

M/530.013

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<sup>ème</sup> année master

**Spécialité : PHYSIQUE DE LA MATIERE CONDENSEE**

*Présenté par :*

**LABADLA SAMIHA**

---

---

**Étude ab-intio des propriétés magnétiques :  
Couplage d'échange magnétique**

---

---

Sous la Direction de :

**Dr. ZANAT KAMEL**

**Juin 2013**



*À mes parents, à mes frères et sœurs*

*À toute ma famille*

*À tous ceux qui me sont chers*

## ***Remerciements***

*Je remercie Dieu tout puissant qui m'a éclairé le bon chemin*

*Je remercie vivement Dr. Zanat Kamel d'avoir accepté de diriger mon mémoire de Master. Sa disponibilité, sa sollicitude à mon égard et ses conseils constructifs m'ont été d'une grande utilité pour la réalisation de ce mémoire.*

*Je remercie également les membres de jury pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je tiens à remercier très sincèrement tous les membres de laboratoire de l'université 8 mai 1945 de Guelma.*

*Enfin, je n'oublierai de citer dans mes remerciements également mes collègues*

## Table de matières :

---

Introduction générale.....	01
----------------------------	----

---

### Chapitre I : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

1. Introduction.....	03
2. Les approximations de base.....	03
3. La théorie de la fonctionnelle de la densité.....	05
3.1. Équation de Tomas-Fermi.....	05
3.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	05
3.3. Équations de Kohn et Sham .....	06
3.4. Les effets d'échange et de corrélation électronique.....	07
3.4.1. Approximation de la densité locale .....	08
3.4.2. Approximation du gradient généralisé .....	08
4. Procédure d'auto-cohérence du calcul du potentiel.....	08

---

### Chapitre II: La méthode linéaire des orbitales Muffin-Tin (LMTO)

1. Introduction.....	12
2. La méthode linéaire des orbitales Muffin-Tin (LMTO).....	12
2.1. Base de la méthode LMTO .....	13

---

### Chapitre III: Magnétisme et interaction d'échange

1. Introduction.....	20
2. Les différents états magnétiques de la matière .....	20
2.1. Le diamagnétisme.....	20
2.2. Le paramagnétisme.....	21

---

2.3. Le ferromagnétisme .....	21
2.4. Antiferromagnétisme.....	21
2.5. Ferrimagnétisme.....	22
3. Magnétisme des atomes liés.....	23
3.1. Magnétisme localisé et magnétisme itinérant.....	23
3.2. Métaux de terres rares et métaux de transition.....	23
3.2.1. Métaux de terres rares.....	23
3.2.2. Métaux de transition.....	23
4. Origine du magnétisme.....	24
4.1. Le modèle de Stoner du ferromagnétisme itinérant.....	24
4.2. Origine du magnétisme localisé.....	26
4.3. Règles de Hund.....	28
5. Les interactions d'échange.....	28
5.1. Origine d'échange.....	29
5.2. Les types des interactions d'échange.....	30
5.2.1. Échange direct.....	30
5.2.2. Superéchange.....	30
5.2.3. Interactions d'échange dans les métaux.....	31
5.2.4. Interactions d'échange dans les métaux 3d.....	32
5.2.5. Double échange.....	35
5.2.6. Le couplage Ruderman- Kittel-Kasuya-Yoshida.....	35

---

**Chapitre IV: Résultats et discussions** 37

1. Introduction.....	38
2. Détail de calcul.....	39

---

**Conclusion générale**..... 48

---

## Résumé :

Ce mémoire a été conçu dans le but d'étudier les propriétés magnétiques et électroniques des matériaux : Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn et Gd. 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 linéaire des orbitales Muffin-Tin avec un potentiel total (FP-LMTO) implémentée dans le code RSPt (**R**elativistic **S**pin **P**olarized test). En fin nous avons résumé nos résultats, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux expérimentaux disponibles en littérature.

La physique de la matière condensée et la science des matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines. Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, magnétiques... etc.

Le magnétisme est le domaine de la physique où on étudie les propriétés magnétiques dues aux moments magnétiques des particules qui constituent la matière. Les effets magnétiques jouent un rôle primordial dans les propriétés observées. Il est donc important d'étudier les interactions d'échange magnétiques entre les moments des atomes dans l'état cristallin qui détermine les propriétés principales du cristal.

Les calculs de Premier principe de la fonctionnelle de la densité peuvent jouer un rôle très important dans l'étude et la compréhension du mécanisme de couplage d'échange magnétique.

Le travail que nous avons présenté dans ce mémoire comprend trois parties :

La première partie est consacrée aux fondements théoriques, elle est composée de deux chapitres. Le premier chapitre, est destiné au fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et le deuxième chapitre est consacré pour l'étude des méthodes de calcul, La méthode linéaire des orbitales Muffin-Tin (LMTO).

La deuxième partie présente le magnétisme et les interactions d'échange des atomes dans les solides.

La troisième partie résume nos résultats, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux expérimentaux disponibles en littérature.

Finalement, on terminera par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

**C**hapitre I:  
Théorie de la Fonctionnelle de la  
Densité

## 1. Introduction :

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont des branches qui s'intéressent à la compréhension et l'exploitation des systèmes des électrons en interaction entre eux et avec les noyaux. Le calcul de l'état fondamental d'un système à N électrons dans un cristal est très difficile, chaque particule interagit avec toutes les autres particules. De plus, l'interaction Coulombienne est de longue portée et écrantée, en raison de fortes corrélations entre les électrons. L'équation de Schrödinger devient de ce fait mathématiquement insoluble. Plusieurs approximations ont été faites pour palier à cette situation difficile. Une des méthodes utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

## 2. Les approximations de base :

Avant toute chose, il est important de noter que la DFT se place dans *l'approximation de Born-Oppenheimer* [1]. Cette approximation suppose que l'on peut découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, compte tenu de la différence de masse entre les noyaux et les électrons. La théorie de la fonctionnelle de la densité se définit comme une théorie exacte permettant de déterminer l'état fondamental d'un système à N électrons. La détermination des propriétés électroniques d'un système à N électrons revient en principe à la détermination de la fonction d'onde  $\Psi(r_1; r_2 \dots; r_N)$ , où  $r_i$  représente la position de chaque électron  $i$ . La fonction d'onde  $\Psi(r_1; r_2 \dots; r_N)$  est solution de l'équation de Schrödinger électronique :

$$H\Psi = E\Psi \quad (I.1)$$

Où l'hamiltonien  $H$  du système d'électrons (masse  $m_e$  et charge  $e$ ) en interaction dans un potentiel externe  $V_{ext}(r)$ , les noyaux étant considérés comme fixes, est la somme de trois termes :

$$H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^N \nabla_i^2}_T + \underbrace{\sum_i^N v(r_i)}_{V_{ext}(r)} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|}}_{V_{ee}} \quad (I.2)$$

Dans l'équation (I.2),  $T$  désigne l'énergie cinétique du système et  $V_{ee}$  le potentiel d'interaction entre les électrons. Le potentiel externe,  $V_{ext}(r)$  est dans le cas présent le potentiel d'interaction coulombienne entre les électrons et les noyaux (repérées par un indice  $\alpha$ ) :

$$v(r_i) = \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} \quad (I.3)$$

La résolution de l'équation (I.1) devient très vite complexe en raison du terme d'interaction entre les électrons,  $V_{ee}$ . La DFT constitue donc, en quelque sorte, une alternative à ce problème.

### L'approximation de Hartree :

Dans cette approximation l'électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créée par les autres électrons et noyaux et l'équation de Schrödinger s'écrit [2] :

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

Où le deuxième et le troisième terme à gauche sont respectivement *le potentiel électrostatique attractif des noyaux nus fixes aux points R du réseau de Bravais et le potentiel de Hartree.*

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 [2].

### L'approximation de Hartree-Fock :

La fonction d'onde s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [2] :

$$\psi(r_1s_1, r_2s_2, \dots, r_Ns_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1s_1) & \psi_1(r_2s_2) & \dots & \psi_1(r_Ns_N) \\ \psi_2(r_1s_1) & \psi_2(r_2s_2) & \dots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(r_1s_1) & \psi_N(r_2s_2) & \dots & \psi_N(r_Ns_N) \end{vmatrix} \quad (I.5)$$

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \psi_i(r) + U^{ion} \psi_i(r) + U^{el} \psi_i(r) - \sum_j \int dr' \frac{e^2}{|r-r'|} \psi_j^*(r') \psi_i(r') \psi_j(r) \delta_{s_i s_j} = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (II.6)$$

Le dernier terme à gauche de (6) est le terme de Fock ou terme d'échange.

### 3. La théorie de la fonctionnelle de la densité :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT) est utilisée comme un outil mathématique pour la résolution des problèmes à plusieurs corps, du type de ceux rencontrés dans les études des systèmes poly-électroniques corrélés, en général, et des solides cristallins, en particulier. La DFT est la méthode la plus efficace dans le calcul des structures de bandes pour les solides.

#### 3.1. Équation de Tomas-Fermi :

L'idée de base d'une écriture de l'énergie totale du système comme une fonctionnelle de la densité de charge est introduite pour la première fois par Thomas-Fermi (1927). L'équation de Thomas-Fermi s'écrit [3] :

$$\epsilon_0 \nabla^2 V_H(r) = \frac{e^2}{3\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{2}{3}} [\mu - V(r) - V_H(r)]^{\frac{3}{2}} \quad (I.7)$$

$\mu$  : est un multiplicateur de Lagrange et  $V_H(r)$  : est le potentiel de Hartree.

Ce modèle ne constitue pas une bonne approximation pour l'énergie cinétique.

#### 3.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

La DFT repose sur le double théorème de Hohenberg et Kohn (1964), qui s'applique à tout système de  $N$  électrons interagissant dans un potentiel externe  $V_{ext}(r)$  et dont l'état fondamental est non dégénéré. [1]

- *Théorème 1 :*

La densité électronique  $\rho(r)$  du système dans son état fondamental non dégénéré, détermine de manière unique le potentiel externe  $V_{ext}(r)$ .

$$\rho(r) = N \int \psi^*(r_1, r_2, \dots, r_N) \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_1 dr_2 \dots dr_N \quad (I.8)$$

D'après ce théorème, la variable de base du problème n'est plus nécessairement la fonction d'onde ; la variable de base est désormais la densité électronique. Ceci conduit à la formulation du second théorème de Hohenberg et Kohn.

- *Théorème 2 :*

Il existe une fonctionnelle universelle de la densité,  $F[\rho]$  indépendante du potentiel externe  $V_{ext}(r)$ , qui s'écrit :

$$F[\rho] \equiv \langle \psi_{GS}^{[\rho]} | T + V_{ee} | \psi_{GS}^{[\rho]} \rangle$$

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (I.9)$$

Où  $T[\rho]$  et  $V_{ee}[\rho]$  sont respectivement les fonctionnelles de la densité relatives à l'énergie cinétique et à l'interaction électron-électron.

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité, qui s'écrit :

$$E[\rho] = F[\rho] + \int dr V_{ext}(r) \rho(r) \quad (I.10)$$

### 3.3. Équations de Kohn et Sham :

En s'appuyant sur le fait que les théorèmes de Hohenberg et Kohn [1] sont valides quelque soit le système, Kohn et Sham ont eu l'idée, en 1965, de considérer un système fictif de  $N$  électrons indépendants ( $V_{ee} = 0$ ), dont l'état fondamental est le déterminant de Slater formé par les  $N$  orbitales  $i$  des électrons, et dont la densité électronique est la même que celle du vrai système d'électrons en interaction.

Kohn et Sham [4] ont écrit la densité électronique comme une somme de densités à une particule, et ils ont utilisé un principe variationnel pour déterminer l'état fondamental du système. Ils ont montré que la vraie densité est donnée par la solution auto-cohérente de l'ensemble des équations à une particule de type Schrödinger, encore appelées équations Kohn-Sham sont données par

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}(r) \right) \psi_{KS}^i(r) = \varepsilon_i \psi_{KS}^i(r) \quad (I.11)$$

avec

$$V_{KS}(r) = V_{ext}(r) + \overbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'}^{V_H} + \overbrace{\frac{V_{xc}}{\delta\rho(r)}}^{\delta E_{xc}[\rho]} \quad (I.12)$$

$V_{ext}(r)$  Le potentiel coulombien dû au noyau,  $V_H(r)$  le potentiel de Hartree et  $V_{xc}(r)$  le potentiel d'échange-corrélation.

