

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université de 08 Mai 1945, Guelma
Faculté des Sciences et de l'Ingénierie
Département des Sciences Exactes

THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de

Docteur en Sciences

Spécialité :

Physique

Calcul des propriétés de transport de spin

Par :

Kamel Zanat

Devant le jury composé de :

Président	:	H. Belkhir	Professeur, Université de Annaba
Rapporteur	:	A. Boufelfel	Professeur, Université de Guelma
Examineurs	:	A. Layadi	Professeur, Université de Sétif
		B. Bennecer	Professeur, Université de Guelma
		A. Haroun	Professeur, Université de Sétif

REMERCIEMENTS

Remercions d'abord les quatre membres du jury qui ont eu la très dure tâche de lire, de corriger, de commenter, d'interpréter et d'analyser ce travail.

Donc je tiens à remercier le Professeur H. Belkhir de l'université de Badji Mokhtar pour avoir accepté de présider ce jury.

Je tiens aussi à remercier les Professeurs A. Layadi et A. Haroun de l'université de Sétif pour avoir accepté d'être des membres de ce jury.

Je remercie également le professeur B. Bennecer de l'université de Guelma d'être membre de ce jury.

Je souhaite remercier chaleureusement mon directeur de thèse Professeur Ahmed Boufelfel parce qu'il m'a permis de faire mes premiers pas, de faire mes premières armes, en tant que petit jeune étudiant chercheur, je lui transfère mon infinie gratitude.

Grands remerciements à Ali Bakhtatou pour toutes les remarques et les commentaires linguistiques, je te tire mon chapeau Ali.

Enfin, j'ai une pensée particulière pour tous les thésards rencontrés pendant cette période et qui pour la plupart sont devenus des amis.

ABSTRACT

We have performed self-consistent calculations to study the interlayer exchange coupling and transport properties of FM/Os/FM trilayers (FM = Co, Fe, FeCo and FePt) as a function of the osmium spacer thickness. Our results are in a good agreement with the published experimental results. The antiferromagnetic (AF) coupling observed experimentally in trilayers where Os spacer thickness was 9 – 10 Å and where the ferromagnetic slabs were Fe, Co and FeCo verify very well our calculated results. For FePt/Os/FePt, we have attributed the AF coupling peak observed experimentally at a one monolayer (1 ML) Os spacer thickness to our calculated AF coupling at 1 ML in a disordered magnetic layer and, by introducing the effect of the interface roughness in our calculations, we found that the peak is shifted towards 1.5 ML. We fitted our interlayer exchange coupling (IEC) results to an *Ruderman – Kittel – Kasuya – Yosida* (RKKY) function to the third order to obtain the periods of oscillations and their strengths quantitatively. We have found in a Co/Os/Co trilayer that the values of the oscillation periods of the IEC are 4 and 7 ML ; the latter was observed experimentally. Due to the lack of experimental data for the periods of oscillations in FeCo/Os/FeCo, Fe/Os/Fe and FePt/Os/FePt, we compared our results to another method of calculation and found good agreement. An enhancement in the giant magnetoresistance (GMR) is observed for an ordered ferromagnetic slab compared to systems with a disordered ferromagnetic slab.

Nous avons étudié les oscillations de couplage d'échange inter couches et les propriétés de transport pour une série de multicouches métalliques. Le premier système étant à base d'osmium comme séparateur entre couches ferromagnétiques et le deuxième étant le chrome. Tous les calculs sont basés sur la nature physique de la couche séparatrice, la composition chimique, la structure cristalline et surtout l'épaisseur.

Les techniques de calcul que nous avons utilisé sont considérés comme très performante et auto consistante. Pour le calcul du cas de la couche séparatrice d'Os nous avons utilisé la fonction de Green de surface dans la base TBLMTO en utilisant l'approximation de la sphère atomique pour décrire les propriétés fondamentales de nos supercellules. Pour le cas des couches magnétiques sous forme d'alliages nous avons utilisé l'approximation du potentiel cohérent (CPA).

Le pic le plus répondu expérimentalement pour les couches couplées antiferromagnétiquement, avec (Fe, Co et FeCo) comme couche magnétique, était pour une épaisseur de 9-10Å d'osmium qui correspondait à nos résultats de calcul. Pour le FePt/Os/FePt, nous avons attribué le pic du couplage observée expérimentalement pour une couche atomique d'osmium au cas de notre calcul pour une couche magnétique désordonnée FePt couplée antiferromagnétiquement à l'autre couche magnétique avec la couche séparatrice de 1ML. Si nous introduisons la rugosité de la surface nous avons remarqué que le pic sera décalé vers une épaisseur de 1.5ML.

Nous avons ajusté les résultats de nos calculs avec une fonction RKKY au troisième ordre pour obtenir quantitativement les périodes des oscillations et

leurs intensités. Dans le cas du Co/Os/Os nous avons trouvé que les périodes sont dominés par la valeur 4ML qui n'a pas été observé expérimentalement et la valeur 7ML qui a été observé expérimentalement.

Malheureusement, le manque des résultats expérimentaux dans la bibliographie pour les périodes d'oscillations dans les systèmes FeCo/Os/FeCo, Fe/Os/Fe et FePt/Os/FePt nous a pas permis de comparer avec nos résultats de calcul. Par contre, les résultats par d'autres méthodes de calcul sont valables et sont en bon accord avec les notre.

Nous avons trouvé que le facteur prédominant et contrôlant les propriétés de transport magnétique pour le cas de la couche séparatrice d'osmium est la diffusion inter-bandes. Nous avons trouvé un rapport de GMR de 180% pour une couche magnétique ordonnée de FePt et de 15% pour une couche désordonnée de FePt dans une structure tricouches de FePt/Os/FePt.

مُلَخَّص

إنَّطِلاقًا من حِسابات بِطريقة ذاتية التَنسيق قِمنًا بِدراسة الاقتران المتبادل بين الطبقات وخصائص النقل لِثلاثي الطبقات FM/Os/FM حيث FM = Co, Fe, FeCo, FePt و متعدد الطبقات Fe/Cr ، و ذلك بِدلالة سُمك الطبقة الفاصلة Os و Cr . التَّأثيرات المُحصَل عليها جُدت متوافقة مع التَّأثيرات التجريبية المنشورة.

إنَّ قيم الاقتران المغناطيسي المُضاد المَلاحظ تجريبياً في ثلاثي الطبقات FM/Os/FM أين يُكون سُمك الطبقة الفاصلة Os من 9 إلى 10 Å و الطبقات المغناطيسية مشكَّلة من Fe, Co و FeCo هي جُدت متناسبة مع التَّأثيرات المحسوبة. بالنسبة إلى FePt/Os/FePt تكون قِمة الاقتران المغناطيسي المُضاد المَلاحظة تجريبياً عند سُمك طبقة واحدة من الطبقة الفاصلة Os حيث يمكن إيعازها إلى تلك النتيجة أين وجدنا اقتران مغناطيسي مُضاد عند سُمك طبقة واحدة لِنظام المكون من طبقات مغناطيسية عشوائية الترتيب و بِإدخال تأثير خشونة تداخلات السطوح الفاصلة في

حساباتنا وجدنا أن القمة أزيحت نحو سمك طبقة و نصف من الطبقة الفاصلة Os .

أجرينا محاكاة نظرية للتأرجح المحسوبة للإقتران المتبادل بين الطبقات مع دالة ثلاثية الحدود من النوع Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) لإيجاد أدوار الإهتزازات وكذلك ساعاتها. وجدنا بالنسبة إلى ثلاثي الطبقات Co/Os/Co أن قيم دور الإهتزازات للإقتران المتبادل بين الطبقات هي 4 و 7 طبقات ; و لقد لوحظ هذا الأخير تجريبيا. نظرا للإخفاقات التجريبية لقياس أدوار الإهتزازات لـ Fe/Os/Fe, FeCo/Os/FeCo, و FePt/Os/FePt قمنا بمقارنة نتائجنا مع نتائج نظرية لطرق أخرى و وجدنا توافق جيد.

لوحظت زيادة في المقاومة المغناطيسية في الأنظمة المكونة من طبقات مغناطيسية منظمة الترتيب مقارنة مع الأنظمة المكونة من طبقات مغناطيسية عشوائية الترتيب.

TABLE DES MATIÈRES

1	Introduction de la thèse	1
	Bibliographie de Chapitre 1	3
2	Théorie de GMR et du couplage d'échange magnétique	5
2.1	Couplage d'échange intercouches	5
2.1.1	Calculs de l'énergie totale	5
2.1.2	Modèle de RKKY	6
2.2	Théorie de la magnétorésistance géante	11
2.2.1	Introduction	11
2.2.2	Concepts simples de transport	12
2.2.3	Formalismes	15
2.2.3.1	Modèle de Boltzmann	16
2.2.3.2	Modèle de Buttiker-Landauer	21
2.2.4	Le modèle à deux courants	22
2.2.5	Origines de la GMR	26
2.2.5.1	Potentils dépendant du spin	27
2.2.5.2	Diffusion dépendante du spin	29
	Bibliographie de Chapitre 2	34
3	Théorie de la fonctionnelle de densité et LMTO	35
3.1	Théorie de la fonctionnelle de densité	35
3.1.1	Le problème à plusieurs corps	35

3.1.2	Approximations LDA et GGA	37
3.2	Orbitales de Muffin-Tin linéarisés (LMTO)	39
3.2.1	Approximation des sphères atomiques (ASA)	39
3.2.2	Problème d'un seul site	40
3.2.3	Orbitales de Muffin-Tin et annulation de queue	42
3.2.4	Orbitales de Muffin-Tin linéarisés	43
3.2.5	Hamiltonien et les matrices de chevauchement	45
3.2.6	Paramètres de potentiel	45
3.3	Méthode TB-LMTO et les fonctions de Green de surface	47
3.4	Approximation du potentiel cohérent (CPA)	48
Bibliographie de Chapitre 3		52
4	Calcul Numérique	53
4.1	Structure électronique de surface	53
4.1.1	Equations de Schrödinger et de Dirac	55
4.1.2	Intégration de l'énergie	56
4.1.3	Intégration dans la zone de Brillouin	57
4.1.4	Technique de partition	58
4.1.5	Inversion des matrices tridiagonale	59
4.2	Fonctions de Green de surface	60
4.2.1	Les constantes de Madelung	62
4.2.2	Résolution de la matrice CPA	64
4.3	Le calcul du transport électronique	65
4.3.1	Formalisme	65
4.3.2	Conductance	67
4.3.3	Magnéto-transport	72
Bibliographie de Chapitre 4		76
5	Résultats et discussion	77
5.1	Introduction	77
5.2	Multicouches Fe/Cr	77
5.2.1	Introduction	77
5.2.2	Méthodologie	78
5.2.3	Détails des calculs	80
5.2.4	Résultats et discussion	82

