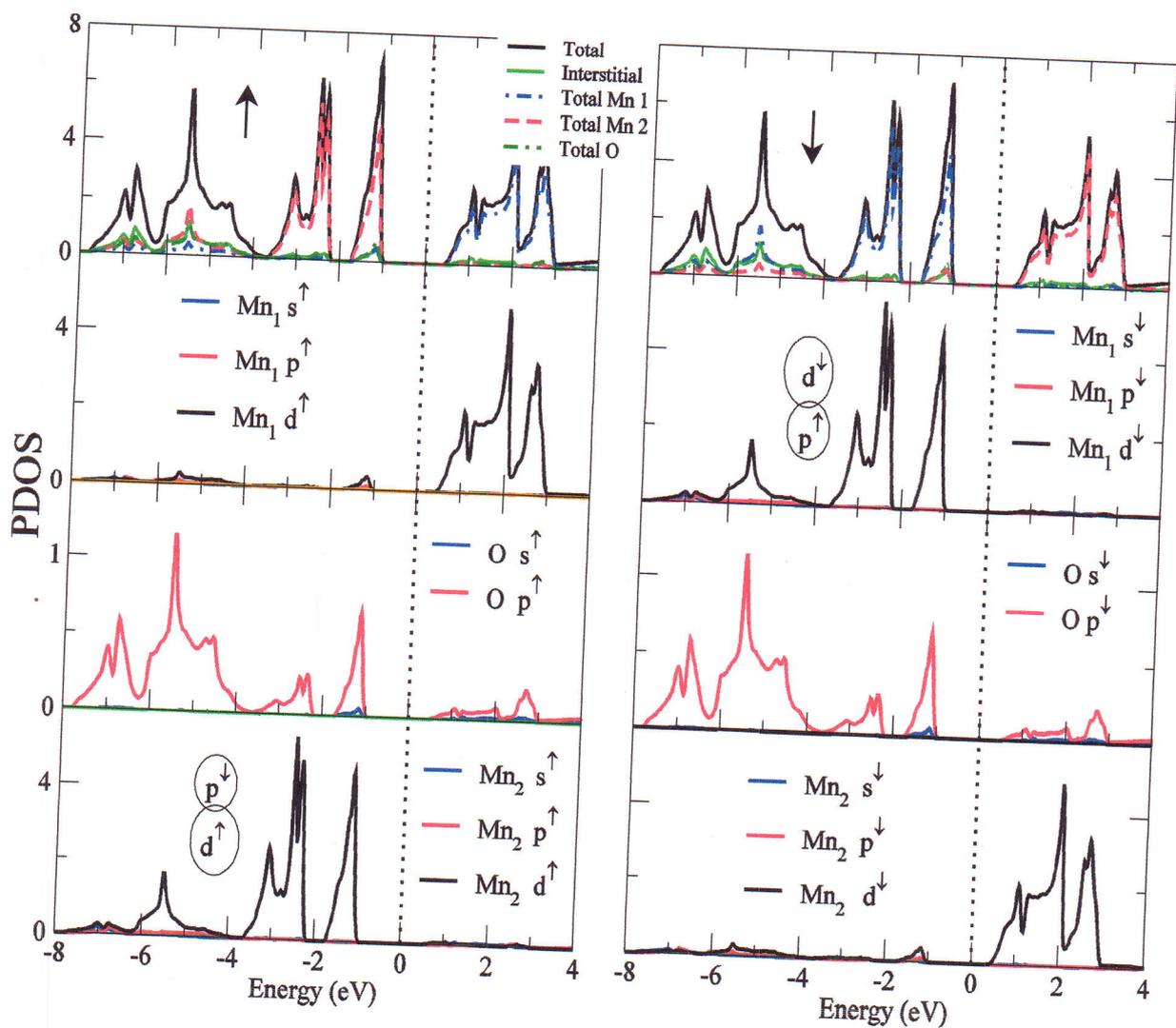


Figure 14 : la densité d'état décomposée suivant le nombre quantique "l" et déterminée par la GGA (PBE).