La densité électronique s'exprime alors en fonction des orbitales  $i$  :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (I.13)$$

La fonctionnelle de l'énergie cinétique en fonction des orbitales  $i$  :

$$T_s[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \nabla^2 \psi_i^*(r) \psi_i(r) dr \quad (I.14)$$

A partir de la densité (Eq. I.13), on peut définir la fonctionnelle relative à l'énergie coulombienne (ou énergie de Hartree) :

$$E_H[\rho] = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (I.15)$$

L'énergie d'échange et de corrélation :

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - E_H[\rho] \quad (I.16)$$

On notera que cette énergie d'échange et corrélation contient la partie de l'énergie cinétique du système d'électrons en interaction, que l'on avait négligé en considérant le système fictif d'électrons indépendants.

Avec cette définition de l'énergie d'échange et corrélation, le théorème de Hohenberg et Kohn dit que l'énergie de l'état fondamental est obtenue en minimisant la fonctionnelle

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int dr V_{ext}(r)\rho(r) \quad (I.17)$$

Où la densité électronique est définie par l'équation (13)

Dans les codes de calcul de structures électroniques reposant sur la DFT, la minimisation de l'énergie totale du système se fait donc en résolvant de façon *auto-cohérente* les équations de Kohn-Sham (Eq. I.11). Ce sont des équations de type Schrödinger, dont les solutions sont des orbitales mono-électroniques.

### 3.4. 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.

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 **corrélacion** désignent les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter-électronique coulombienne en  $\frac{1}{|r-r'|}$ . Elle correspond essentiellement à des effets de corrélacion 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.

### 3.4.1. Approximation de la densité locale :

L'approximation de la densité locale (LDA) [1] permet de transformer la DFT théorie à N corps exacte et inutile, en une théorie approchée mais très utile. La LDA est l'approximation la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange et de corrélacion

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr \quad (I.18)$$

Où  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  désigne l'énergie d'échange et de corrélacion pour une particule d'un gaz homogène d'électrons, de densité  $\rho$ . Le potentiel d'échange et de corrélacion correspondant

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{xc}(\rho) + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{xc}}{\delta \rho} \quad (I.19)$$

### 3.4.2. Approximation du gradient généralisé :

Pour aller au-delà de la LDA, on peut considérer un terme d'échange et de corrélacion prenant en compte le gradient de la densité en  $r$ . C'est ce qu'on appelle l'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation ou GGA) [1]. La fonctionnelle d'échange et de corrélacion s'exprime alors à partir d'une fonction  $f_{xc}$  qui dépend de la densité en  $r$ , et du gradient de la densité en  $r$  :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f_{xc}(\rho(r), \nabla \rho(r)) dr \quad (I.20)$$

## 4. Procédure d'auto-cohérence du calcul du potentiel :

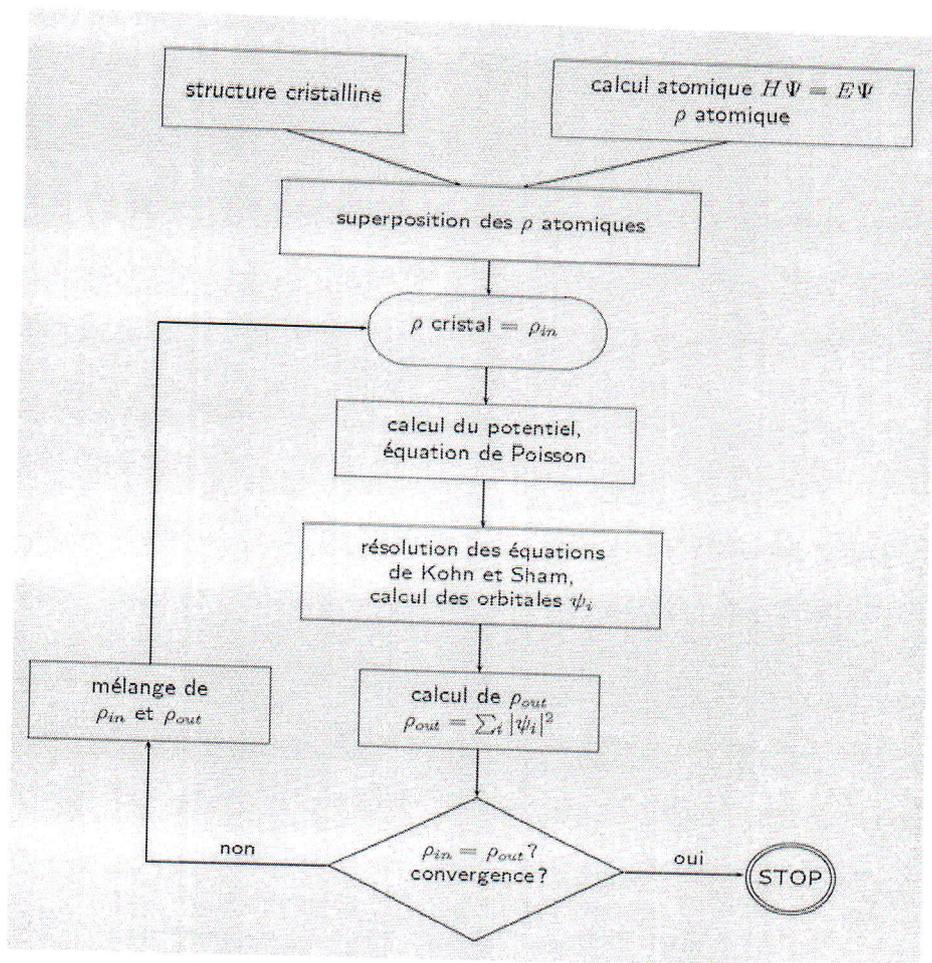
Le calcul d'un potentiel auto-cohérent, ou d'une densité électronique auto-cohérente, consiste en fait à résoudre les équations de Kohn et Sham de façon auto-cohérente (Self-consistent field). La procédure habituelle est décrite sur le schéma de la figure 1.

Le point de départ du calcul est une structure cristalline, ou plus généralement des positions atomiques dans une cellule donnée (on peut donc traiter une structure désordonnée si l'on a des positions atomiques). Pour chaque type d'atome du système étudié, on calcule une densité de charge par un calcul atomique. Ensuite, compte tenu des positions des atomes dans le système, on superpose les densités de charge atomiques, ce qui conduit à une densité du cristal qu'on appelle  $\rho_{in}$ , qui devient le point de départ du cycle d'auto-cohérence.

Le cycle d'auto-cohérence se déroule alors comme suit. A partir de  $\rho_{in}$ , on calcule un potentiel en résolvant numériquement l'équation de Poisson. Ce potentiel est ensuite utilisé dans les équations de Kohn-Sham (Eq. I.11), que l'on résout par une technique de diagonalisation de système d'équations aux valeurs propres. Les vecteurs propres ainsi obtenus sont les fameuses orbitales  $i$  de Kohn et Sham, à partir desquelles on détermine une nouvelle densité électronique  $\rho_{out}$  (Eq. I.13). On compare en suite  $\rho_{out}$  à  $\rho_{in}$ . Si elles sont différentes (ce qui est a priori le cas à l'issue de la première itération), on détermine un nouveau  $\rho_{in}$  en mélangeant  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  et on recommence le cycle. Le moyen le plus simple d'effectuer ce mélange est de calculer

$$\rho_{in}^{n+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^n + \alpha\rho_{out}^n \quad (I.21)$$

Où l'exposant fait référence au numéro de l'itération et où  $\alpha$  est un paramètre de mélange, qui doit être suffisamment petit pour atteindre la convergence. La procédure a de fait convergé quand  $\rho_{out}$  est égal à  $\rho_{in}$ . La densité de charge ainsi obtenue correspond au minimum de l'énergie totale du système.



**Fig. 1** Schéma général de la procédure d'auto-cohérence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental du système [1].

**C**hapitre II:  
La méthode linéaire des orbitales  
Muffin-Tin (LMTO)

## 1. Introduction :

Durant ces dernières années, plusieurs méthodes ont été formulées dans le but de calculer les propriétés de l'état fondamental, à partir de la détermination de la structure de bandes. Les méthodes mises en œuvre pour la réalisation de ce type de calculs sont en général réparties en trois (03) grandes catégories [4] :

a. *La catégorie des méthodes de premier-principe* : LMTO : Linear Muffin-tin Orbitals method et LAPW : Linear Augmented Plane Waves method, développées par Andersen (1975) et celle du pseudopotentiel (PP : Pseudopotential methods) de Phillips-Kleinman (1959), des méthodes démarrant du zéro et ne nécessitant aucun usage de paramètres ajustables à partir des données expérimentales (largeur de bande, moment magnétique...).

b. *La catégorie des méthodes empiriques* : recourant à ce type de paramètres d'ajustement pour l'adaptation de leurs résultats avec ceux de l'expérimental, la méthode des liaisons-fortes (ETB : Empirical Tight-Binding method,) mettant en œuvre des orbitales construites sur la base de la combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO : Linear Combination of atomic Orbitals.) est l'une des méthodes empiriques les plus usuelles pour le traitement du magnétisme des systèmes métalliques à base d'éléments de métaux de transition.

c. *la catégorie des méthodes semi-empiriques* : englobant les méthodes (APW : Augmented Plane Waves method et KKR : Korringa-Kohn-Rostoker method) développées respectivement par Slater (1937) et Korringa-Kohn-Rostoker(1954). Ces méthodes utilisent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour déterminer les structures de bandes.

## 2. La méthode linéaire des orbitales Muffin-Tin (LMTO)

L'approximation muffin-tin consiste à représenter le cristal par un réseau des sphères sans recouvrement, centrées sur les différents sites atomiques. Dans chaque sphère le potentiel est remplacé par sa moyenne sphérique. Dans la zone interstitielle entre les sphères, le potentiel ne varie pas beaucoup. Dans une première approximation ce potentiel est supposé constant, c'est le zéro muffin-tin. Le potentiel muffin-tin s'écrit alors [5] :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} V(r) & \text{pour } r \leq S \\ V_{MTZ} & \text{pour } r \geq S \end{cases} \quad (II.1)$$

## 2.1. Base de la méthode LMTO :

La périodicité d'un solide nous permet de diviser le problème de la structure électronique en deux parties : la première consiste à construire une base de fonctions dans une seule maille de Wigner-Seitz. On obtiendra ensuite la fonction d'onde du réseau en exploitant les symétries cristallines. Il est naturel de commencer par l'évaluation des fonctions partielles dans une maille de WS, on trouvera ensuite la fonction d'onde cherchée en construisant des fonctions de Bloch. Pour construire la fonction de base on prend le potentiel muffin-tin défini plus haut pour une maille située à l'origine. La fonction d'onde pour le potentiel (II.1) s'écrit ainsi :

$$\phi_{lm}(\vec{r}) = i^l Y_l^m(\hat{r}) \begin{cases} \psi_l(r, E) & \text{pour } r \leq S \\ \kappa [n_l(\kappa r) - \cot \eta_l j_l(\kappa r)] & \text{pour } r \geq S \end{cases} \quad (II.2)$$

Où  $\kappa = \sqrt{E - V_{mtz}}$  et la fonction radiale  $\psi_l(r, E)$  est la solution de l'équation de Schrödinger radiale,

$$\left[ -\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E \right] \psi_l(r, E) = 0 \quad (II.3)$$

$\cot \eta_l$  Se détermine à partir des conditions de continuité de la fonction d'onde et de sa première dérivée à la surface de la sphère muffin-tin. Une grandeur très importante qu'on l'utilise beaucoup dans la méthode de LMTO est la dérive logarithmique définie comme suit [6] :

$$D = \left. \frac{\partial \ln(\psi(r))}{\partial \ln r} \right|_{r=S} \quad (II.4)$$

On peut montrer que :

$$\cot \eta_l = \frac{\eta_l(\kappa S)}{j_l(\kappa S)} \cdot \frac{D_l(E) - \kappa n_l'(\kappa S) / \eta_l(\kappa S)}{D_l(E) - \kappa j_l'(\kappa S) / j_l(\kappa S)} \quad (II.5)$$

Pour  $\kappa$  positif. Pour les valeurs de  $\kappa$  négatives, on remplace la fonction de *Neumann* par une fonction de *Hankel* de première espèce *h*. Ces fonctions de base ne sont pas convenables. Les orbitales muffin-tins ont été introduites par Andersen [7] pour construire une base de fonctions d'onde qui sont indépendantes de l'énergie, raisonnablement localisées et normalisables pour toutes les valeurs de  $\kappa$ . Ceci est accompli en ajoutant une fonction de

Bessel sphérique qui annule la partie divergente de  $\psi$  et réduit simultanément la dépendance en énergie et le potentiel des queues.