5.3	Tricouches X/Os/X	86
5.3.1	Introduction	86
5.3.2	Méthodologie	89
5.3.3	Détails des calculs	91
5.3.4	Résultats et discussion	95
	Bibliographie de Chapitre 5	112
6	Conclusions et perspective	113
	Appendices	
A	La Condition de continuité	115
B	Principe variationnel	117

LISTE DES TABLEAUX

3.1	Constantes d'écrantage β pour le meilleur valeurs d'écrantage dans une nombre de structure.	48
4.1	Le nombre de couches atomiques ν formant une couche principale PL pour des plans à indice bas pour les trois phases denses.	54
5.1	Les parameters de l'ajustage (fit) pour les deux configurations.	84
5.2	Co/M multicouches où M est un métal de transition ou noble.	87
5.3	Paramètres de structure d'entrée.	93
5.4	Comparaison des valeurs calculées et mesurées des paramètres de réseaux pour la région active.	94
5.5	Les paramètres de l'ajustage (fit) Eq. (5.4).	101

TABLE DES FIGURES

2.1	Les projections des densités de spin pour Co, Cu, Fe et Cr.	28
2.2	Les potentiels dépendant du spin dans une multicouche magnétique pour les deux configurations AP et P pour les électrons majoritaires et minoritaires.	29
5.1	Vue de côté de la supercellule Fe_3/Cr_n	81
5.2	Schéma de la super-cellule $\text{Fe}_3/\text{Cr}_{0.5}\text{N}_{0.5}/\text{Cr}_{(n-2)}/\text{Cr}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ pour le cas $n = 4$ selon la direction de croissance (001) de la phase c.c. La répétition se fait selon les directions (x, y), pour la clarté de la figure nous avons montré uniquement la multiplication selon la direction x	81
5.3	Vue de dessus de la reconstruction $c(2 \times 2)$ de l'azote sur la couche de fer.	82
5.4	Le couplage d'échange inter couches magnétiques en fonction de l'épaisseur de la couche séparatrice du Cr pour les multicouches Fe/Cr pour les deux cas : interface idéal (système A) et pour la présence d'azote (système B).	83
5.5	GMR pour les géométries où le courant est dans le plan en haut et le courant perpendiculaire au plan en bas pour les deux configurations considérées (System A avec les symboles ouverts et système B avec des symboles pleins) du système Fe/Cr.	85

5.6	Le champ de saturation en fonction de l'épaisseur du séparateur non magnétique osmium.	88
5.7	Schéma de la géométrie utilisée lors des calculs.	92
5.8	Couplage d'échange inter couches magnétiques pour l'échantillon A en fonction du nombre de couches atomiques d'osmium.	95
5.9	Couplage d'échange inter couches en fonction du nombre de couches atomiques d'osmium Fe(110)/Os/Fe(110) pour l'échantillon B et FeCo(110)/Os/FeCo(110) avec la couche magnétique comme un alliage désordonné pour l'échantillon C.	97
5.10	Couplage d'échange inter-couches en fonction du nombre de couches atomiques d'osmium FePt(001)/Os/FePt(001) avec la couche magnétique comme un alliage désordonné pour l'échantillon D et un alliage ordonné selon la structure L1 ₀ pour l'échantillon E (c).	98
5.11	Conductivité (gauche) et magnéto-résistance géante (GMR) (droite) pour tous les échantillons en fonction du nombre de couches atomique du séparateur non magnétique n	100
5.12	Profil du moment magnétique dans la configuration AF pour l'échantillon A en (a) et pour l'échantillon B en (b).	103
5.13	Conductivité de multicouche Co _{n} /Cu _{n} (haut) et Fe ₃ /Cr _{n} (bas).	105
5.14	Calcul de la densité d'états dans le cas du spin polarisé du tri-couches Co/Os _{n} /Co dans la configuration FM. La ligne verticale représente le niveau de Fermi. La couche atomique de l'osmium en considération est loin de l'atome du cobalt.	107
5.15	Calcul de la densité d'états dans le cas du spin polarisé du tri-couches Fe/Os _{n} /Fe dans la configuration FM.	108

CHAPITRE 1

INTRODUCTION DE LA THÈSE

Au cours des 20 dernières années, les physiciens ont développé les techniques qui leur permettent de déposer, d'une manière commandée, des couches séquentielles d'atomes dans des plans cristallins réguliers sur une surface. Une telle méthode est l'épitaxie de jet moléculaire (MBE). Par conséquent il est possible de créer, par exemple, des multicouches de métaux avec les propriétés magnétiques exotiques.

Au cours de la dernière décennie, d'importants travaux ont porté sur l'étude de nano structures magnétiques. Ces travaux ont été motivés par la découverte, à la fin des années 80, dans des multicouches métalliques, d'une part du couplage d'échange indirect entre couches ferromagnétiques à travers d'une couche séparatrice [1] et d'autre part de la magnétorésistance géante [2, 3] (importante modification de la résistance des échantillons sous l'effet d'un champ magnétique). Le couplage est le couplage d'échange inter couches. Ainsi, alors que le spin de l'électron a longtemps été négligé dans les phénomènes de transport, sa prise en compte a ouvert une nouvelle branche de la microélectronique : l'électronique de spin.

Notons ici qu'historiquement la première observation de la magnétorésistance géante était sur des échantillons de Fe/Cr en structure de multicouches par deux laboratoires simultanément en 1988 par l'équipe de Fert à France [2] et de Grunberg en Allemagne [3]. D'ailleurs pour ces raisons le prix Nobel de physique de l'année 2007 a été partagé entre ces deux laboratoires.

Une famille de ces multicouches est constituée par deux métaux ferroma-

gnétiques serrant un non ferromagnétique, c.-à-d. la couche séparatrice est non magnétique. Elle peut être métallique ou autres.

De nouveaux effets ont été observés en utilisant des couches séparatrices isolantes (magnétorésistance tunnel) par contre les résultats obtenus avec l'utilisation de couches séparatrices semi-conductrices sont beaucoup plus controversés [4]. Cela provient du fait qu'à l'interface, entre le métal et le semi-conducteur, il se forme facilement des alliages (cristallisés ou non) et/ou des phases ordonnées. Toutes ces phases parasites s'étendent sur plusieurs dizaines de nanomètres et jouent un rôle majeur sur les propriétés du système. En particulier, elles masquent les propriétés qui pourraient provenir d'une interface abrupte entre le métal et le semi-conducteur.

Quand la couche séparatrice est mince le sens du couplage entre les deux couches magnétique oscille entre les états ferromagnétiques et antiferromagnétiques [5]. En d'autres termes, pour certaines valeurs spécifiques des épaisseurs de la couche non magnétique les aimantations des couches magnétiques voisines souhaiteront naturellement se situer dans des directions opposées. En appliquant un champ magnétique intense nous pouvons forcer les aimantations des couches à s'aligner selon la direction de champ appliqué (champ magnétique de saturation). De cette façon on obtient deux valeurs différentes de la résistances, une valeurs au champ nul et un autre valeurs au champ de saturation.

Le reste de la thèse est organisé comme suit. Le deuxième chapitre couvre la théorie générale du modèle de RKKY aussi bien que la magnétorésistance. Dans le troisième chapitre, nous présentons la théorie de base de DFT et nous introduisons la méthode LMTO dans la représentation des liaisons fortes (tight binding) comme outils qui seront utilisés pour construire la fonction de Green de surfaces (SGF). La formulation du SGF pour les propriétés électroniques et de transport est donnée en chapitre quatre. Dans le cinquième chapitre nous présentons une étude ab initio des propriétés magnétiques et de transport des multicouches de Fe/Cr et des tri couches de FM/Os/FM (FM=Fe, Co, FeCo, FePt). Les résultats du CEI calculé, en fonction de l'épaisseur séparatrice, et des rapports de GMR sont donnés et comparés à d'autres travaux théoriques et expérimentaux. Nous montrons également l'effet des impuretés d'Azote et la formation des alliages aux interfaces sur les conductivités.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, and H. Sowers, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2442 (1986)
- [2] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988)
- [3] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, *Phys. Rev. B* **39**, 4828 (1989)
- [4] Zutic, J. Fabian, and S. Das Sarma, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 323 (2004), et leurs références.
- [5] S. S. P. Parkin, N. More, and K. P. Roche, *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 2304 (1990)

CHAPITRE 2

THÉORIE DE LA GMR ET DU COUPLAGE D'ÉCHANGE MAGNÉTIQUE (IEC)

2.1 Couplage d'échange intercouches

Les interactions de couplage qui sont observées dans les travaux expérimentaux sont trop grandes pour être attribuées aux interactions dipolaires magnétiques ; donc on doit considérer quelques mécanismes d'échange indirect. Fondamentalement, il y a deux stratégies qui ont été employées pour étudier théoriquement le couplage d'échange intercouches : (i) calculs d'énergie totale, et (ii) modèles perturbatifs.

2.1.1 Calculs de l'énergie totale

La première méthode consiste à calculer le couplage comme la différence d'énergie totale entre les états avec des alignements antiparallèles et parallèles de la magnétisation. Tels calculs ont été effectués avec la méthode de la liaison forte (tight-binding) [1], ou du premier principe [2, 3].

Pratiquement, ce genre de calcul est très difficile, essentiellement parce que la différence d'énergie est de plusieurs ordres de grandeur plus petite que l'énergie totale elle-même. Donc, il faut faire attention à la convergence et la précision numérique pour éviter des résultats erronés. Une autre limitation importante est que les calculs d'énergie totale sont très exigeants en temps de calcul ; parce que la cellule élémentaire doit être deux fois la cellule élémentaire chimique et le temps de calcul augmente très rapidement

avec la taille en atomes de la cellule élémentaire, tels calculs ont été limités jusqu'aux épaisseurs assez faibles des couches séparatrices.