Dans le tableau 8 nos valeurs de calcul des intégrales d'échange J_{ij} calculés par les fonctionnelles PBE et HSE sont comparées avec des autres valeurs calculées par les fonctionnelles PBE0, HF et B3LYB. D'où on trouve que les résultats obtenus par HSE sont en bon accord avec les résultats des autres fonctionnelles par rapport à celles dans le PBE.

La densité d'état décomposée suivant les nombres quantiques " l " et " m " et déterminé par la GGA (PBE) est illustrée dans les figures (14 et 15). Dans la bande de valence, les bandes occupées qui ont des pics de plus hautes énergies dans la DOS de spin up sont principalement dominées par les états t_{2g} et e_g de l'atome Mn_2 qui sont séparés par Δ_{cf} d'ordre de $1eV$ et les états p de l'atome O . Les bandes inoccupées dans la bande de conduction sont dominées par les états t_{2g} et e_g de l'atome Mn_1 . comme le MnO est un antiferromagnétique (car il n'y a pas un shift entre les densités de spin up et down), alors on dit c'est le cas contraire pour la DOS de spin down.

Dans les deux cas précédentes (DOS de spin up et DOS de spin down), on dit qu'il y a une hybridation des orbitales p de l'atome O avec les orbitales d des atomes Mn_1 et Mn_2 . D'après nos figures, les orbitales p de spin up de l'atome O s'hybrident avec les orbitales d de spin down de l'atome Mn_1 , car ils ont des densités similaires, et les orbitales p de spin down de l'atome O s'hybrident avec les orbitales d de spin up de l'atome Mn_1 , car ils ont aussi des densités similaires. On dit donc qu'il y a une interaction de superéchange. Ce qui en accord avec la théorie de cette interaction, dans laquelle on dit que L'énergie liée à la délocalisation des électrons p sur les ions M_1 et M_2 dépend fortement de l'orientation respective des spins des deux électrons d (figure 16).

Tableau 9 : le gap d'énergie (eV) calculé par la GGA et l'hybride en comparaison avec l'expérimental.

	GGA (PBE)	Hybride (HSE)	Expt.
Le gap d'énergie (eV)	1.5	4.0	3.6 ^[a] 4.2 ^[b]

^[a] Réf. [34]

^[b] Réf. [35]

Chapitre VI :

Conclusion générale

Conclusion générale :

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés magnétiques et électroniques des matériaux FM et AFM (*Fe*, *Ni* et *MnO*), en utilisant la méthode LAPW dans le cadre de la DFT implémentée dans le code FLEUR.

Nous avons montré que le *Si* est un semiconducteur à gap indirect. Nous avons trouvé que la phase no-colinéaire, d'après un calcul colinéaire et no-colinéaire, soit la phase stable dans la structure *Fe* - *fcc* avec $\beta \simeq \frac{5\pi}{8}$. Dans la structure *Fe* - *bcc*, l'état FM est considérée l'état fondamental. Ce qui en bon accord avec l'expérimental.

Nous avons étudié aussi l'anisotropie magnétique dans des couches de fer et de nickel, et nous avons trouvé que l'axe facile dans une couche de fer soit l'axe out-of-plane et dans une couche de nickel l'axe facile soit l'axe in-plane.

Nous avons calculé le moment magnétique de spin, les constantes de couplage d'échange (J_{ij}), le gap d'énergie Δ et le Δ_{cf} qui sépare les états t_{2g} et e_g dans les configurations magnétiques : FM, AFM1[111] et AFM2[001] de *MnO* d'après le modèle classique de Heisenberg, en utilisant les fonctionnelles GGA et hybride dans les paramétrisations PBE et HSE respectivement, et nous avons fait une comparaison entre ces deux fonctionnelles d'où nous avons trouvé que la HSE donne des résultats soient en bon accord avec les résultats expérimentaux par rapport à la PBE à cause de l'utilisation de l'échange non-local de HF dans l'approximation hybride (HSE) qui cause l'augmentation de la largeur de gap d'énergie.

