Lo

# Mémoire de Magister

# Présenté à l'Université de Guelma Faculté des Sciences et de l'Ingénierie

Département de : Sciences Exactes Spécialité : Physique de la matière condensée

Présenté par : ZANAT Kamel

# Magnétorésistance Géante dans les Multicouches Fe/Cr

Sous la Direction du : Professeur BOUFELFEL Ahmed

Septembre 2003



## Soutenu le : 28/09/2003 devant la commission d'examen

### **JURY**

PRESIDENT : Halim Haroun Prof. Université de Sétif Rapporteur : Ahmed Boufelfel Prof. Université de Guelma **Examinateurs: Rachid Lahiouel** M. C. Université de Guelma **Badis Benncer** M. A Université de Guelma Abdelhamid Layadi Prof. Université de Sétif



#### Remerciement

Je tiens à remercier Monsieur Halim haroun, Maître de conférences à l'université de Sétif pour avoir présidé mon jury de thèse.

Je remercie Messieurs abdelhamid layadi professeur à l'université de Sétif, Rachid lahiouel Maître de conférences à l'université de Guelma et Badis Benncer Maître de conférences à l'université de Guelma d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie mon encadreur Monsieur Ahmed Boufelfel, professeur à l'université de Guelma et Directeur du Laboratoire de Physique de Guelma « LPG ». Il règne dans ce laboratoire une ambiance de bonne humeur, d'entraide et d'enthousiasme qui fait d'une journée de travail un réel plaisir. Cette atmosphère chaleureuse est en grande partie due à sa personnalité qui orchestre avec efficacité les compétences de chacun. Je tiens à lui exprimer ici toute ma gratitude pour la confiance qu'il m'a accordée en me proposant ce très beau sujet, dont 'aboutissement doit beaucoup à son optimisme communicatif et à sa très grande culture scientifique.e

Je tiens aussi à remercier Dr. Djeroud Sassia, Dr. Belfarhi Brahim.

Je remercie Mon enseignant Badis benncer à sa disponibilité de tous les instants, Mille fois merci!

J'associe à ces remerciement tous ceux ont participé à l'atmosphère particulièrement chaleureuse du laboratoire : Azzouzi, Larfi, Mezghiche, Hamza et à Benyakhlef Mustapha (merci BEAUCOUP pour ton grande aide), Kharoubi Makhlouf (merci pour les logiciels), kalarass fateh (merci pour l'atmosphère que tu a créé par ta présence), et le grand présent absent Belouahed Samir.

Merci à mon ami : Madi Belgacem, et à Monsieur Azlite.

Je tiens également à remercier l'irremplaçable **Ouartsi Ibticem** pour son aide, sa disponibilité et sa bienveillance.

Un très GROS merci à **Dr**. **Takao kotani et Dr**. **Mark Van Schilgaarde**, qui nous ont fournit le code **NFP LMTO** et tous les renseignements utiles lui concernant.

Merci à tous les gens qui m'ont soutenu de près ou de loin et que je ne peux malheureusement les citer.

# Sommaire

# Chapitre 1:

Introduction		1
1. Introdu	uction	1
Déférences	du chapitre 1	3
References	du chapitte 1	
Chapitre 2:		
Transport él	lectronique	4
2.1. Les n	natériaux ferromagnétiques	4
2.1.1.	Propriétés des matériaux ferromagnétiques	4
2.1.2.	Le critère de Stoner	5
2.1.3.	Densité d'états dans les ferromagnétiques	7
2.2 Le tra	nsport dépendant du spin	11
2.2.1.		11
2.2.2.	Transport diffusif: Formulation de Boltzmann	
2.2.3.	Modèles à deux bandes des métaux de transition	
	gnétorésistance dans les ferromagnétiques	16
2.3.1.		
2.3.2.	La magnétorésistance anisotrope	
	tion en champ et en température de la magnétorésistance	22
2.4.1.	Modification du spectre des magnons avec le champ magnétique et la température	23
2.4.2.	Contribution des magnons à la magnétorésistance	
2.4.3.	Modèle à deux courants	25
D (f( d., -	hapitre 2	28
References du c	napitie 2	20
Chapitre 3:		
Méthodes de	calculs	29
		20
	luction	
	ie de la fonctionnelle de densité	
	alculs de structure de bandes L'approximation LSDA	
3.3.1.		
3.4. Metho	odes de calculBase de la méthode LMTO	38
3.4.1.	Autre méthodes de calcul	
3.4.2.	La nouvelle méthode du potentiel complet NFP	
3.4.3.	a. Introduction	46
	b. Description de la méthode	
	c. Les fonctions de Hankel lisses	
	d. Les propriétés de base	
	a. Définition formelle	49
Références du c	hapitre 3	51
Chapitre 4:	· ·	
Résultats et	discussion	52

4.1. Details de calcul	
4.2. L'étude en Volume	
4.2.1. propriétés électroniques	
a. Le Fer b.c.c. en volume	52
b. Le Cr b.c.c. en volume	54
4.2.2. propriétés statiques	56
a. Module de compressibilité et sa dérivé	56
b. Les constantes d'élasticités	58
4.3. L'interface Fe/Cr	59
4.3.1. Résultats expérimentaux	59
4.3.2. Stabilité d'alliage d'interface ordonné	59
4.3.3. Résultats numériques	60
a. Introduction	
b. La structure d'interface idéale $c(1\times1)$	61
c. La structure d'interface $c(2\times2)$	65
4.4. Les propriétés électroniques et magnétiques	68
4.5. La magnétorésistance géante	
4.6. La Conductivités des états locaux	72
4.7. Conclusion	
Références du chapitre 4	76
Chapitre 5 :	
Conclusion générale	77

# Liste des figures

<b>Figure 2. 1</b> Densité totale d'états dans chaque bande pour le nickel. Le trait pointillé représente le niveau de Fermi.
Figure 2. 2 Surface de Fermi du nickel. (a) spin « down » électrons s, (b) spin« up » électrons s-d, (c) spin« up » électrons d-s (d) et (e) spin « up » trous (trous à $L$ et $X$ )
Figure 2. 3 Surface de Fermi du fer. Spin « up » électrons, (b) spin « down » bras de trous, (c spin « down » poche de trous en $\Gamma$ (d) spin « down » électron s-d en $\Gamma$
Figure 2. 4 Déplacement d'une sphère de Fermi sous l'action d'un champ électrique12
Figure 2. 5 Géométrie de mesure de magnétorésistance
<b>Figure 3. 1</b> Schéma à deux dimensions de l'approximation "Muffin-Tin". À droite, coupe du potentiel ionique. Entre les sphères dans la zone interstitielle, le potentiel est nul
Figure 3. 2 Les fonctions de base de LMTO et LAPW
Figure 3. 3 Comparaison entre les fonctions de Hankel standards et lisses
<b>Figure 4.</b> 1 Energie totale (carres vides) et moment magnétique (cercles pleins) en fonction du paramètre de réseau pour le fer <i>b.c.c.</i> en volume
Figure 4, 2 Densité d'états du fer b e e en volume dans l'état ferromagnétique pour le paramètre de réseau théorique.
<b>Figure 4. 3</b> Les deux genres d'atomes de Cr avec des polarisations opposent Placé le long de la diagonale
<b>Figure 4. 4</b> La densité des états calculée pour la couche d du $Cr$ en volume avec le paramètre de réseau théorique pour la structure $b.c.c.$ en volume
<b>Figure 4. 5</b> Energie totale (carres vides) et moment magnétique d'un atome de Cr (cercles pleins) en fonction du paramètre de réseau a pour le <i>Cr b.c.c.</i> en volume dans l'état <i>AFM</i>
<b>Figure 4. 6</b> la variation de l'énergie totale en fonction du volume $(V/V_0)$ pour le Cr b.c.c. Avec $V_0$ : le volume de l'équilibre expérimental du Cr
<b>Figure 4. 6</b> la variation de l'énergie totale en fonction du volume $(V/V_0)$ pour le Fe b.c.c. Avec $V_0$ : le volume de l'équilibre expérimental du Fe
<b>Figure 4. 7</b> Structure de spin d'une interface de Fe/Cr avec inter diffusion plus de deux couches
<b>Figure 4. 8</b> Moment magnétique spontané d'un fîlm déposer sur l'Au (001) pendant le dépôt séquentiel de Fe (001) et de Cr (001)
<b>Figure 4. 9</b> Le moment magnétique spontané du film déposer sur le film $Au$ (001) facetté avec les couche $Fe/Cr$ sous-jacent pendant le dépôt de sandwich $Fe/Cr/Fe$
<b>Figure 4. 11</b> La maille élémentaire du système Fe4/Cr2 (la configuration de l'interface est c(1x1)
<b>Figure 4. 12</b> Le moment magnétique de spin de chaque couche pour avec l'accouplement ferromagnétique «configuration parallèle P »

Figure 4. 13 Le moment magnétique de spin de chaque couche pour avec l'accouplement antiferromagnétique « configuration antiparallèle AP »
<b>Figure 4. 14</b> (a) La densité d'états total pour le cas 1 dans la figure 4.9. de l'interface Fe-Fe (b) la conductivité de la géométrie de courant <i>CIP</i> en fonction de l'énergie d'électrons pour le spin Up (ligne plein) et le spin Down de l'accouplement parallèle des moment des couches de Fe
Figure 4. 15 La conductivité électrique dans la configuration de courant CIP pour les deux accouplements des moment : parallèle (ligne plein) et antiparallèle (ligne pointillé)64
Figure 4. 16 Le moment magnétiques dans la configuration structurale c (2x2) de l'alliage d'interface FeX (X= Cr, N et Ar), avec a le paramètre de réseau de Fe en volume « a=5.42 u.a. ». Si X= Fe la configuration est c(1x1). Les cercles blancs en traient plein (pointillé) représentent les atomes de Fe à l'interface (dessous de l'interface)
<b>Figure 4. 17</b> La maille élémentaire du système Fe4/Cr2 avec la configuration structurale de l'interface $c(2x2)$
Figure 4. 18 La densité d'états total (a), et la conductivité électrique de la géométrie de courant <i>CIP</i> en fonction de l'énergie d'électrons ; pour le spin Up (ligne plein) et le spin Down (ligne pointillé) de la configuration magnétique P de l'interface Fe-Cr. la ligne verticale dénotée la position de niveau de fermi
Figure 4. 19 La densité d'états total (a), et la conductivité électrique de la géométrie de courant <i>CIP</i> en fonction de l'énergle d'électrons ; pour le spin Up (ligne plein) et le spin Down (ligne pointillé) de la configuration magnétique P de l'interface Fe-Ar. la ligne verticale dénotée la position de niveau de fermi
<b>Figure 4. 20</b> La densité d'états total (a), et la conductivité électrique de la géométrie de courant <i>CIP</i> en fonction de l'énergie d'électrons ; pour le spin Up (ligne plein) et le spin Down (ligne pointillé) de la configuration magnétique P de l'interface Fe-N. la ligne verticale dénotée la position de niveau de fermi
<b>Figure 4. 21</b> La conductivité électrique dans les deux configurations magnétiques Parallèle et Antiparallèle ; De la configuration CIP du courant électrique
<b>Figure 4. 10</b> La conductivité de spin projeté des alliages d'interface ordonnée $c(2\times 2)$ de multicouche Fe/Cr (001) de l'atome de Fe à l'interface Fe-Fe
<b>Figure 4. 11</b> La conductivité de spin projeté des alliages d'interface ordonnée $c(2 \times 2)$ de multicouche Fe/Cr (001) de l'atome de Fe à l'interface Fe-Cr
<b>Figure 4. 12</b> La conductivité de spin projeté des alliages d'interface ordonnée $c(2 \times 2)$ de multicouche Fe/Cr (001) de l'atome de Fe à l'interface Fe-N
<b>Figure 4. 25</b> La conductivité de spin projeté des alliages d'interface ordonnée $c(2 \times 2)$ de multicouche Fe/Cr (001) de l'atome de Fe à l'interface Fe-Ar

# Liste des tableaux

<b>Tableau 4. 1</b> Les propriétés structurales du Fe et Cr ; paramètre de réseaux d'équilibre a <sub>0</sub> en (A°), le module de compressibilité B <sub>0</sub> et sa dérivé B' <sub>0</sub> en GPa
Tableau 4. 2 Les constantes d'élasticités C11-C12 et C44 pour le Fe et le Cr en volume,         les donnés en GPa       58
Tableau 4. 3 les moments magnétiques de l'interfaces et le dessous de l'interfaces de l'atome de Fe.       65
Tableau 4. 2 Le rapport de GMR et le coefficient d'asymétrie des déférents alliages dans la géométrie de Courant dans le plan.       72

#### Résume:

Nous avons étudié l'effet de l'interface Fe/Cr sur les propriétés magnéto résistives des multicouches. Le type d'interface est une reconstruction de la surface du fer c(2x2) par des atomes de chrome qui est considérée comme une interdiffusion et des atomes d'argon ou d'azote qui sont considérés comme des impuretés. Les calculs sont basés sur l'équation de transport de Boltzmann dans l'approximation du temps de relaxation et les états d'énergie sont calculés par la fonctionnelle de la densité (DFT) dans l'approximation de la densité locale LDA. La méthode du potentiel complet (FP) dans l'espace est utilisée ainsi que la base en Orbitales de Muffin Tin Linéairisées (LMTO). Nous avons constaté que l'alliage de FeCr à l'interface a causé une diminution plus grande que les autres alliages à la magnétorésistance MR. Nous avons trouvé que la structure électronique et la conductivité électrique des systèmes multicouches de Fe/Cr (100) sont fortement influencées par la formation d'un alliage d'interface ordonnée. Le rapport de GMR est calculé pour les deux géométries du courant : courant dans le plan CIP et courant perpendiculaire au plan CPP dont la GMR-CPP est égale à 375 % et GMR CIP est égale à 15 % pour l'interface idéale, qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux.

#### Abstract:

We have studied multilayered Fe/Cr superlattices with interfacial effects on the magneto-resistive properties. The type of interfaces we took were a surface reconstruction of iron c(2x2) by the chromium atoms which we considered as interdiffusion or the argon atoms or nitrogen which we considered as impurities. The model was based on the Boltzmann transport equation in the relaxation time approximation and the energy states are calculated by the density functional (DFT) in the local density approximation LDA. The full potential method in spaces and the Linear Muffin Tin Orbital (LMTO) basis set are used. We have observed that the FeCr alloy at the interface have caused a diminution greater than other alloys at the Magneto-Resistance MR. We have find that the electronic structure and the electrical conductivity of Fe/Cr (100) multilayers system was strongly influenced by the formation of the ordered interface alloy. The Giant Magneto Resistance GMR ratio is calculated for both current geometries: Current In Plane CIP, and Current Perpendicular to the Plane CPP, where the GMR CPP equal to 375 % and GMR CIP equal to 15 % for ideal interface, which is in good agreement with the experimental results.

### ملخص:

لقد درسنا مفعول السطح البيني ل Fe/Cr على خصائص المقاومة المغناطيسية لمتعدد الطبقات. نوع السطح البيني هو إعادة تشكيل سطح الحديد (2x2) بواسطة ذرات الكروم التي إعتبرت كإنتشار داخلي و ذرات الأرغون أو الآزوت التي إعتبرت كشوائب. الحسابات إعتمدت على معادلة النقل لبولتزمان في تقريب زمن الأسترخاء و الحالات الطاقية حسبت بواسطة دالية الكثافة TFT في تقريب الكثافة المحلية LDA. إستعملت طريقة الكمون الكامل (FP) في الفضاء بالإضافة إلى القاعدة في مدارات Muffin Tin الخطية LMTO. لقد لاحظنا أن الخليط Fe/Cr للسطح البيني سبب هبوط أكبر من باقي الخلائط في المقاومة المغناطيسية RR . لقد وجدنا أن البنية الإلكترونية و الناقلية للنظام متعدد الطبقات Fe/Cr التيار: (100) تتأثر بقوة بتركيب خليط السطح المنتظم. نسبة المقاومة المغناطيسية العظمي GMR حسبت لكلا هندستي التيار: GMR CPP و التيار العمودي على السطوح CPP حيث أن GMR CPP تساوي 375 % و GMR CPP و التيابي المثالي و التي تعتبر موافقة للنتائج التجريبية P .

## Chapitre 1

#### Introduction

#### Introduction:

La dernière décennie a montré un regain d'intérêt pour l'étude des matériaux ferromagnétiques. Il est, en partie, motivé par la possibilité d'aboutir à des applications dans des domaines touchant à l'électronique et l'informatique. L'utilisation de dispositifs à base de matériaux ferromagnétiques pourrait bouleverser le domaine du stockage de données. De même, l'élaboration de mémoires non-volatiles et réinscriptibles semble être un enjeu économique important pour les prochaines années. Un nouveau domaine est né, la magnétoélectronique.

L'électronique de spin, ou magnétoélectronique, est un domaine de recherche en émergence depuis la fin des années 80. Le fonctionnement des structures étudiées dans ce domaine est basé principalement sur les propriétés des métaux ferromagnétiques relatives à l'orientation de spin des électrons de conduction : ils injectent et collectent préférentiellement des électrons dont l'orientation de spin est en accord avec leur moment magnétique. Le courant issu de contacts ferromagnétiques est donc polarisé en spin. Les applications développées jusqu'à présent dans ce cadre sont généralement des dispositifs dans lesquels les couches conductrices sont entièrement métalliques et qui exploitent des effets dits de « vanne de spin ». Il s'agit de multicouches ferromagnétique/paramagnétique/ferromagnétique dans le cas des magnétorésistances géantes, ou de structures ferromagnétique/isolant/ferromagnétique dans le cas des jonctions tunnel magnétiques. Ces structures sont utilisées en tant que capteurs de champ magnétique ou pour l'enregistrement d'informations binaires. Elles semblent appelées à un développement industriel rapide.

L'expression « électronique de spin » ou « spin-tronique » a été récemment introduite pour désigner à la fois un ensemble de phénomènes liés à la polarisation en spin de la conduction électrique dans les matériaux ferromagnétiques et la famille des dispositifs basés sur ces phénomènes. Un métal ferromagnétique comme le fer ou le cobalt, par exemple, est caractérisé par un décalage des bandes d'énergie des électrons des deux directions de spin. Il en résulte que les électrons de spin majoritaire (spin ↑) et ceux de spin minoritaire (spin ↓) conduisent le courant en parallèle avec des conductivités différentes ; c'est la base générale des effets

d'électronique de spin. Si l'on veut situer schématiquement l'électronique de spin par rapport à l'électronique à base de semi-conducteurs, on peut dire que la distinction n'est plus entre électrons et trous des semi-conducteurs mais entre électrons de spin ↑ et électrons de spin ↓. Un premier exemple d'effet d'électronique de spin est la magnétorésistance géante (GMR) des multicouches magnétiques. La GMR a été découverte en 1988 dans des multicouches composées d'un empilement alterné de couches de fer et de chrome [1]. On l'observe quand l'épaisseur des couches est inférieure au libre parcours moyen des électrons, en pratique pour des épaisseurs inférieures à environ 10 nm. C'est un aspect typique des phénomènes de l'électronique de spin : ils apparaissent au-dessous d'une longueur d'échelle caractéristique et donc dans des structures artificielles dont une ou plusieurs dimensions sont réduites. Après la découverte et l'interprétation des mécanismes à l'origine de la magnétorésistance géante dans les multicouches, nos recherches se sont orientées vers d'autres structures artificielles telles que les nanofils, les jonctions tunnel magnétiques et les hétérostructures métal ferromagnétique/semi-conducteur qui composent le vaste domaine des « nanostructures magnétiques ».

Les applications actuelles de l'électronique de spin concernent principalement les technologies de l'information. Ainsi les têtes de lecture basées sur la magnétorésistance géante ont déjà permis une forte augmentation de la densité d'information que l'on peut stocker dans des disques ou bandes magnétiques. Les jonctions tunnel magnétiques devraient bientôt avoir des applications importantes pour la réalisation de mémoires magnétiques permanentes de très haute densité et d'éléments d'électronique logique.

On s'intéresse dans ce mémoire aux propriétés magnétiques de supercellule Fe/Cr avec un calcule ab initio de tous les électrons de potentiel complet dans la base LMTO [2] avec l'Approximation LSDA (All electrons full-potential LMTO-LSDA).

Le deuxième chapitre est un rappel sur le transport électronique dans les métaux ferromagnétiques et ses propriétés magnétiques.

Le troisième chapitre est pour la DFT et la base de méthodes de calcul LMTO et la méthode NFP. Le chapitre quatre est consacres aux résultats obtenus et leurs interprétations.

### Références

- [1].M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, et J. Chazelas. Phys. Rev. Lett. 61, 2472, 1988.
- [2].M. Methfessel, Mark van Schilfgaarde, and R. A. Casali, <u>A full-potential LMTO method</u> based on smooth Hankel functions, in *Electronic Structure and Physical Properties of Solids: The Uses of the LMTO Method*, Lecture Notes in Physics **535**. H. Dreysse, ed. (Springer-Verlag, Berlin) 2000.

# Chapitre 2 : Transport électronique

La formule de Drude, qui exprime la conductivité d'un métal dans l'hypothèse de l'électron libre, montre en fait toute la richesse de la physique des solides. Cette formulation, qui repose sur deux concepts très importants qui sont le libre parcours moyen et la densité d'électrons de conduction, résume la difficulté de la compréhension du transport dans les solides.