2.1.2 Modèle de RKKY (théorie de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida)

En raison des difficultés des calculs d'énergie totale, il est recommandé d'attaquer le problème du couplage d'échange intercouches d'une manière différente, qui consiste d'obtenir le couplage directement, sans passer par le calcul de l'énergie totale. Le prix à payer est qu'on doit faire quelques approximations qui doivent être suggérées a priori par intuition physique. C'est essentiellement la philosophie des modèles perturbatifs.

Un certain nombre de différents modèles ont été proposés [4–14]. Dont tous les modèles se fondent sur le même principe fondamentale du mécanisme de couplage : (i) la couche ferromagnétique (F1) interagit avec les électrons de conduction de la couche séparatrice, et induit une polarisation de spin de ce dernier ; cette polarisation de spin s'étend sur toute la couche séparatrice, et interagit par la suite avec la couche ferromagnétique (F2), par conséquent provoquant une interaction d'échange effective entre (F1) et (F2). Les diverses approches diffèrent par leur modélisation du système physique, et par les approximations de simplification qui sont faites. Néanmoins, c'est un dispositif commun dans tous les modèles, dans la limite de grande épaisseur z de la couche séparatrice, le couplage oscille périodiquement avec une période d'oscillation liée à une certaine largeur de la surface de Fermi du métal de la couche séparatrice, et avec un décroissement d'amplitude z^2 .

Nous rappelons ici le modèle de " Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida " (RKKY) [4–7], qui est l'archétype des théories perturbatives de couplage d'échange intercouches. Nous résumons le modèle décrit par Bruno et de Chappert [6].

Nous considérons deux couches monoatomique ferromagnétiques F1 et F2 encastrés dans un métal non magnétique. La distance entre F1 et F2 est $z = (N + 1)d$, où d est la distance entre les plans atomiques et N est le nombre de plans atomiques dans la couche séparatrice. Pour la simplicité, nous nous limitons ici aux couches magnétiques avec l'épaisseur d'une couche atomique ; cette restriction est justifiée, parce que on l'a trouvé expérimentalement que le couplage est généralement indépendant de l'épaisseur des couches magnétiques. En supposant que les couches magnétiques se com-

posent des spins S , situées aux positions atomiques R ; du métal ôte. Le point de départ du modèle RKKY est l'interaction entre deux impuretés magnétiques incluses dans un métal non magnétique (ôte), comme initialement formulés par Ruderman et Kittel [15] pour le cas des spins nucléaires. L'interaction entre un spin S_i localisé à R_i et un électron de conduction (de spin s , au position r) est décrite par un potentiel de contact

$$V_i(r \cdot s) = A\delta(r - R_i) s \cdot S_i \quad (2.1)$$

Ce type d'interaction, quand il a utilisée pour les spins des métaux de transition, qui est une approximation plutôt brute; elle mène à une phase incorrecte pour les oscillations de couplage. L'amplitude d'accouplement est décrite par un paramètre ajustable A . Ces limitations du modèle de RKKY devraient être maintenues dans la mémoire lors de la comparaison avec les résultats expérimentaux. En traitant le type d'interaction Eq. (2.1) comme une perturbation de deuxième ordre, Ruderman et Kittel ont trouvé qu'il produit une interaction d'échange effective entre les deux spins S_i , et S_j :

$$\mathfrak{K}_{ij} = J(R_{ij}) S_i S_j \quad (2.2)$$

où l'intégrale d'échange est

$$J(R_{ij}) = -\frac{1}{2} \left(\frac{A}{V_0} \right)^2 \frac{V_0}{(2\pi)^3} \int d^3q \chi(q) \exp(iqR_{ij}) \quad (2.3)$$

V_0 est le volume atomique et

$$\chi(q) = \frac{V_0}{(2\pi)^3} \int d^3k \frac{f(\varepsilon_k) - f(\varepsilon_{k+q+G})}{\varepsilon_{k+q+G} - \varepsilon_k} \quad (2.4)$$

est la susceptibilité non uniforme de matériau ôte (host matériel) (dans l'unité de $2\mu_B^2/atom$).

L'interaction d'échange $J(R_{ij})$ est donné comme la transformée de Fourier de la susceptibilité non uniforme, parce que le spin S_i polarise le métal ôte comme une source ponctuelle hypothétique du champ magnétique. Une fois l'interaction entre une paire de spins est connue, l'interaction entre les deux couches magnétiques F1 et F2 peut être obtenu par la sommation sur toutes les paires de spins appartenant à F1 et F2, respectivement. Donc, l'expression

de la constante de couplage intercouches est

$$I_{1,2} = \frac{d}{V_0} S^2 \sum_{j \in F2} J(R_{Oj}) \quad (2.5)$$

où O dénote un emplacement dans $F1$ pris comme origine.

Il est utile d'examiner d'abord le modèle de RKKY dans l'approximation de l'électron libre. Ceci rend les calculs analytiquement faisables, de telle sorte que les résultats soient physiquement transparents. Le matériau ôte (host matériel) sera rapproché par un gaz des électrons libres de densité équivalente ; puisque le modèle doit être appliqué aux métaux nobles, nous considérons des réseaux de CFC avec un électron dans la cellule atomique, de tel sorte que le vecteur de Fermi soit

$$k_F = \sqrt[3]{(12\pi^2)/a}$$

où a est le paramètre de réseau. Comme il est bien connu, la susceptibilité non-uniforme des électrons libres a une singularité logarithmique à $q = 2k_F$. Physiquement, la singularité résulte du fait que la distribution de Fermi-Dirac tend vers zéro à k_F . Cette singularité de susceptibilité se manifeste elle-même dans sa transformée de Fourier, c.-à-d. dans $J(R)$, par un période d'oscillation $\Lambda = \lambda_F/2$ ($\lambda_F = 2\pi/k_F$ est la longueur d'onde de Fermi). Ce comportement, connu sous le nom de *phénomène de Gibbs*, est fréquemment trouvé dans la physique. L'expression de l'interaction d'échange a été donnée par Ruderman et Kittel [15] :

$$J(R) = \frac{4A^2 m k_F^4}{(2\pi)^3 \hbar^2} F(2k_F R) \quad (2.6)$$

avec

$$F(x) = \frac{x \cos x - \sin x}{x^4} \approx \frac{\cos x}{x^3} \quad \text{for } x \rightarrow +\infty \quad (2.7)$$

Le couplage intercouches dans l'approximation de l'électron libre est obtenu par la sommation (2.5) avec l'expression ci-dessus Eq. (2.7).

Le problème peut être encore simplifié en remplaçant les couches ferromagnétiques par une distribution de spin uniforme et continue de densité surfacique

équivalente ; c.-à-d., nous effectuons dans l'Eq. (2.5) la substitution

$$\sum_{F2} \rightarrow \frac{d}{V_0} \int_{F2} d^2 R_{\parallel} \quad (2.8)$$

Dans l'équation ci-dessus, R_{\parallel} est la projection de R_{Oj} dans le plan. Cette approximation éloigne le caractère cristallin des couches magnétiques. Le couplage intercouches est alors donné par

$$I_{1,2}(z) \approx -I_0 \frac{d^2}{z^2} \sin(2k_F z) \quad \text{pour } z \rightarrow \infty \quad (2.9)$$

avec

$$I_0 = \left(\frac{A}{V_0} \right)^2 S^2 \frac{m}{16\pi^2 \hbar^2} \quad (2.10)$$

Le couplage intercouches oscille avec le période $\Lambda = \lambda_F/2$ et décroît comme z^{-2} . L'Eq. 2.54 a été dérivées la première fois par Yafet [4]. Ce résultat n'est pas très satisfaisant parce que, (i) pour la densité électronique habituelle $\lambda_F/2 \approx 1\text{ML}$ est trop courte par rapport aux périodes expérimentalement mesurées, et (ii) il ne permet pas des oscillations multipériodiques.

En effet, comme précisé par Chappert et Renard [5], Coehoorn [7], et Deaven et al. [11], le résultat ci-dessus peut être réconcilié avec l'observation expérimentale des longues périodes d'oscillations [16]. L'épaisseur z des couches séparatrices ne varie pas continuellement ; plutôt elle peut avoir seulement des valeurs multiples du nombre entier de d où $z = (N + 1)d$. En raison de ce point, on obtient une période effective qui peut être beaucoup plus grande que $\lambda_F/2$; cet effet s'appelle *aliénation*. La période effective Λ est donnée par

$$\frac{2\pi}{\Lambda} = \left| 2k_F - n \frac{2\pi}{d} \right| \quad (2.11)$$

où n est un nombre entier choisi tels que $\Lambda > 2d$.

La théorie RKKY de couplage intercouches de l'électron libre peut également être comparée avec l'observation des oscillations multipériodiques, si nous reconsidérons l'approximation continue (2.8). Si en effectuant l'intégration continue (2.8) sur F2, la fonction à intégrer est une fonction qui oscille avec une période de l'ordre de $\lambda_F/2$, on peut s'attendre à ce que l'approximation continue (2.8) soit valide. D'une part, si d est grand par rapport à $\lambda_F/2$, il est clair que l'approximation (2.8) n'est plus valable. Afin de développer

cet argument plus quantitativement, dans le modèle RKKY modifié nous devons effectuer la la sommation (2.5) sans faire l'approximation (2.8) [6, 16] :

$$I_{1,2}(z) = -\frac{1}{2} \left(\frac{A}{V_0} \right)^2 S^2 \frac{d}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{+\infty} dq_z \exp(iq_z z) \int d^2 q_{\parallel} \chi(q_{\parallel}, q_z) \sum_{R_{\parallel} \in F2} \exp(iq_{\parallel} R_{\parallel}) \quad (2.12)$$

En raison de l'invariance de translation dans le plan, la dernière somme dans l'équation ci-dessus égale à zéro, sauf que si q_{\parallel} est le vecteur G_{\parallel} qui est un vecteur du réseau réciproque bidimensionnel du métal F2. Donc, l'expression du couplage devient

$$I_{1,2}(z) = -\frac{1}{2} \left(\frac{A}{V_0} \right)^2 S^2 \frac{d}{V_0} \frac{d}{2\pi} \sum_{G_{\parallel}} \int_{-\infty}^{+\infty} dq_z \exp\left(i\left(q_z z + G_{\parallel} \cdot R_{\parallel}^0\right)\right) \chi(G_{\parallel}, q_z) \quad (2.13)$$

où R_{\parallel}^0 est la translation dans le plan requise pour introduire une coïncidence de F2 avec F1. Pour un vecteur donné G_{\parallel} , si l'intégration sur q_z croise la singularité de la susceptibilité $\chi(q)$ (c.-à-d. si $G_{\parallel} < 2k_F$) on obtient une contribution oscillante à $I_{1,2}(z)$, sinon on n'a pas. Donc, le nombre des différentes périodes d'oscillation est donné par le nombre de vecteurs (non équivalents) G_{\parallel} tels que $G_{\parallel} < 2k_F$. Maintenant, il apparaît clairement que la multipériodicité est liée à la structure atomique discrète des plans, et que le nombre de périodes d'oscillation augmente avec le décroissement de la densité atomique dans le plan.