Les orbitales muffin-tin (MTO) introduites par Andersen [7] sont alors définies par :

$$\chi_{lm}(\vec{r}) = i^l Y_l^m(\hat{r}) \begin{cases} \psi_l(r, E) + \cot \eta_l j_l(\kappa r) & \text{pour } r \leq S \\ \kappa n_l(\kappa r) & \text{pour } r \geq S \end{cases} \quad (II.6)$$

Une caractéristique très importante de cette définition est que la fonction à l'intérieur de la sphère est régulière pour  $r \rightarrow 0$ , tandis qu'à l'extérieur de la sphère la queue (tail) est régulière à l'infini. Les fonctions de Neumann ou de Hankel centrées sur un site R peuvent être étendues sur un autre site R' en utilisant le théorème d'expansion [8]

$$n_L(\kappa, \vec{r} - \vec{R}) = 4\pi \sum_{L'L''} C_{l'm'; l''m''}^{lm} j_{L'}(\kappa|\vec{r} - \vec{R}|) n_{L''}^*(\kappa|\vec{R}' - \vec{R}|) \quad (II.7)$$

Où les coefficients  $C_{l'm'; l''m''}^{lm}$  sont les coefficients de Gaunt défini par :

$$C_{l'm'; l''m''}^{lm} = \int Y_l^m(\Omega) Y_{l'}^{m'}(\Omega) Y_{l''}^{m''}(\Omega) d\Omega \quad (II.8)$$

La dépendance en énergie des queues provient de la dépendance de  $\kappa$  de E. Si on fixe  $\kappa$ , la queue ne dépend pas explicitement de l'énergie. La dépendance de MTO en énergie provient donc de la dépendance de  $\psi$  et de  $\cot \eta_l$ , à travers la dérivée logarithmique D. On augmente ensuite les MTO dans les sphères muffin-tins :

$$\chi_{lm}(E, \kappa, \vec{r}) = i^l Y_l^m(\hat{r}) \begin{cases} \psi_l(r, E) + \kappa \cot \eta_l J_l(\kappa r) & \text{pour } r \leq S \\ \kappa N_l(\kappa r) & \text{pour } r \geq S \end{cases} \quad (II.9)$$

Si on considère que  $\kappa$  est une constante indépendante de l'énergie, alors pour trouver une forme convenable des fonctions de Bessel et Neumann augmentées, qui rende les nouvelles orbitales muffin-tin indépendantes de l'énergie, on fait un développement de Taylor au voisinage d'une énergie  $E_v$ , des MTO augmentées :

$$\chi_{lm}(E, \kappa, \vec{r}) = \chi_{lm}(E_v, \kappa, \vec{r}) + (E - E_v) \left. \frac{\partial \chi_{lm}(E, \kappa, \vec{r})}{\partial E} \right|_{E_v} \quad (II.10)$$

pour que l'orbitale MTOA soit indépendantes de E, il faut que

$$\left. \frac{\partial \chi(E, \kappa, r)}{\partial E} \right|_{E=E_V} = 0 \quad (II.11)$$

Ce qui conduit à une nouvelle définition de la fonction de Bessel augmentée à l'intérieur des sphères muffin-tins

$$J_l(\kappa r) = - \frac{\psi_l(r, E_V)}{\cot \eta_l(E_V)} \quad (II.12)$$

et dans la zone interstitielle on prend  $J = j$ . La fonction de Bessel augmentée s'écrit alors

$$J_l(\kappa, \vec{r}) = \begin{cases} - \frac{\psi_l(r, E_V)}{\cot \eta_l(E_V)} & \text{pour } r \leq S \\ j_l(\kappa r) & \text{pour } r \geq S \end{cases} \quad (II.13)$$

Il reste maintenant à définir la fonction de Neumann augmentée, par analogie, les fonctions de Bessel et Neumann augmentées sont définies de telle sorte que le théorème d'expansion (II.7) soit vérifié :

$$N_L(\kappa, \vec{r} - \vec{R}) = 4\pi \sum_{L', L''} C_{l' m'; l'' m''}^{l m} J_L(\kappa, \vec{r} - \vec{R}) N_L^*(\kappa, \vec{R}' - \vec{R}) \quad (II.14)$$

alors, la fonction de Neumann augmentée  $N$  s'écrit :

$$N_L(\kappa, \vec{r} - \vec{R}) = \begin{cases} 4\pi \sum_{L', L''} C_{l' m'; l'' m''}^{l m} J_L(\kappa, \vec{r} - \vec{R}) N_L^*(\kappa, \vec{R}' - \vec{R}) & \text{pour } \begin{matrix} |\vec{r} - \vec{R}| \leq S \\ \vec{R} \neq \vec{R}' \end{matrix} \\ n_l(\kappa |\vec{r} - \vec{R}|) Y_l^m(r - \vec{r} - \vec{R}) & \text{ailleurs} \end{cases} \quad (II.15)$$

Les fonctions  $J$  et  $N$  sont continues, différentiables et orthogonales aux états de cœur.

*Fonction d'essai :*

Si on définit maintenant la fonction  $\varphi$  normalisée à l'intérieur de la sphère

$$\varphi_l(\vec{r}) = \frac{\psi_l(\vec{r})}{\sqrt{\int_S \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d\vec{r}}} \quad (II.16)$$

et en raison de la symétrie sphérique on trouve

$$\varphi_l(r) = \frac{\psi_l(r)}{\sqrt{\int_S \psi_l^*(r) \psi_l(r) r^2 dr}} = \frac{\psi_l(\vec{r})}{\sqrt{\langle \psi(r) | \psi(r) \rangle}} \quad (II.17)$$

La notation  $\langle \psi(r) | \psi(r) \rangle$  désigne l'intégration sur la sphère.

Si on utilise une fonction d'essai  $\Phi_l(D, r)$ , qui possède une dérivée logarithmique  $D$ , définie par :

$$\Phi_l(D, r) = \varphi_l(r) + \omega_l(D) \dot{\varphi}_l(r) \quad (II.18)$$

avec

$$\dot{\varphi}(r) = \frac{\partial \varphi(r)}{\partial E}$$

On montre les propriétés suivantes de  $\Phi(D, r)$ ,  $\varphi$  et  $\dot{\varphi}$ . Comme  $\varphi$  est proportionnelle à  $\psi$  elle obéit à l'équation de Schrödinger radiale, et  $\omega(D)$  s'écrit :

$$\omega(D) = - \frac{\varphi_{D-D_v}}{\dot{\varphi}_{D-D_v}} \quad (II.19)$$

Au rayon de la sphère muffin-tin,  $\Phi_l$  est donnée par :

$$\Phi_l(D, S) = \frac{\varphi_{D_v-D_v}}{\dot{\varphi}_{D-D_v}} \quad (II.20)$$

$$\langle \dot{\varphi}(r) | \varphi(r) \rangle = 0 \quad (II.21)$$

Où  $D$ ,  $D_v$  et  $D_v$  sont les dérivées logarithmiques de, respectivement  $\phi$ ,  $\varphi$  et  $\dot{\varphi}$ . et

$$\dot{\psi}(r) = (\sqrt{\langle \psi | \psi \rangle}) \Phi(D(\psi), r) \quad (II.22)$$

En vertu des conditions de continuité à la surface de la sphère, on trouve que les dérivées logarithmique de  $\Psi$  et  $j$  sont égales. De la fonction d'essai  $\Phi$  et des relations (II.13-22) on redéfinit l'orbitale muffin-tin et la fonction de Bessel augmentée :

$$\chi_L(\kappa, \vec{r}) = i^l Y_l^m(\hat{r}) \begin{cases} \frac{\kappa n_l(\kappa r)}{\Phi_l(D(n_l), S)} \Phi_l(D(n_l), r) & \text{pour } r \leq S \\ \kappa N_l(\kappa r) & \text{pour } r \geq S \end{cases} \quad (II.23)$$

$$J_L(\kappa, \vec{r}) = i^l Y_l^m(\hat{r}) \begin{cases} \frac{j_l(\kappa r)}{\Phi_l(D(j_l), S)} \Phi_l(D(j_l), r) & \text{pour } r \leq S \\ j_l(\kappa r) & \text{pour } r \geq S \end{cases} \quad (II.24)$$

La fonction d'onde pour un potentiel muffin-tin doit s'écrire comme une combinaison linéaire des orbitales muffin-tin,

$$\Psi^{\vec{k}}(E, \vec{r}) = \sum_L A_L^{\vec{k}} \chi_L^{\vec{k}}(E, \vec{r}) \quad (II.25)$$

On peut écrire la somme de Bloch des MTO

$$\begin{aligned} \chi_L^{\vec{k}}(E, \kappa, \vec{r}) &= \chi_L(E, \kappa, \vec{r}) + \sum_{R \neq 0} \chi_L(E, \kappa, \vec{r} - \vec{R}) e^{i\vec{k}\vec{R}} \\ &= \chi_L(E, \kappa, \vec{r}) + \sum_{L'} J_{L'}(\kappa, \vec{r}) B_{L',L}^{\vec{k}} \end{aligned} \quad (II.26)$$

Où les constantes de structure  $B_{L',L}^{\vec{k}}$  sont définies par :

$$B_{L',L}^{\vec{k}} = 4\pi \sum_{L''} C_{L'L''}^L \sum_{R \neq 0} e^{i\vec{k}\vec{R}} \kappa n_l(\kappa r) Y_{l''}^{*m''}(\hat{r}) \quad (II.27)$$

On définit ainsi une base convenable continue et différentiable, et surtout indépendante de l'énergie. On utilise maintenant le principe variationnel de Reyleigh-Ritz pour obtenir l'équation séculaire qui détermine les coefficients de développement  $A_L^{\vec{k}}$ , on trouve donc

$$\sum_{L'} \left\{ \langle \chi_L^{\vec{k}} | H | \chi_{L'}^{\vec{k}} \rangle - E(\vec{k}) \langle \chi_L^{\vec{k}} | \chi_{L'}^{\vec{k}} \rangle \right\} A_{L'}^{\vec{k}} = 0 \quad (II.28)$$

qui possède une solution non triviale, seulement si le déterminant est nul

$$\det \left( \langle \chi_L^{\vec{k}} | H | \chi_{L'}^{\vec{k}} \rangle - E(\vec{k}) \langle \chi_L^{\vec{k}} | \chi_{L'}^{\vec{k}} \rangle \right) = 0 \quad (II.29)$$

L'évaluation des éléments des matrices de l'hamiltonien H, et de recouvrement nécessite une intégration sur tout l'espace  $(\langle | \rangle_0)$ , mais comme les fonctions de base sont continues, périodiques, l'intégrale sur tout l'espace est réduite à une intégrale sur le polyèdre atomique central :

$$\langle \chi_L^{\vec{k}} | H | \chi_{L'}^{\vec{k}} \rangle - E(\vec{k}) \langle \chi_L^{\vec{k}} | \chi_{L'}^{\vec{k}} \rangle = n^{-1} \left\{ \langle \chi_L^{\vec{k}} | H | \chi_{L'}^{\vec{k}} \rangle_0 - E(\vec{k}) \langle \chi_L^{\vec{k}} | \chi_{L'}^{\vec{k}} \rangle_0 \right\} \quad (II.30)$$

L'équation précédente devient :

$$\begin{aligned} \langle \chi_L^{\vec{k}} | H - E | \chi_{L'}^{\vec{k}} \rangle &= \langle \chi_L | H - E | \chi_{L'} \rangle + \{ \langle \chi_L | H - E | J_{L'} \rangle + \langle J_L | H - E | \chi_{L'} \rangle \} B_{LL'}^{\vec{k}} \\ &+ \sum_{L''} B_{L''L'}^{\vec{k}} \langle J_L | H - E | J_{L'} \rangle B_{LL''}^{\vec{k}} \end{aligned} \quad (II.31)$$

En remplaçant  $\chi$  et  $J$  par leurs définitions respectivement (II.25\_26), et en définissant

$$S_{L''L'}^{\vec{k}} = \frac{B_{L''L'}^{\vec{k}}}{S\kappa n_{l'}(\kappa S)\kappa n_l(\kappa S)/2} \quad (III.32)$$

On obtient :

$$\begin{aligned} \langle \chi_L^{\vec{k}} | H | \chi_{L'}^{\vec{k}} \rangle &= H_{LL'}^{\vec{k}} \\ &= \left[ \frac{\omega(n) + E_V(1 + \omega^2(n)\langle \dot{\phi}^2 \rangle)}{S/2\Phi^2(n)} \right] \delta_{L,L'} + \left\{ \left[ \frac{\omega(j) + E_V(1 + \omega(j)\omega(n)\langle \dot{\phi}^2 \rangle)}{\omega(j) - \omega(n)} \right]_{l'} \right. \\ &+ \left. \left[ \frac{\omega(j) + E_V(1 + \omega(j)\omega(n)\langle \dot{\phi}^2 \rangle)}{\omega(j) - \omega(n)} \right]_{l'} - 1 \right\} S_{LL'}^{\vec{k}} + \sum_{L''} S_{LL''}^{\vec{k}} \left[ \frac{\omega(j) + E_V(1 + \omega^2(j)\langle \dot{\phi}^2 \rangle)}{2} \right] \end{aligned} \quad (II.33)$$

et les éléments de la matrice de chevauchement

$$\begin{aligned} \langle \chi_L^{\vec{k}} | \chi_{L'}^{\vec{k}} \rangle &= O_{LL'}^{\vec{k}} \\ &= \left[ \frac{1 + \omega^2(n)\langle \dot{\phi}^2 \rangle}{\left(\frac{S}{2}\right)\Phi^2(n)} \right] \delta_{L,L'} + \left\{ \left[ \frac{1 + \omega(j)\omega(n)\langle \dot{\phi}^2 \rangle}{\omega(j) - \omega(n)} \right]_{l'} + \left[ \frac{1 + \omega(j)\omega(n)\langle \dot{\phi}^2 \rangle}{\omega(j) - \omega(n)} \right]_{l'} \right\} S_{LL'}^{\vec{k}} \\ &+ \sum_{L''} S_{LL''}^{\vec{k}} \left[ \frac{1 + \omega(j)^2\langle \dot{\phi}^2 \rangle}{2(D(j) - D(n))^2 S\Phi(j)} \right]_{l''} S_{L''L'}^{\vec{k}} \end{aligned} \quad (II.25)$$

En résolvant l'équation aux valeurs et aux vecteurs propres, on détermine la fonction d'onde, ainsi l'énergie de système qui dépend de  $\vec{k}$  et  $k$ .