Il est tout d'abord nécessaire de comprendre la portée du théorème de Bloch qui permet d'oublier la structure périodique du cristal pour ne plus se concentrer que sur le déplacement de l'électron considéré comme presque libre. Celui-ci se déplace librement au sein d'une matrice qui lui détermine son énergie. En effet, et c'est la théorie des liquides de Fermi qui permet d'expliquer l'intuition de Drude, l'électron est en quelque sorte « habillé » par les excitations du cristal. Un moyen d'en rendre compte est de modifier la masse de l'électron. C'est la notion de masse effective. On peut dire aussi que les interactions coulombiennes des atomes du réseau renormalisent la masse de l'électron. La résistivité - si l'on néglige dans un premier temps les interactions électron-électron et si l'on suppose les atomes fixes - est induite par les défauts dans ce bel ordonnancement. Ces défauts peuvent être ponctuels (lacunes, substitutions, présence d'atomes dans des sites interstitiels), linéaires (dislocations), surfaciques (joints de grains, défauts d'empilement, surfaces libres), volumiques (verres). Ceux-ci contribuent à ce qui est appelé la résistivité résiduelle.

#### 2. 1 Les matériaux ferromagnétiques

#### 2. 1. 1 Propriétés des matériaux ferromagnétiques

On appelle éléments de transition les éléments ayant des électrons occupant partiellement les niveaux d. Parmi ceux appartenant à la série dite des 3d on trouve les métaux ferromagnétiques (fer, cobalt, nickel). Ils ont la propriété d'avoir une (ou plusieurs) bande(s) polarisée(s) en spin au niveau de Fermi, à qui on attribue généralement une partie des propriétés magnétiques de ces éléments. On peut remarquer que la bande polarisée est de type d, alors que les propriétés de conduction sont essentiellement dues aux électrons s. En fait, cette distinction n'a pas lieu d'être dans la mesure où il est difficile d'attribuer un caractère plutôt sp ou plutôt d aux électrons des métaux de transitions au niveau de Fermi [1]. Néanmoins, dans la plupart des

modèles qui traiteront des propriétés de magnétorésistance, il sera fait une distinction entre des électrons dits « s », ayant une masse effective proche de celle des électrons libres, et des électrons dits « d », plus localisés avec une masse effective plus élevée et polarisés en spin.

L'explication du ferromagnétisme par le critère de Stoner (ferromagnétisme itinérant) suppose que ce sont les électrons de conduction qui sont à l'origine du ferromagnétisme. Cette hypothèse a été infirmée par des mesures de diffraction de neutrons polarisés. Ces mesures ont montrées que les électrons polarisés sont essentiellement localisés (de l'ordre de 90 %), ce qui est en contradiction avec un modèle de ferromagnétisme itinérant. Toutefois il existe effectivement au niveau de Fermi des électrons polarisés en spin itinérant qui contribue à l'aimantation des métaux ferromagnétiques, ce qui explique pourquoi l'aimantation ne correspond pas à un nombre entier d'électrons polarisés par atome.

Par rapport aux autres métaux de transition les ferromagnétiques n'ont pas beaucoup d'autres particularités. En revanche, les métaux dit nobles (Cu, Ag et Au), qui appartiennent en théorie à la même famille sont très différents dans la mesure où leur structure n'est pas  $ns^2(n-1)d^9$ , mais plutôt  $ns^1(n-1)d^{10}$ . Ainsi, leur surface de Fermi présente une structure d'électrons presque libres. Toutefois, la différence de résistivité entre les métaux nobles et les métaux de transition n'est pas très élevée car le courant est majoritairement porté par des électrons de type s.

#### 2. 1. 2 Le critère de Stoner

Le modèle d'échange d'électrons d'Heisenberg est incapable de rendre compte de deux faits importants :

- $\triangleright$  le nombre de  $\mu_{\mathcal{B}}$  par atome pour les métaux ferromagnétiques n'est pas entier ;
- > le moment par atome de nickel varie de façon linéaire avec le nombre d'électrons sur les couches extérieures des impuretés ajoutées au nickel.

Ces deux faits sont interprétés par Stoner comme des conséquences de la non localisation des électrons responsables du magnétisme dans les métaux de transition.

Il essaye alors de créer une théorie du ferromagnétisme qui tiendrait compte de l'existence de bandes dans les métaux, et du fait que ce sont précisément ces électrons qui seraient responsables de l'existence d'une aimantation spontanée. Il ne rejette toutefois pas toutes les idées de

Heisenberg, puisque l'un des moteurs de la théorie est l'interaction d'échange entre deux électrons de la bande.

Partant d'un métal paramagnétique, regardons les conséquences de l'existence d'une dissymétrie dans la distribution des électrons de spin *up* et *down*.

Dans un métal paramagnétique on a p/2 électrons de spin up et p/2 électrons de spin down. Partant de cet état rajoutons  $\delta q$  électrons de spin up.

À cause du principe d'exclusion de Pauli, cette dissymétrie induit une augmentation d'énergie cinétique  $\partial E_c \delta q$  pour le gaz d'électrons, que l'on peut quantifier :

$$\partial E_c = \frac{\partial E}{\partial q} \delta q = \frac{\delta q}{n_E}$$

où 
$$n_F = \left| \frac{\partial q}{\partial E} \right|_{q=q_F}$$
 est la densité au niveau de Fermi.

Appelons  $\Delta E_{ex}$  l'énergie d'échange moyenne entre deux électrons de la bande. La variation d'énergie d'échange induite par l'augmentation du nombre d'électrons de spin up est :

$$\delta E_{ex} = \Delta E_{ex} \left[ \left( \frac{p}{2} + \delta q \right)^2 + \left( \frac{p}{2} - \delta q \right)^2 - 2 \left( \frac{p}{2} \right)^2 \right]$$

La variation total de l'énergie est :

$$\delta E = \delta q^2 \left[ \frac{1}{n_F} - 2\Delta E_{ex} \right]$$

La condition d'apparition du ferromagnétisme est alors :

$$2\Delta E_{ex} n_F > 1$$

Pour avoir un métal ferromagnétique deux conditions doivent être remplies :

- l'énergie d'échange doit être grande ;
- la densité d'état au niveau de Fermi aussi.

Ce critère est très délicat à mettre en oeuvre. Dans la plupart des métaux de transition, le produit  $2\Delta E_{ex} n_F$  est proche de 1, et des variations faibles de la structure de bandes peuvent le faire passer au dessus ou en dessous de l'unité. Néanmoins, il a le mérite de montrer l'importance de la structure de bandes sur le ferromagnétisme et de prouver qu'il n'est pas nécessaire d'avoir des électrons localisés pour l'existence du ferromagnétisme.

#### 2. 1. 3 Densité d'états dans les ferromagnétiques

Après avoir rappelé l'importance de la connaissance de la structure de bande, nous allons passer maintenant à l'examen de ces structures. En raison de la nécessité de faire des évaluations successives du potentiel cristallin (qui est calculé de manière *auto cohérent*), les calculs de structures de bandes convergent lentement. Le potentiel de départ étant approximatif, les solutions obtenues sont entachées d'incertitudes. D'autre part, pour placer le niveau de Fermi, on fixe le nombre d'électrons dans une bande (« *up* » ou « *down* »). On arrête le calcul quand le « Splitting » de bande donne un nombre d'électrons dans l'autre bande compatible avec la différence de population entre les deux bandes, connu expérimentalement par ailleurs (diffraction de neutrons ou de positrons par exemple).

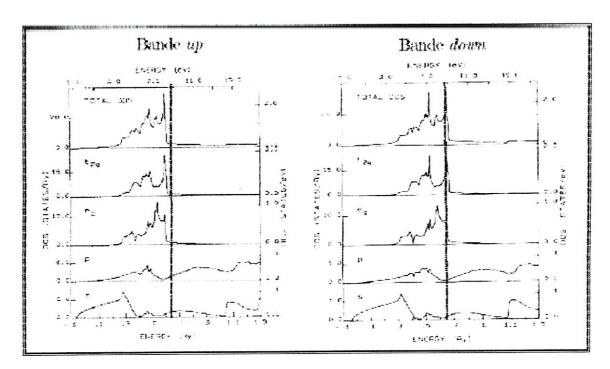


Figure 2. 1 Densité totale d'états dans chaque bande pour le nickel. Le trait pointillé représente le niveau de Fermi [2].

Densité totale d'états dans chaque bande pour le nickel. Le trait pointillé représente le niveau de Fermi [2].

L'examen de la figure 2. 1 correspondant au nickel permet de s'apercevoir de plusieurs choses. Tout d'abord, la polarisation au niveau de Fermi est très élevée. Il semble même qu'elle soit plus élevée que ce qui est mesuré expérimentalement [3]. Ces mesures ne sondent donc.pas

uniquement les niveaux proches du niveau de Fermi, mais intègres sur une certaine largeur en énergie. Il vaut mieux, pour les propriétés de transport, utiliser les polarisations mesurées expérimentalement par des méthodes de transport plutôt que des calculs de structures de bandes qui semblent donner une estimation exagérée des polarisations. Il semble en effet que la valeur obtenue pour la polarisation au niveau de Fermi soit très dépendante du type de mesure réalisée pour faire l'évaluation [4].

Deuxièmement, au niveau de Fermi, il est difficile de distinguer des fonctions d'onde de caractère s, et d'autres de type d. Le modèle à deux bandes n'est donc qu'une représentation schématique de la réalité. Les bandes au niveau de Fermi sont très fortement hybridées. Si l'on examine la figure 2. 1 où est présentée la densité d'états projetée sur des états propres pour chaque énergie des fonctions d'ondes, on s'aperçoit qu'au niveau de Fermi, pour les états de « up » ou « down », les fonctions d'ondes sont plutôt de types d. Les bandes s ne sont d'ailleurs pas très polarisées.

D'autre part le modèle dit de « bande rigide » ne donne pas de résultat satisfaisant dans le cas du cobalt et du fer. Il n'est pas possible de trouver la structure de bande d'un élément ferromagnétique en calculant la structure paramagnétique et en décalant les bandes de  $\pm g\mu_B M/2$ , pour tenir compte du splitting de bande. Ce dernier n'est en effet pas constant sur la surface de Fermi (en particulier pour le fer).

Enfin les surfaces de Fermi des trois métaux ferromagnétiques ne présentent en aucun cas une structure de type « électrons libres ». Les surfaces ont des géométries compliquées.

Nous allons maintenant détailler les résultats connus pour les trois métaux ferromagnétiques :

❖ Le nickel: a une structure cubique face centrée de la forme 4s²3d³. La surface de Fermi (voir figure 2. 2) pour les électrons « down » a une structure similaire à celle du cuivre [5]. Elles sont d'ailleurs quasi identiques. Cependant comme le niveau de Fermi du nickel se trouve en dessous de celui du cuivre, il y a des états d de spin « down » au niveau de Fermi dans le nickel. Les surfaces d'électrons « down » sont appelées s – d et d – s pour les raisons suivantes. La surfaces – d a un caractère s le long de [110] et d dans les autres directions, alors que la surface d – s est de type s le long de [100] et d ailleurs. Les bandes sont globalement hybridées mais il est possible de déterminer le caractère local de chaque bande.

La bande 3d₁ n'a quasiment pas d'état au niveau de Fermi. Les niveaux de trou n'ont pas énormément d'importance pour les propriétés physiques telles que les propriétés magnétiques. En revanche, les trous dans la bande d au niveau de

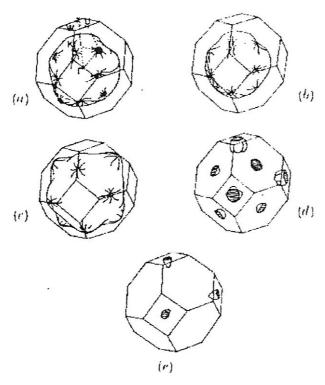


Figure 2. 2 Surface de Fermi du nickel, d'après Wakoh et al. [5]. (a) spin « down » électrons s, (b) spin« up » electrons s-d, (c) spin« up » electrons d-s (d) et (e) spin « up » trous (trous à L et X)

Fermi sont importants pour le transport puisqu'ils permettent la diffusion d'électrons s vers ces niveaux.

Enfin, le nickel est un métal compensé c'est à dire présentant le même nombre de porteurs plus que de porteurs moins, ce qui avait été vu expérimentalement par Fawcett et Reed, leur permettant de déduire la surface de Fermi [5].

- Le cobalt : est hexagonal compact de la forme 4s²3d7. La bande « up » est connectée suivant l'axe c. Λutour de Γ, elle a une symétrie de types. La bande « down » a une structure beaucoup plus compliquée. En particulier, au point de hautes symétries, on observe une forte hybridation.
- \* I.e fer a une structure cubique centrée. La surface de Fermi des électrons « up »
   ressemble beaucoup à celle de la famille du chrome (en particulier le molybdène
   [5]) car elle a 3 électrons. Elle présente donc les mêmes caractéristiques [5], c'est

à dire les poches d'électrons le long de  $\Gamma$  – H (appelées lentilles), l'octaèdre de trous centré en H et des poches de trous autour de N .

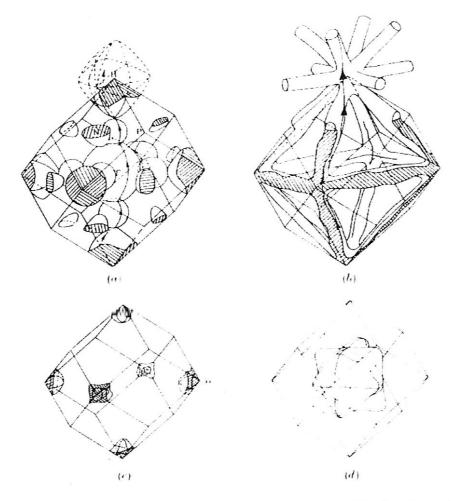


Figure 2. 3 Surface de Fermi du fer, d'après Wakoh et al. [5]. spin « up » électrons, (b) spin « down » bras de trous, (c) spin « down » poche de trous en  $\Gamma$  (d) spin « down » électron s-d en  $\Gamma$ .

La bande « down » a une structure très complexe qui comprend en particulier des bras reliant H à N (voir figure 2. 3) permettant d'interpréter les mesures d'effets de Haas - van Alphen

En résumé, la structure de bande des trois métaux ferromagnétiques est assez dissemblable. Le nickel a une bande presque pleine. Il est considéré comme l'exemple typique du métal ferromagnétique. Les bandes d<sub>↑</sub> et d<sub>↓</sub> du fer et du cobalt au niveau de Fermi ne sont pas remplis. En revanche leur densité au niveau de Fermi est complètement différente. Des expériences de mesure de la polarisation ont montré que le fer était polarisé à 46 % à basse température. Il

semblerait cependant que sa polarisation diminue beaucoup quand la température augmente jusqu'à très faible à T=300 K [6].

Il est aussi important de constater la forte hybridation des bandes au niveau de Fermi. Son importance a été mis en évidence par Bauer et al. [7] dans des calculs ab-initio de GMR, où ils ont montré qu'il n'était pas nécessaire d'introduire de la diffusion dépendante du spin sur des impuretés pour observer un effet GMR. Le désaccord de bande au niveau des interfaces ajouté a l'hybridation des bandes sp et d suffisait à créer des GMR de l'ordre de 120 % dans des multicouches Co/Cu.

En conclusion les aspects importants de la structure de bandes des métaux ferromagnétiques pour le transport sont :

- la densité d'états, au niveau de Fermi, des électrons de type s et d;
- > I'hybridation des bandes;
- le splitting de bandes.

Ce sont ces différents aspects qui permettent d'utiliser avec plus ou moins de confiance les modèles à deux bandes, de supposer que les densités d'états sont presque sphériques, etc.

#### 2. 2 Le transport dépendant du spin

#### 2. 2. 1 Rappels sur le transport électrique

Suite à la découverte des électrons par J. J Thompson, Drude appliqua les résultats de la théorie cinétique des gaz aux transports électroniques. En assimilant les électrons à de particules indépendantes soumises à un champ électrique (et en supposant que le champ auquel ces particules sont soumises est le champ appliqué, ce qui est un problème en soi), il supposa que celles-ci ne pouvant subir une accélération continuelle devaient être diffusées avec une probabilité exponentielle. En écrivant d'autre part que le courant électrique est proportionnel à l'accroissement de vitesse de ces particules, il démontra la relation qui porte son nom (loi de Drude) et qui exprime la proportionnalité entre le courant et le champ électrique :

$$\bar{J} = \sigma \bar{E}$$
 où  $\sigma = \frac{ne^2 \tau}{m}$ 

ou e est la charge électrique d'un électron.  $\tau$  est le temps de relaxation et n la densité d'électrons de conduction. En terme ondulatoire le champ électrique appliqué induit une variation du vecteur d'onde  $\vec{k}$  du paquet d'onde :

$$\hbar \dot{\vec{k}} = e \vec{\mathsf{E}}$$

Dans l'hypothèse du temps de relaxation, lorsque la perturbation (ici le champ électrique) s'arrête, le retour à l'équilibre du paquet d'onde s'exprime par:

$$\dot{\vec{k}} = -\frac{\delta \vec{k}}{\tau}$$

À l'équilibre, les causes de variations du paquet d'onde s'annulent :

$$\delta \vec{k} = e \vec{E} \tau$$

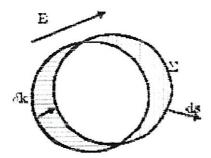


Figure 2. 4 Déplacement d'une sphère de Fermi sous l'action d'un champ électrique. Les zones hachurées sont les zones effectivement concernées par le déplacement. Celui-ci a été exagéré volontairement à des fines illustratrices.

Sous l'action du champ électrique, il y a un déplacement de la sphère de Fermi de  $\delta \vec{k}$ . Si ce déplacement est faible, seuls les états à la surface sont concernés. C'est ce déplacement de la surface de Fermi qui représente le courant électrique circulant dans le solide et que l'on calcule alors de la manière suivante :

$$\vec{J} = \frac{ne}{4\pi^2} \int_{\Re} \vec{v} \delta \vec{k} . d\vec{s} = \frac{ne^2 \tau}{4\pi^2} \int_{\Re} \vec{v} d\vec{s} . \vec{E}$$
 (2.1)

où la borne d'intégration  $\Re$  signifie que l'on intègre sur la surface de Fermi et ds est le vecteur de surface. On voit alors que la conduction est une propriété intrinsèque de la surface de Fermi.

#### 2. 2. 2 Transport diffusif: Formulation de Boltzmann

On s'intéresse ici à l'évolution de la fonction de distribution des électrons  $f_{\vec{k}}(\vec{r})$ , qui mesure au voisinage d'un point  $\vec{r}$  le nombre d'électrons dans l'état  $\vec{k}$ . Cette fonction varie sous l'influence de la diffusion, du champ électrique appliqué, et de la diffusion électronique (nous

garderons dans la suite le terme anglais de *scattering*). Si l'on s'intéresse à une évolution stationnaire du système, les évolutions se compensent et:

$$\dot{f}_{\bar{k},diff} + \dot{f}_{\bar{k},champ} + \dot{f}_{\bar{k},scatt} = 0. \tag{2.2}$$

Le terme de diffusion exprime la variation de  $\dot{f}_{\vec{k}}$  causée par l'évolution du nombre d'électrons due à leur vitesse spatiale. Le terme  $\dot{f}_{\vec{k}, \textit{champ}}$  tient compte de la variation du vecteur d'onde  $\dot{\vec{k}}$  dans un champ électrique et magnétique. L'équation 2. 2 devient alors :

$$-\vec{v}_{k} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} - \frac{e}{\hbar} \left( \vec{E} + \vec{v}_{\vec{k}} \wedge \vec{B} \right) \frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial \vec{k}} = -\dot{f}_{\vec{k},scatt}. \tag{2.3}$$

L'équation 2. 3 est une formulation possible de *l'équation de Boltzmann*, fréquemment utilisée en théorie du transport dans les solides. Toute sa complexité réside dans le terme de scattering. Celui-ci contient les transferts d'électrons venant d'autres états  $\vec{k}$ , et dépend donc de leur niveau d'occupation. Ce terme s'exprimera donc généralement par une intégrale sur l'ensemble des états, avec  $f_{\vec{k}}$  sous l'intégrale. L'équation 2. 3 est donc une équation intégro-différentielle.

Il est possible de simplifier un peu 2. 3 en remarquant qu'à l'équilibre, exprimé par  $f_{\vec{k}} = f_{\vec{k}}^0$  le terme de diffusion doit s'annuler. En revanche, la partie gauche de 2. 3 n'a aucune raison de s'annuler. Dans celui-ci, on remplace  $f_{\vec{k}}$  par  $f_{\vec{k}}^0$ , alors que l'on développe le terme de diffusion à l'ordre le plus bas en  $f_{\vec{k}} - f_{\vec{k}}^0$ . De cette façon, on arrive à *l'équation de Boltzmann linéarisée*.