La surface de Fermi des métaux réels part nettement d'une sphère. Donc, afin de pouvoir faire des prévisions quantitatives fiables, on doit relâcher l'approximation de l'électron libre et formuler une théorie générale de RKKY de couplage intercouches, valide pour les surfaces de Fermi non-sphériques. Ceci a été fait par Bruno et Chappert [6], qui ont prouvé que les périodes d'oscillation sont données par les vecteurs q_z^{α} parallèle à la direction z , qui enjambent la surface de Fermi et telle que les vitesses de Fermi correspondantes sont antiparallèles entre eux. La période Λ_{α} correspond à un vecteur donné q_z^{α} (il est toujours possible a choisi q_z^{α} tels que $\Lambda_{\alpha} > 2d$).

La théorie de RKKY peut prédire la coexistence d'une courte et longue période d'oscillation qui a été confirmé ultérieurement pour l'Au (001) par Fuss et al. [17], et pour le Cu (001) par Johnson et al. [18]. C'est le succès principal de la théorie de RKKY.

2.2 Théorie de la magnétorésistance géante

2.2.1 Introduction

La magnétorésistance (MR) est le changement de la résistivité ρ , ou de la conductivité électrique $\sigma = \rho^{-1}$, d'un matériau soumis à un champ magnétique. En général, la résistivité augmente avec le champ magnétique pour les systèmes homogènes ; c'est ce qu'on appelle la Magnétorésistance (MR). Il y a aussi la MR négative, où la résistivité diminue avec le champ. la disparition des domaines des parois, par l'application du champs magnétique, est l'une des causes du changement de la résistivité. En 1988, de nouvelles classes des structures magnétiques se sont développées, les multicouches métalliques, celles-ci sont composées de couches magnétiques séparées par des couches non magnétiques, par exemple, Les systèmes multicouches Fe/Cr et Co/Cu. Si dans un champ magnétique externe nul, les moments des couches magnétiques adjacentes sont antiparallèles (AP) ou aléatoirement orientés, ces multicouches ont montré de grande diminution dans leur résistance par l'application d'un champ magnétique externe, celui-ci a pour effet d'orienter parallèlement (P) les moments des couches magnétiques. Cette grande diminution s'appelle la magnétorésistance géante (GMR). À basses températures, typiquement la GMR est de l'ordre de 50% [19], et peut atteindre 220% [20]. La GMR est habituellement défini comme le rapport entre la différence dans les résistivités d'une multicouche magnétique dans le champ nul et le champ requis pour saturer l'aimantation, et la résistivité à la saturation. Si on suppose que la configuration magnétique dans le champ magnétique nul est antiferromagnétique, ce rapport est :

$$MR = \frac{\rho_{AP} - \rho_P}{\rho_P} = \frac{\sigma_P}{\sigma_{AP}} - 1 \quad (2.14)$$

Dans l'effet normal de GMR $\rho_{AP} > \rho_P$ donc MR est illimité. Une autre définition de la GMR est

$$MR' = \frac{\rho_{AP} - \rho_P}{\rho_{AP}} = 1 - \frac{\sigma_{AP}}{\sigma_P} \quad (2.15)$$

c-à-d. $0 < MR' < 1$. L'état du champ zéro d'une multicouche magnétique n'est pas bien défini, ce peut être une configuration aléatoire pour laquelle la magnétisation totale est zéro, pour cette raison la plupart préfèrent l'uti-

lisation de MR. Il donne la plus grande valeur du GMR, tant que $\rho_{AP} > \rho_P$. On a également trouvé l'effet de GMR inverse dans lequel $\rho_P > \rho_{AP}$.

Pour comprendre les propriétés de la magnétorésistance des multicouches magnétiques nous rappelons d'abord les différents formalismes pour calculer le transport électrique des solides utilisés dans cette thèse. Le modèle de deux courants est une explication simple du procédé de conduction particulier aux structures magnétiques.

Il est tout à fait difficile de déterminer la charge transportée par le courant et les accumulations de spin pour des directions arbitraires du champ électrique relativement à la mise en couches (layering), nous nous concentrons sur les deux principales géométries de transport pour des multicouches magnétiques : courant dans le plan des couches (CIP), et perpendiculaire au plan (CPP).

2.2.2 Concepts simples de transport

La résistance électrique sera tracée à la perte de l'information des moments des électrons ; la formule de Drude

$$\rho = \frac{m}{ne^2\tau} \quad (2.16)$$

est la formule la plus simple qui associe la résistivité à la masse m et la charge e d'un électron, le nombre d'électrons dans l'unité de volume n et le temps entre les collisions τ [21]. Afin de mieux mettre en évidence les paramètres matériels essentiels qui décrivent la résistivité, on peut utiliser l'autre définition de la résistivité comme étant l'inverse de la conductivité [22]

$$\sigma = e^2 \sum_k \delta(E_k - E_F) v_k \Lambda_k \quad (2.17)$$

Notons que la conductivité est une somme sur la vitesse à la surface de Fermi v_k (réellement le composant le long de la direction du champ électrique) et le libre parcours moyen $\Lambda_k = \tau_k v_k$ des électrons de conduction, où τ_k est le temps de relaxation.

Comme

$$\sum_k \delta(E_k - E_F)$$

définit la densité des états $N(E_F)$ à l'énergie de Fermi, la conductivité ou la résistivité aux basses températures ($T \approx 0K$) est contrôlé par trois facteurs : la densité des états, la vitesse et le temps de relaxation des électrons à la surface de Fermi. Les deux premiers sont complètement déterminés par la structure électronique du solide ; le dernier est déterminé par les défauts ou les impuretés présentes dans la structure. Cette expression peut être réduite à la formule de Drude pour la conductivité avec un temps de relaxation isotrope τ et en écrivant

$$\sum_k \delta(E_k - E_F) v_k^2 = \frac{2}{3m} \sum_k \delta(E_k - E_F) E_k = \frac{2}{3m} N(E_F) E_F = \frac{n}{m} \quad (2.18)$$

où on a rapproché en moyenne v_k^2 par $\frac{1}{3}v_k^2$ comme il représente la composante de la vitesse dans une direction spatiale pour les systèmes isotropes.

Tandis que les simplifications ci-dessus sont raisonnables pour les systèmes homogènes elles sont le plus souvent insatisfaisantes pour les structures multicouches. Le plus évident est le temps de relaxation qui n'est pas isotrope ; particulièrement le vecteur du libre parcours moyen qui entre dans l'expression de la conductivité d'une structure multicouche dépend de la direction du vecteur de k et il n'est pas simplement liée au temps de relaxation [22]. À cause de l'effet de l'écrantage dans les métaux la structure électronique est déterminé par l'environnement local ; comme les longueurs de l'effet de l'écrantage sont typique de l'ordre de $1 - 3 \text{ \AA}$ dans les bons métaux, la structure électronique autour un site atomique est contrôlée par les $3 - 4$ atomes les plus proches voisins. Le point auquel des variations locales des multicouches influe sur le transport est déterminé par la taille de la région où les électrons maintiennent la mémoire de leur direction du moment, c.-à-d. le libre parcours moyen. Cette longueur dépend de la dispersion par les impuretés et de leur concentration.

Sans impuretés et à la température nulle, les électrons maintiennent leur direction de moment magnétique ; ceci n'implique pas qu'ils ne subissent pas les dispersions qui réorientent le moment, mais ils le font sous une forme prévisible et fiable. Ceci est connu comme le régime ballistique, dans lesquels on détermine la structure et le transport électronique pour le solide entier. Les impuretés introduisent une dispersion supplémentaire ; si leur nombre est si petit qu'on puisse résoudre le problème dans le cadre de la mécanique quantique des états d'électrons en leur présence il n'y a aucune perte de mémoire

du moment et dans un certain sens aucune résistance. Dans ce cas, on parle de la conductivité de la structure qui est liée aux probabilités de transmission pour des électrons voyageant entre deux régions (couverture) (réservoirs) par le formalisme de Landauer-Buttiker [23]. Il est en effet rare que les électrons puissent voyager à travers un échantillon macroscopique et rencontrer seulement quelques impuretés ; ce n'est certainement pas le cas pour les multicouches magnétiques dans lesquels on a observé GMR. Néanmoins, dans de telles situations les électrons voyagent dans les vecteurs propres particuliers à la région tant que ils ne souffrent pas des collisions non élastiques, c.-à-d., rester cohérent. Par conséquent, on résout pour des états d'électrons dans une région déterminée par la longueur de cohérence des électrons de la structure pour une configuration particulière d'une densité fixe des impuretés, et calcule la conductivité. Aux températures très basses la longueur de cohérence est si grande qu'il ne soit possible de déterminer les vecteurs propres pour le nombre d'impuretés entourées, et on doit tronquer la région pour évaluer. Sous l'influence d'un champ électrique les électrons voyagent plus loin en bas de la structure et écrivent des régions avec différentes configurations des distributions d'impuretés, quoique avec la même densité des impuretés. On doit répéter les calculs des vecteurs propres et des conductances pour toutes les différentes configurations des distributions d'impuretés, et on fait la moyenne des conductances pour obtenir une conductivité moyenne (conduction selon l'unité de longueur) qui est la quantité expérimentalement mesurée. Le calcul de la conductivité peut être considérablement simplifié pour les conducteurs macroscopiques en introduisant le concept des propagateurs ramenés à une moyenne par impureté ; dans cette image l'effet des impuretés sur des états d'électron est expliqué par un potentiel fictif qui a la même symétrie que le potentiel considéré de la structure périodique [24]. Comme les électrons ne sont pas dispersés d'un état k à un autre par ce potentiel, donc ils se déclin, de sorte qu'on immédiatement ait introduit Λ_k ou τ_k , libres parcours moyens ou temps de relaxation, dans lesquels les électrons voyagent dans des états bien définis du moment pour une distance ou un temps finie. Dans cette image, on introduit la perte de la mémoire de direction du moment dès le début et la résistivité est aisément liée à la partie imaginaire de self énergie venant du potentiel fictif représentant la dispersion ramenée à une moyenne d'impureté. On définit la conductivité d'un échantillon macroscopique calculé en faisant la moyenne de la conductivité des régions avec différentes

configurations de la distribution d'impureté, et celle trouver par la moyenne du potentiel de dispersion de l'impureté sont identique.