**C**hapitre III:  
Magnétisme et interaction d'échange

## 1. Introduction:

Lorsqu'un champ magnétique  $\mathbf{H}$  est appliqué à un matériau, celui-ci agit sur le mouvement des électrons associés aux atomes constituant le matériau et sur le moment magnétique résultant des atomes, s'ils en sont pourvus. Suivant le type d'interactions mises en jeu, le comportement macroscopique du matériau, sous l'effet du champ ou de la température, sera notablement différent. Pour les matériaux ne comportant que des atomes non magnétiques, le champ magnétique modifie le mouvement orbital des électrons : le comportement induit est alors qualifié de *diamagnétique*. Pour les matériaux comportant des atomes magnétiques, plusieurs comportements existent. Lorsque les moments magnétiques n'interagissent pas entre eux, le comportement observé est de type *paramagnétique*. Dans le cas où des interactions existent entre les moments magnétiques des atomes, apparaissent des comportements de type *ferromagnétique*, *antiferromagnétique* ou *ferrimagnétique*.

Le paramètre permettant la classification des matériaux suivant leur comportement magnétique est la susceptibilité magnétique  $\chi$ , terme sans dimension, définie par :

$$\mathbf{M} = \chi_m \mathbf{H} \quad (III.1)$$

Où  $\mathbf{H}$  désigne le champ magnétique appliqué.

L'induction magnétique  $\mathbf{B}$ , à l'intérieur du matériau, est liée à son aimantation  $\mathbf{M}$  de la façon suivante :

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (III.2)$$

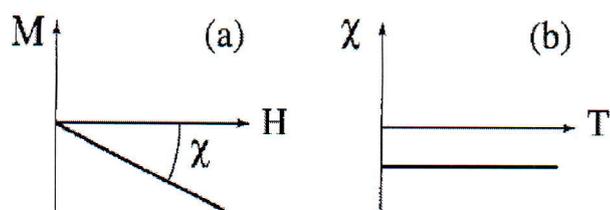
Où  $\mu_0$  représente la perméabilité magnétique du vide.

La perméabilité magnétique relative du matériau définie par :

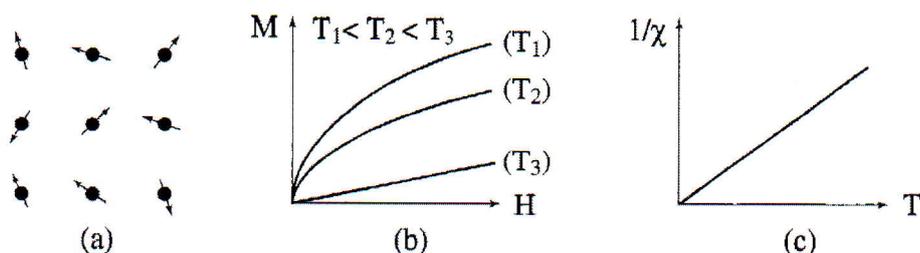
$$\mu_r = 1 + \chi_m \quad (III.3)$$

## 2. Les différents états magnétiques de la matière :

**2.1. Le diamagnétisme :** trouve son origine dans les moments magnétiques induits ; il est caractérisé par une susceptibilité magnétique négative très faible [9] :  $\chi_m \approx -10^{-5}$ . Ainsi, bien que toujours présent, il est le plus souvent masqué par les effets paramagnétiques plus intenses. Il se distingue du paramagnétisme également par son insensibilité à la température.



**Figure.1.** Variations sous champ magnétique de l'aimantation (a) et variation thermique de la susceptibilité magnétique (b) pour une substance diamagnétique [10].



**Figure.2.** paramagnétisme des atomes libres [6].

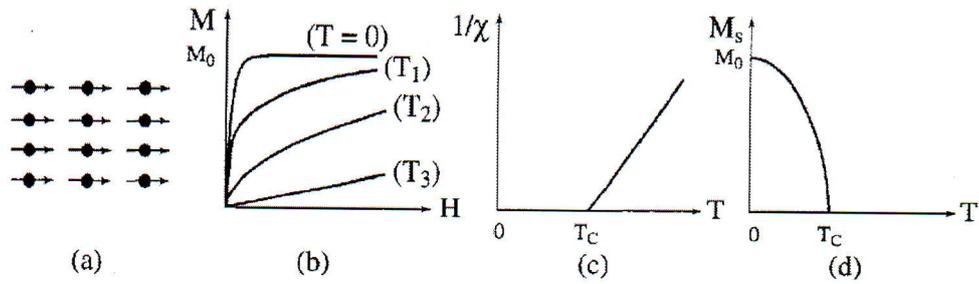
**2.2. Le paramagnétisme :** [9] est un effet d'orientation des moments magnétiques permanents, existants dans le matériau, par un champ magnétique appliqué: la susceptibilité magnétique est positive. Elle dépend de la température selon une loi de Curie

$$\chi_m = \frac{C}{T} \tag{III.4}$$

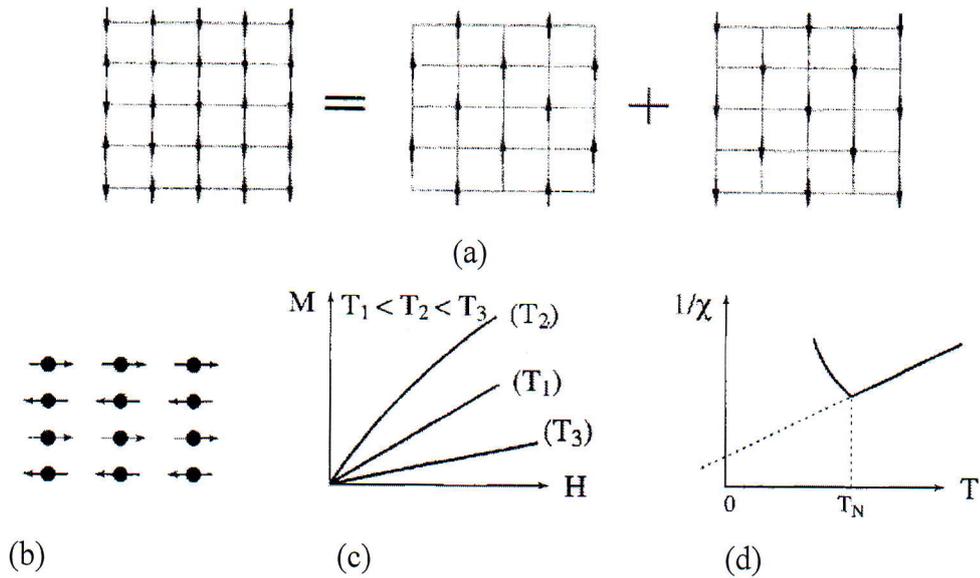
une valeur typique est  $\chi_m \approx 10^{-3}$

**2.3. Le ferromagnétisme :** est une propriété magnétique forte due à l'interaction entre atomes [9]. Il n'existe que dans certains corps à l'état condensé et en dessous de la température de Curie  $T_c$ . Au-dessus de  $T_c$ , ces corps sont paramagnétiques. La perméabilité relative d'un ferromagnétique est en général très grande, de l'ordre de  $10^5$ .

**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.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  $\frac{1}{\chi}$ , (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée [10].



**Figure.4.** Antiferromagnétisme : (a et b) réseau de spin, (c)  $M(H)$  et (d)  $\chi^{-1}(T)$  [10,11].

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.

**2.5. Ferrimagnétisme :** Dans les corps comportant des ions magnétiques de natures différentes, par exemple l'oxyde mangan-ferreux  $MnFeO_4$ , l'interaction d'échange peut conduire à des situations d'équilibre plus complexes. Néel a pu interpréter leurs propriétés en décomposant le réseau en sous-réseaux présentant des aimantations spontanées différentes et d'orientations opposées. Ces corps, appelés ferrimagnétiques ou ferrites, présentent en général une aimantation spontanée non nulle. Au-dessus de leur température critique, les ferrites comme les autres ferromagnétiques ont un comportement paramagnétique.

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.

#### 4. Origine du magnétisme :

##### 4.1. Le modèle de Stoner du ferromagnétisme itinérant :

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  $\delta\mathcal{E}$  (voir figure.7), c'est-à-dire si l'on transfère  $N(\varepsilon_F)\delta\mathcal{E}$  électrons, l'énergie cinétique des électrons va être augmentée de [10]:

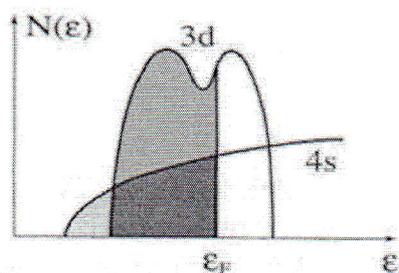
$$\Delta E_c = N(\varepsilon_F)(\delta\mathcal{E})^2 \quad (III.5)$$

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

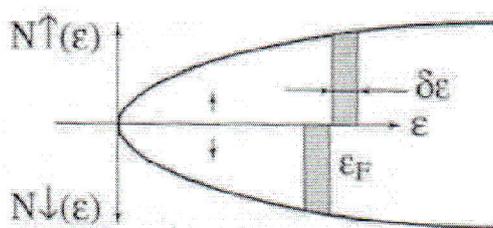
$$I \left[ \frac{N}{2} + N(\varepsilon_F)\delta\mathcal{E} \right] \left[ \frac{N}{2} - N(\varepsilon_F)\delta\mathcal{E} \right] - I \left[ \frac{N}{2} \right]^2 = -IN^2(\varepsilon_F)(\delta\mathcal{E})^2 \quad (III.6)$$

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

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



**Figure 6.** Densité d'états schématique d'une bande s et d'une bande d [10].



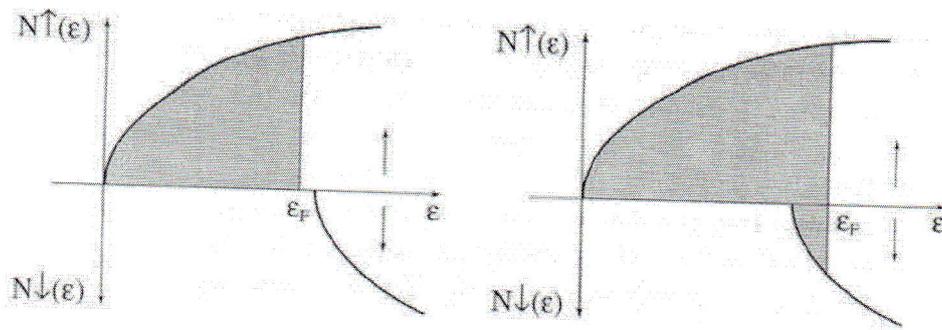
**Figure 7.** Densité d'états pour les électrons de spin  $\uparrow$  et  $\downarrow$  [10].

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 :  $IN(\varepsilon_F) > 1$

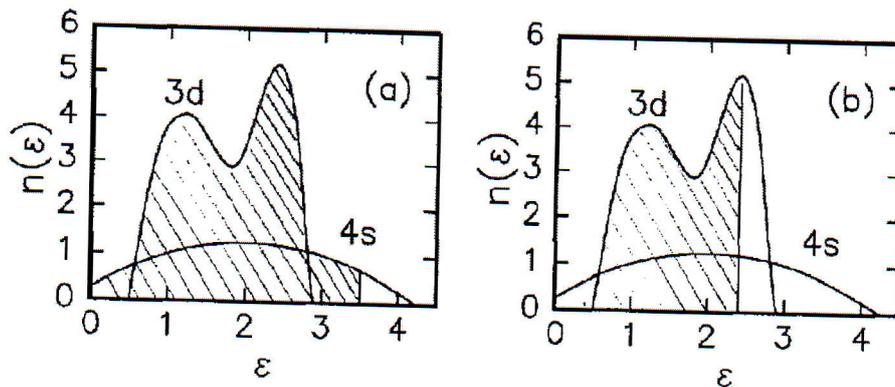
La répulsion  $I$  est déterminée par l'interaction coulombienne d'échange et on pratique on l'ajuste à l'expérience. Ce critère montre que les métaux ferromagnétiques doivent présenter une grande densité d'états au niveau de Fermi et on peut observer soit ce que l'on appelle *ferromagnétisme fort* où 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 [10].