Si l'on suppose des chocs purement élastiques, en appliquant l'hypothèse de microréversibilité, on peut écrire le terme de diffusion de la façon suivante :

$$\dot{f}_{k \text{ scatt}} = \left\{ \left( f_{k'} - f_{k'}^{0} \right) - \left( f_{k} - f_{k}^{0} \right) \right\} \phi_{k}^{\bar{k}} d\dot{\bar{k}}$$
(2.4)

où  $\wp_{\vec{k}}^{\vec{k'}}$  est le taux de transition intrinsèque. Si l'on suppose que les surfaces d'énergies sont sphériques, c'est-à-dire que  $\vec{v}_{\vec{k}}$  et  $\vec{k}$  sont colinéaires et que les probabilités de scattering ne dépendent que de l'angle entre  $\vec{k}$  et  $\vec{k'}$ , on peut alors définir une probabilité de transition différentielle  $\wp(k,\theta)d\Omega$ , qui est la probabilité qu'une particule d'impulsion k soit diffusée d'un angle  $\theta$  dans l'angle solide  $d\Omega$ . On aboutit alors à :

$$f_{\vec{k}} - f_{\vec{k}}^{0} = e\vec{v}_{\vec{k}} \cdot \frac{\partial f_{\vec{k}}^{0}}{\partial \varepsilon_{\vec{k}}} \vec{E} / \int (1 - \cos\theta) \wp(k, \theta) d\Omega$$
 (2.5)

On pose:

$$\frac{1}{\tau(k)} = \int (1 - \cos \theta) \wp(k, \theta) d\Omega \tag{2.6}$$

qui représente en quelque sorte un taux de transition pour un électron d'impulsion  $\hbar k$ . Si on définit le vecteur courant électrique par :

$$\vec{J} = \int e\vec{v}_{\vec{k}} f_{\vec{k}} d\vec{k} \tag{2.7}$$

L'intégrale étant prise sur l'ensemble des vecteurs  $\vec{k}$ , on arrive pour le courant électrique à l'expression suivante :

$$\vec{J} = -\int \vec{v}_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} \cdot e^2 \frac{\partial f_{\vec{k}}^0}{\partial \varepsilon_k} \vec{E} \tau(k) d\vec{k}$$
 (2.8)

Or la dérivée de la distribution de Fermi est une fonction très piquée au niveau de la surface de Fermi si  $E_F\rangle\rangle k_BT$ . La somme sur tous les états  $\vec k$  se transforme en une somme sur la surface de Fermi. On retrouve une expression formellement identique à 2. 1. Plusieurs hypothèses importantes ont été faites pour arriver à cette expression. Tout d'abord nous avons fait l'hypothèse de processus de diffusion élastique. Cette hypothèse est vérifiée pour toutes les diffusions par des défauts. En revanche, lorsque l'on s'intéressera à des diffusions électron-électron ou électron-phonon, il faudra prendre en compte la conservation de l'énergie. L'intégration ne se fera donc plus strictement sur la surface du Fermi, mais sera élargie de la quantité d'énergie échangée au cours de la diffusion. Ensuite, le temps de relaxation n'est pas constant. Il dépend de  $\vec k$ . Tant que l'on a des processus élastiques, on peut ajouter les différents temps de relaxation pour obtenir la conductivité finale. La diffusion par chaque diffuseur est indépendante. En revanche, dès que des processus inélastiques entrent en jeu, ils sont en compétition. Il devient alors plus délicat de définir un temps de relaxation par processus.

#### 2. 2. 3 Modèles à deux bandes des métaux de transition

Pour expliquer la contradiction entre les différences de résistivité mesurées expérimentalement entre les métaux dits nobles (Cu, Ag, Au), et les métaux de transition, qu'ils soient ferromagnétiques ou pas, et le fait que la conduction se passe essentiellement par l'intermédiaire d'électrons de type s, Mott exposa l'argument suivant. La structure de bandes des métaux nobles est complètement différente de celle des autres métaux de transition dans la mesure où leurs bandes d sont pleines à 1 eV en-dessous du niveau de Fermi et ils ont un électron s. En revanche, les métaux 3d présentent au niveau de Fermi des électrons des deux types. Dans la théorie de Boltzmann du transport électrique, en se plaçant dans l'hypothèse du temps de relaxation, un électron de conduction dans un métal de transition peut être diffusé vers un état s ou un état d. La résistivité, dans ce modèle, est proportionnelle à la probabilité de diffusion. Or la probabilité de diffusion d'un électron de conduction vers un état s ou d est proportionnelle à la densité d'état au niveau de Fermi pour la bande accueillante [8]. Comme la densité d'état des électrons d est beaucoup plus grande que celle des électrons s (voir figure 2. 1), la probabilité d'être diffusée vers un état d est beaucoup plus élevée. Donc la résistivité des métaux de transition est plus grande que celle des métaux nobles, ce qui permet d'expliquer cette contradiction.

Mott appliqua ce modèle au cas des métaux ferromagnétiques pour expliquer l'augmentation de résistance au franchissement du point de Curie. Dans les ferromagnétiques, le courant est transporté dans deux canaux, celui des électrons polarisés « up » et celui des électrons polarisés « down ». Ainsi, pour une diffusion vers un état s ou vers un état d, on a:

$$\Gamma_{s \to s} \propto N_s,$$
  
$$\Gamma_{s \to d} \propto N_d,$$

où  $\Gamma_{s\to s/d}$  est la probabilité de diffusion vers un état s ou d respectivement, et  $N_s(N_d)$  est la densité d'électrons de type s (d) au niveau de Fermi. Or, dans un métal ferromagnétique en dessous de la température d'ordre, la population des états des bandes d dépend de leur polarisation par rapport à l'aimantation locale, c'est-à-dire, en notant  $d_{\uparrow}$  les électrons polarisés dans la direction de l'aimantation et  $d_{\downarrow}$  ceux polarisés dans le sens opposé :

$$N(d_{\uparrow}) \neq N(d_{\downarrow})$$

La conséquence de cette différence de peuplement au niveau de Fermi est que l'un des deux canaux est plus diffusé que l'autre. La formulation du transport dépendant du spin dans le formalisme de Boltzmann a été développé par Fert au travers du modèle à deux courants. Envisageons d'abord le cas T=0, pour lequel nous pouvons négliger les processus qui mélangent les deux états de spins (appelés processus de *spin-flip*). Formellement nous pouvons alors écrire, d'après ce qui a été dit précédemment, que la résistivité est la somme de deux résistivité en parallèle, une pour chaque canal de spin:

$$\rho = \frac{\rho_{\uparrow} \rho_{\downarrow}}{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}}, \qquad \rho_{i} = \frac{m}{ne^{2} \tau_{i}} \qquad i = \uparrow, \downarrow, \tag{2.9}$$

où  $\tau_i$  correspond au temps de relaxation pour le canal i. Il est possible d'exprimer formellement ces temps de relaxation.

Lorsque l'on tient compte des processus de spin-flip, 2. 9 devient :

$$\rho = \frac{\rho_1 \rho_{\downarrow} + \rho_{\uparrow\downarrow} \left(\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}\right)}{\rho_1 + \rho_{\downarrow} + 4\rho_{\uparrow\downarrow}} \tag{2.10}$$

où ρ<sub>↑↓</sub> est le terme supplémentaire induit par les processus de spin-flip. Il existe différentes contributions à la résistivité parmi lesquelles la diffusion sur des impuretés, le couplage spin-orbite (magnétorésistance anisotrope), les collisions électron-électron, les collisions électron-magnon et la résistance induite par les parois magnétiques. Dans le prochain paragraphe, nous aborderons les effets du couplage spin-orbite et des parois de domaines. Nous parlerons au chapitre 1. 4 des effets des interactions électron-magnon. La diffusion sur des impuretés avec spin-flip ne sera pas abordée car c'est un effet mineur sauf dans les alliages. En ce qui concerne les interactions électron-électron, Bourquard et al. ont montré que leur importance était très faible dans les processus de spin-flip et ne pouvait en aucun cas expliquer les variations de la résistivité avec la température observées dans les ferromagnétiques.

#### 2. 3 La magnétorésistance dans les ferromagnétiques

Les différentes contributions dont il va être question ci-dessous peuvent être en partie séparées par une géométrie de mesure appropriée. Celle-ci se déduit entièrement de l'expression phénoménologique du tenseur de résistivité :

$$\rho(B) = \begin{bmatrix} \rho_{\perp}(B) & \rho_{H}(B) & 0 \\ \rho_{H}(B) & \rho_{\perp}(B) & 0 \\ 0 & 0 & \rho_{II}(B) \end{bmatrix}$$
(2.11)

Les coefficients de la matrice de résistivité sont des fonctions du champ magnétique  $\vec{B} = \mu_0 \left( \vec{H} + \vec{M} \right)$ , où  $\vec{H}$  est le champ magnétique appliqué et  $\vec{M}$  l'aimantation locale. Il a été effectivement démontré expérimentalement que c'est  $\vec{B}$  qui agit sur les trajectoires électronique et non  $\vec{H}$ . Les coefficients sont donc séparés en deux termes  $\rho_{ij}(B) = \rho_{ij} + \rho_{ij}^0(B)$ , où le terme  $\rho_{ij}$  est le terme dit « spontané » ou « extraordinaire » et  $\rho_{ij}^0(B)$  est le terme ordinaire. Les termes spontanés ne peuvent être mesurés directement. Il faut faire des extrapolations en faisant attention au champ interne. Quand l'extrapolation à champ nul a été faite, on se trouve avec trois paramètres spontanés :

- $\rho_H = \rho_H (B=0)$  qui est la résistivité pour le courant parallèle à l'aimantation à B=0,
- $\rho_\perp=\rho_\perp\big(B=0\big) \ {\rm qui} \ {\rm est} \ {\rm la} \ {\rm r\'esistivit\'e} \ {\rm pour} \ {\rm le} \ {\rm courant} \ {\rm perpendiculaire} \ {\rm \grave{a}} \ {\rm l'aimantation}$   ${\rm \grave{a}} \ B=0 \ ,$
- $\rho_{\rm H} = \rho_{\rm H} (B = 0)$  qui est le terme de Hall extraordinaire.

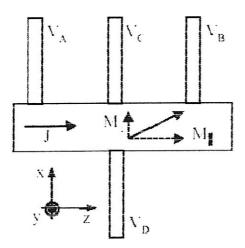


Figure 2. 5 Géométrie de mesure de magnétorésistance. Entre  $V_A$  et  $V_B$  il est mesuré la magnétorésistance longitudinale, et entre  $V_C$  et  $V_D$  la magnétorésistance de Hall.

#### 2. 3. 1 L'effet Hall normal et extraordinaire

Un électron en mouvement dans un champ électrique et un champ magnétique subit la force de Lorentz qui s'exprime par :

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B})$$

où q est la charge de l'électron. Dans la géométrie dite de Hall, on observe alors une tension sur les bords du conducteur (entre  $V_C$  et  $V_D$  sur la figure 2. 5) due à la courbure des trajectoires électroniques par le champ magnétique. Dans un modèle simple de réponse linéaire et d'électrons libres, la résistivité de Hall s'écrit alors sous la forme :

$$\rho_{xy}\left(\vec{B}\right) = R_0 B = \frac{B}{nq}, \quad R_0 = \frac{1}{nq}$$

où n est le nombre d'électrons de conduction et R<sub>0</sub> est appelé la constante de Hall. On remarque que cette constante est indépendante du champ appliqué. Dans un métal, l'effet Hall ordinaire est relativement faible à cause du grand nombre de porteurs. Dans un métal ferromagnétique, il faut ajouter la contribution de l'aimantation, qui est appelé effet Hall extraordinaire. Généralement la résistivité de Hall dans un ferromagnétique est décomposée de la manière suivante :

$$\rho_{\vec{n}} = R_0 \vec{B}_\perp + R_s M_\perp$$

Fe:n ∝ 1.5

où  $B_{\perp}(M \perp)$  représente la partie du champ magnétique (de l'aimantation) perpendiculaire au courant.

Le terme extraordinaire est dominant jusqu'à ce que le champ appliqué atteigne la valeur de l'aimantation à saturation.  $R_0$  est généralement très faible ce qui rend sa détermination délicate. Perrier, dans les années 30, suggéra de regarder le facteur  $\gamma_H = \rho_H/\rho^2$  plutôt que la résistance de Hall $\rho_H$ . Expérimentalement, il fut trouvé que, dans le cas du fer et du nickel,  $\gamma_H$  varie très peu avec la température et que l'on peut écrire :

$$\rho_{\rm H} \propto (\rho(T))^{\rm n}$$
,
$$Ni : n \propto 1.5 , \qquad (2.12)$$

De la forme de cette loi, il fut déduit que  $\rho_H$  devait être lié à la diffusion des électrons de conduction et que l'interaction responsable de cette diffusion était l'interaction spin-orbite. Luttinger, en 1958, développa une théorie quantique basée sur des diffusions élastiques avec des impuretés et obtint la loi :  $\rho_H = a\rho + b\rho^2$ . Le premier terme est de nature classique et est appelé en anglais *skew scattering*. Quant au deuxième, il est d'origine quantique et a pour nom, toujours en anglais, *side jump*.

En conclusion le skew scattering n'est pas suffisant pour décrire l'effet Hall anormal dans les ferromagnétiques au dessus de 100K. Ainsi dans le fer, comme n = 2,, il semble que cela soit le side-jump qui prédomine, alors que pour le nickel les deux mécanismes sont présents.

#### 2. 3. 2 La magnétorésistance anisotrope

Lorsque l'on regarde la variation de la résistivité longitudinale (c'est-à-dire mesurée entre  $V_A$  et  $V_B$  sur la figure 2. 5) en fonction de l'orientation du champ  $\vec{B}$ , une dépendance angulaire est observée qui est appelé magnétorésistance anisotrope. Je regroupe sous ce vocable deux contributions différentes, qui sont la magnétorésistance normale dite de Lorentz qui est fonction du champ appliqué H, et la magnétorésistance anisotrope (abrégée en AMR) qui est, elle, indépendante du champ appliqué et fonction uniquement de l'orientation de l'aimantation et du courant. Nous allons d'abord nous intéresser au terme dit anisotrope. En effet, lorsque l'on regarde la résistivité induite par une paroi magnétique, on regarde la variation de résistance en

fonction du champ appliqué. On modifie alors l'orientation de l'aimantation dans certains domaines, ou bien la taille de certains domaines augmente par rapport à d'autres.

Par ailleurs, dans une paroi, l'aimantation n'a pas de direction fixe.

L'AMR est définie de la manière suivante :

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = \frac{\rho_{11} - \rho_{\perp}}{\frac{1}{3}\rho_{11} + \frac{2}{3}\rho_{\perp}} \tag{2.13}$$

où  $\rho_{II}$  désigne la résistivité quand l'aimantation et le courant électrique sont alignés, et  $\rho_{\perp}$  quand ils sont perpendiculaires.

L'AMR a été étudiée dans le nickel pour des raisons théoriques et dans le permalloy (alliage de nickel et de fer) pour des raisons industrielles. Néanmoins, les explications sont qualitativement les mêmes pour les autres métaux ferromagnétiques. Dans un ferromagnétique, au niveau de Fermi, l'une des bandes, que ce soit la d<sub>↑</sub> ou la d<sub>↓</sub>, est beaucoup plus peuplée que l'autre. Comme la résistivité des canaux est fonction de la densité d'état au niveau de Fermi, l'un des états de spin est beaucoup plus diffusé que l'autre (modèle de Mott). Si maintenant nous tenons compte du couplage spin-orbite, un état s de spin donné peut aussi être diffusé vers l'état d de spin opposé avec une probabilité faible qui dépend de l'angle que fait le courant avec l'aimantation.

Dans le cas du nickel, il se trouve que sans couplage spin-orbite la bande  $3d_{\uparrow}$  étant absente au niveau de Fermi, les électrons de conduction  $s_{\uparrow}$  sont très faiblement diffusé. Nous allons montrer comment l'orientation relative du courant et de l'aimantation modifie, par l'intermédiaire du couplage spin-orbite, la résistivité dans un ferromagnétique. Le couplage spin-orbite s'exprime de la façon suivante :

$$A\bar{L}\bar{S} = A \left[ L_z S_z + \frac{1}{2} (L_+ S_- + L_- S_+) \right],$$

où L est l'opérateur de moment cinétique orbital, S est l'opérateur de spin et A la constante du couplage spin-orbite.

En présence de ce couplage, les orbitales  $3d_{\uparrow}$  sont alors mélangées avec des orbitales  $3d_{\downarrow}$ , ce qui a pour conséquence de rendre possible des transitions s-d pour les états  $s_{\uparrow}$ . De plus, le mélange des états  $d_{\uparrow}$  et  $d_{\downarrow}$  n'est pas isotrope car la direction de l'aimantation est une direction de quantification naturelle du système et brise la symétrie par rotation. Le couplage spin-orbite est

donc anisotrope, ce qui fournit un mécanisme simple pour expliquer l'existence de l'anisotropie de magnétorésistance.

Pour mieux comprendre ce mécanisme, plaçons-nous dans un modèle de liaisons fortes. Supposons un champ d'échange H<sub>z</sub><sup>e</sup>S<sub>z</sub> (orienté suivant la direction z de la figure 2. 5) mais pas de champ cristallin. Ainsi sans spin-orbite, la densité d'état pour les 5 états d est la même (noté φ(m, i), m étant le nombre quantique orbitale et i =↑,↓ représentant l'état de spin), et leur dépendance spatiale est celle des orbitales d atomiques. Le premier terme du couplage lève la dégénérescence des 5 orbitales de spin donné. Nous le négligerons donc. Les fonctions d'ondes pour l'état down sont

$$\Psi(2,\downarrow) = \left(1 - \frac{1}{2}\varepsilon^{2}\right)\phi(2,\downarrow) + \varepsilon\phi(1,\uparrow),$$

$$\Psi(1,\downarrow) = \left(1 - \frac{3}{4}\varepsilon^{2}\right)\phi(1,\downarrow) + \left(\frac{3}{2}\right)^{1/2}\varepsilon\phi(0,\uparrow),$$

$$\Psi(0,\downarrow) = \left(1 - \frac{3}{4}\varepsilon^{2}\right)\phi(0,\downarrow) + \left(\frac{3}{2}\right)^{1/2}\varepsilon\phi(-1,\uparrow),$$

$$\Psi(-1,\downarrow) = \left(1 - \frac{1}{2}\varepsilon^{2}\right)\phi(-1,\downarrow) + \varepsilon\phi(-2,\uparrow),$$

$$\Psi(-2,\downarrow) = \phi(-2,\uparrow),$$

 $\epsilon = A/H_e$  étant la constante de couplage liée à l'interaction spin-orbite. Nous prendrons pour les électrons s des ondes planes. Le potentiel de diffusion s – d , noté V, est supposé isotrope. La probabilité de transition s'exprime alors sous la forme :

$$P_{sd}^{\downarrow} \propto \iiint Ve^{-i\vec{k}\vec{r}} \Psi(m, \downarrow)(r) dx dy dz$$

En remarquant que les fonctions d'orientation des orbitales d sont de la forme:

$$m = \pm 2 \qquad \left(1/2\sqrt{2}\right)(x \pm iy)^{2}$$

$$m = \pm 1 \qquad \left(1/2\sqrt{2}\right)(x \pm iy)$$

$$m = 0 \qquad \left(1/\sqrt{12}\right)(r^{2} - 3z^{2})$$

par interaction spin-orbite l'état  $e^{ik_x r}$  n'est diffusé que par l'état m = 0, et l'état  $e^{ik_x r}$  par les états  $m = \pm 2.0$ . Les résistivités pour ces différents canaux de conduction sont alors :

$$\rho_{sd}^{\uparrow}(k_z) = \frac{3}{2} \varepsilon^2 \rho',$$

$$\rho_{sd}^{\uparrow}(k_x) = \frac{3}{4} \varepsilon^2 \rho',$$

$$\rho_{sd}^{\downarrow}(k_z) = \left(1 - \frac{3}{2} \varepsilon^2\right) \rho',$$

$$\rho_{sd}^{\downarrow}(k_x) = \left(1 - \frac{3}{4} \varepsilon^2\right) \rho',$$

où  $\rho'$  est la résistivité due a une transition s-d pour un état  $\downarrow$  en l'absence de couplage spinorbite.

On pose alors:

$$\rho_{11} = \frac{\rho_{sd}^{\uparrow}(k_z)\rho_{sd}^{\downarrow}(k_z) + \rho_{\uparrow\downarrow}(k_z)(\rho_{sd}^{\uparrow}(k_z) + \rho_{sd}^{\downarrow}(k_z))}{\rho_{sd}^{\uparrow}(k_z) + \rho_{sd}^{\downarrow}(k_z) + 4\rho_{\uparrow\downarrow}(k_z)}$$

$$\rho_{\perp} = \frac{\rho_{sd}^{\uparrow}(k_x)\rho_{sd}^{\downarrow}(k_x) + \rho_{\uparrow\downarrow}(k_x)(\rho_{sd}^{\uparrow}(k_x) + \rho_{sd}^{\downarrow}(k_x))}{\rho_{sd}^{\uparrow}(k_x) + \rho_{sd}^{\downarrow}(k_x) + 4\rho_{\uparrow\downarrow}(k_x)}$$

où le terme  $\rho_{\uparrow\downarrow}$  est le terme de spin-flip. On fait l'hypothèse supplémentaire que ce terme ne dépend pas de la direction du courant. On calcul alors l'AMR par la formule 2. 13, et on aboutit à

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = \frac{\frac{3}{4} \varepsilon^2 {\rho'}^2}{\frac{3}{4} \varepsilon^2 {\rho'}^2 + {\rho'}^4 {\rho_{\uparrow\downarrow}}},\tag{2.14}$$

qui est positif. Malgré les simplifications extrêmes effectuées, le mécanisme principal de la magnétorésistance anisotrope est expliqué par ce modèle, en particulier le fait qu'une partie de la résistivité  $\rho_{\downarrow}$  soit transférée à  $\rho_{\uparrow}$ . On aboutit bien alors au résultat que la résistance pour le courant parallèle à l'aimantation  $\rho_{II}$  est supérieure à celle pour le courant perpendiculaire à l'aimantation  $\rho_{II}$ .

#### 2. 4 Variation en champ et en température de la magnétorésistance

Les excitations de basse énergie dans les ferromagnétiques (appelées *magnons*) ont été introduites par F. Bloch et sont responsables de la réduction de l'aimantation lorsque la température augmente. Ces magnons correspondent à l'écartement du spin des électrons

responsables du magnétisme de la direction moyenne de l'aimantation. Classiquement, une composante transverse de l'aimantation apparaît alors. D'un atome à l'autre, on peut montrer que cette composante tourne d'un angle qui est fonction de la distance inter atomique. La composante transverse de l'aimantation se comporte comme une onde, dite *onde de spin*.

Ces magnons peuvent interagir avec les électrons de conduction. Au travers de collisions avec spin-flip, ils ont tendance à mélanger les deux canaux de conduction. Leur effet est donc d'augmenter la résistivité quand la température augmente [9].