2.2.3 Formalismes

Le problème à résoudre est un ensemble d'électrons en mouvement et en interaction dans un potentiel créé par les noyaux. Par le biais de la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique [25] le problème est réduit à un Hamiltonien effectif à un électron composé d'une énergie cinétique et d'un potentiel effectif à un électron.

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + V_{pot,M}^\sigma(\vec{r}) \quad (2.19)$$

Pour les multicouches magnétiques, où la structure est composé par une alternance de couches magnétiques et non magnétiques de nature chimique et physique différentes, le potentiel est non homogène à cause de la structure en multicouches. Ici $V_{pot,M}^\sigma(\vec{r})$ représente le potentiel des électrons dans les différentes régions de la structure dépendant de la nature des spins (σ) en exposant et M en indice représente l'état de la configuration magnétique totale de la structure. Nous distinguons une configuration ferromagnétique, (F) pour parallèle indiquant que les couches magnétiques voisines ont des moments résultants parallèles et antiferromagnétique (AF) pour des moments antiparallèles. La configuration aléatoire est possible lorsque les couches magnétiques ont des moments orientés d'une façon aléatoire. Alors l'équation de Schrödinger devient :

$$H_0\varphi_0(k, \vec{r}, E) = E_k\varphi_0(k, \vec{r}, E) \quad (2.20)$$

qui donnent les énergies E_k d'un électron et les fonctions d'ondes correspondantes, les fonctions de Bloch $\varphi_0(k, \vec{r}, E)$ caractérisant le système. Ici k est l'abréviation de (ν, k, σ) , où ν l'indice de la bande, k est le moment et σ spin. Un système invariant lors des translations ne cause aucune résistivité. Pour cette raison, nous allons considérer un système perturbé :

$$H = H_0 + V_{scatt} \quad (2.21)$$

en ajoutant un potentiel de diffusion [26] :

$$V_{scatt} = \sum_a \left(v_a + j_a \hat{M}_a \hat{\sigma} \right) \delta(r - r_a) \quad (2.22)$$

où $\hat{\sigma}$ est opérateur du spin de Pauli et \hat{M}_a représente l'orientation de l'aimantation de la région considérée. Pour la simplicité des calculs on considère la portée du potentiel de diffusion nulle ; ceci simplifie la discussion de la diffusion locale. Pour les couches non magnétiques on pose $j = 0$, par contre $j \neq 0$ pour les interfaces et dans les régions magnétiques.

2.2.3.1 Modèle de Boltzmann

Pour la description microscopique des propriétés de transport dans les métaux, on peut utiliser le modèle classique de Boltzmann [27, 28]. Ce modèle est valable tant que le libre parcours moyen est plus important que la constante de structure (paramètre de maille) et petit par rapport à la dimension macroscopique de notre système. La théorie de Boltzmann suppose l'existence d'une fonction de distribution $f_k(r)$ qui indique le nombre de porteurs dans l'état k au voisinage de la position r . Cette fonction change sous l'influence de la diffusion des porteurs de charge sous l'influence du champ externe présent qui donne le taux de variation

$$\frac{\partial f_k(\vec{r})}{\partial t}$$

qui s'annule pour un état stationnaire. Alors, la résultante est l'équation de Boltzmann

$$\left(\frac{\partial f_k(r, t)}{\partial t} \right) + \left(\frac{\partial f_k(r)}{\partial t} \right)_{diff} + \left(\frac{\partial f_k(r)}{\partial t} \right)_{field} = - \left(\frac{\partial f_k(r)}{\partial t} \right)_{scatt} \quad (2.23)$$

où les termes de gauche représentent les changements de la distribution par rapport à la dépendance explicite du temps, des collisions et de la présence du champ externe. Tous ces changements doivent être en équilibre avec les changements de la fonction de distribution due à la diffusion. Nous considérons uniquement le cas d'un champ électrique externe homogène E dans ce

cas, uniquement le terme du champ existe donc l'Eq. (2.23) devient

$$e \left(\frac{\partial f_k^0}{\partial E_k} \right) v_k E = \left(\frac{\partial f_k}{\partial t} \right)_{scatt} \quad (2.24)$$

où v_k est la vitesse des électrons qui peut être obtenue à partir de l'énergie

$$v_k = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\partial E_k}{\partial k} \right) \quad (2.25)$$

f_k^0 est la fonction de distribution de Fermi-Dirac

$$f_k^0 = \frac{1}{e^{(E_k - E_F)/k_B T} + 1} \quad (2.26)$$

à $T = 0K$, et k_B est la constante de Boltzmann. Ici nous utilisons la convention que e est la valeur absolue de la charge de l'électron. Le signe est déjà incorporé dans l'équation. Le changement locale des porteurs de charges due aux chocs élastiques de particules indépendantes peut être relié à la probabilité de la diffusion microscopique $P_{kk'}$ par

$$\left(\frac{\partial f_k}{\partial t} \right)_{scatt} = \sum_{k'} [f_{k'} (1 - f_k) P_{k'k} - (1 - f_{k'}) f_k P_{kk'}] \quad (2.27)$$

Le premier terme est la diffusion des électrons d'un état occupé k' vers un état vide et le second terme représente l'inverse. Nous partageons la fonction f_k en deux parties

$$f_k = f_k^0 + g_k \quad (2.28)$$

où les déviations g_k de la fonction de distribution de sa position d'équilibre sont supposées très modeste sous l'influence du champ électrique E . D'après le principe de réversibilité microscopique

$$P_{kk'} = P_{k'k} \quad (2.29)$$

et de l'Eq. (2.28) alors Eq. (2.27) devient

$$\left(\frac{\partial f_k}{\partial t} \right)_{scatt} = \sum_{k'} P_{kk'} (g_{k'} - g_k) \quad (2.30)$$

En supposant la réponse linéaire de la déviation de la fonction de distribution des électrons alors $g_k \sim |\mathbf{E}|$ et faisant ansette

$$g_k = -e \left(\frac{\partial f_k^0}{\partial E_k} \right) \Lambda_k \mathbf{E} \quad (2.31)$$

où Λ_k est le vecteur libre parcours moyen et son amplitude est toujours le libre parcours moyen Λ (voir aussi l'Eq. (2.17)) qui la distance moyenne entre deux événements de collisions. Avec les Eqs. (2.30) et (2.31) l'équation de Boltzmann (Eq. (2.24)) peut être réécrite sous forme [22]

$$\Lambda_k = \tau_k \left[v_k + \sum_{k'} P_{kk'} \Lambda_{k'} \right] \quad (2.32)$$

ici τ_k est le temps de relaxation défini par

$$\frac{1}{\tau_k} = \sum_{k'} P_{kk'} \quad (2.33)$$

C'est le temps d'attente d'un électron dans un état k avant l'occurrence d'un autre événement de diffusion qui le délocalise. Il faut distinguer entre la durée de vie τ et le temps de relaxation τ_{tr} qui contient un facteur $(1 - \cos \theta_{kk'})$ dû à la diffusion [28]. Dans les systèmes non-magnétiques l'Eq. (2.32) est une équation intégrale où le vecteur Λ_k ($k = (\nu, k)$) peut être déterminé directement, par contre dans les systèmes magnétiques les probabilités de diffusion $P_{kk'}$ sont représentées par une matrice 2×2 dans l'espace des spins, i.e. elle contient 04 composantes dépendant de l'état du spin avant et après la diffusions σ, σ' .

$$P_{kk'}^{\sigma\sigma'} = \begin{bmatrix} P_{kk'}^{\uparrow\uparrow} & P_{kk'}^{\uparrow\downarrow} \\ P_{kk'}^{\downarrow\uparrow} & P_{kk'}^{\downarrow\downarrow} \end{bmatrix} \quad (2.34)$$

Comme conséquence, l'équation de Boltzmann devient un système d'équations intégrales couplées qui se découpent si les changements de spin sont ignorés après les diffusions. Les intégrales sont effectuées sur les surfaces de Fermi anisotropiques. La densité de courant est :

$$j = e \sum_k f_k \mathbf{v}_k \quad (2.35)$$

qui est le produit de la densité de charge selon une direction de la vitesse et la vitesse des porteurs de charge. Le volume du cristal est posé égale à l'unité. En combinant les Eqs. (2.28), (2.31) et (2.35) en comparant le résultat à la loi d'Ohm nous trouvons :

$$j = \vec{\sigma} E \quad (2.36)$$

où le tenseur de la conductivité $\vec{\sigma}$, ou le tenseur inverse de la résistivité $\vec{\rho}$ est un dyadique (tenseur 3×3) dans l'espace directe

$$\vec{\rho}^{-1} = \vec{\sigma} = e^2 \sum_k \delta(E_k - E_F) v_k \Lambda_k \quad (2.37)$$

Les composantes du tenseur de conductivité sont égales dans le système cubique qui est supposé dans les Eqs. (2.16), (2.17) et (2.18). Dans les systèmes de symétrie inférieure les composantes du tenseur de conductivité diffèrent selon les axes de symétrie. Ceci est connu sous le nom d'anisotropie de la résistivité dans les systèmes non cubiques et ce phénomène est dans les multicouches puisque la symétrie est tétragonale. Comme résultat la conductivité peut être mesurée dans le plan et perpendiculaire au plan (CIP or CPP).