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) [10].



**Figure 9.** (a) Densité d'états des bandes 3d et 4s du cuivre. Le niveau de Fermi est situé dans la bande 4s où 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 [12].

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 [12].

#### 4.2. Origine du magnétisme localisé :

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:

$$\phi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{im}(1)\psi_{jm'}(2) - \psi_{im}(2)\psi_{jm'}(1)] \quad (III.8)$$

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

$$\langle \phi_A | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} | \phi_A \rangle = U_{ij}^{mm'} - J_{ij}^{mm'} \quad (III.9)$$

avec :

$$U_{ij}^{mm'} = \langle \psi_{im}(1)\psi_{jm'}(2) | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} | \psi_{im}(1)\psi_{jm'}(2) \rangle \quad (III.10)$$

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

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 :

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

On obtient donc une différence d'énergie entre les deux configurations de spins. Les intégrales U sont appelés 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  $J_{ii}^{mm} = U_{ii}^{mm} = U^m$

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 orbites différentes, la configuration de spin parallèle a une énergie diminuée de  $2J_{ij}^{mm'}$  [10].

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  $n(\epsilon)$  et la susceptibilité par atome, nous devons remplacer dans le calcul de Stoner  $N(\epsilon)$  par  $n(\epsilon)$  et  $I$  par  $U$ . La condition pour l'instabilité en faveur du ferromagnétisme devient :

$$U n(\epsilon_F) > 1 \quad (III.13)$$

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.

#### 4.3. Règles de Hund:

Quand l'on tient compte de la vraie interaction coulombienne entre les électrons, les différents termes émanant d'une même configuration n'ont plus la même énergie. Les règles de Hund établissent que :

1. Le terme de plus basse énergie pour une configuration donnée est le terme de plus grande multiplicité de spin (caractérise par la plus grande valeur de  $S$ ).
2. Parmi les termes de même multiplicité de spin (de même  $S$ ), le terme caractérise par la plus grande valeur de  $L$  est de plus basse énergie.
3. Si l'on tient compte du couplage spin-orbite, alors, parmi les termes de même  $L$  et  $S$ , celui de plus basse énergie est :
  - celui caractérise par la plus petite valeur de  $J$  si la configuration contient une sous couche moins qu'à demi remplie.
  - celui caractérise par le plus grand  $J$  dans le cas contraire

#### 5. Les interactions d'échange :

La théorie des interactions d'échange proposée par Heisenberg en 1928 constitue le fondement théorique permettant d'expliquer les comportements magnétiques. Le matériau est *ferromagnétique* lorsque le couplage entre moments magnétiques favorise un alignement parallèles. Pour d'autres matériaux comme le Chrome, ou le Manganèse, la configuration la plus stable correspond à des moments antiparallèles. Il n'y a alors plus d'aimantation apparente à grande distance car chaque moment élémentaire est compensé par son voisin ; on parle alors de matériau *antiferromagnétique*.

### 5.1. Origine d'échange :

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

$$\psi(1,2) = -\psi(2,1) \quad (III.14)$$

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 [10] :

$$\begin{aligned} \psi_I(1,2) &= \varphi_A(1,2)\chi_S(1,2) \\ \psi_{II}(1,2) &= \varphi_S(1,2)\chi_A(1,2) \end{aligned} \quad (III.15)$$

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 ( $S=1$ ):

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

L'énergie correspondant aux deux états s'écrit :

$$E_{I(II)} = \iint \varphi_{A(S)}^*(r_1, r_2) H(r_1, r_2) \varphi_{A(S)}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 \quad (III.16)$$

$\varphi_A(1,2)$  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 :

$$J_{12} = (E_I - E_{II}) / 2 \quad (III.17)$$

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

$$E(S_1, S_2) = E_0 - 2J_{12}S_1S_2 \quad (III.18)$$

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  $L$  [10]:

$$J_{12} = \frac{V - UL^2}{1 - L^4} \quad (III.19)$$

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

$$\text{où : } V = \int d^3r d^3r' H(r, r') \phi_1(r) \phi_1^*(r') \phi_2(r') \phi_2^*(r) \quad (III.20)$$

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

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.

## 5.2. Les types des interactions d'échange :

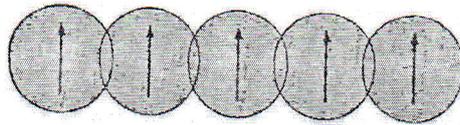
### 5.2.1. Échange direct :

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 [11, 13]. 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.

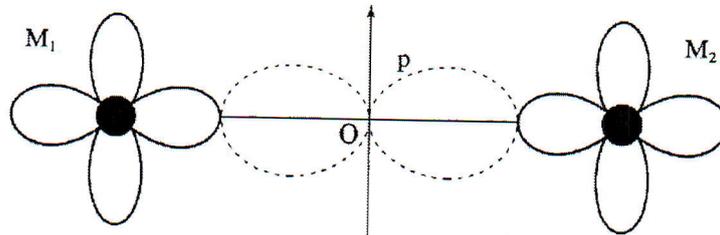
L'interaction d'échange provient donc essentiellement de la liaison chimique.

### 5.2.2. Superéchange :

Dans les composés magnétiques isolants, les ions magnétiques sont séparés par des ions non magnétiques : c'est le cas de la plupart des oxydes et sulfures de métaux de transition. 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.



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



**Figure 11.**  $M_1$  et  $M_2$  : ions de transition, O : ion  $O^{2-}$  [10]

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 ( $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ,  $F^-$  ...) [10, 2] (voir figure.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  $M_2$ . 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 [10].

### 5.2.3. Interactions d'échange dans les métaux :

Dans un métal, ce sont les électrons de conduction qui sont responsables des interactions d'échange ; cependant, les cas des métaux 3d et 4f sont différents : dans les métaux de transition, les électrons 3d sont à l'origine à la fois du moment magnétique et des interactions d'échange, alors que dans les terres rares le moment magnétique est celui des électrons 4f et l'interaction d'échange est due aux électrons de conduction (s, p et d).



**Figure 12.** 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  $M_2$  [10].

#### 5.2.4. Interaction d'échange dans les métaux 3d :

Dans les métaux de transition le moment magnétique provient d'une différence d'occupation des bandes de spin  $\uparrow$  et  $\downarrow$  et peut donc prendre des valeurs non entières de  $\mu_B$ . Ce moment magnétique de bande apparait lorsque l'interaction coulombienne intrasite, qui tend à localiser les électrons, est suffisamment grande par rapport à l'énergie cinétique des électrons d.

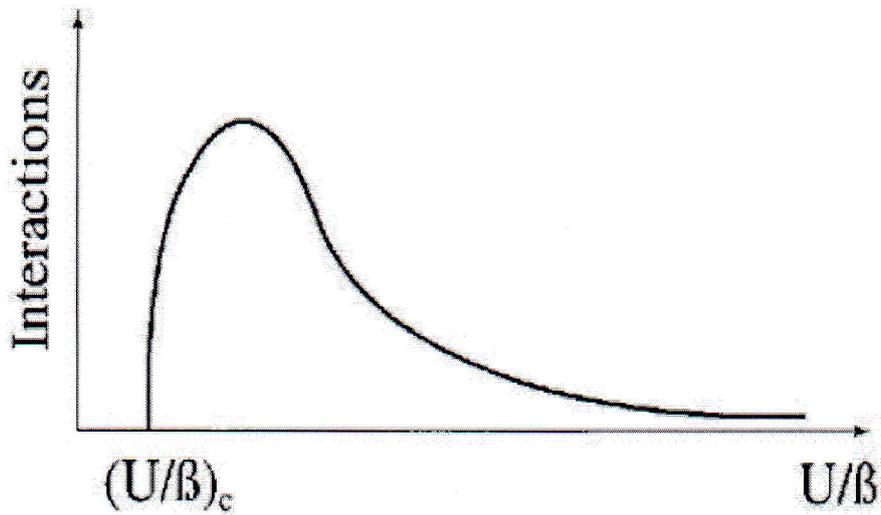
Les interactions  $U_{mm'}$  et  $J_{mm'}$  permettent de stabiliser un moment magnétique sur chaque site. L'interaction entre ces moments à lieu grâce au recouvrement entre les fonctions d'onde 3d des sites voisins; les électrons s, présents également au niveau de Fermi, jouent un rôle négligeable autant dans la stabilisation des moments magnétiques (la polarisation de la bande s est négligeable) que dans l'interaction entre les moments.

Le recouvrement entre les fonctions d'onde à deux effets contradictoires :

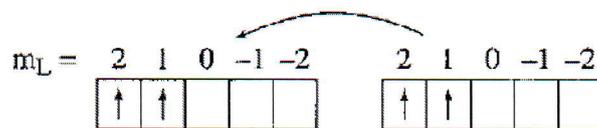
Si  $\beta \gg U$  et  $J$ , la bande ne sera pas magnétique car le critère de Stoner ne sera pas satisfait, et si  $\beta \ll U$  et  $J$ , les interactions d'échange intersites seront faibles. La figure 13 montre comment les interactions varient en fonction du rapport  $U/\beta$ . Les interactions les plus fortes sont obtenues pour des valeurs de  $U/\beta$  légèrement supérieures au seuil d'apparition du magnétisme.

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.

Il est possible de donner une discussion très simplifiée du signe de l'interaction pour les métaux de transition. 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 14) 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.



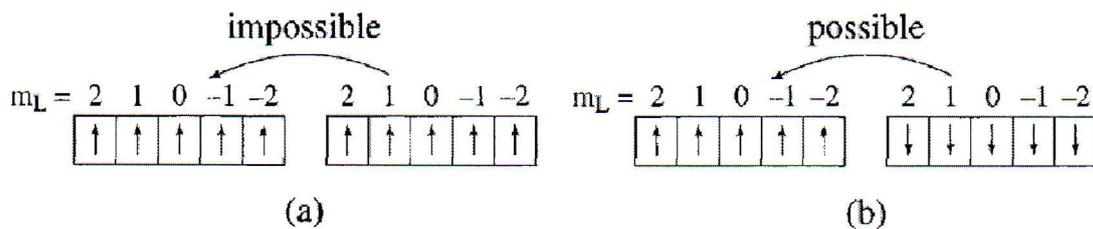
**Figure 13 :** Variation qualitative des interactions entre moments en fonction de  $U / \beta$ . La valeur critique  $(U / \beta)_c$  Correspond au critère de Stoner.



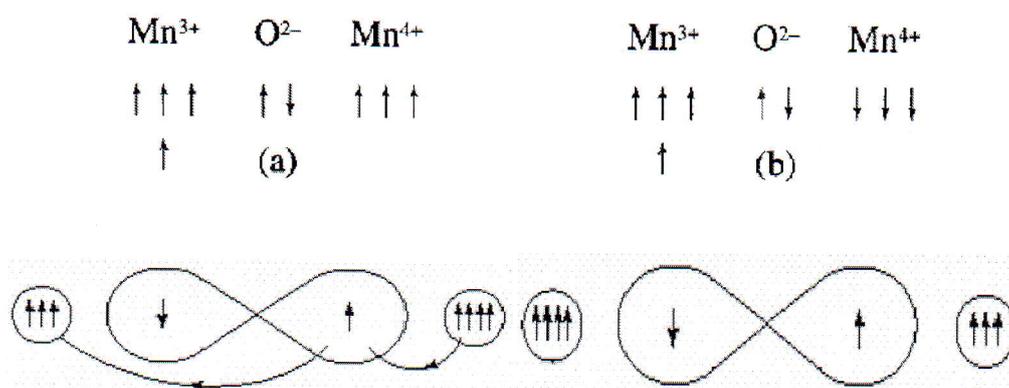
**Figure 14.** Ferromagnétisme d'une bande presque vide [10].

Si la bande est à moitié remplie, la configuration ferromagnétique ne permet pas aux électrons de se déplacer, comme le montre la figure 15-a : en revanche, la configuration antiferromagnétique le permet, comme le montre la figure 15-b : celle-ci sera donc privilégiée. C'est le cas du chrome et du manganèse. La structure antiferromagnétique du premier est sinusoïdal et celle du second, colinéaire.