Référence :

- [1] C. FRAYRAT, Application de la théorie de la fonctionnelle de la densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes, Thèse de doctorat, université de BORDEAUX I, Ecole doctorale des sciences chimiques.
- [2] N.W.Ashcroft et N.D.Mermin (traduction par Franck BIET et Hamid KACHKHACHI), Physique des solides, EDP sciences (2002).
- [3] John M. Wills and Olle Eriksson, Los Alamos Science 26, 128 (2000).
- [4] Bernard Giovannini, Cours de physique du solide avancée III & IV, Propriétés électroniques des métaux, 2002.
- [5] Hohenberg, W. Kohn, phys. Rev., B136, 864 (1964).
- [6] J. C. Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol. 2, Chap. 8 (1965).
- [7] NADJIB BAADJI, Etude ab-initio du magnétisme et du transport électronique dans les systèmes hybrides (Fer/Semi-conducteur/Fer), Thèse de doctorat, IPCMS, 2006.
- [8] O. K. Anderson. P hys. Rev., B12, 3060 (1975).
- [9] M. Weinert. J. Math. Phys. 222433 (1981).
- [10] Laurent-Patrick Levy *Professeur à l'université Joseph-Fourier (Grenoble I) Membre de l'institut universitaire de France Magnétisme et supraconductivité, SAVOIRS ACTUELS, InterÉditions / CNRS Editions.*
- [11] LOUIS NEEL ; MAGNETISME : I.FONDEMENT ; Grenoble ; EDP Sciences, 2000.
- [12] F. Pobell et all. Phys. Rev., Lett 57 (1986).
- [13] E.G. Stoner, *Proc. Roy. Soc. (London)* A165, 372 (1938).
- [14] D. Patrick BRUNO; Anisotrope magnétique et hystérésis; Thèse de doctorat; université de Paris-sud centre d'Orsay, 1989.
- [15] F. Mila, Physique du Solide Avancée I et II, Cours de 4ème année. Année 2003-2004.
- [16] J. Stöhr H.C. Siegmann Magnetism From Fundamentals to Nanoscale Dynamics. Springer Series in solid-state sciences.

- [17] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter. Department of Physics University of Oxford.*
- [18] D. Patrick BRUNO; Anisotrope magnétique et hystérésis; Thèse de doctorat; université de Paris-sud centre d'Orsay, 1989.
- [19] T. Shimada, Y. Ishii, and T. Kitamura, *Phys. Rev. B* **84**, 174405 (2011).
- [20] W. B. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Pergamon Press, Oxford, 1967.
- [21] Hung T. Diep, "Physique de la Matière Condensée", Dunod, Juin 2003.
- [22] T. E. Jones, M. E. Eberhart, and D. P. Clougherty, *PRL* **100**, 017208 (2008).
- [23] P. Villars and L. D. Calvert, *Pearson's Handbook of crystallographic Data for Intermetallic Phases* (American Society for Metals, Metals Park, OH, 1985), Vol. 3.
- [24] H. Danan, A. Herr, and A. J. P. Meyer, *J. Appl. Phys.* **39**, 669 (1968).
- [25] G. L. Krasko, *Phys. Rev. B* **36**, 8565 (1987).
- [26] J. Kubler, *Phys. Lett. A* **81**, 81 (1981).
- [27] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **104**, 1040 (1996).
- [28] A. D. Becke, in *Modern Electronic Structure Theory* D. R. Yarkony, Ed., World Scientific : Singapore (1995).
- [29] The Juelich FLEUR project / User-Documentation / Hint.
- [30] A.K. Cheetham and D.A.O. Hope, *Phys. Rev. B* **27**, 6964 (1983).
- [31] B.E.F. Fender, A.J. Jacobson, and F.A. Wegwood, *J. Chem. Phys.* **48**, 990 (1968).
- [32] *PHYSICAL REVIEW B* **72**, 045132 (2005).
- [33] X. B. Feng, *Phys. Rev. B* **69**, 155107 (2004).
- [34] R. N. Iskenderov, I. A. Drabkin, L. T. Emel'yanova, and Ya. M. Ksendzov, *Fiz. Tverd. Tela Leningrad* **10**, 2573 _1968 _Sov. Phys. Solid State **10**, 2031 (1969).
- [35] I. A. Drabkin *et al.*, *Sov. Phys. Solid State* **10**, 2428 (1969).