Dans les systèmes ferromagnétiques où la dégénérescence du spin est levée, la conductivité est partagée en deux parties dépendantes du spin

$$\vec{\sigma}^\sigma = e^2 \sum_k \delta(E_k^\sigma - E_F) v_k^\sigma \Lambda_k^\sigma \quad (2.38)$$

où $\vec{\sigma}^\uparrow$ et $\vec{\sigma}^\downarrow$ représente la conductivité des électrons majoritaires et minoritaires, respectivement. Par conséquent, le facteur 2 dans l'Eq. (2.37) disparaît et la conductivité totale est donnée par la somme des deux contributions à cause du modèle à deux courants [29]

$$\sigma = \sigma^\uparrow + \sigma^\downarrow \quad (2.39)$$

ici nous avons laissé tomber la notation tensorielle, intuitivement nous avons pris qu'une seule composante du tenseur de la conductivité. En général, on prend une parallèle au plan des couches dans notre structure en multicouches et une autre perpendiculaire à elle. Le rapport d'anisotropie est en général introduit pour décrire les contributions des électrons majoritaires et minori-

taires dans les propriétés de transport [30] :

$$\alpha = \sigma^\uparrow / \sigma^\downarrow = \rho^\downarrow / \rho^\uparrow \quad (2.40)$$

Puisque la solution de l'Eq. (2.32) est difficile, plusieurs approximations sont nécessaires pour avoir une réponse. Si le terme de diffusion est négligé dans l'Eq. (2.32) et le temps de relaxation τ est constant la conductivité devient

$$\overleftrightarrow{\sigma}^\sigma = e^2 \tau \sum_k \delta(E_k^\sigma - E_F) v_k^\sigma v_k^\sigma \quad (2.41)$$

Cette expression est équivalente à l'Eq. (2.16) pour les symétries cubiques. Le temps de relaxation isotropique suppose que les électrons subissent la même diffusion, ceci peut être considéré comme une moyenne sur tous les états de la surface de Fermi dépendant du temps de relaxation.

$$\tau = \frac{\sum_k \delta(E_k - E_F) \tau_k}{\sum_k \delta(E_k - E_F)} \quad (2.42)$$

Ce modèle très simple ne décrit pas correctement les diffusions dans les couches magnétiques. Au minimum la dépendance du spin dans la diffusion doit être prise en considération dans les systèmes magnétiques, on considère des temps de relaxation différents pour les électrons majoritaires τ^\uparrow et minoritaires τ^\downarrow pour prendre en considération les contributions respectives dans la conductivité

$$\overleftrightarrow{\sigma}^\sigma = e^2 \tau^\sigma \sum_k \delta(E_k^\sigma - E_F) v_k^\sigma v_k^\sigma \quad (2.43)$$

Ceci est accompagné par le rapport de conductivité

$$\beta = \tau^\uparrow / \tau^\downarrow \quad (2.44)$$

Des calculs sophistiqués d'ab initio ont montré que les temps de relaxation dans les multicouches magnétiques sont très anisotropes [31]. Cette anisotropie doit être prise en considération :

$$\overleftrightarrow{\sigma}^\sigma = e^2 \sum_k \delta(E_k^\sigma - E_F) \tau_k^\sigma v_k^\sigma v_k^\sigma \quad (2.45)$$

pour avoir des résultats quantifiés.

2.2.3.2 Modèle de Buttiker-Landauer

La théorie de diffusion de conséquence [23, 24] du transport est une méthode bien établie pour décrire le transport dans les systèmes mésoscopiques où l'effet de dimension joue un rôle important dans la détermination de la conductivité. En appliquant ce formalisme, des suppositions sont faites concernant la configuration lors des mesures, les couches de couverture et les contacts qui injectent et collectent le courant électrique. Pour une structure de bande générale la formule de conductivité de Landauer peut être écrite sous forme de fonctions de Bloch entrantes et sortantes qui sont indexées par $k_{||}$

$$G(n) = \frac{e^2}{h} \sum_{k_{||}, k'_{||}} \left| \mathbb{T}_{k_{||} k'_{||}} \right|^2 \quad (2.46)$$

qui est une abréviation de $(\nu, k_{||}, \sigma)$ où $k_{||}$ est la composante du vecteur perpendiculaire à la direction n . Les calculs des probabilités de transmission

$$\left| \mathbb{T}_{k_{||} k'_{||}} \right|^2$$

de mode incident $k_{||}$ vers le mode de transmission sont en générale un problème difficile. Dans le régime balistique, les calculs sont triviaux puisque les modes ne sont pas diffusés et la matrice de transmission est tout simplement $\delta_{k_{||} k'_{||}}$. Alors la conductivité devient

$$G(n) = \frac{e^2}{h} \sum_{k_{||}, k'_{||}} \delta_{k_{||} k'_{||}} \quad (2.47)$$

qui est proportionnel au nombre de canaux de conduction pour le transport dans la direction du courant électrique. En transformant l'Eq. (2.47) pour un gaz d'électrons à 3D dans une intégrale de la surface de Fermi, on obtient :

$$G(n) = \frac{e^2}{h} \frac{A}{4\pi^2} \frac{1}{2} \sum_k \delta(E_k - E_F) |nv_k| \quad (2.48)$$

Où $A/4\pi^2$ est la densité pour les modes transversaux (comme le facteur $V/8\pi^3$ pour les intégrations dans l'espace réciproque) et nv_k , est la composante de la vitesse de Fermi dans la direction du courant. Le facteur $1/2$ dans l'Eq. (2.48) apparaît à cause de la contribution de la mobilité des

électrons dans la direction du courant uniquement. L'expression (2.48) est connue comme la conductivité balistique ou de Sharvin [32]. Le courant correspondant dans la direction de transport n est donnée par $I = VG(n)$. La conductivité donnée par Eq. (2.48) décrit le transport à travers un point de contact balistique qui est composé de deux électrodes connectées par une région très étroite. L'outil est appelé le point de contact balistique quand le diamètre de la région étroite est très inférieur au libre parcours moyen et très supérieur à la longueur d'ondes de l'électron. La conductivité de ce point de contact est déterminée par le mouvement balistique de électrons dans cette région. Malgré que les électrons traversant cette région ne soient pas diffusés, la conductivité du point de contact est finie pour avoir une section efficace finie. Malgré que cette géométrie n'a pas été réalisé expérimentalement pour les mesures de la GMR le modèle est appliqué et discuté par plusieurs auteurs [21, 33] pour élucider les origines microscopiques de la GMR. Une comparaison des contributions des projections de spin de la conductivité avec contributions des projections de spin de la conductivité dans l'approximation du temps de relaxation (Eq. (2.41))

$$G^\sigma(n) = \frac{e^2}{h} \frac{A}{4\pi^2} \frac{1}{2} \sum_k \delta(E_k^\sigma - E_F) |nv_k^\sigma| \quad (2.49)$$

donne des similarités.

2.2.4 Le modèle à deux courants

La densité de courant dans un solide est la somme des conduction sur les états propres de l'Hamiltonien pour la structure électronique Eq. (2.19). Comme nous sommes dans le cas non relativiste, les labelles consistent du spin σ et de l'état k . Pour les matériaux avec des structures magnétiques colinéaires, le spin est un bon nombre quantique, si on choisit l'axe de quantification de tel sorte que la matrice du potentiel $V_{pot,M}^\sigma(r)$ dans l'Eq. (2.19) soit diagonale. Pour ces cas on rassemble tous les chemins de conduction dans deux groupes $\sigma = \uparrow, \downarrow$, et alors on arrive au modèle de deux courants des électrons de conduction dans les matériaux magnétiques [30]. Le potentiel qui diffuse les électrons dans les métaux magnétiques dépend du spin, voir l'Eq. (2.22); il y a des processus de spin flip et d'autres de non spin flip (voir aussi l'Eq. (2.34)). Les derniers sont diagonaux quand le potentiel in-

trinsèque $V_{pot,M}^\sigma(r)$ est diagonal [34]; ceci nous conduit vers les événements de la diffusion dépendante du spin ce qui change le moment k des électrons sans changer le spin. Quand nous excluons le processus de la diffusion avec spin flip et on fait la supposition que tous les états k pour une direction du spin diffusent avec le même taux. Nous arrivons à une paramétrisation simple de la conduction dans laquelle on attribut un taux de diffusion ou une résistivité pour chaque canal de conduction (voir l'Eq. (2.43)) :

$$\rho^{\uparrow,\downarrow} = \rho^{M,m} \equiv a \pm b \quad (2.50)$$

où les exposants M et m , pour les électrons avec spin parallèle (Majorité) et opposé (minorité) avec l'aimantation. Pour un échantillon homogène les champs ne dépendent pas du spin, le courant total dans les deux canaux de spin est,

$$j = j^\uparrow + j^\downarrow = (\sigma^\uparrow + \sigma^\downarrow) E \quad (2.51)$$

Alors la résistivité est :

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{1}{\sigma^\uparrow + \sigma^\downarrow} = \frac{\rho^\uparrow \rho^\downarrow}{\rho^\uparrow + \rho^\downarrow} \\ &= \frac{a^2 - b^2}{2a} \end{aligned} \quad (2.52)$$

La résistance dans les métaux ferromagnétiques est inférieure à celle des matériaux avec le même taux de diffusion, la résistivité moyenne pour chaque canal est a , alors pour deux canaux en parallèle $\rho = 1/2a$, alors qu'à partir de l'Eq. (2.52) on trouve $\rho < 1/2a$. Le canal avec la résistivité inférieure conduit plus de courant (shunts) et crée l'effet de court circuit. Ce raisonnement donne une explication immédiate de la dépendance de la GMR sur la diffusion dépendant du spin dans les multicouches magnétiques [35]. Exemple d'une multicouche constituée de deux couches ferromagnétiques et de deux couches non magnétiques avec les aimantations des couches magnétiques pointant dans le même sens ou dans le sens opposé. On ne considère pas le spin flips, la résistivité pour chaque canal pour la CIP est :

$$\rho^\uparrow = \frac{1}{4} [2\rho^M + 2\rho^n] \rho^\downarrow = \frac{1}{4} [2\rho^m + 2\rho^n] \quad (2.53)$$

alors de Eq. (2.52) la résistivité dans la configuration parallèle ou ferromagnétique des couches magnétiques est :

$$\rho_P = \frac{1}{4} \left\{ (a + c) - \frac{b^2}{(a + c)} \right\} \quad (2.54)$$

où $\rho_n = c$ est la résistivité pour la couche non magnétique. Les électrons spin up sont les diffuseurs majoritaires dans les couches magnétiques et le spin down sont les minoritaires. Pour la configuration antiferromagnétique des couches magnétiques la résistivité pour les canaux de spin sont :

$$\rho^\uparrow = \rho^\downarrow = \frac{1}{4} [\rho^M + \rho^m + 2\rho^n] \quad (2.55)$$