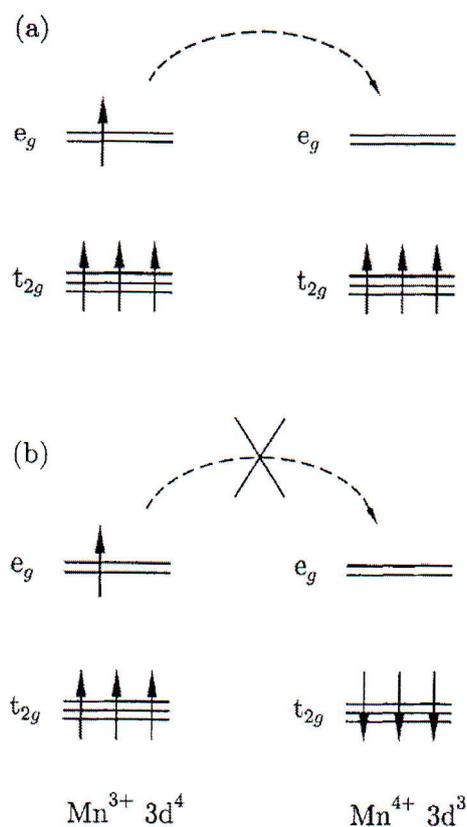
La valeur des interactions entre les moments magnétiques 3d dépend beaucoup de la structure électronique.



**Figure 15.** Antiferromagnétisme d'une bande à moitié pleine [10].



**Figure 16 :** Double échange. Cas de deux ions  $\text{Mn}^{4+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$  séparés par un ion oxygène. Au même moment où un électron de l'ion  $\text{Mn}^{4+}$  saute vers l'oxygène, celui-ci cède un électron vers l'autre ion Mn. Ceci n'est possible que si les deux ions de Mn ont leurs spins parallèles [10,14].



**Figure.17.** En raison de la règle de Hund, l'électron supplémentaire de l'ion  $\text{Mn}^{3+}$  ne peut se déplacer sur un site voisin  $\text{Mn}^{4+}$  que si les spins sont parallèles (configuration a). Dans la configuration b, l'électron supplémentaire reste localisé sur  $\text{Mn}^{3+}$  [10, 13].

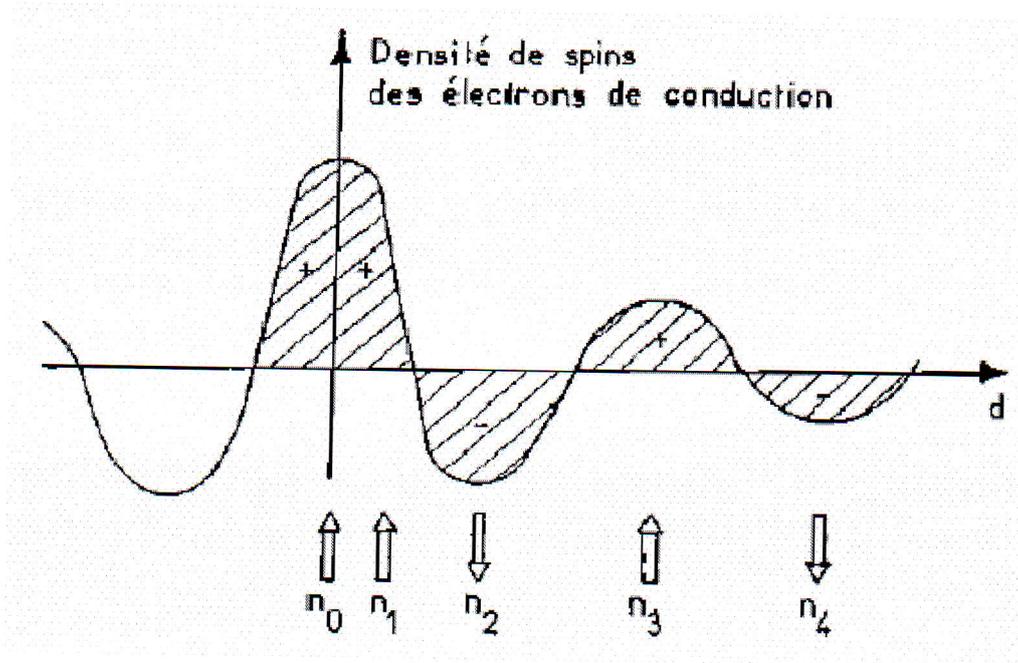
### 5.2.5. Double échange :

Jonker et Van Santen ont observé, dans les manganites substitués,  $\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ , où D est un cation alcalino-terreux divalent, une forte corrélation entre le caractère métallique et ferromagnétique de certains de ces composés [14]. Pour expliquer ceci, Zener a proposé un mécanisme, appelé de "double échange", dans lequel il fait intervenir les ions oxygène pour assurer le transport des électrons entre les cations manganèse de charges  $3+$  et  $4+$ , qui sont séparés par une distance trop grande et pour lesquels, l'échange direct (cation-cation) est nul. La configuration du système (figure 16), avant et après le transfert électronique, peut être décrite par les fonctions d'onde dégénérées  $\psi_1: \text{Mn}^{3+}\text{O}^{2-}\text{Mn}^{4+}$  et  $\psi_2: \text{Mn}^{4+}\text{O}^{2-}\text{Mn}^{3+}$ . En raison de leur dégénérescence, ces fonctions peuvent être combinées pour obtenir deux autres fonctions d'onde, plus exactes:  $\psi_+ = \psi_1 + \psi_2$  et  $\psi_- = \psi_1 - \psi_2$ . L'énergie du système sera minimale lorsque l'orientation des spins des cations de manganèse voisins sera parallèle, conduisant ainsi à des interactions ferromagnétiques et en même temps, à une délocalisation des électrons.

### 5.2.6. Le couplage Ruderman- Kittel-Kasuya-Yoshida :

Le mécanisme Ruderman- Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY) a été introduit pour expliquer le ferromagnétisme dans les terres rares. En effet, dans ces matériaux, l'orbitale atomique non complètement pleine qui porte le moment magnétique est une orbitale profonde, et ainsi le modèle de ferromagnétisme pour les métaux de transition ne peut s'appliquer.

L'interaction RKKY est une interaction d'échange indirecte très forte entre les moments localisés portés par les orbitales 4f des terres rares, réalisée par l'intermédiaire des électrons de conduction. Dans ce modèle, le signe du couplage J dépend de la distance entre deux ions magnétiques, alternativement ferromagnétique et antiferromagnétique (figure 18). Ce modèle a ensuite été appliqué pour expliquer le couplage ferromagnétique/ antiferromagnétique entre deux couches minces d'un métal ferromagnétique séparées par une couche mince d'un métal non-magnétique donnant lieu à un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique entre les deux couches selon l'épaisseur de la couche non-magnétique [14].



**Figure 18** : Représentation schématique de l'interaction d'échange indirect RKKY isotrope. (+) et (-) représentent la polarisation des électrons de conduction en fonction de l'éloignement  $d$  de l'ion magnétique situé en site  $n_0$ .  $\uparrow$  et  $\downarrow$  représentent l'orientation des moments magnétiques [14].

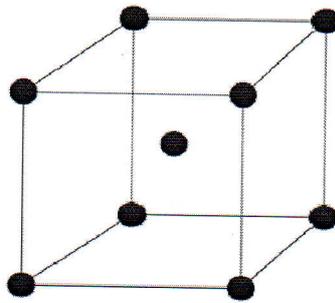
# C

hapitre IV:  
Résultats et discussions

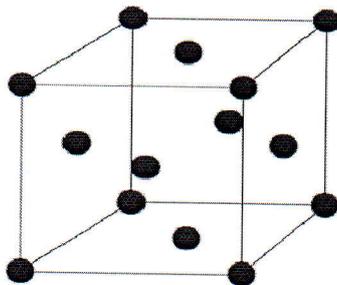
## 1. Introduction :

Dans ce chapitre notre objectif est de déterminer les propriétés magnétiques des métaux de transition  $3d$  : Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu et Zn, et une terre rare ( $4f$ ), Gd.

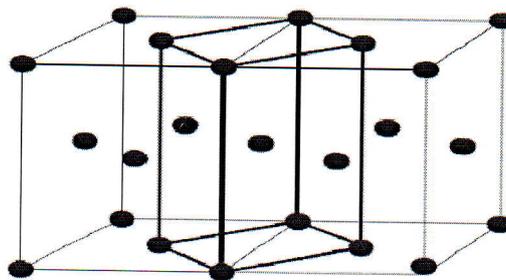
Les éléments étudiés se présentent suivant trois structures principales (figure 1), la structure cubique centrée (bcc), la structure cubique à faces centrées (fcc) et la structure hexagonale compacte (hcp).



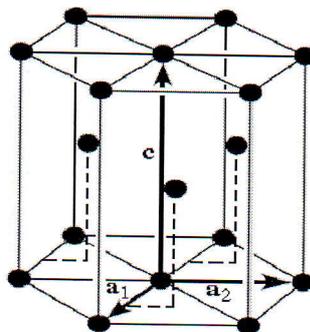
*bcc*



*fcc*



*bct*



*hcp*

**Figure 1.** Structures cristallines des éléments étudiés [15].

Les structures cristallines, ces ordres magnétiques stables à basse température et les paramètres structuraux des matériaux utilisés est résumé dans le tableau 1 [10, 16, 17]. Dans cette étude nous utilisons le paramètre de maille expérimentale.

**Tableau 1.** Les phases structurales, les ordres magnétiques stables à basse température et ces paramètres structuraux des éléments étudiés utilisés. Avec, PM pour paramagnétiques, FM pour ferromagnétiques et AF pour antiferromagnétiques [10, 16, 17].

Élément	Structure cristalline	a (Å)	c (Å)	c/a	L'ordre magnétique
Ti	Hcp	2.506	4.679	1.867	PM
V	Bcc	3.023	–	–	PM
Cr	Bcc	2.870	–	–	AF
Mn	Fcc	3.860	–	–	AF
Fe	Bcc	2.866	–	–	FM
Co	Fcc	3.560	–	–	FM
Ni	Fcc	3.524	–	–	FM
Cu	Fcc	3.615	–	–	PM
Zn	Hcp	2.665	4.947	1.856	PM
Gd	Hcp	3.636	5.783	1.590	FM

## 2. Détail de calcul :

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode linéaire des orbitales Muffin-Tin avec un potentiel total (FP-LMTO) [5], comme elle est implémentée dans le code **RSPT** (**R**elativistic **S**pin **P**olarized **t**est) en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGA). La densité et le potentiel électronique sont calculés d'une façon auto-cohérente (self-consistent).

Tous les résultats obtenus sont optimisés par rapport aux nombres des points k de l'intégration dans la zone de Brillouin. Dans la première zone de Brillouin on utilise une maille de 16x16x16, qui correspondant à une convergence de l'ordre de  $10^{-5} Ry$ . Dans cette étude nous avons utilisés les paramètres de maille expérimentale.