#### 2. 4. 1 Modification du spectre des magnons avec le champ magnétique et la température

D'après des expériences de diffraction inélastique de neutrons sur les trois métaux ferromagnétiques, le spectre des magnons est parabolique :

$$\varepsilon_a = Dq^2$$
,

où D est appelé coefficient de raideur, q est le vecteur d'onde de l'excitation et ε<sub>q</sub> est l'énergie du magnon. Si l'on applique un champ magnétique H, le spectre est alors modifié :

$$\epsilon_q = Dq^2 + g\mu H$$

Une discontinuité (un « gap » en anglais) s'ouvre dans le spectre, correspondant à un surplus d'énergie à fournir pour exciter un magnon de même vecteur d'excitation q.

L'évolution du spectre des magnons avec la température a aussi été mesurée par diffraction de neutrons. La dépendance en température de D peut se mettre sous la forme:

$$D(T) = D_0 - D_1 T^2 - D_2 T^{5/2}$$
,

où  $D_1$  et  $D_2$  sont des corrections respectivement dues aux interactions électron-magnons, et entre magnons. Le rapport  $D_1/D_0$  est de l'ordre de  $10^{-6}\,\mathrm{K}^{-2}$ . Cette expression de D en fonction de la température est valable jusqu'à environ  $0.4\,\mathrm{T_c}$  pour le fer et nickel.

#### 2. 4. 2 Contribution des magnons à la magnétorésistance

Il faut déterminer les « entités » susceptibles de diffuser les électrons. Les défauts ne donnant pas de contribution à la résistivité (du moins au-dessus de quelques Kelvin) qui soit fonction de la température, il reste alors :

> les collisions électron-phonon;

> les collisions électron-électron.

Nous allons rapidement rappeler les lois de variation de la résistivité avec la température dues aux interactions des électrons avec ces entités.

 Contribution des phonons: C'est Bloch qui a mis en évidence le rôle important des phonons dans la diffusion des électrons. Nous ne rappellerons que les grandes lignes de ces résultats. Pour plus de détails, on pourra consulter la référence [8] Dans la théorie du transport électronique de Boltzmann, la contribution des phonons à la résistivité, ρ<sub>L</sub>, se met sous la forme:

$$\rho_{\rm L} = 4\rho_{\Theta} \left(\frac{\dot{T}}{\Theta}\right)^5 \Im_5 \left(\frac{\Theta}{T}\right),\tag{2.15}$$

$$\mathfrak{I}_{5}\left(\frac{\Theta}{T}\right) = \int_{0}^{\Theta/T} \frac{z^{5}dz}{\left(e^{z} - 1\right)\left(1 - e^{-z}\right)^{2}} \tag{2.16}$$

où  $\rho_{\theta}$  est une constante.  $\Theta$  une température appelée température de Debye et  $\Im_3$  est une intégrale de Debye. Les phonons, pour l'établissement de la formule 2. 15, obéissent à un modèle de Debye.

À haute température,  $\mathfrak{T}_5$  se comporte comme :

$$\mathfrak{I}_{5} = \frac{1}{4} \left( \frac{\Theta}{T} \right)^{4} \quad \text{et} \quad \rho_{L} \approx \frac{T}{\Theta} \rho_{\Theta} \quad (T) \rangle \Theta.$$
 (2.17)

En effet, quand  $T\rangle\rangle\Theta$ , la quantification des phonons n'est plus importante et l'on peut considérer que chaque atome oscille de manière indépendante. La diffusion d'un électron par un atome du cristal sera simplement proportionnelle au carré des amplitudes de fluctuations des atomes autour de leur position d'équilibre, soit :

$$\rho_L \propto T$$
 ,  $T \rangle \Theta$ .

À basse température, la limite supérieure de l'intégrale définissant  $\Im_5$  est infinie, et  $\Im_5$  tend vers une valeur constante égale à  $\Im_5(\infty) = 124.4$ . La résistivité est alors proportionnelle à la puissance cinquième de la température :

$$\rho_{\rm L} \approx 497.6 \left(\frac{\rm T}{\Theta}\right)^5 \rho_{\Theta}$$
  $\left({\rm T}\langle\langle\Theta\rangle\right)$ 

Cela est dû au fait que le nombre de phonons disponibles pour la diffusion des électrons est réduit. D'autre part, à cause de la conservation de l'impulsion du cristal et de la faible valeur à basse température de l'impulsion des phonons, les électrons ne peuvent être diffusés que d'un angle très faible. La contribution des phonons à la résistivité est alors fortement réduite.

• Contribution des électrons: Le Hamiltonien décrivant l'interaction entre deux électrons dans un cristal est celui de la force de Coulomb écrantée. Les éléments de matrice de ce Hamiltonien sont nuls si l'on considère uniquement des processus N. Les électrons peuvent en effet être considérés comme des billes qui roulent à la même vitesse dans un tuyau et ne peuvent donc pas se toucher. Il faut donc considérer des processus dit Umklapp, qui se fait par échange d'un vecteur du réseau réciproque [8]. Dans ces conditions, et pour les métaux de transition, dans le cadre d'un modèle d'interactions – d, la variation de résistance due aux collisions électrons-électrons est de la forme:

$$\rho_{s,d} \propto \! \left( \frac{v_s - v_d}{v_d} \right)^{\! 2} \! \! \left( \frac{kT}{\epsilon_s} \right)^{\! 2}, \label{eq:rhoss}$$

où  $v_s(v_d)$  est la vitesse des électrons s(d) et  $\epsilon_s$  l'énergie de Fermi. Contrairement aux métaux normaux (monovalents et divalents par exemple) le facteur  $\left(\frac{v_s-v_d}{v_d}\right)^2$ , très grand, rend très importante la contribution des interactions électron-électron à la résistivité, au moins à basse température.

Dans les ferromagnétiques, Manari [9] a montré que la contribution des phonons était faible devant celle des magnons. D'autre part, pour les interactions avec *spin-flip*, Bourquard et al. ont montré que la diffusion induite par les interactions électron-électron était de faible importance. Or, dans le modèle à deux courants, le plus approprié pour décrire la conduction dans les métaux ferromagnétiques, ce sont justement les interactions avec *spin-flip* qui doivent contribuer le plus à la résistivité.

#### 2. 4. 3 Modèle à deux courants

L'évaluation de la contribution des interactions électron-magnon à la résistivité a été effectuée dans le cadre d'un modèle à deux bandes. L'une des bandes est une bande de

conduction de type s, l'autre une bande de type d polarisée en spin, et responsable du ferromagnétisme. On s'intéresse aux effets de l'interaction s – d sur la conduction. Ce problème va être traité dans le cadre du modèle à deux courants qui permet de traiter correctement la conductivité des métaux de transition ferromagnétiques.

L'équation de Boltzmann linéarisée s'écrit alors :

$$-\frac{e\hbar\vec{k}\cdot\vec{E}}{m}\frac{\partial f^{0}\left(E_{\uparrow}\left(\vec{k}\right)\right)}{\partial E} = \sum_{i}\sum_{k'}\left[f_{i}\left(\vec{k'}\right)\left(1 - f_{\uparrow}\left(\vec{k}\right)\right)\right]\Gamma_{k'_{i}}^{\bar{k}_{\uparrow}} - f_{\uparrow}\left(\vec{k}\right)\left(1 - f_{i}\left(\vec{k'}\right)\right)\Gamma_{\bar{k}_{\uparrow}}^{\bar{k'}}\right]$$
(2. 18)

où le terme de droite tient compte de la transition entre l'état  $(\vec{k}_{\uparrow})$  dans la bande  $s_{\uparrow}$  et l'état  $(\vec{k}_{i})$  dans la bande  $i, i \in \{s_{\uparrow}, s_{\downarrow}, d_{\uparrow}, d_{\downarrow}\}$ .

La résolution de ce système d'équation se fait en utilisant une fonction d'essai et en séparant la contribution pour les spin « *up* » de celle des spin « *down* ». On pourra se reporter à pour plus de détails. On aboutit a :

$$-\frac{e\hbar}{m}\vec{k}.\vec{E}\frac{\partial f^{0}\left(E_{\uparrow}(\vec{k})\right)}{\partial E} = \frac{f_{\uparrow}(\vec{k}) - f^{0}\left(E_{\uparrow}(\vec{k})\right)}{\tau_{\uparrow}} + \frac{f_{\uparrow}(\vec{k}) - f_{\downarrow}(\vec{k})}{\tau_{\uparrow\downarrow}}$$

$$-\frac{e\hbar}{m}\vec{k}.\vec{E}\frac{\partial f^{0}\left(E_{\downarrow}(\vec{k})\right)}{\partial E} = \frac{f_{\downarrow}(\vec{k}) - f^{0}\left(E_{\downarrow}(\vec{k})\right)}{\tau_{\downarrow}} + \frac{f_{\downarrow}(\vec{k}) - f_{\downarrow}(\vec{k})}{\tau_{\uparrow\downarrow}}$$
(2. 19)

Ces transformations aboutissent à l'introduction d'un nouveau temps de relaxation  $\tau_{\uparrow\downarrow}$ , dit temps de relaxation avec spin-flip qui correspond à des transitions de la bande s à la bande d avec changement de spin. Le terme de spin-flip tend à une augmentation de la résistivité car le canal le moins résistif (celui qui à le moins d'état possible pour transiter vers la bande d) peut être diffusé avec spin-flip vers l'autre bande. Ce mécanisme est appelé mélange de canaux (mixing en anglais).

La résolution du système d'équations 2. 19 permet de trouver l'expression de la résistivité totale :

$$\rho = \frac{\rho_{\uparrow}\rho_{\downarrow} + \rho_{\uparrow\downarrow} \left(\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}\right)}{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow} + 4\rho_{\uparrow\downarrow}},$$

$$avec \quad \rho_{i} = \frac{m^{*}}{ne^{2}\tau_{i}} \qquad i \in \left\{\uparrow, \downarrow, \uparrow\downarrow\right\}$$

Contribution des magnons à 1/τ<sub>↑↓</sub>: Nous allons maintenant calculer la contribution des magnons à τ<sub>↑↓</sub>. Dans les études de Kasuya, Mannari [9] et Goodings, le terme de spin-flip n'est pas pris en compte : sa contribution à la résistance est pourtant la plus importante. Fert a évalué ce terme. Nous allons rappeler dans quel cadre il l'a fait.

Nous nous plaçons dans le cadre d'une interaction s-d qui s'exprime sous la forme :

$$V_{s-d} = -\sum_{\vec{k},\vec{k}'} \sum_{n} J(\vec{k} - \vec{k}') \exp(i(\vec{k} - \vec{k}') \vec{R}_{n})$$

$$\times \{(a_{\vec{k}\uparrow}^{*} a_{\vec{k}\uparrow} - a_{\vec{k}\downarrow}^{*} a_{\vec{k}\downarrow}) S_{z}^{n} a_{\vec{k}\uparrow}^{*} a_{\vec{k}\downarrow} S_{n}^{-} a_{\vec{k}\downarrow}^{*} a_{\vec{k}\uparrow} S_{n}^{+} \},$$

où les opérateurs a sont les opérateurs d'annihilation et de création des électrons  $s, S_n$  est l'opérateur de spin d'un électron non-apparié du site n, et J est l'intégrale d'échange entre un électron non-apparié du site n et un électron de conduction de vecteur d'onde  $\vec{k}$ . Le taux de transition correspondant au processus  $\vec{k} \uparrow \rightarrow (\vec{k} + \vec{q}) \downarrow$  avec absorption d'un magnon de vecteur d'onde  $\vec{q}$  s'exprime sous la forme :

$$P(\vec{k}\uparrow,(\vec{k}+\vec{q})\downarrow) = \frac{4\pi SNJ^{2}(\vec{q})}{\hbar} \frac{1}{\exp(\epsilon_{q}/k_{B}T)-1} f^{0}(E_{\uparrow}(k))$$
$$(1-f^{0}(E_{\uparrow}(k)+\epsilon_{q}))\delta(E_{\downarrow}(k)+\epsilon_{q}-E_{\uparrow}(k))$$

Reste ensuite en tenir compte de toutes les contributions des processus  $\bar{k} \uparrow \to (\bar{k} + \bar{q}) \downarrow$  et  $\bar{k} \downarrow \to (\bar{k} + \bar{q}) \uparrow$  pour achever le calcul.

Pour la suite du calcul, les électrons de conduction obéissent à une relation de dispersion parabolique de la forme :

$$E_{\uparrow,\downarrow} = \frac{\hbar^2}{2m^*} k^2 \mp NJ(0)S.$$

Les deux surfaces de Fermi sont donc sphériques, de rayons  $k_{F^{\uparrow}}-et-k_{F^{\downarrow}}$  , séparées de  $q_1$  :

$$q_1 = \frac{2m^*}{\hbar^2} \frac{NJ(0)S}{k_E} \langle \langle k_F \rangle.$$

# Références

- [1] P. B. Visscher et L. M. Falicov. "Fermi Surface Properties of Metals". Phys. St. Sol. B 54, 9, 1972.
- [2] A. Bournel. <u>Magnéto-électronique dans des dispositifs à semiconducteurs</u>. Ann. Phys. Fr. 25, No 1, 2000.
- [3] R. Meservey et P. M. Tedrow, Phys. Rep. 238, 172, 1994.
- [4] I. I. Mazin. Phys. Rev. Lett. 83, 1427, 1999.
- [5] Arthur P. Cracknell. <u>The Fermi Surface</u>. <u>II</u>. <u>d-block and f-block Metals</u>. Advances in Physics. 20, (1971).
- [6] A. Fert et I. A. Campbell, J. Phys. F 6, 849 (1976).
- [7] K. M. Schep, P. J. Kelly, et G. E. W. Bauer, Phys. Rev. Lett. 74, 586 (1995).
- [8] O. Schwoebken <u>transport properties of metallic multilayers with ferromagnetic alloys</u>, master Thesis 1999.
- [9] I. Mannari, Prog. Theo. Phys. 22, 325, 1959.

# Chapitre 3 : Méthodes de calculs

### 3.1 Introduction

La théorie des états électroniques dans un cristal infini est d'une grande importance pour une bonne compréhension des propriétés physiques et chimiques de la matière condensée. Cette théorie a consisté initialement à négliger le mouvement des noyaux et à traiter les électrons comme des particules qui se meuvent dans le champ crée par ces noyaux fixes, c'est à dire que les noyaux sont considérés comme sources du potentiel coulombien ; c'est l'approximation de Born-Oppenheimer.

La justification de cette approximation est le fait que les électrons sont beaucoup plus légers que les noyaux, donc leurs mouvements sont beaucoup plus rapides. Le problème de la structure électronique consiste à trouver l'état fondamental d'un système de N électrons en interaction et soumis aux actions des potentiels électrostatiques induits par les noyaux. Pour trouver ces états propres il est nécessaire d'introduire d'autres approximations. La plus importante entre elle est l'approximation mono-particule, dans laquelle un électron est soumis à un potentiel effectif  $\rho(\bar{r})$  moyen qui est la somme du potentiel électrostatique des noyaux et des autres électrons plus une correction due à l'énergie d'échange et de corrélation. On a ainsi amené le problème à N particules à un problème à une particule. Des méthodes pour déterminer le potentiel effectif moyen sont proposées par Hartree, Fock, et Slater [1]. Ces approximations restent numériquement insurmontables.

### 3.2 Théorie de la fonctionnelle de densité

Une autre manière de formuler et de résoudre le problème de la structure électronique du solide est d'utiliser la théorie de fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory DFT) de Hohenberg et Kohn [2] qui consiste à écrire l'énergie totale du système des électrons en interactions comme une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ . En utilisant le principe variationnel de Ritz ils ont montré que la densité réelle rend l'énergie minimale.

$$E_{0} = \min_{\Psi} \{ \langle \Psi | H | \Psi \rangle \} = \min_{\rho} E(\rho)$$
 (3.1)

où  $|\psi\rangle$  est la fonction d'onde de tous les électrons. Pour un système de spins non polarisés l'énergie totale est donnée par :

$$E = E(\rho) = T(\rho) + E_{H}(\rho) + E_{ei}(\rho) + E_{ii}(\rho) + E_{xc}(\rho)$$
(3.2)

ou T est l'énergie cinétique des électrons non interagissant,  $E_{el}$  l'énergie d'interaction électronnoyaux,  $E_{ll}$  l'énergie d'interaction mutuelle des noyaux, et  $E_{ll}$  l'énergie de Hartree

$$E_{II}(\rho) = \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}|} d\vec{r} d\vec{r}$$
(3.3)

et E<sub>xc</sub> est l'énergie d'échange et de corrélation.

Pour un système de spins polarisés l'expression (3. 2) devient :

$$E(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = T(\rho) + E_{H}(\rho) + E_{ei}(\rho) + E_{ii}(\rho) + E_{xe}(\rho \uparrow, \rho \downarrow)$$
(3.4)

Malheureusement, la DFT ne donne pas une forme explicite de la fonctionnelle de  $E(\rho)$ 

Kohn et Sham [3] ont écrit la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  comme la somme des densités à une particule<sup>1</sup> et en remplaçant (3. 2) par :

$$E_0 = \min_{\alpha} E[\{\varphi_i\}] \tag{3.5}$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i} |\varphi_{i}(\vec{r})|^{2} \tag{3.6}$$

Et en tenant compte de l'orthonormalisation des orbitales de Kohn-Sham

$$\left\langle \mathbf{\varphi}_{i} \left| \mathbf{\varphi}_{j} \right\rangle = \delta_{ij} \tag{3.7}$$

la fonctionnelle à minimiser est :

$$G(\varphi_{i}(\vec{r})) = E(\varphi_{i}) - \sum_{i=1}^{\infty} \Lambda_{i,j} \int d\vec{r} \varphi_{i}^{*}(\vec{r}) \varphi_{j}(\vec{r})$$
(3.8)

où  $\Lambda_{i,j}$  sont les multiplicateurs de Lagrange. En utilisant le principe variationnel on obtient :

$$-\left(\Delta + V_{\text{eff}}(\vec{r})\right)\phi_{i}(\vec{r}) = \sum_{i} \Lambda_{i,j}\phi_{j}(\vec{r})$$
(3.9)

une transformation unitaire dans l'espace de Hilbert conduit aux équations canoniques :

$$-(\Delta + V_{eff}(\vec{r}))\varphi_{i}(\vec{r}) = \varepsilon_{i}\varphi_{i}(\vec{r})$$
(3. 10)

où

 $<sup>^{1}</sup>$  On considère des quasi-particules sans interaction, et qui produira la densité réelle ho

$$V_{\text{eff}} = e^2 \int \frac{\rho}{\left|\vec{r} - \vec{r}'\right|} dr + \sum_{\vec{R}\vec{\tau}} \frac{z_{\tau}}{\left|\vec{r} - \vec{R} - \vec{\tau}\right|} + \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho}$$
(3.11)

Le premier terme est le potentiel de Hartree, le deuxième est l'interaction électron noyaux, et le dernier décrit l'échange et la corrélation, qui a une dépendance inconnue de la densité.

L'exactitude de la méthode dépend de façon cruciale de la forme donnée à  $E_{xc}$  .

Dans l'approximation de la densité locale, qui est une généralisation de l'énergie d'échange et de corrélation de Dirac-Slater, la fonctionnelle *E* s'écrit :

$$E_{xc} = \int \varepsilon_{xc} (\rho) \rho(\vec{r}) d^3r \qquad (3.12)$$

L'énergie d'échange et de corrélation par particule  $E_{xc}$  ne dépend pas explicitement de r alors le potentiel est donné par<sup>2</sup>:

$$V_{xc} = \frac{\delta(\rho \varepsilon_{xc}(\rho))}{\delta \rho}$$
 (3.13)

La solution de l'équation de Kohn Sham s'effectue d'une manière auto cohèrente. Pour des électrons dans un cristal parfait le fait que le potentiel soit invariant par n'importe quelle translation d'un vecteur  $\vec{T}=n^ia_i$  où  $\vec{a}_i$  sont les vecteurs de base, l'équation de Kohn-Sham devient<sup>3</sup>:

$$\left(-\Delta + V_{\text{eff}}(\vec{r})\right)\varphi_{k,i}(\vec{r}) = \varepsilon_{i}\varphi_{\vec{r},i}(\vec{r}) \tag{3.14}$$

$$E_0 = \sum_{\infty} \varepsilon_i + E_{xd} - \int d^3r \left( V_{xc} + \frac{1}{2} V_H \right)$$
 (3.15)

La fonction d'onde est donnée par un déterminant de Slater des fonctions d'ondes de monoparticule. Maintenant que l'équation mono-particule est bien définie, il est crucial de choisir un bon ensemble des fonctions de base sur lequel on développera la fonction d'onde  $\phi_{\vec{k}}(\vec{r})$ .

$$\delta E_{xc} = \delta \int (\rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho)) d^3 r = \int \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho))}{\delta \rho} \delta \rho . d^3 r$$

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> L'énergie d'échange et de corrélation par particule  $E_{xc}$  ne dépend pas explicitement de r alors  $\nabla \varepsilon_{xc}(\rho) \delta \vec{r} = 0$ .

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> L'invariance par translation traduit par [T, H] = 0 ce que implique qui  $\vec{k}$  est un bon nombre quantique.