Comme un électron est diffusé comme un électron majoritaire dans la couche où son spin est parallèle à l'aimantation, et par contre un électron minoritaire dans la couche son spin est anti parallèle. De Eq. (2.52) la résistivité de la configuration antiferromagnétique est :

$$\rho_{AP} = \frac{1}{4} (a + c) \quad (2.56)$$

En comparant les résistivités Eqs (2.54) et (2.56) nous trouvons $\rho_P < \rho_{AP}$ et il y a une MR négative quand une multicouche alignée antiferromagnétiquement au départ elle sera alignée ferromagnétiquement ; ceci est l'effet GMR. Le rôle du champ magnétique est uniquement pour réaligner les couches magnétiques : l'action du champ magnétique sur les électrons , la force de Lorentz, n'est prise en considération. L'origine du de cet effet de GMR est l'introduction d'un court circuit quand les couches sont alignées ferromagnétiquement [35].

Cette explication insiste sur le rôle du spin dans la diffusion, Eq. (2.22), et ne mentionne pas le rôle des potentiels dépendant des spins dans la production du GMR, Eq. (2.19). Dans les démonstrations on a supposé que les fonctions d'ondes pour les configurations ferromagnétiques et antiferromagnétiques des multicouches magnétiques sont les mêmes, uniquement la diffusion des électrons change. En réalité la structure de bandes change lors des diffusions et ceci doit être pris en considération. Dans les formules de dessus nous avons négligé la diffusion du type spin-flip ; si on l'introduit la direction du spin de l'électron n'est plus conservée alors les deux courants de spin sont mélangés, i.e., ils ne sont pas indépendants l'un de l'autre. Aux basses températures la

cause principale de la diffusion spin-flip sont les impuretés avec le couplage spin-orbite ou dans les phases paramagnétiques la diffusion spin-flip est élastique.

Dans la plupart des cas de diffusion dans les multicouches magnétiques aux basses températures ne tourne pas le spin donc elle est du type inélastique, la longueur de la diffusion de spin est plus longue que le libre parcours moyen [36] donc dans le cas CIP où le transport est contrôlé par Λ_{mfp} la présence des processus de spin-flip et du Faille suivante du modèle à deux courants n'est pas. Par contre pour CPP, où Λ_{mfp} ne contrôle pas GMR les spin-flips limite la distance sur laquelle les deux courants de spin sont indépendants et par conséquent réduit MR dans cette géométrie. Ceci a été démontré dans plusieurs expériences où la quantité de diffuseurs spin-flip, le couplage spin-orbite et les impuretés paramagnétiques mélangent les deux courants et réduisent la GMR d'une façon importante [37]. Pour les hautes températures les processus spin-flip sont présents même sans les impuretés, e.g., la diffusion électron- magnon. Comme mentionné par Fert, ce processus n'augmente pas la résistivité alloué pour chaque canal à cause de la conservation du moment cinétique [30].

La base pour la paramétrisation simpliste du transport dans le modèle à deux courants est affectée un taux de diffusion pour tous les électrons de la même direction. Cette approche peut avoir une certaine validité pour la matériaux homogènes mais elle n'est pas correcte pour les multicouches à l'exception de la limite locale qui est atteinte dans les multicouches en nanofils [38]. La diffusion dépend du moment et du spin ; il y a autant de taux que d'états dans une structure en multicouches. Précisons ici que les propriétés de transport sont reliées à la surface de Fermi et ici moment signifie le moment cinétique de Fermi. Le modèle à deux courants peut être valide pour les alliages magnétiques mais il n'est pas valable pour les multicouches. Les modèles sont les plus adéquats pour ce problème [31, 39]. Ces calculs consomment beaucoup de temps. Un compromis est de faire des calculs ab initio pour les structures de bandes et affectation des taux de diffusion de spin pour les interfaces et les couches indépendantes du moment de l'électron [40]. Ceci donne une possibilité d'introduire les effets de structure de bandes et la une paramétrisation de la diffusion dans les régions différentes avec un nombre raisonnable d'inconnues obtenues par des ajustements de données. Un souci qui peut surgir est la négligence de la dépendance des taux de diffusion du moment qui peut

amener à des résultats qui ne sont pas réelles. La dernière faille du modèle de la cassure de l'indépendance des courants du spin up et du spin down est la non colinéarité de la structure de spin. Pour les structures non colinéaire les états propres ne sont pas des états de spin pure, alors quand les électrons expériences une diffusion non spin flip certainement le mélange des courants dans les états propres arrive. Ce mélange a été identifié comme source de résistivité des parois des domaines magnétiques orientés anti parallèle [41].

2.2.5 Origines de la GMR

La Magnétorésistance a plusieurs origines ; dont la plus répandue dans les métaux, l'effet du champ magnétique sur les trajectoires des électrons (la force de Lorentz), mais elle ne contribue pas beaucoup pour les multicouches métalliques à cause de la haute résistivité résiduelle. La très grande fréquence de diffusion d'un électron ne permet pas au champ magnétique d'agir suffisamment sur la trajectoire de l'électron. Un échantillon à multi domaine est aimanté ainsi tous les domaines sont effacés. Cet effet contribue dans MR observée dans les whiskers de fer purs ; mais, ce changement produit une résistivité qui est masquée par la résistivité des structures multicouches [26, 42], alors ceci ne peut pas être l'origine des rapports de GMR. Magnétorésistance Anisotropique (AMR) i.e. la variation de la résistivité en fonction de l'angle entre le courant et le champ magnétique est l'origine de la MR dans les permalloy qui sont l'ancienne génération des têtes de lecture magnéto résistifs qui produisent un rapport de MR de quelques pour cent ; elle est petite d'un ordre de grandeur pour expliquer la GMR observée dans les structures en multicouches. En plus, la MR observée dans les multicouches et dans les films granulaires qui sont entièrement isotropique : alors, AMR ne peut pas être l'origine.

Toutes les structures montrant un GMR sont constituées de deux métaux ; l'un d'eux est magnétique. Si l'échelle de longueur avec inhomogénéité (d_{in}) est inférieure au libre parcours moyen (Λ_{mfp}) à cause des autres diffusions, les métaux différents deviennent une source de diffusion, e.g. pour les films granulaires avec des précipités de l'ordre de grandeur ($\sim 15\text{\AA}$) . Les super-réseaux sont périodiques et les changements dans la structure de bandes ne sont pas une source de diffusion par contre la diffusion spéculaire à cause de la modulation de composition chimique fait changer les fonctions d'ondes et les relations de dispersion. Les bandes de conduction des composites sont dif-

férentes des constituants. Ces différences affectent la diffusion des électrons de conduction. Dans les couches stratifiées et les structures granulaires, le champ externe réoriente une couche magnétique par rapport à une autre et par conséquent change la structure de bandes du composite.

En conduisant un système d'un état antiferromagnétique vers un ferromagnétique, on change la structure de bandes d'une structure dans laquelle les bandes de spins majoritaires et minoritaires vers une structure de bandes constantes d'une région à une autre. La dépendance des fonctions d'ondes sur la configuration magnétique de la structure composite change les taux de diffusion de l'électron de conduction, même quand on évalue l'évènement de diffusion qui est lui-même indépendant du spin. Les différences de composition des ces structures, même si elle ne peut pas être une source de diffusion, ont des effets importants sur les mécanismes de des électrons de diffusion par le biais de leurs fonctions d'ondes et alors sont un ingrédient essentiel pour la GMR observée dans les structures magnétiques stratifiées. Comme chaque propagateur d'électron a son taux propre, uniquement les calculs ab initio des propriétés de magnéto transport des multicouches magnétiques sont capables de trouver cette propriété et faire des calculs fiables de la GMR avec deux atouts ; on sait les diffusions par et leurs distributions donne la diffusion et on est capable de modéliser la diffusion produite.

2.2.5.1 Potentiels dépendant du spin

Tous les systèmes stratifiés qui montrent la GMR sont fabriqués d'une alternance de couche magnétique et non magnétique alors les potentiels et les structures électroniques changent d'une couche vers une autre. Nous donnons une illustration avec les projections des densités de spin, Fig. 2.1.