### L'ordre magnétique fondamental :

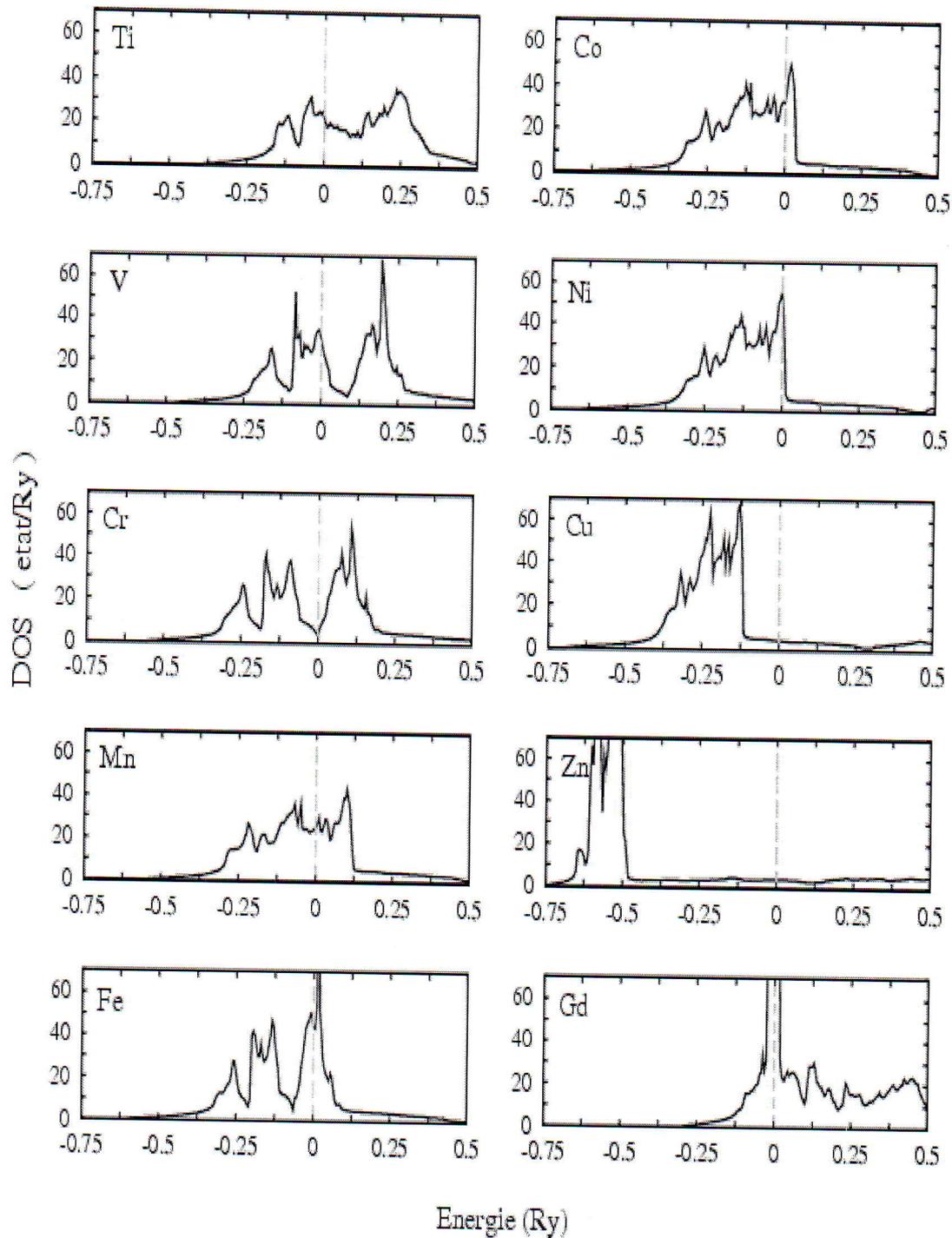
Les éléments étudiés peuvent être classés dans trois groupes. Ses groupes définissant les propriétés magnétiques des matériaux utilisés : paramagnétiques (PM), ferromagnétiques (FM) et antiferromagnétiques (AF). L'état la plus basse en énergie représente l'état la plus stable ou fondamentale du matériau considéré.

**Tableau 2.** Les énergies totales et les moments magnétiques de spin des états paramagnétique, ferromagnétique et antiferromagnétique par atome pour les éléments étudiés (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn et Gd).

Élément	PM	FM		AF		L'état stable
	$E_{PM}(Ry)$	$E_{FM}(Ry)$	$m_{FM}(\mu_B)$	$E_{AF}(Ry)$	$m_{AF}(\mu_B)$	
<b>Ti</b>	-0.11649	-0.11649	0.00	-0.11649	0.01	PM
<b>V</b>	-0.14573	-0.14573	0.01	-0.14573	0.01	PM
<b>Cr</b>	-0.28097	-0.28097	0.00	-0.28266	1.17	AF
<b>Mn</b>	-0.29904	-0.29904	0.40	-0.30993	2.12	AF
<b>Fe</b>	-0.06907	-0.11080	2.27	-0.07686	1.62	FM
<b>Co</b>	-0.44026	-0.45582	1.72	-0.44024	0.08	FM
<b>Ni</b>	-0.16388	-0.16841	0.66	-0.16391	0.01	FM
<b>Cu</b>	-0.06569	-0.06572	0.01	-0.06572	0.01	PM
<b>Zn</b>	-0.21178	-0.21178	0.00	-0.21178	0.00	PM
<b>Gd</b>	-0.03241	-0.09495	6.90	-0.09197	6.85	FM

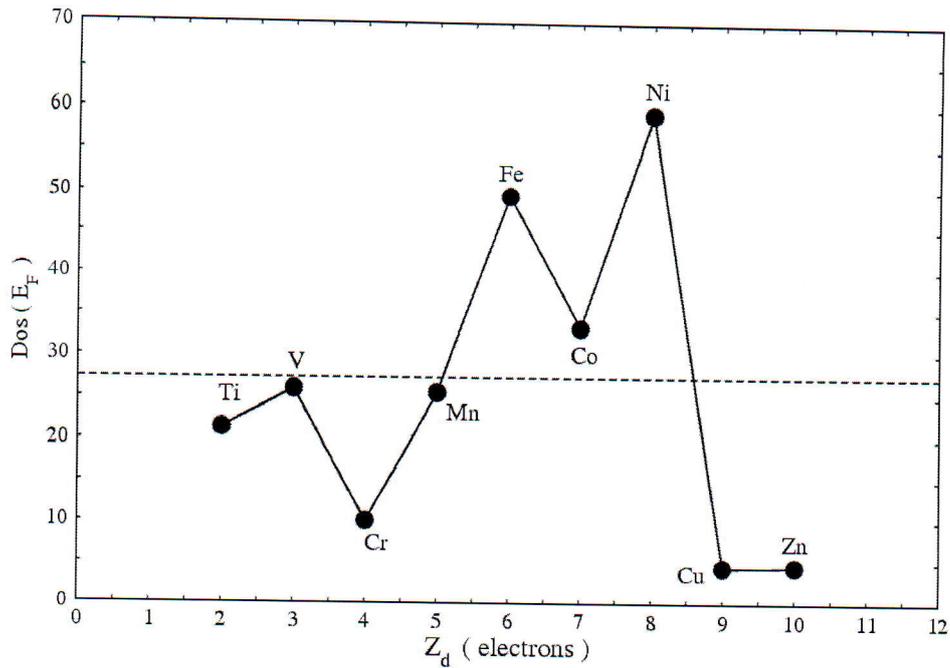
Nous avons calculé les densités d'états totales des matériaux étudiés. La figure 2 illustre les densités d'états totales obtenues par l'approximation GGA.

D'après la figure 2, les éléments dans la même structure (bcc ou fcc) ont la même forme de densité, La différence est dans la position de niveau de Fermi ce qui traduit le remplissage électroniques. Pour les métaux de transition dont la phase d'équilibre est une structure cubique à faces centrées, on constate l'existence d'un pic de densité d'états près de haut de la bande d. Tandis que pour les métaux de transition qui possèdent une phase d'équilibre cubique centrée, on note l'existence d'un minimum de densité d'états (une vallée), séparant la bande d en deux parties.



**Figure 2.** Densité d'états totale des éléments Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn et Gd dans la phase paramagnétique. Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies.

Sur la figure 3 nous avons tracé la densité d'état au niveau de Fermi en fonction de nombre des électrons de la band 3d pour les métaux de transition Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn.

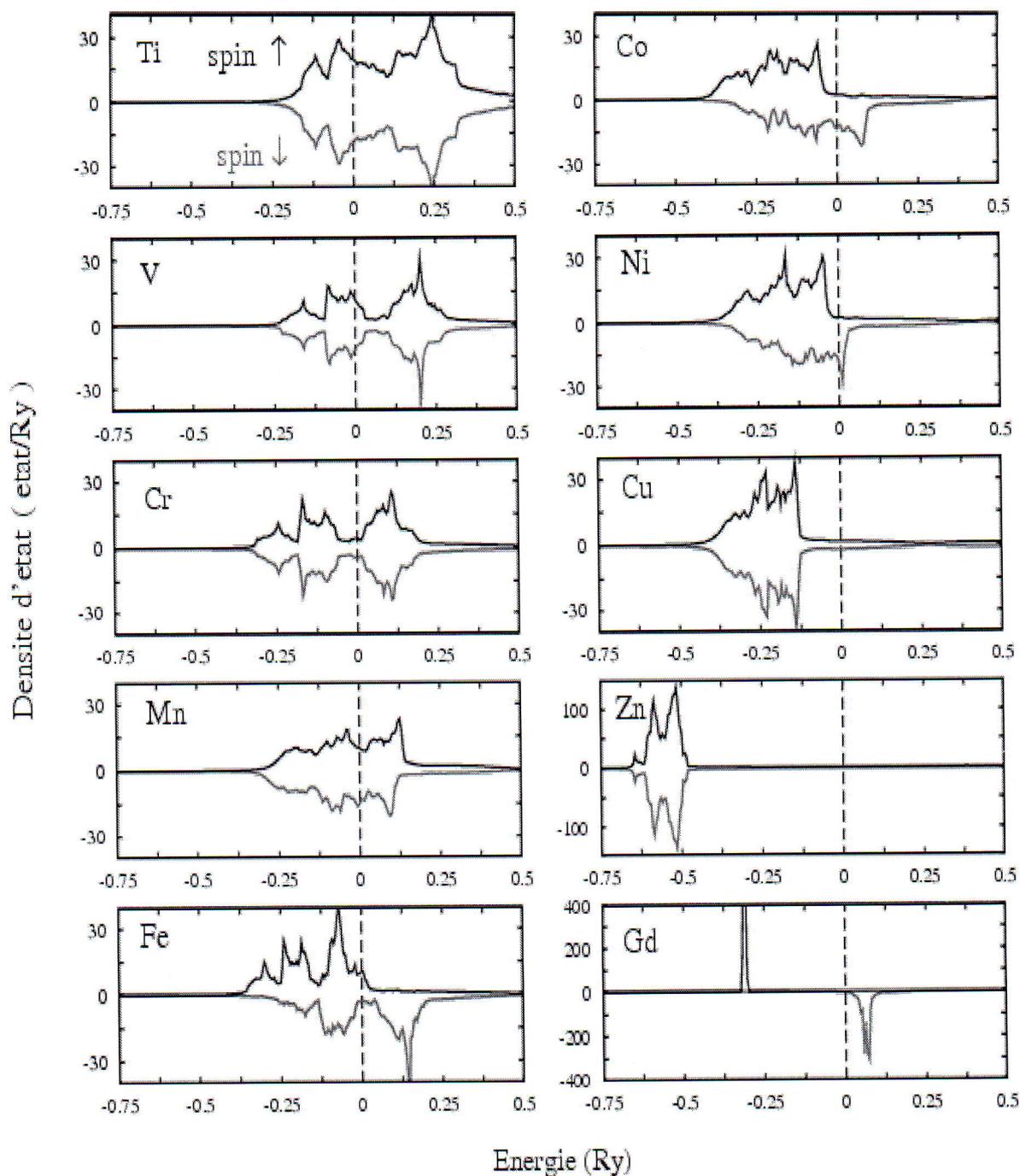


**Figure 3.** La densité d'état au niveau de Fermi pour métaux de transition 3d (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)

Cette figure montre clairement l'existence d'une valeur critique de densité d'état représenté par le linge discontinue qui situé entre les matériaux ferromagnétiques *Fe, Co, Ni* et les matériaux non-magnétiques *Ti, V, Cr, Mn, Cu, Zn*. Au dessus de cette valeur les éléments sont ferromagnétiques. Cette valeur critique, dans le modèle de Stoner, montre que les métaux ferromagnétiques doivent présenter une grande densité d'états au niveau de Fermi.

Dans la figure 4, nous avons tracé la densité d'état partielle de la bande d des matériaux Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn et la bande f d'élément Gd dans la phase ferromagnétique.

D'après la figure 4, on constate que pour les matériaux *Mn, Fe, Co, Ni et Gd*, l'interaction d'échange lève la dégénérescence des sous bandes d ou f pour le Gd pour les deux directions de spin ; le décalage entre les deux densités de spin est l'origine du moment magnétique permanent dans ces matériaux. Pour le Mn, tandis que, la phase ferromagnétique est un état magnétique excité, on constate l'apparition d'un moment magnétique égale à  $0.4 \mu_B$ . Par contre dans le cas des matériaux *Ti, V, Cr, Cu et Zn* les densités d'états de spin up et down sont presque similaires alors le moment magnétique pour ces éléments est négligeable.



**Figure 4.** Densité d'état partielle de la bande d des matériaux Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn et la bande f de l'élément Gd dans la phase ferromagnétique. Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies.

Les états de spin up pour le Co et le Ni sont complètement occupés, donc le magnétisme dans ces deux éléments sont appelés ferromagnétiques fortes et comme il y a quelques états de spin up vides dans le Fe donc il est un ferromagnétique faible.

E. Stoner, en 1938 [18], introduisit un modèle de gaz d'électrons soumis à un *champ moléculaire* et obéissant au principe de Pauli. Il montra que l'état ferromagnétique est stable tant que le critère suivant est satisfait :

$$I.N(E_F) > 1$$

Où  $I$  représente le terme de couplage d'échange répulsif entre électrons des bandes de spins opposés et  $N(E_F)$ , la densité d'état au niveau de Fermi. Ce critère du ferromagnétisme de Stoner traduit le résultat de la compétition entre:

- le gain d'énergie cinétique lié au transfert d'électrons de la bande  $3d \uparrow$  à la bande  $3d \downarrow$ .
- la perte d'énergie associée à la polarisation de la bande  $3d$ , c.-à-d. liée à la variation d'énergie d'interaction entre les électrons.