Avant d'entamer la méthode de calcul, on rappelle brièvement comment le problème de bande d'énergie a été abordé dans le passé. Dans ce contexte nous notons que les méthodes traditionnelles peuvent être divisées en celles qui expriment les fonctions d'onde comme une combinaison linéaire de certaines fonctions de bases fixes, telles que les ondes planes ou les orbitales atomiques, et celles qui utilisent des méthodes cellulaires (APW, KKR) qui utilisant les ondes partielles. Toutes ces méthodes ont des points forts et faibles. L'approche la plus simple sans doute est d'exprimer la fonction d'onde comme une série de Fourier, mais puisqu'un nombre extrêmement grand d'ondes planes est exigé pour décrire les oscillations rapides près des noyaux, cette méthode n'est pas pratique. Elle peut devenir efficace pour les matériaux à orbitales délocalisées à condition d'orthogonaliser ces ondes aux états de cœur. Cette forme est connuc comme la méthode des ondes planes orthogonalisées (OPW), qui a donné naissance à la théorie pseudo-potentielle. Pour des bandes étroites comme les bandes des métaux de transition, on doit ajouter les orbitales localisées aux ondes planes, la méthode résultante est dite hybride. Dans la méthode des liaisons fortes Tight Binding ou de LCAO, on emploie comme fonctions de base des états liés des atomes libres, et la fonction d'onde pour un électron dans le solide est alors exprimée en termes de sommes de Bloch de ces orbitales atomiques.

$$\varphi_{\vec{k}}^{i}(\vec{r}) = \sum_{Rlm} C_{lm}^{i} e^{i \vec{k} \vec{R}} i^{l} R_{l} (|\vec{r} - \vec{R}|) y_{l}^{m} (r - R)$$
(3. 16)

Par des techniques variationnelles standards on obtiendra un ensemble d'équations linéaires

$$\sum_{L'} \left( H_{LL'} - E_j (\bar{k}) O_{LL'} \right) C_{L'}^j = 0$$
 (3. 17)

en termes de  $H_{LL}$  et  $O_{LL}$  qui sont les éléments de matrice hamiltonien, et de recouvrement. On démine alors les valeurs propres  $E_j(\vec{k})$  et les vecteurs propres  $C_L^j$ . La méthode LCOA est une méthode typique de base fixe, et ses avantages sont la description locale atomique et l'utilisation du problème algébrique pour déterminer les valeurs propres (3. 17). Les difficultés se situent dans le choix de la base de fonctions d'un ensemble nécessaire pour calculer les éléments de matrice de l'Hamiltonien. Pour résoudre ce problème, Slater [1] a proposé la méthode des ondes planes augmentées APW et l'approximation dite Muffin-Tin MT. Cette approximation consiste à représenter le cristal par un réseau de sphères sans recouvrement, centrées sur les différents sites

atomiques. Dans chaque sphère le potentiel est remplacé par sa moyenne sphérique. La zone interstitielle entre les sphères -le potentiel est supposée constant- égal à sa valeur moyenne « zéro muffin-tin ». Dans la région interstitielle un développement en ondes planes est utilisé. Ceci s'avère être un problème maniable. Cette méthode est la plus largement répandue pour calculer les propriétés électroniques des solides. La méthode de Korringa, Kohn, et Rostoker KKR [4] utilise une expansion à l'intérieur des sphères MT semblable à celle de la méthode APW. Dans la région interstitielle entre les sphères, cependant, le potentiel doit être constant et les fonctions d'ondes sont augmentées par des ondes partielles. L'état de frontière peut être exprimé comme condition pour l'interférence destructive des queues de ces ondes. La formulation algébrique de la condition assortie, diffère pour les diverses méthodes des ondes partielles, mais en général le résultat est un ensemble d'équations linéaires et homogènes de la forme :

$$M(E)B = 0 (3.18)$$

Contrairement à (3.17), la matrice séculaire M a une dépendance en énergie compliquée et non linéaire. Les énergies d'un électron doivent être trouvées individuellement en traçant les racines du déterminant de M en fonction de E. Même pour les matrices de taille modérée, la méthode KKR est numériquement très lourde. En outre, le formalisme de cette méthode est compliqué, et il est difficile d'ajouter des perturbations. La méthode KKR, cependant, a l'avantage de fournir des solutions très précises pour un potentiel muffin tin. Les méthodes linéaires conçues par Andersen [5] sont caractérisées en employant une base des fonctions indépendantes de l'énergie construites à partir des ondes partielles et de leurs premières dérivées par rapport à l'énergie. Ces méthodes mènent donc aux équations séculaires qui sont linéaires en énergie, conduisant à un problème d'algèbre aux valeurs propres (3.17).

Les méthodes linéaires combinent ainsi les ingrédients des méthodes de bases fixes et celles des ondes partielles. C'est le cas de la méthode des orbitales muffin tins linéairisées (LMTO) décrites dans la section 3.4.1.

#### 3.3 Les calculs de structure de bandes :

La forme de la surface de Fermi ainsi que la structure des niveaux d'énergies sont des éléments indispensables à la bonne compréhension et à la bonne interprétation des propriétés physiques. En effet les modèles développés aujourd'hui pour aller au delà des approximations « standard » de la physique du solide tiennent souvent compte de la connaissance de la structure de bandes des

métaux. De plus, certaines propriétés physiques ne peuvent s'expliquer qu'en faisant appel à la structure de bandes et à la forme de la surface de Fermi (effet de Haas van Alphen, par exemple). D'autre part, cette connaissance permet de contrôler les approximations effectuées lorsque on fait de calcul ab-initio.

Néanmoins ces calculs posent des problèmes théoriques et techniques. Concernant ce deuxième point, il faut garder en mémoire le fait que les calculs de structures de bandes sont des calculs de problèmes à N corps avec  $N \cong 6.10^{23}$ . Certaines approximations sont donc obligatoires pour rendre les calculs faisables. D'autres approximations sont nécessaires pour simplifier certaines difficultés théoriques.

Les calculs de structures de bandes sont rendus possibles par trois simplifications suivantes :

- L'approximation « muffin-tin » pour la dépendance spatiale de la densité électronique
- L'abandon des effets relativistes (sauf le spin)
- Le traitement des corrélations et de l'échange par l'approximation de la densité locale.

L'approximation « muffin tin » considère que la densité électronique est de symétrie sphérique et centrée sur chaque noyau, ne recouvrant aucune autre sphère, et constante entre toutes les sphères (figure. 3.1). De nombreux tests ont été effectués pour mesurer la validité de cette approximation, et il semble que dans le cas des structures compactes, très fréquentes pour les métaux cristallisés, elle conduise à des erreurs faibles. De même, si les éléments étudiés ont un numéro atomique inférieur a 50, les effets relativistes sont négligeables. Les effets de corrélation et d'échange ne peuvent être négligés, sinon les calculs seraient limités à l'hydrogène. Cependant de nombreux progrès ont été effectués depuis les années 50. Les développements des théories de fonctionnelles de densité ont permis l'étude des gaz inhomogènes d'électrons en interaction. Nous présenterons rapidement les théories développés par Kohn et Sham [3].

Il reste ensuite à choisir une base de représentation des fonctions d'ondes qui satisfont au théorème de Bloch et qui vérifient le Hamiltonien choisi. À l'intérieur de la sphère la fonction d'onde est généralement décomposée sur une base d'orbitales atomique. C'est le choix de la décomposition dans la zone interstitielle qui a été l'objet de recherches pendant de nombreuses années. Les différentes méthodes utilisées seront rapidement évoquées. Il reste enfin à minimiser l'énergie des différentes fonctions choisies, c'est le rôle de la méthode LSDA, traité dans le paragraphe suivant.

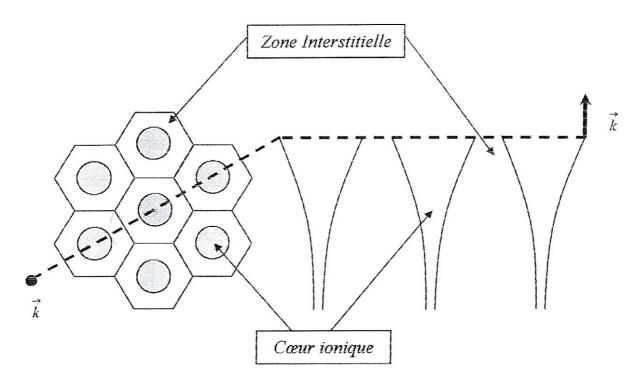


Figure 3. 1 Schéma à deux dimensions de l'approximation "muffin-tin". À droite, coupe du potentiel ionique. Entre les sphères dans la zone interstitielle, le potentiel est nul.

# 3.3.1 L'approximation LSDA

Cette approximation permet de calculer de façon précise certaines propriétés macroscopiques d'une structure cristalline telles que la chaleur spécifique, le module de dilatation. Le fait que les mouvements des électrons à l'intérieur d'un solide soient hautement corrélés a longtemps rendu impossible tout calcul *ab-initio* des systèmes condensés. Cette forte corrélation rend cependant possible la description en termes de quasi-particules indépendantes.

Un électron de la surface de Fermi se déplaçant à l'intérieur du système crée une dépression dans la distribution électronique. Cette dépression est appelé un trou, et l'ensemble électron-trou une quasi-particule. Le mouvement de celle-ci peut être considéré en première approximation comme indépendant du mouvement des autres quasi-particules. Il est alors possible d'analyser ces problèmes à N corps dans un cadre de particules indépendantes en généralisant les hypothèses de champs auto cohérent.

Le traitement des effets de corrélation et d'échange par la théorie de la fonctionnelle de densité repose sur deux résultats de Hohenberg et Kohn [2]. Le premier montre que les propriétés du

niveau fondamental (supposé non dégénéré) d'un système d'électrons en interaction sont des fonctionnelles de la densité électronique  $\rho$ . Le second concerne l'une de ces fonctionnelles, à savoir l'énergie totale  $E[\rho]$ . Hohenberg et Kohn montrent que  $E[\rho]$  prend son minimum pour la densité électronique vraie. Kohn et Sham [3] utilisent cette propriété de minimum pour calculer la densité électronique. Puisque l'approximation de Hartree du *champ self-consistant* est une procédure permettant de minimiser une approximation particulière de l'énergie totale  $E[\rho]$ , ils expriment cette dernière comme une somme de deux termes, le premier étant le terme de Hartree  $E_H[\rho]$ :

$$E[\rho] = E_H[\rho] + E_{xc}[\rho],$$

et le deuxième  $E_{xe}[\rho]$ , appelé terme d'échange et de corrélation regroupe les termes négligés dans l'approximation de Hartree.

Ils réobtiennent alors l'expression de Hartree :

$$\left(-\nabla^2 + V(\vec{r}) - \varepsilon_i\right)\psi_i(\vec{r}) = 0 \tag{3.19}$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i} |\psi_{i}(\vec{\mathbf{r}})|^{2} \Theta(E_{F} - \varepsilon_{i})$$
(3. 20)

Ou  $V(\vec{r})$  est le potentiel cristallin,  $\nabla^2$  est l'opérateur d'énergie cinétique, exprimé en unité réduite, dans la représentation de position,  $\psi_i(\vec{r})$  est la fonction d'onde de la particule et  $\Theta(x)$  est la fonction créneau.

Comme dans la méthode de Hartree, les orbitales, nécessaires au calcul de la densité électronique, sont déterminées par des équations à une particule, contenant une énergie potentielle qui dépend à son tour des densités électroniques. C'est donc une méthode elle aussi self-consistante. La seule différence vient de l'inclusion dans les équations à une particule de  $E_{xc}[\rho]$  dans le potentiel effectif :

$$V(\vec{r}) = 2 \int dr' \frac{\rho(\vec{r}) - \rho_{+}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})},$$

où  $\rho_+(\vec{r})$ est la distribution de charge positive et les  $\epsilon_i$  sont des multiplicateurs de Lagrange introduits pour fixer le nombre d'électrons lorsque les orbitales constituant la densité électronique sont modifiées. Les  $\epsilon_i$  jouent le rôle d'énergie effective de particules simples, même si une identification aussi abrupte demande un raisonnement plus poussé. Ce développement n'est justifié rigoureusement que pour l'état fondamental, bien que l'on ne connaisse que des approximations simples de l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xe}[\rho]$ . Cependant, il offre l'énorme avantage de réduire un problème à N corps à celui d'un ensemble de problèmes à une particule couplés seulement au travers du potentiel V(r).

L'approximation utilisée pour  $E_{xx}[\rho]$  est celle introduite par Kohn et Sham [3] :

$$E_{xc}[\rho] \approx \int d^3r \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^h(\rho(\vec{r})),$$
 (3. 21)

où  $\epsilon_{xc}^h(\rho(\vec{r}))$ est la contribution de l'échange et des corrélations à l'énergie totale. La fonction  $\epsilon_{xc}^h(\rho(\vec{r}))$  est elle-même connue uniquement par approximation, mais elle a été calculée numériquement à une précision qui fait de l'équation 3. 21 la principale approximation des calculs de structures de bande. C'est *l'approximation de densité locale* (LDA), qui suppose que la contribution à l'énergie totale dus a l'échange et aux corrélations de chaque portion non uniforme peut être ajoutée aux autres comme si le gaz d'électrons était localement uniforme.

Les hypothèses principales de cette approximation sont que :

- le trou d'échange et de corrélation est centré sur l'électron ;
- la densité électronique qui crée le trou est de type « gaz d'électrons » (c'est-à-dire possède un spectre d'excitation continu permettant l'écrantage de la charge) et approximativement uniforme à l'échelle du trou.

### 3.4 Méthodes de calcul

L'approximation muffin tin consiste à représenter le cristal par un réseau des sphères sans recouvrement, centrées sur les différents sites atomiques (figure. 3.1). 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 (figure. 3.1), c'est le zéro muffin-tin. Le potentiel muffin-tin s'écrit alors :

$$V(\bar{r}) = \begin{cases} V(r) & pour & r \le S \\ V_{MTZ} & pour & r \ge S \end{cases}$$
(3.22)

### 3.4.1 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 (3. 22) s'écrit ainsi :

$$\phi_{lm}(\vec{r}) = i^{l} Y_{l}^{m}(\hat{r}) \begin{cases} \psi_{l}(r, E) & pour \ r \leq S \\ \kappa[n_{l}(\kappa r) - \cot \eta_{l} j_{l}(\kappa r)] & pour \ r \geq S \end{cases}$$
(3. 45)

où  $\kappa = \sqrt{E - V_{mtz}}$  et la fonction radiale  $\psi_1(r,E)$  est la solution de l'équation de Schrödinger radiale,

$$\left[ -\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E \right] \psi_1(r, E) = 0$$
 (3.46)

cot  $\eta_1$  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 dérivé logarithmique définie comme suit [6] :

$$D = \frac{\partial \ln(\psi(r))}{\partial \ln r}\Big|_{r=s}$$
 (3.47)

on peut montrer que:

$$\cot \eta_1 = \frac{n_1(\kappa S)}{j_1(\kappa S)} \frac{D_1(E) - \kappa n_1'(\kappa S) / n_1(\kappa S)}{D_1(E) - \kappa j_{1'}(\kappa S) / j_1(\kappa S)}$$
(3.48)

pour  $\kappa$  positif. Pour les valeurs de  $\kappa$  négatives, on remplace la fonction de Neumann par une fonction de IIankel de première espèce h¹. Ces fonctions de base ne sont pas convenables. Les orbitales muffin-tins ont été introduites par Andersen [5] 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 [5] sont alors définies par :

$$\chi_{lm}(\vec{r}) = i^{l} Y_{l}^{m}(\hat{r}) \begin{cases} \psi_{l}(r, E) + \kappa \cot \eta_{l} j_{l}(\kappa r) & pour \quad r \leq S \\ \kappa n_{l}(\kappa r) & pour \quad r \geq S \end{cases}$$

$$(3.49)$$

Une caractéristique très importante de cette définition est que la fonction à l'intérieur de la sphère est régulière pour  $r \to \infty$ , tandis qu'à l'extérieur de la sphère la queue 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<sup>4</sup>

 $<sup>^4</sup>$  L'indice L dénote la paire (lm)

$$n_{L}\left(\kappa, \vec{r} - \vec{R}\right) = 4\pi \sum_{L'L'} C_{l'm', l'm'}^{lm} j_{L'}\left(\kappa \left| \vec{r} - \vec{R} \right|\right) n_{L'}^{\star}\left(\kappa \left| \vec{R}' - \vec{R} \right|\right)$$
(3. 50)

ou les coefficients  $C^{lm}_{l'm'}$  sont les coefficients de Gaunt défini par :

$$C_{l',m';l',m'} = \int Y_l^m (\Omega) Y_{l'}^{m'} (\Omega) Y_{l'}^{m'} (\Omega) d\Omega$$
(3.51)

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  $\eta_i$  , à travers la dérivée logarithmique D . On augmente ensuite les MTO dans les sphères muffin-tins :

$$\chi_{lm}(E, \kappa, \vec{r}) = i^{1} Y_{l}^{m}(\hat{r}) \begin{cases} \psi_{l}(r, E) + \kappa \cot \eta_{l} J_{l}(\kappa r) & \text{pour } r \leq S \\ \\ \kappa N_{l}(\kappa r) & \text{pour } r \geq S \end{cases}$$
(3. 52)

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-tins indépendantes de l'énergie, on fait un développement de Taylor au voisinage d'une énergie  $E_{\nu}$  des MTO augmentées :

$$\chi_{lm}(E, \kappa, \vec{r}) = \chi_{lm}(E_{v}, \kappa, \vec{r}) + (E - E_{v}) \frac{\partial \chi_{lm}(E, \kappa, \vec{r})}{\partial E} \Big|_{E_{v}}$$
(3.53)

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

$$\frac{\partial \chi(E, \kappa, r)}{\partial E}\Big|_{E=E_{\nu}} = 0 \tag{3.54}$$

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

$$J_{I}(\kappa r) = -\frac{\dot{\psi}_{I}(r, E_{v})}{\cot \dot{\eta}_{I}(E_{v})}$$
(3. 55)

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

$$J_{1}(\kappa, \vec{r}) = -\begin{cases} \frac{\dot{\psi}_{1}(r, E_{v})}{\cot \dot{\eta}_{1}(E_{v})} & \text{pour } r \leq S\\ j_{1}(\kappa r) & \text{pour } r \geq S \end{cases}$$
(3. 56)

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 (3. 50) soit vérifié :

$$N_{L}(\kappa, \vec{r} - \vec{R}) = 4\pi \sum_{LT} C_{l'm';l'm'}^{lm} J_{L}(\kappa | \vec{r} - \vec{R}|) N_{L}^{*}(\kappa | \vec{R}' - \vec{R}|)$$
(3. 57)

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

$$N_{L}(\kappa, \vec{r} - \vec{R}) = \begin{cases} 4\pi \sum_{L'L'} C_{l'm';l'm'}^{lm} J_{L}(\kappa | \vec{r} - \vec{R} |) N_{L}^{*}(\kappa | \vec{R}' - \vec{R} |) & \text{pour } |\vec{r} - \vec{R} | \leq S \\ n_{I}(\kappa | \vec{r} - \vec{R} |) Y_{I}^{m}(r - \vec{r} - \vec{R}) & \text{ailleurs} \end{cases}$$

$$(3.58)$$

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

Fonction d'essai : Si on définit maintenant la fonction φ normalisée à l'intérieur de la sphère

$$\varphi_1(\vec{r}) = \frac{\psi_1(\vec{r})}{\sqrt{\int_S \psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r})d\vec{r}}}$$
(3. 59)

et en raison de la symétrie sphérique on trouve

$$\varphi_{1}(\mathbf{r}) = \frac{\psi_{1}(\mathbf{r})}{\sqrt{\int_{\mathbf{S}} \psi_{1}^{*}(\mathbf{r})\psi_{1}(\mathbf{r})\mathbf{r}^{2}d\mathbf{r}}} = \frac{\psi_{1}(\mathbf{r})}{\sqrt{\langle \psi(\mathbf{r})|\psi(\mathbf{r})\rangle}}$$
(3. 60)

la notation ( | ) désigne l'intégration sur la sphère.

Si on utilise une fonction d'essai  $\Phi_1(D,r)$ , qui possède une dérivée logarithmique D, définie par<sup>5</sup>:

$$\Phi_1(D,r) = \varphi_1(r) + \omega_1(D)\dot{\varphi}_1(r)$$
 (3.61)

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 :

$$\omega(D) = -\frac{\varphi}{\dot{\varphi}} \frac{D - D_{v}}{D - D_{\dot{v}}}$$
(3. 62)

Au rayon de la sphère muffin-tin,  $\Phi_1$  est donnée par :

$$\Phi_{1}(D,S) = -\frac{\phi}{\dot{\phi}} \frac{D_{v} - D_{\dot{v}}}{D - D_{\dot{v}}}$$
(3. 63)

$$\langle \dot{\varphi}(\mathbf{r}) | \varphi(\mathbf{r}) \rangle = 0$$
 (3. 64)

ou D, $D_{\nu}$  et  $D_{\dot{\nu}}$  sont les dérivés logarithmiques de, respectivement,  $\phi$ , $\phi$  et  $\dot{\phi}$ . Et

$$\dot{\psi}(\mathbf{r}) = \left(\sqrt{\langle \psi | \psi \rangle}\right) \Phi(D(\dot{\psi}), \mathbf{r}) \tag{3.65}$$

 $<sup>^{5}</sup>$  On supprime dans ce paragraphe l'indice  $\,L\,$  et la dépendance en énergie, par commodité d'écriture.