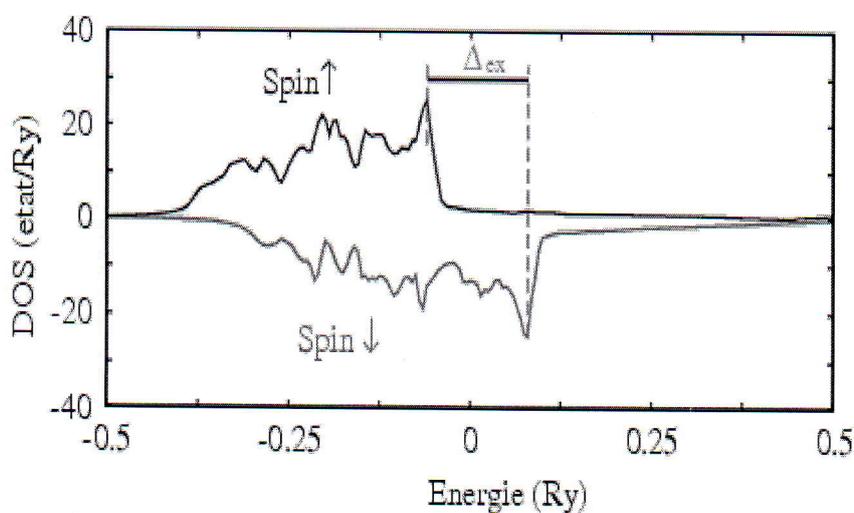
Le transfert d'électrons crée un déséquilibre entre les bandes, voir la figure 4 "*Mn, Fe, Co, Ni et Gd*", qui va traduite par l'apparition d'un moment magnétique.

*Le résultat important que donne ce critère est qu'un corps est ferromagnétique dès lors que le produit de la densité d'états au niveau de Fermi par l'intégrale d'échange est supérieur à un.*

L'intégrale d'échange est calculée dans la phase ferromagnétique à partir de la formule [19]

$$\Delta_{ex} = m.I$$

Où  $m$  est le moment magnétique par atome et  $\Delta_{ex}$ : le splitting d'échange qui représente le décalage d'énergie entre le spin up et down, voir la figure 5.



**Figure 5.** Densité d'état partielle de la bande  $3d$  dans l'état ferromagnétique. Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies.

Les résultats quantitatifs des calculs basés sur la DFT pour l'intégrale d'échange  $I$ , la densité d'états au niveau de Fermi  $N(E_F)$ , leur produit  $I.N(E_F)$ , le décalage d'énergie  $\Delta_{ex}$  et le moment magnétique  $m$  sont donnés dans le tableau 3 pour les matériaux étudiés.

Les résultats du tableau 3 montre que les matériaux Mn, Fe, Co, Ni et Gd satisfont le critère de Stoner  $I.N(E_F) > 1$ , malgré que la phase ferromagnétique est un état magnétique excité pour le Mn.

Les résultats de notre calcul dans l'approximation de GGA et d'autres calculs théoriques ab initio [20] et expérimental [21] des moments magnétiques de spin pour les matériaux ferromagnétiques Fe, Co, Ni et Gd sont donnés dans le tableau 4.

Ce tableau montre que les moments magnétiques de spin calculés sont conformes remarquablement bien aux valeurs expérimentales, en considérant que la seule entrée à ces calculs sont le nombre atomique et les structures cristallines, c'est le principe des méthodes ab initio ou de premier principe.

**Tableau 3.** L'intégrale d'échange  $I$ , la densité d'états au niveau de Fermi  $N(E_F)$ , leur produit  $I.N(E_F)$ , le décalage d'énergie  $\Delta_{ex}$  et le moment magnétique  $m$ , des matériaux Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn et Gd dans la phase ferromagnétique.

Élément	$\Delta_{ex}(Ry)$	$m(\mu_B)$	$I(Ry/\mu_B)$	$N(E_F)$	$I.N(E_F)$
Ti	0	0.003	0	21.385	0
V	0	0.008	0	26.007	0
Cr	0	0.002	0	10.043	0
Mn	0.035	0.404	0.087	25.588	2.226
Fe	0.215	2.268	0.095	49.350	4.688
Co	0.135	1.719	0.078	33.217	2.591
Ni	0.060	0.658	0.091	59.186	5.386
Cu	0	0.007	0	04.427	0
Zn	0	0.000	0	04.525	0
Gd	0.380	6.90	0.055	219.141	12.05

**Tableau 4.** Notre calcul avec GGA, des valeurs de GGA de Shallcross et al (Autre calcul.) [20] et l'expérimental du Blanc et al [21] des moments magnétiques de spin pour les matériaux ferromagnétiques Fe, Co, Ni et Gd

<i>L'élément</i>	<i>Moment magnétique</i>		
	Notre Cal.	Autre cal. <sup>[a]</sup>	Expérimental <sup>[b]</sup>
Fe	2.27	2.22	2.22
Co	1.72	1.62	1.71
Ni	0.66	0.62	0.61
Gd	6.90	7.65	7.63

<sup>[a]</sup> : Réf. [20]

<sup>[b]</sup> : Réf. [21]

### *La température de Curie:*

Tout matériau magnétique qui est aimanté est caractérisé par un certain ordre des petits aimants atomiques. Chauffer un matériau est une façon de perturber cet ordre magnétique (ferromagnétique) et de provoquer le désordre (paramagnétique). Ainsi pour chaque matériau magnétique, il existe une température de Curie. Au-delà de cette température les matériaux sont dans un état désordonné.

Dans l'approche de Heisenberg, la température de curie est calculée à partir de la différence d'énergie totale de l'état ferromagnétique et antiferromagnétique entre les atomes les plus proches voisins [22]. On commence par l'hamiltonien de Heisenberg :

$$H = -J \sum_i \sum_j S_i S_j$$

Ce qui décrit l'interaction d'échange isotrope, J, entre les spins situées en trois dimension. On suppose que l'interaction d'échange entre les atomes les plus proches voisins soit la dominante, donc la somme se fait sur les sites de premier plus proche voisin. La température de curie du ferromagnétique de Heisenberg dans l'approximation de champ moyen est décrite par [23] :

$$T_c^{AF} = 2 \frac{E_{AF} - E_{FM}}{3k_B} \quad \text{en considérant l'état désordonné antiferromagnétique.}$$

$$T_c^{PM} = 2 \frac{E_{PM} - E_{FM}}{3k_B} \quad \text{en considérant l'état désordonné paramagnétique.}$$

Ou

$k_B = 6.33 \cdot 10^{-6} Ry$  : Constant de Boltzmann.

$E_{PM}$ ,  $E_{FM}$  et  $E_{AF}$  sont l'énergie totale de l'état paramagnétique, l'état ferromagnétique et l'état antiferromagnétique respectivement.

Les résultats de notre calcul et d'autres calculs théoriques *ab initio* [24] et expérimental [20] des températures de Curie pour les matériaux ferromagnétiques Fe, Co, Ni et Gd sont donnés dans le tableau 5.

**Tableau 5.** La température de Curie ( $T_c$ ) des éléments ferromagnétiques Fe, Co, Ni et Gd.

L'élément	$T_c$			
	Notre cal.		Experimental <sup>[a]</sup>	Autre cal <sup>[b]</sup>
	$T_c^{PM}$	$T_c^{AF}$		
Fe	4395	3574	1044 – 1045	1414
Co	1639	1641	1388 – 1390	1645
Ni	477	474	624 – 631	397
Gd	–	315	293	334

On constate que les résultats obtenus dans ce tableau sont très proches des résultats expérimentaux pour les matériaux Co, Ni et Gd, par contre ceux obtenus pour l'élément Fe sont estimés trois fois plus grands.

[a] : Réf. [24]

[b] : Réf. [20]

## Conclusion générale :

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés magnétiques et électroniques des métaux de transition  $3d$  : Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu et Zn, et une terre rare ( $4f$ ) : Gd, en utilisant la méthode FP-LMTO dans le cadre de la DFT implémentée dans le code RSPt.

Le critère du ferromagnétisme de Stoner traduit le résultat de la compétition entre:

- le gain d'énergie cinétique lié au transfert d'électrons de la bande  $3d \uparrow$  à la bande  $3d \downarrow$ .
- la perte d'énergie associée à la polarisation de la bande  $3d$ , c.-à-d. liée à la variation d'énergie d'interaction entre les électrons.

Parmi les métaux étudiés on trouve que seulement les matériaux de Fe, Co, Ni et Gd sont ferromagnétiques, et le Mn et Cr sont des matériaux antiferromagnétiques.

Pour les métaux de transition Fe, Co et Ni le décalage en énergie entre les bandes  $d \uparrow$  et  $d \downarrow$  égale à un nombre entier, le moment magnétique par atome n'est pas un multiple de  $\mu_B$ , contrairement aux terre rare Gd avec un moment de  $m \cong 7\mu_B$ , c'est ainsi que  $m = 2.2\mu_B$  pour Fe,  $1.7\mu_B$  pour Co et  $0.6\mu_B$  pour Ni, à température nulle.

Une différence importante observée entre Fe d'une part et Co et Ni d'autre part :

- Co et Ni sont appelés ferromagnétique forts car leur bande  $d \uparrow$  est pleine. La bande  $d \downarrow$  contient  $1.7\mu_B$  trou dans Ni, Ce que explique que leurs moment magnétique respectifs sont  $1.7\mu_B$  et  $0.6\mu_B$ .
- Fe est un ferromagnétique faible car les deux bandes  $d \uparrow$  et  $d \downarrow$  sont incomplètement remplies : la bande  $d \uparrow$  contient 4.8 , électrons et la bande  $d \downarrow$  en contient 2.6 , ce qui confère à l'atome de fer un moment magnétique égal à  $2.2\mu_B$ .

Les résultats de calcule de la température de Curie sont très proches des résultats expérimentaux pour les matériaux Co, Ni et Gd, par contre ceux obtenus pour l'élément Fe sont estimé trois fois plus grande.

## Référence :

- [1] D. Cabaret; XANES : approche monoélectronique, AUSSOIS, juin 2006.
- [2] N.W.Ashcroft et N.D.Mermin; Physique des solides, EDP sciences, 2002.
- [3] B. Giovannini; Cours de physique du solide avancée III & IV, Propriétés électroniques des métaux, 2002.
- [4] M. Haroun; étude ab-initio du dichroïsme magnétique circulaire des rayons x, Rapport de stage de DEA, 2002.
- [5] Baadji Nadjib; étude ab-initio des propriétés magnéto-optiques des matériaux ferromagnétiques, Rapport de stage de DEA, 2002.
- [6] H. L. Skriver; The LMTO Method, Springer, 1984.
- [7] O. K. Andersen; Phy. Rev. B12. 3060 (1975).
- [8] W. Magnus, F. Oberhethinger, R. P. Soni; Special functions of mathematical physics.
- [9] José-Philippe Pérez, Robert Carles et Robert Fleckinger; Électromagnétisme Fondements et applications, 2001.
- [10] MAGNETISME I-FONDEMENT EDP sciences, 2002.
- [11] F. Pobell et all. Phys. Rev. Lett 57 (1986).
- [12] Laurent-Patrick Levy, Magnétisme et supraconductivité, EDP sciences, 1997.
- [13] S. Blundell; Magnetism in Condensed Matter, Oxford, 2001.
- [14] Roubhia A.; Étude ab initio des propriétés structurales et Magnétiques des antipérovskites Fe<sub>3</sub>MC, Diplôme de Magister 2010.
- [15] Sanat K. Chatterjee, Crystallography and the World of Symmetry, Springer, 2008.
- [16] GREGORY S. ROHRER, Structure and Bonding in Crystalline Materials, Cambridge University Press.
- [17] E. A. Brandes and G. B. Brook, Smithells Metals Reference Book.
- [18] Raphaël Serra, Moments magnétiques et structure électronique au voisinage des interfaces : étude par spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons et calculs ab-initio, Doctorat de l'université de Toulouse, 2009.
- [19] E. Stoner, Proc R. Soc A **154**, 656 (1936).
- [20] S. Shallcross, A. E. Kissavos, V.Meded, and A. V. Ruban, Phys. Rev. B **72**, 104437 (2005)
- [21] H. W. White, B. J. Beaudry, P. Burgardt, S. Legvold, and B. N. Harmon, AIP Conf.

Proc.**29**, 329 (1975)

[22] A. Shick, W. Pickett, and C. Fadley, *Phys. Rev. B* **61**, 9213 (2000).

[23] J. Maclaren, T. Schulthess, H. Butler, R. Sutton, and M. McHenry, *J. Appl. Phys.* **85**, 4833(1999).

[24] G. P. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press (1994).