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 (3. 56-65) on redéfinit l'orbitale muffin-tin et la fonction de Bessel augmentée :

$$\chi_{1}(\kappa, \vec{r}) = i^{\ell} Y_{1}^{m}(\hat{r}) \begin{cases} \frac{\kappa n_{1}(\kappa r)}{\Phi_{1}(D(n_{1}), S)} \Phi_{1}(D(n_{1}), r) & \text{pour } r \leq S \\ \kappa N_{1}(\kappa r) & \text{pour } r \geq S \end{cases}$$

$$(3.66)$$

$$J_{l}(\kappa,\vec{r}) = i^{\ell} Y_{l}^{m}(\hat{r}) \begin{cases} \frac{j_{l}(\kappa r)}{\Phi_{l}(D(j_{l}),S)} \Phi_{l}(D(j_{l}),r) & \text{pour } r \leq S \\ j_{l}(\kappa r) & \text{pour } r \geq S \end{cases}$$

$$(3.67)$$

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

$$\psi^{\vec{k}}(E,\vec{r}) = \sum_{L} A_L^{\vec{k}} \chi_L^{\vec{k}}(E,r)$$
(3.68)

On peut écrire la somme de Bloch des MTO

$$\chi_{L}^{\bar{k}}(E,\kappa,\vec{r}) = \chi_{L}(E,\kappa,\vec{r}) + \sum_{R\neq 0} \chi_{L}(E,\kappa,\vec{r}-\vec{R})e^{i\vec{k}\vec{R}}$$

$$= \chi_{L}(E,\kappa,\vec{r}) + \sum_{L'} J_{L'}(\kappa,\vec{r})B_{L',L}^{\bar{k}}$$
(3.69)

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

$$B_{L',L}^{\bar{k}} = 4\pi \sum_{L'} C_{L'L''}^{L} \sum_{R \neq 0} e^{i\bar{k}\bar{R}} \kappa n_l(\kappa r) Y_{l''}^{*m'}(\hat{r})$$
(3. 70)

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

$$\sum_{L'} \left\{ \left\langle \chi_L^{\bar{k}} \middle| H \middle| \chi_{L'}^{\bar{k}} \right\rangle - E(\bar{k}) \middle| \chi_L^{\bar{k}} \middle| \chi_{L'}^{\bar{k}} \right\rangle \right\} A_{L'}^{\bar{k}} = 0 \tag{3.71}$$

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

$$\det\left(\left\langle \chi_{L}^{\bar{k}} \left| H \right| \chi_{L'}^{\bar{k}} \right\rangle - E\left(\bar{k}\right) \left(\chi_{L}^{\bar{k}} \left| \chi_{L'}^{\bar{k}} \right\rangle\right) = 0 \tag{3.72}$$

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 :

$$\left\langle \chi_{L}^{\bar{k}} \left| H \right| \chi_{L'}^{\bar{k}} \right\rangle - E(\bar{k}) \left\langle \chi_{L}^{\bar{k}} \left| \chi_{L'}^{\bar{k}} \right\rangle = n^{-1} \left\langle \chi_{L}^{\bar{k}} \left| H \right| \chi_{L'}^{\bar{k}} \right\rangle_{0} - E(\bar{k}) \left\langle \chi_{L}^{\bar{k}} \left| \chi_{L'}^{\bar{k}} \right\rangle_{0} \right\}$$
(3.73)

L'équation précédente devient :

$$\left\langle \chi_{L}^{\bar{k}} \middle| H - E \middle| \chi_{L'}^{\bar{k}} \right\rangle = \left\langle \chi_{L} \middle| H - E \middle| \chi_{L'} \right\rangle + \left\langle \chi_{L} \middle| H - E \middle| J_{L'} \right\rangle + \left\langle J_{L} \middle| H - E \middle| \chi_{L'} \right\rangle \right\} B_{LL'}^{\bar{k}}$$

$$+ \sum_{L'} B_{L'L'}^{\bar{k}} \left\langle J_{L} \middle| H - E \middle| J_{L'} \right\rangle B_{LL'}^{\bar{k}}$$

$$(3.74)$$

En remplaçant  $\chi$  et J par leurs définitions respectivement (3. 68, 69), et en définissant

$$S_{L'L'}^{\bar{k}} = \frac{B_{L'L'}^{\bar{k}}}{S_{KR_{L}}(\kappa S)\kappa n_{L}(\kappa S)/2}$$
(3.75)

on obtient:

$$\left\langle \chi_{L}^{k} \middle| H \middle| \chi_{L'}^{k} \right\rangle = H_{L,L'}^{k} = \left[ \frac{\omega(n) + E_{v} \left( 1 + \omega^{2}(n) \left\langle \dot{\phi}^{2} \right\rangle \right)}{S / 2\Phi^{2}(n)} \right]_{l} \delta_{L,L'}$$

$$+ \left\{ \left[ \frac{\omega(j) + E_{v} \left( 1 + \omega(n) \omega(j) \left\langle \dot{\phi}^{2} \right\rangle \right)}{\omega(j) - \omega(n)} \right]_{l} + \left[ \frac{\omega(j) + E_{v} \left( 1 + \omega(n) \omega(j) \left\langle \dot{\phi}^{2} \right\rangle \right)}{\omega(j) - \omega(n)} \right]_{l'} - 1 \right\} S_{L,L'}^{k}$$

$$+ \sum_{l,r} S_{l,L}^{k} \left[ \frac{\omega(j) + E_{v} \left( 1 + \omega^{2}(j) \left\langle \dot{\phi}^{2} \right\rangle \right)}{2(D(j) - D(n))^{2} S\Phi^{2}(j)} \right]_{l'} S_{L,L'}^{k}$$

$$(3.76)$$

et les éléments de la matrice de chevauchement

$$\begin{split} \left\langle \chi_{L}^{\vec{k}} \left| \chi_{L'}^{\vec{k}} \right\rangle &= O_{L,L'}^{\vec{k}} = \left[ \frac{I + \omega^{2}(n) \left\langle \hat{\phi}^{2} \right\rangle}{\left(S/2\right) \Phi^{2}(n)} \right]_{I}^{\delta} \delta_{L,L'} \\ &+ \left\{ \left[ \frac{1 + \omega(j) \omega(n) \left\langle \hat{\phi}^{2} \right\rangle}{\omega(j) - \omega(n)} \right]_{I}^{I} + \left[ \frac{1 + \omega(j) \omega(n) \left\langle \hat{\phi}^{2} \right\rangle}{\omega(j) - \omega(n)} \right]_{I'}^{\vec{k}} \right\} S_{LL'}^{\vec{k}} \\ &+ \sum_{L'} S_{LL'}^{\vec{k}} \left[ \frac{1 + \omega^{2}(j) \left\langle \hat{\phi}^{2} \right\rangle}{2(D(j) - D(n))^{2} S \Phi^{2}(j)} \right]_{I'}^{S} S_{L'L'}^{\vec{k}} \end{split}$$
(3. 77)

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  $\kappa$ .

### 3.4.2 Autre méthodes de calcul:

APW et OPW: Dans la sphère, la solution de l'équation de Schrödinger est obtenue par développement en harmoniques sphériques et les fonctions radiales sont obtenues par intégration numérique. Dans les régions de potentiel constant, des ondes planes sont choisies. À la surface de chaque sphère, l'équation de continuité (pour la fonction d'onde mais pas pour le gradient) est résolue en développant l'onde plane en polynômes de Legendre. Ce développement, pour des raisons de traitement numérique, est tronqué. On égalise alors le développement pour  $\phi_{in}$  et  $\phi_{cont}$  (les ondes incidentes  $\phi_{in}$  et transmises  $\phi_{out}$ ). La solution est alors obtenue en combinant les deux solutions et est appelée onde plane généralisée ( $\Delta PW$ ). La méthode des ondes planes

orthogonales (OPW) est basée sur le fait que les fonctions d'ondes de hautes énergies (celles qui nous intéressent, comme les états de conduction) doivent être orthogonales aux états de coeurs des atomes. La fonction d'onde est choisie comme une somme d'ondes planes et d'états de coeur. Les coefficients du développement sont calculés affin que les ondes planes et les états de coeurs soient orthogonales, ce qui a donné son nom à la méthode.

Méthode LCAO: Cette méthode permet le traitement efficace des atomes de transition pour les quels les électrons sont très localisés. En effet les méthodes d'ondes planes sont alors plutôt moins performantes. La fonction d'onde est approximée par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (Linear Combination of Atomic Orbitals). C'est une méthode très utile pour les éléments de transition. Les électrons d sont traités par la méthode LCAO, et les électrons de conduction sont traités par une approximation d'électrons presque libres.

# 3.4.3 La nouvelle méthode du potentiel complet NFP:

#### a. Introduction:

L'augmentation fonctionne par la décomposition de l'espace aux sphères de muffin tin centrées aux différents noyaux et à la région interstitielle, qu'est une région singulière qui reste entre les sphères. Entre chaque sphère atomique, la fonction d'enveloppe analytique est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger qui apparaît lisse à la surface de la sphère. Cette solution est relativement facile à calculer parce que le potentiel est très proche de la forme sphérique, ceci nous permet de trouver une solution simple de l'équation radiale de Schrödinger pour les différents composants du moment angulaire. Précisément, dans ce contexte de définition de l'ensemble de base, près des noyaux le potentiel a été pris en forme sphérique, mais les termes non sphérique sont inclus plus tard convenablement.

Les méthodes de Tous les électrons utilisant l'augmentation sont distinguées par le type de l'ensemble des fonctions d'enveloppe que cette dernière va utiliser. Ce choix est un peu limité par les taches qui sont à notre porté. D'une part, on doit être capable de calculer toutes les quantités requises. Parmi ces quantité, les intégrales de chevauchement, les éléments de matrices de l'Hamiltonien et le module carré de la fonction d'onde pour la densité de sortie. D'autre part, l'ensemble de base doit être aussi simple que possible (pour permettre l'implémentation ou

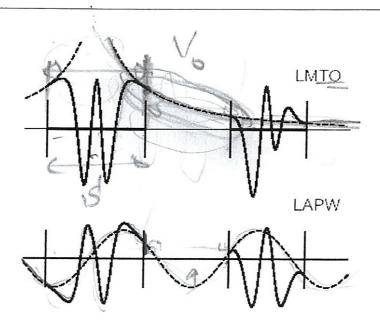


Figure 3. 2 Les fonctions de base de LMTO et LAPW. Tous les deux commencent à partir d'une fonction d'enveloppe lisse (montré à tiret). L'enveloppe est définie comme une fonction de Hankel d'atome centré quand on fait le LMTO et une onde plane dans le cas de LAPW. A l'intérieur des sphères atomiques (montré par des lignes en Gras), les fonctions d'enveloppe sont remplacées par des solution numériques de l'équation de Schrödinger qui a une grande lissage aux frontière des sphères.

l'exécution à un temps fini) et petit (en espérant qu'il mène à une exécution rapide et un petit besoin en mémoire). La méthode des ondes planes augmentées linéairement utilise les ondes planes comme des fonctions d'enveloppe. Chaque fonction d'enveloppe est répartie sous une forme homogène sur la cellule d'unité et elle n'est pas associée à un emplacement spécifique. Un avantage majeur de ce choix est la simplicité. Un inconvénient qui dépend du système, est le grand nombre des fonctions de base qui sera souvent nécessaire.

### b. Description de la méthode

L'approche des orbitales de Muffin Tin linéaires (LMTO) est plus compliquée. Les fonction d'enveloppe sont des *fonctions de Hankel solide*  $H_L(r) = h_l(\kappa r) Y_L(\hat{r})$ , qui se composent de fonction de Hankel radial multiplier par l'harmonique sphérique des angle.

Cet objet a un moment angulaire bien défini L = (l, m) et il est centré à certains atomes spécifiques dans le cristal, où il a une singularité. Les fonctions de base de LAPW et LMTO sont présentée schématiquement dans la figure 3. 2.

Le *NFP LMTO* garde plusieurs aspects de la méthode de LMTO comme: la partition de l'espace en sphères de Muffin Tin et en régions interstitiels, les fonctions de base centrées à l'atome de

moment angulaire bien défini et l'augmentation [7]. Deux nouveaux ingrédients sont introduits:

- Pour enlever les singularités de la fonction de Hankel des enveloppes, en modifiant les fonctions de la sphère centrale et la région interstitiel attenante.
- La procédure de l'augmentation est reformulée similairement au formalisme du pseudo potentiel. L'essentiel c'est que la quantité est représentée par une fonction lisse étendue sur toute la cellule, ce qui est alors modifié en ajoutant des termes locales à l'intérieur de chaque sphère atomique.

### c. Les fonctions de Hankel lisses

L'enveloppe LMTO d'énergie négative résout l'équation de Schrödinger pour un potentiel plat, qui décroît exponentiellement aux grandes distances, et qui a une singularité au site où il est centré. Les fonctions de Hankel lisses sont des fonctions lisses et analytiques dans tout l'espace. Pour utiliser ces fonctions comme des fonctions d'enveloppe ; les paramètres sont choisis de telle sorte que les fonctions se plient loin de la variante non lisse en dehors de la centrale de la sphère atomique.

### d. Les propriétés de base

Tous les renseignements utiles concernant les fonctions de Hankel lisses peuvent être tirés à partir de la figure 3. 3. Pour les grands rayons, la fonction lisse de chaque moment angulaire égale à la fonction de Hankel standard correspondante, et exhibe la même décroissance exponentielle proportionnelle à  $\exp(-\kappa r)$ , spécifie par le paramètre d'énergie négative  $\varepsilon = -\kappa^2$ . Aux petits rayons, les fonctions plient vers le haut graduellement jusqu'à la valeur  $r^l$  prés de r=0. Quand on les multiplie par l'harmonique sphérique  $Y_L(\hat{r})$ , les résultats restent analytiques dans toutes les parties de l'espace.

Le paramètre  $R_{sm}$  est important, qu'est le rayon de lissage associe à la fonction. Il s'avère que la fonction de Hankel standard et son variant lisse sont (pour des raison pratique) égaux où le Gaussien  $\exp\left(-r^2/R_{sm}^2\right)$  est négligeable, disant pour  $r > 3R_{sm}$ . Quand  $R_{sm}$  est augmenté l'inclination en haut commencant aux grandes valeurs de r et la fonction résultante a été lissé plus fortement. Spécifiquement, les valeurs prés de r=0 deviennent plus petites quand l'ancienne singularité est effacée de plus en plus.

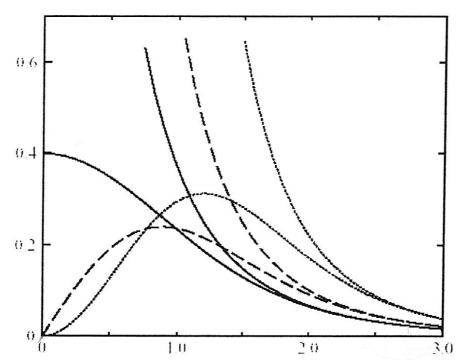


Figure 3. 3 comparaison entre les fonctions de Hankel standards et lisses pour l=0 (lignes continues), l=1 (tiret) et l=2 (lignes pointillées). L'énergie  $\varepsilon$  égale à -1 et le rayon de lissage  $R_{sm}$  égal à l. 0. Pour des grands rayons les fonctions standards et lisses coïncident. Prés de l'origine, la fonction lisse courbée vers le haut graduellement jusqu'à ce qu'elle entre comme  $r^l$ , alors que la fonction standard a une singularité proportionnelle à  $1/r^{l+1}$ .

En générale, deux paramètres distincts déterminent la forme de chaque fonction. L'énergie donne le décroissement aux grands rayons et le rayon de lissage détermine la magnitude du lissage de la fonction. Pour optimiser la base de type d'atome donné, il faut ajuster les deux paramètres.

### e. Définition formelle :

Les fonctions de Hankel lisses sont construites comme suit. Le fonction de Hankel usuelle pour un moment angulaire zéro est :  $h_0(r) = e^{-\kappa r}/r$  où  $\kappa$  définit la décroissance aux grands rayons. En fonction de  $r = \vec{r}$  dans l'espace à trois dimensions,  $h_0$  satisfait l'équation différentielle :

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi \delta(r)$$

où  $\varepsilon = -\kappa^2$  est l'énergie associée à la fonction, ici  $\varepsilon$  toujours prise pour être négative. Ainsi,  $(\Delta + \varepsilon)$  appliqué à  $h_0$  est zéro partout excepté au r = 0, où il y a une singularité de 1/r.

Autrement, on dit que  $h_0$  est la réponse de l'opérateur  $(\Delta + \varepsilon)$  à un terme de source spécifique, c'est-à-dire la fonction delta.

Pour changer la fonction de Hankel standard à la fonction de Hankel lisse, on fait un élargissement de la fonction *delta* (qu'est infiniment pointue) à une fonction gaussienne :

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi g_0(r)$$

En donnant une normalisation convenable à  $g_0(r) = C \exp(-r^2/R_{sm}^2)$ , la fonction de Hankel lisse approchée de la fonction de Hankel standard pour les grands r. quand r devient petit et atteint la portée où  $g_0(r)$  est non négligeable, la fonction se courbe vers le haut doucement (lisse) et se comporte comme  $C^*$   $r^l$  pour  $r \to 0$  (C est un constant). Nous avons aussi besoin des fonctions de Hankel lisses pour les moments angulaires supérieur pour construire les fonctions de base des états s, p, d... en bref, on peut obtenir ça immédiatement par l'application de l'opérateur différentiel  $y_L(-\nabla)$ , défini comme suit. Le polynôme de l'harmonique sphérique  $y(r) = r^l Y_L$  est un polynôme en x, y et z, par exemple  $C(x^2 - y^2)$ . En substituant les dérivés partiels  $-\partial_x$ ,  $-\partial_y$  et  $-\partial_z$  pour x, y et z respectivement, on obtient l'opérateur requis d'une manière simple et direct. Donc la L  $\frac{1}{2}$  immediatement par l'application de Hankel lisse est  $H_L(r) = y_L(-\nabla)h_0(r)$  et satisfait l'équation différentielle :

$$(\Delta + \varepsilon)H_L = -4\pi G_L(r) = -4\pi y_L(-\nabla)g_0(r)$$

On peut calculer analytiquement plusieurs quantités importantes par ces fonctions, par exemple l'intégral de chevauchement et l'énergie cinétique la prévision d'une valeur entre deux parmi eux. On peut aussi développer ces fonctions autour de quelques points dans la cellule unitaire. Pour plus de détail le lecteur est conseillé de consulter la référence [7].

# Références

- [1] Reiner M. Dreizler, et Eberhard K. U. Gross. <u>Density Functional Theory</u>. <u>An Approach to the Quantum Many-Body Problem</u>. Springer 1990.
- [2] P. Hohenberg, et W. Kohn, Phys. Rev. 136, B 864, 1964.
- [3] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1033, 1965.
- [4] A. R. Mackintosh et O. K. Anderson. The Electronic Structure of Transition Metals.
- [5] O. K. Andersen. Phys. Rev. B 12. 3060, (1975).
- [6] H. L. Skriver. The LMTO Method. Springer 1984.
- [7] M. Methfessel, Mark van Schilfgaarde, et R. A. Casali, <u>A full-potential LMTO method based on smooth Hankel functions</u>, in Electronic Structure and Physical Properties of Solids: The Uses of the LMTO Method, Lecture Notes in Physics 535. H. Dreysse, ed. (Springer-Verlag, Berlin) 2000.

# Chapitre 4

# Résultats et discussions

#### 4.1 Détails des calculs

La structure électronique des systèmes considérés a été calculée auto cohérente en utilisant la méthode de la théorie de la densité fonctionnelle avec le potentiel complet de tous les électrons dans la nouvelle base des Orbitales Linéaire de Muffin Tin « NFP LMTO » (New Full Potentiel Linear Muffin Tin Orbitals). Les systèmes ont été modulés comme super cellule avec une cellule élémentaire complexe répétée périodiquement dans les 3 dimensions. Cela signifie que nous considérons les structures multicouches infinies et excluons l'influence des surfaces. L'épaisseur de couche du Fe a été fixée à 4 monocouches (ML) et celle du Cr à 2 monocouches. Pour être spécifique, la partie principale de nos considérations focalise sur la séquence des couches Fe4/Cr2orientées dans la direction (100) (4 monocouches de Fe suivi des 2 monocouches de Cr), où les couches de Fe sont intrinsèquement ferromagnétiques et les couches de Cr sont intrinsèquement antiferromagnétiques. Pour la configuration initiale avec spin parallèle et antiparallèle de couches de Fe subséquent, les itérations convergent à l'énergie minimum correspondant à ces configurations, respectivement. Nous négligeons toutes les relaxations de réseau aux interfaces. Toutes les positions atomiques sont fixées à un réseau idéal de b.c.c. avec un paramètre de réseau de 5.42 u.a qui est le paramètre de réseau du Fe b.c.c. en volume.

Pour Simuler l'alliage d'interfaces ordonnées  $c(2 \times 2)$ nous accroissons le plan « xy » de la super cellule par le facteur 2 .c-à-d. chaque couche atomique est représentée par deux atomes dans la cellule élémentaire. Dans la couche d'interface de Fe, un des atomes de Fe est remplacé par un atome de (Cr, N, Ar resp.), « qui cause une augmentation de la cellule d'unité, dans le plan, par le facteur 2.

### 4.2 L'étude en Volume :

### 4.2.1 Propriétés électroniques

### a. Le Fer b.c.c. en volume

Sur la figure 4.1, nous présentons l'énergie totale en fonction du paramètre de réseau a, ainsi que le moment magnétique correspondant, pour le fer b.c.c. en volume à l'état ferromagnétique. Le minimum d'énergie correspond à un paramètre de réseau égal à 5.23~u.a. et qui donne un moment magnétique égal à  $2.08\mu_{\rm B}$ . Les valeurs du paramètre du réseau et du moment magnétique

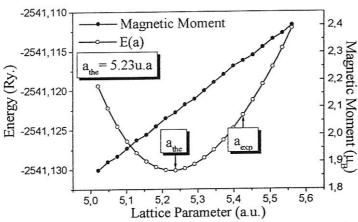


Figure 4. 1Energie totale (carres vides) et moment magnétique (cercles pleins) en fonction du paramètre de réseau pour le fer bcc en volume.

correspondant sont légèrement faibles comparées aux valeurs données expérimentalement 5.42u.a. et 2.28  $\mu_B$  [1].

Sur la même figure, on peut constater que la valeur expérimentale correspond à un état beaucoup moins stable, dont le moment est d'environ  $2.29\mu_B$ . La valeur théorique (calculé) du paramètre de réseau de l'état fondamental sera utilisée dans la suite des calculs concernant le système Fe4/Cr2.

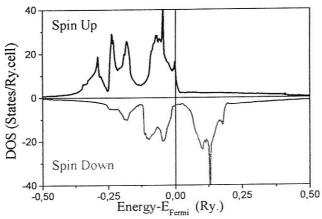


Figure 4. 2 Densité d'états du fer b.c.c. en volume dans l'état ferromagnétique pour le paramètre de réseau théorique.

La figure 4.2 représente la densité d'états correspondant au fer b.c.c. en volume à l'état ferromagnétique pour la valeur théorique du paramètre de réseau a=5.23 u.a. la figure montre

toutes les caractéristiques d'une densité d'états d'un réseau *b.c.c.* ferromagnétique en volume. Par suite, il sera très intéressant de comparer cette densité d'états à celle obtenu, dans le cas de l'étude du système super couche.

#### b. Le Cr b.c.c. en volume

Les calculs antiferromagnétiques de Cr en volume ont été faits en doublant la cellule élémentaire avec deux genres d'atomes ; *spin up* et *spin down*, placés alternativement le long de la diagonale de la cellule (Figure 4.3). Pour traiter les multicouches avec l'accouplement antiferromagnétique, nous avons supposé que les atomes de Cr sont des couches consécutives le long de la direction (001) dans le super cellule qui ont des directions de spin alternatives.

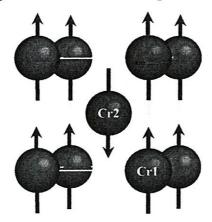


Figure 4. 3 Les deux genres d'atomes de Cr avec des polarisations opposent Placé le long de la diagonale.

La figure 4.4 montre les densités calculées des états pour le Cr antiferromagnétique (AFM) en volume dont le moment magnétique est principalement dicté par la bande d comme prévu. La variation rapide de la densité des états au voisinage de l'énergie de Fermi est responsable de la fluctuation de magnétisme de Cr.

La figure 4.5 montre le comportement de l'énergie totale et le moment magnétique de l'état AFM du Cr b.c.c. en volume, en fonction du paramètre de réseau a avec un paramètre de réseau expérimental égal à 5.44 u.a. [1]. Le minimum d'énergie correspond à un paramètre de réseau égal à a=5.27 u.a. et un moment magnétique de  $\pm$  0.13  $\mu_B$ . La valeur du paramètre de réseau de l'état fondamental est proche de la valeur expérimentale en revanche le moment magnétique est un peu faible par rapport à la valeur expérimental.

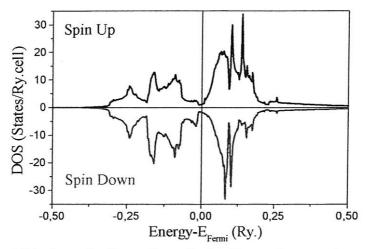
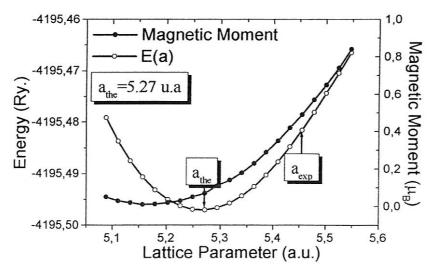


Figure 4. 4 La densité des états calculée pour la couche d du Cr en volume avec le paramètre de réseau théorique pour la structure b.c.c. en volume.

Il est bien connu que l'état de base du Cr en volume est un état antiferromagnétique de type *onde* de spin (SDW) de période égale à 21a et moment magnétique égale à  $0.62\mu_B$  [1].



**Figure 4.** 5 Energie totale (carres vides) et moment magnétique d'un atome de Cr (cercles pleins) en fonction du paramètre de réseau a pour le Cr b.c.c. en volume dans l'état AFM.

# 4.2.2 Propriétés statiques

Pour les propriétés statiques d'équilibre, on a effectué un calcul auto cohérant de l'énergie totale pour plusieurs valeurs de paramètre du réseau au voisinage du paramètre expérimental  $a_0$ .

# a. Module de compressibilité et sa dérivé.

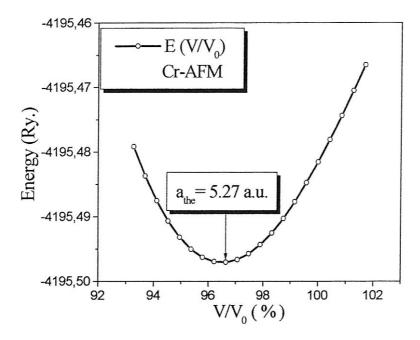
Vinet et al ont proposé un modèle universel de l'équation d'état (UEOS) pour toutes les classes des solides dans une compression, qui est prétendue être supérieure à celle de Birch-Murnaghan EOS [2]. Si nous définissons x comme  $(V/V_0)^{1/3}$ , où  $V_0$  est le volume de l'état fondamentale c-à-d, le paramètre de réseaux à l'équilibre est donnée par le minimum de la  $E_{tot}(a)$ , et H(x) comme  $x^2P(x)/3(1-x)$ , la courbe de  $\ln[H(x)]$  en fonction de (1-x) devrait être presque linéaire selon leur théorie;  $c_x$ -à-d.,  $\ln[H(x)] = \ln B_0 + \eta(1-x)$  et la EOS à une température donnée peuvent être exprimés comme

$$P = 3B_0 \, \frac{(1-x)}{x^2} e^{\eta(1-x)}$$

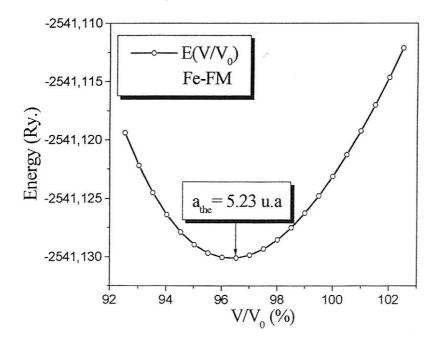
Où  $\eta = \frac{3}{2}(B_0' - 1)$  est la pente de la courbe qui est liée à la dérivée du module de compressibilité B'<sub>0</sub>. Nous avons calculé les valeurs de  $\ln[H(x)]$  et (1-x) en employant les données de pression-volume (P-V) et fait l'adaptation avec la méthode des moindres carrés. La pression P est déterminée à partir de l'énergie totale comme suit :

$$P(V) = \frac{\partial E}{\partial V}$$
 avec  $P(V_0) = 0$ .

Pour déterminer le module de compressibilité, nous avons effectué des calculs auto cohérents pour vingt-et-un volumes différents dans l'intervalle de  $V/V_0 = 1.03$  à 0.92 qui est 12 % autour du volume expérimental d'équilibre pour les deux métaux en volume Cr et Fe, comme il est montré dans les figure 4.6-7.



**Figure 4. 6** la variation de l'énergie totale en fonction du volume  $(V/V_0)$  pour le Cr b.c.c. Avec  $V_0$ : le volume de l'équilibre expérimental du Cr.



**Figure 4.** 7 La variation de l'énergie totale en fonction du volume  $(V/V_0)$  pour le Fe b.c.c. Avec  $V_0$ : le volume de l'équilibre expérimental du Fe.

Dans le tableau 4.1 on montre tous les résultats structuraux obtenues pour les deux métaux et qui sont en bon accord avec les donnés expérimentales.

	a <sub>0</sub> (A°)			B <sub>0</sub> (GPa.)			B' <sub>0</sub> (GPa.)		
	Nos calculs	Autres résultats	Expt.	Nos calculs	Autres résultats	Expt.	Nos calculs	Autres résultats	Expt.
Fe	2.76	2.71	2.87	168	281	168	41 10 <sup>3</sup>	-	-
Cr	2.79	2.80	2.88	190	283	190	$38\ 10^3$	:=:	-

**Tableau 4. 1** Les propriétés structurales du Fe et Cr; paramètre de réseaux d'équilibre  $a_0$  en (A°), le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivé  $B'_0$  en (GPa).

Résultants expérimentaux, référence [8] Autres résultats, référence [9].

### b. Les constantes d'élasticités

Les matériaux cubiques possèdent trois constants d'élasticités indépendantes,  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ . On a évalue ces coefficients par un calcul de l'énergie totale pour un système perturbé. Il est possible de choisir la contrainte pour que le volume reste constant et l'énergie soit en fonction de cette contrainte appliquée. Pour calculer la valeur  $C_{11}$ - $C_{12}$ , on applique un tenseur de contrainte orthorhombique à volume conservé. L'expression qui donne la valeur de  $C_{11}$ - $C_{12}$  est :

$$C_{11} - C_{12} = \frac{1}{2V_0} \frac{\partial^2 E}{\partial \delta^2}$$

et le coefficient C<sub>44</sub> est donné par l'expression suivante :

$$C_{44} = \frac{1}{3V_0} \frac{\partial^2 E}{\partial \delta^2}$$

Avec  $\delta$  est la contrainte appliquée. On utilise un tenseur de contrainte monoclinique à volume conservé.

Le tableau 1 illustre les constantes d'élasticité pour les deux métaux Fe et Cr avec les donnés expérimentales et quelques autres méthodes de calcul. Dans le cas du Fe les résultats sont surestimés, et sous-estimés pour le cas du Cr en comparaison aux donnés expérimental.

		$C_{11}$ - $C_{12}$			C <sub>44</sub>			
	Calculé	Autre	Expt.	Calculé	Autre	Expt.		
		méthode	-		méthode			
Fe	200	-231 <sup>(a)</sup>	95 <sup>(b)</sup>	148	180 <sup>(a)</sup>	117 <sup>(b)</sup>		
Cr	272	344 <sup>(a)</sup>	281 <sup>(b)</sup>	79	250 <sup>(a)</sup>	$100^{(b)}$		

Tableau 4. 2 Les constantes d'élasticités C11-C12 et C44 pour le Fe et le Cr en volume, les donnés en GPa.

- (a) référence [9]
- (b) référence [10]

### 4.3 L'interface Fe/Cr:

## 4.3.1. Résultats expérimentaux :

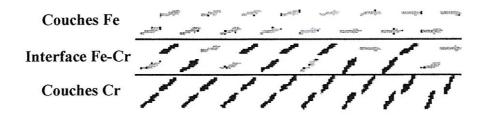


Figure 4. 8 Structure de spin d'une interface de Fe/Cr avec inter diffusion plus de deux couches [4].

Dans le système de Fe/Cr trois interactions différentes sont présentes : une interaction intra couche ferromagnétique Fe-Fe et antiferromagnétique Cr-Cr en chaque couche de Fe ou de Cr, une interaction inter couche AF entre le Fe et le Cr (Figure 4.6). À une interface idéalement plate chacune des trois interactions peut coexister sans aucune frustration aussi longtemps que tous les moments sont orientés dans le plan du film.

Pizzagalli et autres [3] ont prouvé que les données expérimentales contradictoires des moments magnétiques et ordre de spin aux interfaces de Fe/Cr peuvent être expliquées par des instabilités structurales aux interfaces. La distribution électronique de charge à spin polarisée a été calculée par un model TB self consistent combiné avec la méthode récursive d'espace réel. Il a été employé pour interpréter le moment magnétique total des films Cr (001) et des sandwichs Cr/Fe (001) par croissance (MBE) sur Fe (001) à partir des mesures in situ par un magnétomètre de gradient alternatif pendant la croissance de film. Tandis qu'une diminution forte du moment d'échantillon pendant le dépôt de Cr sur une surface très douce a été observée, aucun changement de moment ne s'est produit pour une surface fortement facettée.

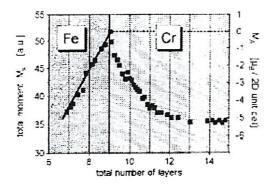
## 4.3.2. Stabilité d'alliage d'interface ordonnée:

Les différents résultats des deux expériences, Figure 4.9 et 4.10, sont conformes au calcul si:

une configuration c(2x2) ferromagnétique de spin possible d'une monocouche de Cr sur  $Fe\ (001)$  qui pourrait être favorable dans des amas de certaine taille et pour des densités élevées;

- un échange possible d'un Cr et un Fe ML dans l'interface;
- > une configuration multi domaine avec le moment net zéro d'une couche mince de Fe sur une surface de Cr due à une densité élevée, sont prises en considération.

Il a montré par plusieurs auteurs que les propriétés structurales des interfaces jouent un rôle



Ca

Figure 4. 9 Moment magnétique spontané d'un film déposer sur l'Au (001) pendant le dépôt séquentiel de Fe (001) et de Cr (001). L'échelle au côté droit donne la densité real du changement de moment pendant le dépôt de Cr, c.-à-d. le changement de moment intégral normalisé au nombre d'atomes de surface [3].

Figure 4. 10 Le moment magnétique spontané du film déposer sur le film Au (001) facetté avec les couche Fe/Cr sous-jacent pendant le dépôt de sandwich Fe/Cr/Fe (l'échelle comme dans figure 4.9). Les épaisseurs étaient vérifiées ex situ par la spectroscopie de fluorescence de rayon X [3].

important dans l'effet GMR. Le rapport de GMR peut changer rigoureusement. Ainsi qu'une ou deux couche d'alliage FeCr à l'interface sont énergétiquement favorables [5]. Nous nous sommes également intéressés à l'influence du type d'impureté dans un système de configuration  $c(2\times 2)$ . Avec la méthode NFP LMTO, seuls des alliages ordonnés avaient été considérés.

# 4.3.3. Résultats numériques:

# a. Introduction

Pour décrire les propriétés de transport dans les multicouches, notre modèle ab-initio repose sur des calculs numériques de structure de bande des super cellules. Les effets de diffusion sont pris en compte en introduisant le temps de relaxation dans les équations de transport de Boltzmann. Le changement de structure électronique induit par les effets de diffusion est négligé ce qui signifie que les calculs tendent à décrire le transport dans la limite de super cellule parfaite. Donc pour interpréter la GMR des systèmes réels, étant donné l'évidence expérimentale d'un mélange

des contributions intrinsèque (potentiel de super cellule) et extrinsèques (potentiels diffuseurs), il faut introduire des diffusions par des imperfections ou impuretés.

La structure d'interface dépend fortement des conditions de croissance pendant le processus de préparation. Sans compter la rugosité mésoscopique et l'inter diffusion, la formation d'un alliage d'interface ordonne peut se produire. Le travail est concentré sur le rôle des alliages d'interface ordonnée.

# b. La structure de l'interface idéale c(1x1)

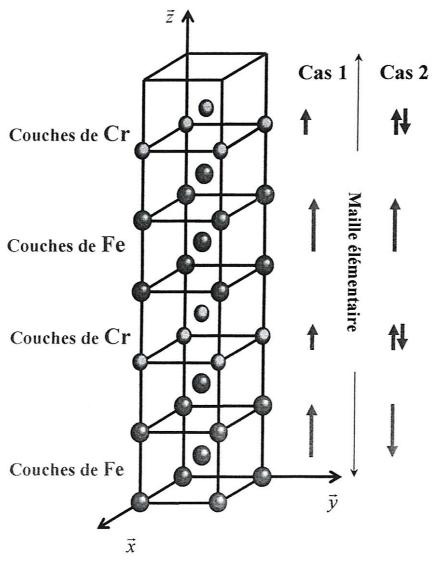


Figure 4. 11 La maille élémentaire du système Fe4/Cr2 (la configuration de l'interface est c(1x1). c.-à-d. idéal voire la section « L'interface c(2x2) d'alliage ordonnée »). La configuration est parallèle dans le Cas 1 et antiparallèle dans le cas 2.

Le système avec les interfaces idéales correspond à l'alliage d'interface du Fe dans la symétrie c(2x2). La structure du système Fe4/Cr2 et Les moments magnétiques des couches sont montrés dans les figures 4.11 et 4.12 respectivement, avec l'accouplement ferromagnétique du système. On remarque que la tendance de l'accouplement antiferromagnétique intra couche de Cr-Cr est brisée [4], en revanche l'accouplement AFM d'intra couche Fe-Cr dans l'interface est dominant [6].

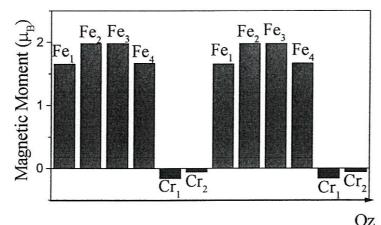


Figure 4. 12 Le moment magnétique de spin de chaque couche pour avec l'accouplement ferromagnétique «configuration parallèle P ».

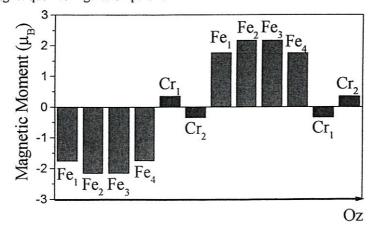


Figure 4. 13 Le moment magnétique de spin de chaque couche pour avec l'accouplement antiferromagnétique « configuration antiparallèle AP ».

Sur la figure 4.13 nous présentons le *deuxième cas* des calculs qui présente l'accouplement antiferromagnétique (AP) des couches de fer à travers les couches de Cr. on constate une

interaction ferromagnétique inter couche Fe-Fe et une interaction antiferromagnétique intra couche entre le Fe et le Cr. ce qui expliqué par la complication supplémentaire dûe aux

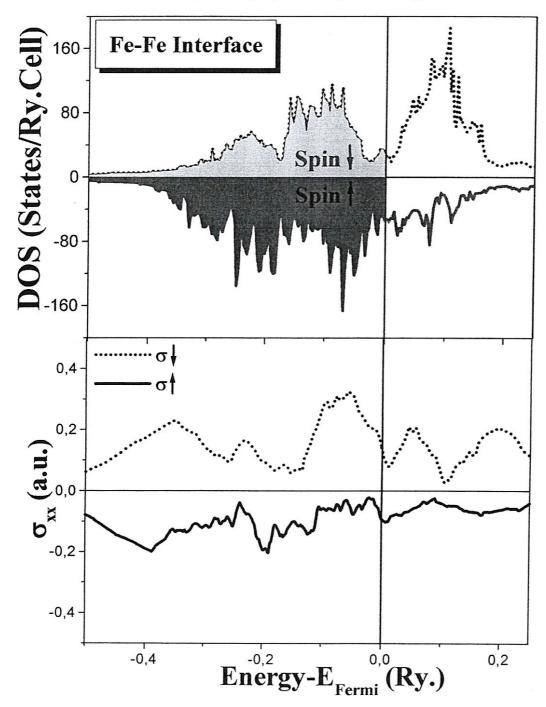


Figure 4. 14 (a) La densité d'états total pour le cas 1 dans la figure 4.11. de l'interface Fe-Fe (b) la conductivité de la géométrie de courant *CIP* en fonction de l'énergie d'électrons pour le spin Up (ligne plein) et le spin Down de l'accouplement parallèle des moment des couches de Fe. La ligne verticale dénotée la position de niveau de fermi.

ondes de densité de spin en Cr, qui cause approximativement une oscillation de deux monocouches de la magnétisation le long des directions (001). Le moment magnétique d'une monocouche de Cr à l'interface s'accouple fortement d'une manière antiferromagnétique avec le moment de la couche adjacente du Fe. Depuis les monocouches de Cr adjacents le couplement est antiferromagnétique, l'onde de densité de spin est frustrée pour un nombre pair de monocouche de Cr dans la configuration P et pour un nombre impair dans la configuration AP. Nous avons calculé la conductivité dans la direction (001) des multicouches Fe4/Cr2 avec la structure b.c.c. pour l'alignement parallèle P et antiparallèle AP de leurs moments magnétiques. En raison de la symétrie tétragonale de la super cellule la conductivité dans le plan CIP (Current In-Plan) est déterminée par le composant  $\sigma_{xx}$  ou  $\sigma_{yy}$  et la conductivité perpendiculaire au plan CPP (Current Perpendicular to Plane)  $\sigma_{zy}$  qu'est la direction de croissance.

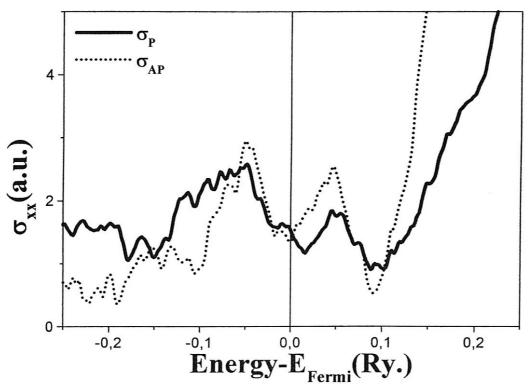


Figure 4. 15 La conductivité électrique dans la configuration de courant CIP pour les deux accouplements des moment : parallèle (ligne plein) et antiparallèle (ligne pointillé).

Sur la figure 4.14 la conductivité est tracée en fonction de l'énergie, ou d'une manière équivalente en fonction de l'énergie de fermi  $E_f$ . Le niveau de fermi se trouve dans la bande d pour les deux orientations de spin. En conséquence, il n'y a pas de grande différence des vitesses de fermi pour les électrons de spin majoritaires et minoritaires (Up et Down respectivement). Cependant, en raison de sa structure b.c.c., la multicouche Fe4Cr2 montre une vallée marquée dans le DOS de spin minoritaire, avec le niveau de fermi se trouvant presque au fond de cette vallée. Par conséquent, l'asymétrie de spin de la conductivité sur la même figure est reliée principalement à l'asymétrie de spin de la densité d'état et de la conductivité au niveau de fermi. On constate dans la figure 4.15 qu'il y a une faible asymétrie entre les propriétés de conduction des électrons de spin Up (c-à-d., de type majoritaire) et Down (minoritaire) de la configuration c(1x1) ou de l'interface idéale Fe-Fe.

### c. la structure de l'interface c(2x2):

Nous dénotons les constituants d'alliage par des impuretés dans le sens d'un arrangement d'impureté périodique dans la couche atomique d'interface.

	Fe	Cr	N	Ar
Fe <sup>(0)</sup>	-1.67	-1.65	-1.55	-1.13
Fe <sup>(1)</sup>	-1.98	-1.86	-1.99	-1.55

**Tableau 4. 3** Les moments magnétiques de l'interface et le dessous de l'interface de l'atome de Fe. Fe<sup>(0)</sup>: dénoter l'atome de Fe à l'interface. Fe<sup>(1)</sup>: l'atome de Fe au dessous de l'interface.

La figure 4.16 représente le moment magnétique locale pour le Fe pur (a), sur le site d'une impureté de Cr dans le Fe (b), N dans le Fe (c) et de Ar dans le Fe (d). Quand un atome de Cr est substitué au Fe la structure électronique de Fe est peu modifiée (structure de bande légèrement décalée). Pour une impureté de N ou de Ar on remarque la diminution du moment magnétique de l'atome du Fe à l'interface et au dessous de l'interface.

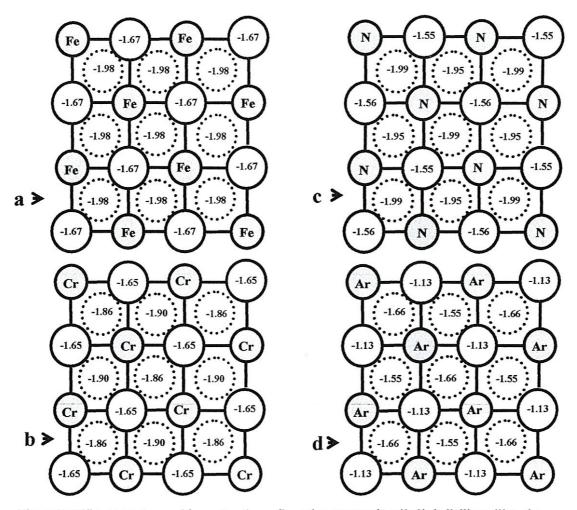


Figure 4. 16 Le moment magnétiques dans la configuration structurale c (2x2) de l'alliage d'interface FeX (X= Cr, N et Ar), avec a le paramètre de réseau de Fe en volume « a=5.42 u.a. ». Si X= Fe la configuration est c(1x1). Les cercles blancs en traient plein (pointillé) représentent les atomes de Fe à l'interface (dessous de l'interface).

Résultats et discussion Chapitre 4

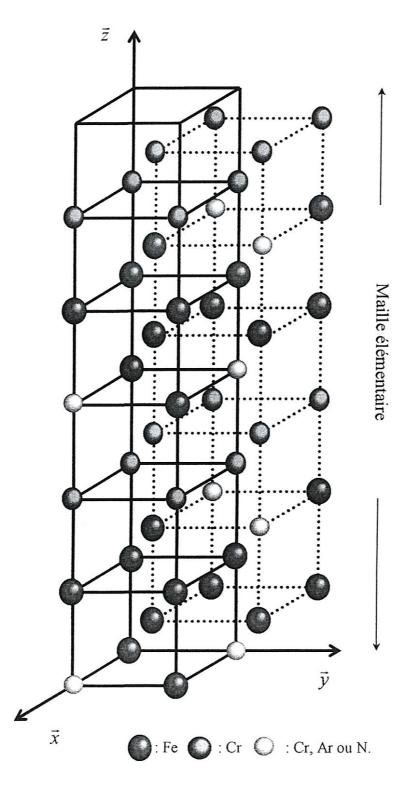


Figure 4. 17 La maille élémentaire du système Fe4/Cr2 avec la configuration structurale de l'interface c(2x2).

Résultats et discussion Chapitre 4

## 4.4 Les propriétés électroniques et magnétiques :

On montre dans les figures 4.18-20 la densité d'états totale de la configuration magnétique

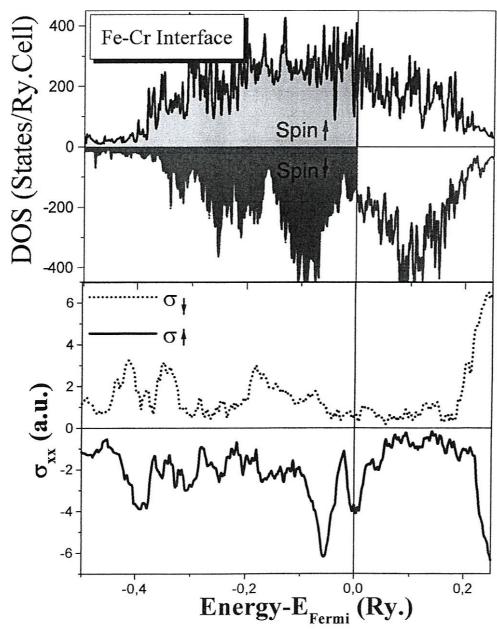


Figure 4. 18 La densité d'états total (a), et la conductivité électrique de la géométrie de courant CIP en fonction de l'énergie d'électrons; pour le spin Up (ligne plein) et le spin Down (ligne pointillé) de la configuration magnétique P de l'interface Fe-Cr. la ligne verticale dénotée la position de niveau de fermi.

parallèle (P) et la conductivité électrique de la même configuration magnétique (P) et pour la configuration de courant dans le plan CIP, pour les déférentes interfaces d'alliage de la configuration structurale c(2x2).

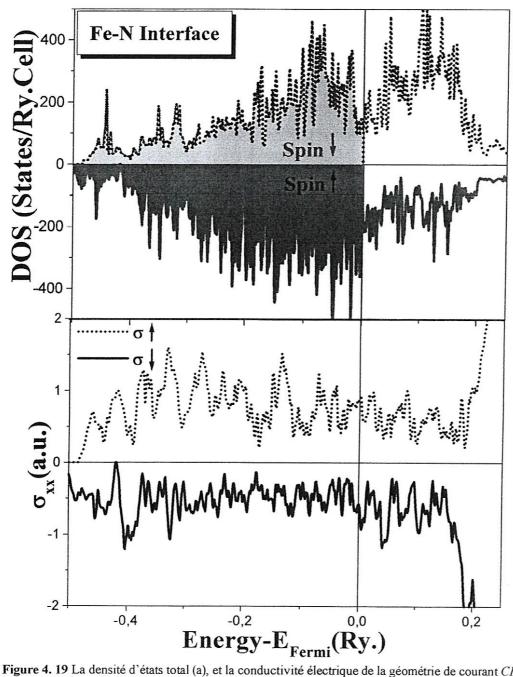


Figure 4. 19 La densité d'états total (a), et la conductivité électrique de la géométrie de courant *CIP* en fonction de l'énergie d'électrons; pour le spin Up (ligne plein) et le spin Down (ligne pointillé) de la configuration magnétique P de l'interface Fe-N. la ligne verticale dénotée la position de niveau de fermi.

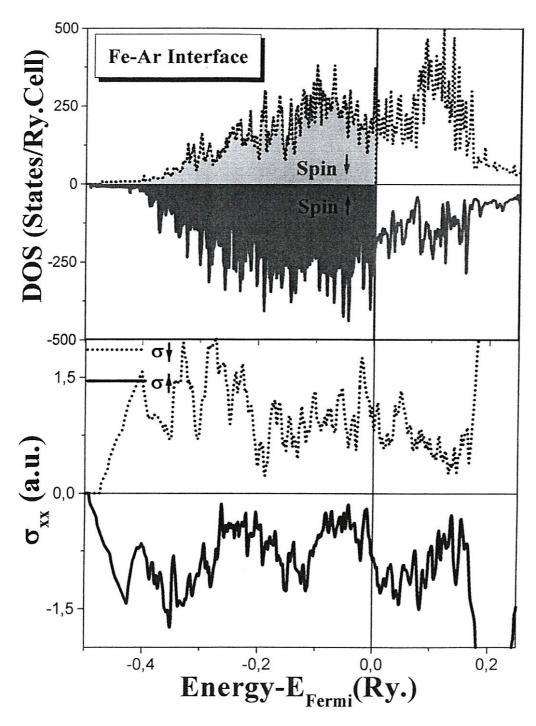


Figure 4. 20 La densité d'états total (a), et la conductivité électrique de la géométrie de courant CIP en fonction de l'énergie d'électrons ; pour le spin Up (ligne plein) et le spin Down (ligne pointillé) de la configuration magnétique P de l'interface Fe-Ar. la ligne verticale dénotée la position de niveau de fermi.

## 4.5 La magnétorésistance géante :

La conductivité électrique dans les deux configurations magnétiques Parallèle et Antiparallèle ; de la configuration CIP du courant électrique est illustrée sur les figure 4.21.

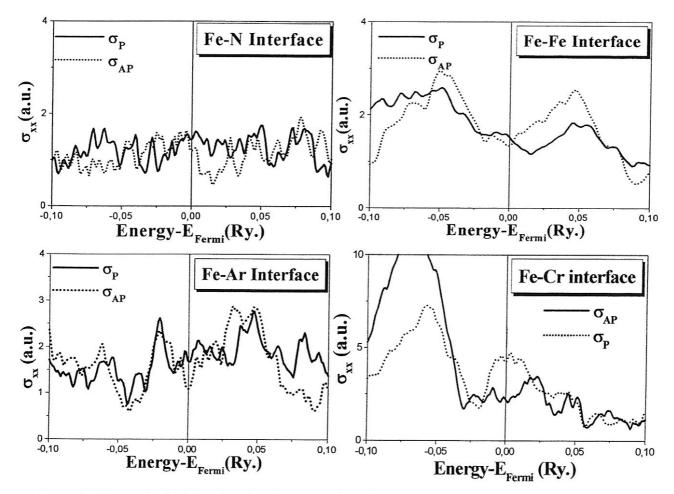


Figure 4. 21 La conductivité électrique dans les deux configurations magnétiques Parallèle et Antiparallèle ; De la configuration CIP du courant électrique.

On constate une asymétrie dans la conductivité au niveau de fermi. Le rapport de Magnétorésistance géante GMR, défini comme :

$$GMR = \frac{R_{AP}(E_F) - R_P(E_F)}{R_P(E_F)}$$
$$= \frac{\sigma_P(E_F)}{\sigma_{AP}(E_F)} - 1$$

Donc la GMR de la multicouche magnétique est d'autant plus élevée qu'il y a une forte asymétrie entre les propriétés de conduction des électrons de spin Up et Down. Voire Tableau 4.3.

L'asymétrie de résistivité des deux canaux de conduction est caractérisée par les coefficients d'asymétrie de spin définis par

$$\beta = \frac{\rho_{\downarrow} - \rho_{\uparrow}}{\rho_{\downarrow} + \rho_{\uparrow}}$$

Où  $\rho_{\uparrow}(\rho_{\downarrow})$ est le résistivité pour le canal de spin  $\uparrow (\downarrow)$ .

	Fe	Cr	Ar	N	Expt.
GMR CPP (%)	375 <sup>(a)</sup> 800 <sup>(b)</sup>	-	-	_	-
GMR CIP	15 <sup>(a)</sup>	98 <sup>(a)</sup>	57 <sup>(a)</sup>	21 <sup>(a)</sup>	80 <sup>(c)</sup>
(%)	200 <sup>(b)</sup>	600 <sup>(b)</sup>	-	-	-
		(3)	(2)	- (3)	*
β	$0.13^{(a)}$	-0.73 <sup>(a)</sup>	$0.035^{(a)}$	0.20 <sup>(a)</sup>	-
	-	-0.71 <sup>(e)</sup>	-	( <b>-</b> )	-

Tableau 4. 4 Le rapport de GMR et le coefficient d'asymétrie des déférents alliages dans la géométrie de Courant dans le plan.

- (a) Nos calculs
- (b) Calculs ab initio, Référence [8]
- (c) Résultat expérimental, Référence [12]
- (d) Résultat expérimental, Référence [13]
- (e) Résultat expérimental, Référence [14]

#### 4.6 La conductivité des états locaux :

Les figures 4.22-25 montrent la conductivité de spin projeté de l'atome de Fe aux déférentes interfaces des alliages ordonné pour les deux directions de spin. Le système avec l'interface idéale correspond à l'alliage d'interface du Fe et il a la symétrie c(1x1). Les densités locales des états sont comparées à sel obtenu pour le Fe en volume.

Nous avons exécuté des calculs pour de petites cellules élémentaires, de telle sorte que tous les atomes de Cr soient à l'interface. Nous constatons dans ces figures qu'on a des asymétries au niveau de fermi pour la conductivité de spin Up et Down et l'asymétrie la plus forte est obtenue pour les impuretés de Cr dans le Fe et la plus baisse est celle de l'interface idéal de Fe. Dans les métaux ferromagnétiques cette asymétrie est dûe à la structure électronique intrinsèque du métal mais aussi aux défauts et impuretés. L'explication réside dans la structure électronique de l'alliage. À cause du décalage en énergie des états électroniques des deux directions de spin dans

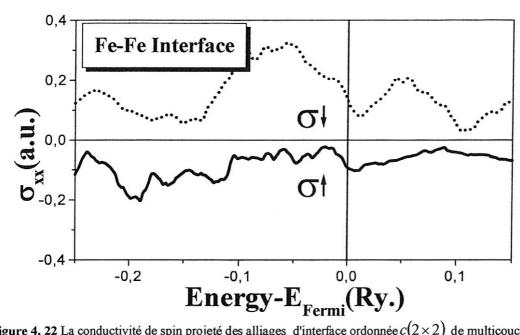


Figure 4. 22 La conductivité de spin projeté des alliages d'interface ordonnée  $c(2 \times 2)$  de multicouche Fe/Cr (001) de l'atome de Fe à l'interface Fe-Fe.

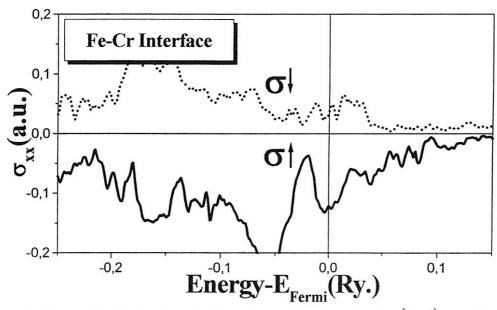


Figure 4. 23 La conductivité de spin projeté des alliages d'interface ordonnée  $c(2 \times 2)$  de multicouche Fe/Cr (001) de l'atome de Fe à l'interface Fe-Cr.

le métal ferromagnétique, leur raccordement avec les états électroniques de l'impureté peut être différent (le cas du Cr) selon la direction de spin considérée, ce qui se traduit par une forte

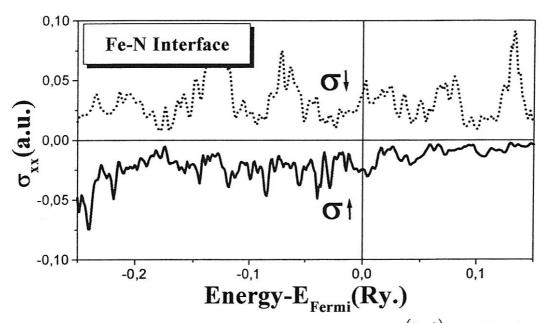


Figure 4. 24 La conductivité de spin projeté des alliages d'interface ordonnée  $c(2 \times 2)$  de multicouche Fe/Cr (001) de l'atome de Fe à l'interface Fe-N

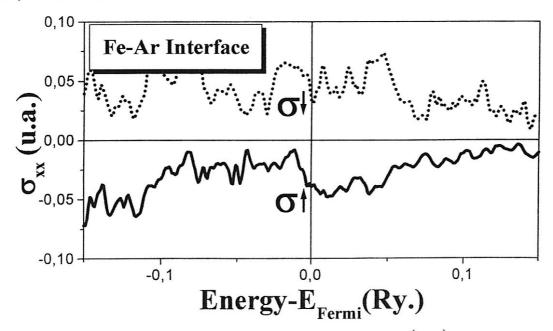


Figure 4. 25 La conductivité de spin projeté des alliages d'interface ordonnée  $c(2 \times 2)$  de multicouche Fe/Cr (001) de l'atome de Fe à l'interface Fe-Ar.

asymétrie en spin de la section efficace de diffusion par l'impureté. La baisse de la résistivité est donc provoquée par occurrence d'un canal rapide et un autre lent dans la configuration Parallèle.

les caractéristiques des trios éléments chimiques sont reflétées dans la conductivité des métaux et provoquent deux scénarios différents pour le transport de charge:

- (i) le courant a un caractère fort de sp (le cas de l'impureté de l'Azote N),
- (ii) et le courant a un caractère fort de d (cas de l'impureté du chrome Cr).

Ces différentes caractéristiques des porteurs courants dans les métaux non magnétiques provoquent une autre source importante de dispersion d'interface. Puisque les spins Up (de type majoritaires) dans le métal ferromagnétique sont principalement des électrons « s p » avec des masses efficaces légères et les spins Down (de type minoritaires) sont des électrons de d avec des masses efficaces lourdes, il est clair que, selon le choix du métal non magnétique, les différente dispersions inter bande « spin dépendant » doivent se produire aux interfaces. Par exemple dans le cas de FeN, un spin majoritaire propage dans le Fe comme mélange des électrons de s, de s, et de s, de s

Ceci signifie qu'un électron dans N, dont le spin est dans la même direction de la magnétisation, peut entrer dans le Fe comme électron de « s p » sans avoir besoin de forte dispersion inter bande. D'autre part, si son spin se dirige dans la direction opposée, il subira une dispersion inter bande parce que dans la bande minoritaire l'électron doit propager comme électron de d. D'ailleurs la dispersion d'inter bande implique les états finals d'un grand DOS, et par conséquent on s'attend à ce qu'une dispersion soit forte.

#### 4.7 Conclusion:

En étudiant le système Fe/Cr (100) dopé par l'insertion d'impuretés aux interfaces, il est apparu que la GMR était très sensible aux conditions de croissance et que la diffusion par les imperfections d'interfaces jouait un rôle important.

Nous avons introduit des impuretés aux interfaces dans lesquelles des atomes de Cr, N et de Ar sont insérés dans la couche d'interfaces de Fe. Alors que les résultats pour l'impureté de Cr restent similaires au résultat expérimental du système non dopé : pour notre calcul est égale à 98%, pour le résultat expérimental est égale à 80% [11]. La GMR disparaît pour le système d'interface idéale ou plate (.c-à-d., pour l'impureté de Fe dans le Fe) 15%. Ces résultats ont montré que l'effet de dopage pouvait conduire à l'augmentation ou à la diminution de l'effet de GMR.

## Références

- [1] S. Mukhopadhyay, G.P. DAS, S.K. Ghosh, A. Paul, A. Gupta, J. Magn. Magn. Matt. 317-326 (2002).
- [2] P. Vajeeston, P. Ravindran, C. Ravil, et R. Asokamani Phys. Rev. B, 63, 045115 (2001).
- [3] P. Bödeker et Al. Phys. Rev. Lett. 81, No. 4, 914-917 (1998)
- [4] L. Pizzagalli, M. Freyss, G. Moraitis, D. Stoeffler, C. Demangeat, H. Dreyssé, A. Vega, S. Miethaner and G. Bayreuther, J. Appl. Phys. 81, 4347 (1997).
- [5] P. Bödeker, A. Hucht, A. Schreyer, J. Borchers, F. Güthoff, and H. Zabel, Phys. Rev. Lett. 81, 914 (1989).
- [6] S. O. Demokritov, C. Bayer, S. Poppe, M. Rickart, J. Fassbender, B. Hillebrends, D. I. Kholin, N. M. Kreines and O. M. Liedke. Phys. Rev. Lett. 90, 097201 (2003).
- [7] H. Dreyssé et C. Demangeat, surf. sci. rep. 28, 65-122 (1997)
- [8] P. Zahn, I. Mertig, M. Richter and H. Eschrig, Phys. Rev. Lett. 75, 2996 (1995).
- [9] C. Kittel, introduction à la physique de l'état solide, 3 ieme édition (1972).
- [10] Michael J. Mehl et D. A. Papaconstantopoulos, Phys. Rev. B 54, 4519 (1996)
- [11] C. R. Krenn, D. Roundy, J. W. Morris Jr, et M. L. Cohen, Mat. Sci. Eng. A (2000).
- [12] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, et J. Chazelas. *Phys. Rev. Lett.* 61, 2472, 1988.
- [13] O. Schwoebken <u>Transport properties of metallic Multilayers with ferromagnetic alloys</u>, Master thesis, (1999).
- [14] C. Vouille Magnétorésistance géante, PHD Thesis (1999).

## Chapitre 5

# Conclusion générale

Le travail de cette thèse a été consacré à l'étude des propriétés électroniques, magnétiques ainsi que la conductivité électrique du système Fe/Cr.

Les systèmes ont été modulés comme supercellule avec une cellule élémentaire complexe répétée périodiquement dans les trios dimensions. La partie principale de nos considérations focalisées sur l'interface Fe/Cr(100). Nous avons considéré deux cas :

- L'interface est idéale.
- L'interface avec défauts où nous avons remplacé un atome de Fe à l'interface par un atome de Cr, ou N ou Ar.

Pour simuler cette situation nous avons augmenté le plan « xy » de la supercellule par un facteur de 02, donc nous avons considéré l'interface comme un alliage ordonné avec la configuration  $c(2\times 2)$ .

La structure des systèmes considérés a été calculée d'une façon auto-cohérente en utilisant la méthode de la nouvelle version du FP LMTO (Groupe de Kotani, Japon). La conductivité a été traitée semi-classiquement en résolvant l'équation linéaire de Boltzmann dans l'approximation de temps de relaxation.

Nous nous sommes intéressés à l'influence de différents éléments chimiques à la Magnétorésistance. Nous avons trouvé que la structure électronique et la conductivité des systèmes multicouches de Fe/Cr(100) était fortement influencer par la formation d'un alliage d'interface ordonné. Le rapport de GMR était principalement calculé dans la structure  $c(1\times1)$  pour les deux configurations CIP et CPP dont le GMR - CPP = 375% et GMR - CIP = 15% qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux. La baisse de résistivité est provoquée par l'occurrence d'un canal rapide et un autre lent dans la configuration P.