Nous illustrons avec la structure en multicouches Co/Cu. La structure électronique des bandes majoritaires du Co et Cu est similaire. Les bandes d majoritaires sont complètement remplies et se trouvent en dessous du niveau de Fermi. Puisque Co a des électrons s de moins que le Cu alors les bandes de Co minoritaires sont moins occupées et la structure de bandes au niveau de Fermi est différente pour les deux métaux. La majorité des électrons pour une multicouche avec des moments alignés en parallèle traversent facilement le système ; la raison est que le potentiel est plat (voir Fig. 2.2) puisque les largeurs de bandes sont presque les mêmes pour chaque couche. Au contraire pour les électrons minoritaires qui subissent des marches de

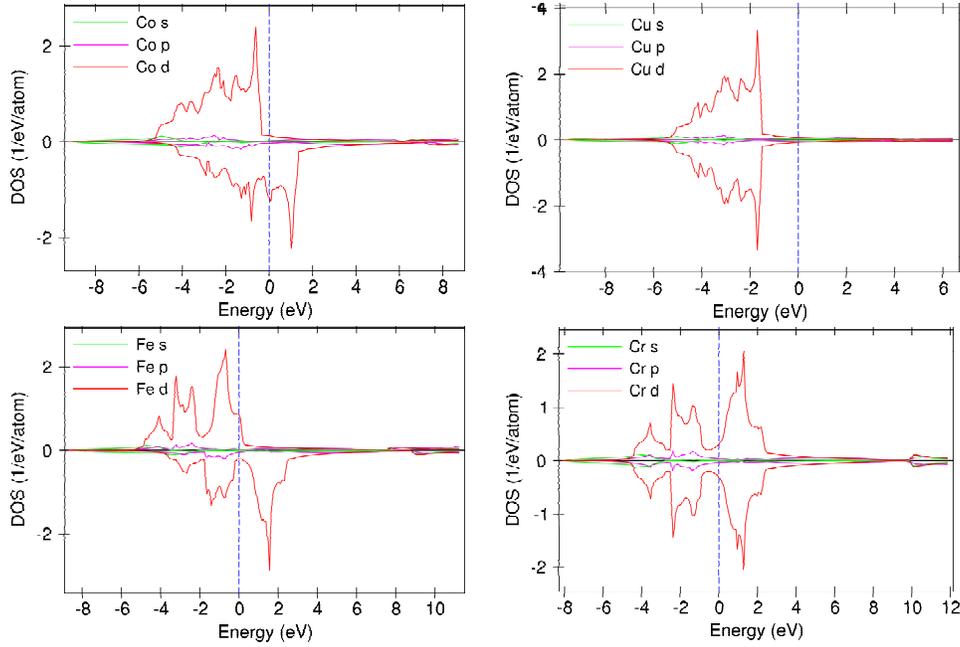


FIG. 2.1 – Les projections des densités de spin pour Co, Cu, Fe et Cr.

potentiel importantes (voir Fig. 2.2) et sont réfléchis aux interfaces Co/Cu . On obtient comme résultat que la vitesse de Fermi des électrons majoritaires est plus grande que la vitesse de Fermi des électrons minoritaires, $v_F^\uparrow \gg v_F^\downarrow$. Une multicouche avec des moments anti parallèles est composé d'un potentiel avec un puits en alternance dans les couches puisque le caractère spin des électrons (majorité, minorité) change d'une couche à une autre (voir Fig. 2.2) ; aussi les deux canaux sont dégénérés. La vitesse des électrons est principalement déterminée par la marche la plus grande du potentiel. Pour cette raison, la vitesse de Fermi des électrons dans un ordre AP est presque la même pour les électrons minoritaires, $v_F^\uparrow \gg v_F^{AP} \geq v_F^\downarrow$.

Le rapport de GMR (Eq. (2.14)) calculé dans l'approximation du temps de relaxation indépendant du spin (Eq. (2.41)) devient [43]

$$R = \frac{\sum_k \delta(E_k^\uparrow - E_F) v_i^{\uparrow 2} + \sum_k \delta(E_k^\downarrow - E_F) v_i^{\downarrow 2}}{2 \sum_k \delta(E_k^{AP} - E_F) v_i^{AP 2}} - 1 \quad (2.57)$$

où v_i avec $i = (\parallel, \perp)$ sont les composantes de la vitesse parallèle et perpendiculaires aux couches. Comme la dépendance du spin n'est pas évoquée dans les temps de relaxation alors elles s'annulent, et le rapport de GMR est

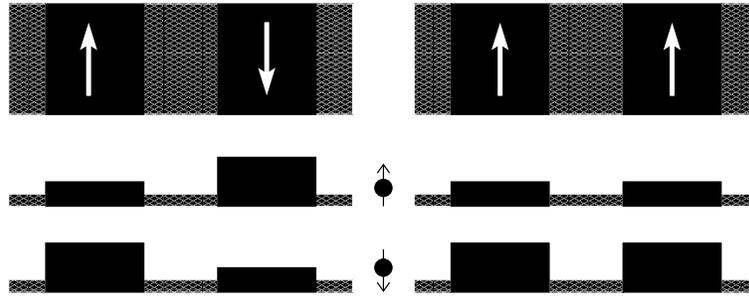


FIG. 2.2 – Les potentiels dépendant du spin dans une multicouche magnétique pour les deux configurations AP et P pour les électrons majoritaires et minoritaires.

déterminé par la structure électronique du système.

2.2.5.2 Diffusion dépendante du spin

Nous résumons les sources de diffusion dans les structures en multicouches qui sont d'origine volumique et interfacial. Pour le premier cas nous évoquons par exemple un atome étranger qui migre dans une autre couche (impureté), les joints de grain et autres défauts qui arrivent dans ces composés. La diffusion aux interfaces provient des rugosités de longueur d'ondes importantes, i.e., le désordre de la composition de la longueur de l'échelle du libre parcours moyen des électrons et de l'échelle atomique de la rugosité due à la diffusion des atomes aux interfaces. Ces électrons diffusent comme si il y a une petite corrélation entre les moments entrant et sortant après une moyenne d'impuretés. C'est la source principale de la résistance aux basses températures. Quand le transport dans les multicouches est calculé dans le cas idéal [44–47], les électrons sont diffusés par des interfaces parfaites qui sont décrites par les coefficients de réflexion et de transmission. Ceci est la diffusion spéculaire comme les électrons retiennent en mémoire leurs moments cinétique et ce n'est pas une source de résistance; malgré la différence dans le potentiel du réseau en allant d'une couche vers une autre n'influe pas la diffusion provenant des impuretés [26]. Il a été montré que la diffusion de l'impureté de l'interface est différente à celle du volume [43]. Comme il a été proposé par Fert [35], la diffusion dépendant du spin des électrons de conduction, i.e., des sections efficaces différentes pour les spin-up et spin-down, est la source principale de l'observation du GMR dans les structures stratifiées. Ce mécanisme n'est pas une propriété intrinsèque du métal hôte mais dépend de l'impureté spécifique produisant la diffusion dans

l'hôte correspondant en particulier, les potentiels ôte où les impuretés portés sont différents dans la couche ou l'interface. Ce type de diffusion n'est pas une source de la GMR [30] à moins que le taux de diffusion des électrons soit changer par un champ externe. La relation entre le changement du taux de diffusion avec la diffusion dépendant du spin est arrivée par ce raisonnement. Comme il a été discuté précédement la diffusion des spin up est différente des spin down, V_{scatt}^\uparrow et V_{scatt}^\downarrow . Au lieu d'écrire V_{scatt}^\uparrow et V_{scatt}^\downarrow pour les potentiels de spin up et spin down, on peut l'écrire sous forme d'un rotationnel invariant dans l'espace du spin $\frac{1}{2}$, comme dans l'Eq. (2.22). En choisissant les axes du spin de quantification pour les électrons parallèles à l'aimantation on obtient une matrice diagonale 2×2 pour l'opérateur de spin de Pauli σ , ses composantes donnent des potentiels de diffusion $v \pm j$; ces des synonymes avec V_{scatt}^\uparrow et V_{scatt}^\downarrow . Quand l'Eq. (2.22) est appliquée pour les alliages volumineux, l'application d'un champ externe ne change pas l'aimantation d'un ferromagnétique saturé et les taux de diffusion sont inchangés. Dans les multicouches magnétiques et les films granulaires, un champ externe réarrange dans l'espace l'aimantation locale $\hat{M}(r)$ dans ces structures, et nous trouvons à partir de l'Eq. (2.22) que le potentiel de diffusion des électrons est modifié par le champ; ce changement donne une source plausible pour la GMR. En résumé, la GMR dans les structures magnétiques non homogènes a deux origines :

- (1) les potentiels de diffusion qui sont différents pour les spins up et down des bandes de conduction. i.e. diffusion dépendant du spin,
- (2) les fonctions d'ondes des bandes de conduction qui dépendent de la configuration de la structure composite et détermine l'effet de l'impureté sur la résistivité. Le premier mécanisme peut produire la GMR par lui même (dans CIP et CPP); le deuxième ne peut pas. Néanmoins, dans la présence d'un diffuseur quelconque, le deuxième mécanisme peut introduire la diffusion dépendant du spin ou dans le cas de le cas de la diffusion dépendant du spin il peut amplifier ou atténuer la MR à cause du premier mécanisme.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] D. Stoeffler, F. Gautier ; *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **101**, 139 (1990) ; *Phys. Rev.* 44,10389 (1991)
- [2] K. Ounadjela, c.B. Sommers, A. Fert, D. Stoeffler, F. Gautier, V.L. Moruzzi ; *Europhys. Lett.* **15**, 875 (1991)
- [3] F. Herman, J. Sticht, M. van Schilfgaarde ; *J. Appl. Phys.* **69**, 4783 (1991) ; *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 231*, 195 (1992)
- [4] Y. Yafet ; *Phys. Rev.* **B 36**, 3948 (1987)
- [5] C. Chappert, J.P. Renard, *Europhys. Lett.* **15**, 553 (1991)
- [6] P. Bruno, C. Chappert ; *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1602 (1991) ; *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2592 (Erratum) (1991) ; *Phys. Rev.* **B 46**, 261 (1992)
- [7] R. Coehoorn ; *Phys. Rev.* **B 44**, 9331 (1991)
- [8] Y. Wang, P.M. Levy, J.L. Fry ; *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2732 (1990)
- [9] C. Lacroix, J.P. Gavigan ; *J. Magn. Magn. Mat.* **93**, 413 (1991)
- [10] D.M. Edwards, J. Mathon, R.B. Muniz, M.S. Phan ; *Phys. Rev. Lett.* **67**, 493 (1991)
- [11] D.M. Deaven, D.S. Rokhsar, M. Johnson ; *Phys. Rev.* **B 44**, 5977 (1991)
- [12] N. Garcia, A. Hernando ; *J. Magn. Magn. Mat.* **99**, L12 (1991)
- [13] K.B. Hathaway, J.R. Cullen ; *J. Magn. Magn.* 104-107, (1992)

- [14] P. Bruno ; J. Magn. Magn. Mat. 116, L13 (1992)
- [15] M.A. Ruderman, C. Kittel ; *Phys. Rev.* **96**, 99 (1954)
- [16] A. Fert and P. Bruno, in Ultrathin Magnetic Structures II, edited by B. Heinrich and J. A. C. Bland (Springer, Berlin, 1994), pp. 82-117
- [17] A. Fuss, S. Demokritov, P. Grünberg, W. Zinn ; *J. Magn. Magn. Mat.* **103**, L221 (1992)
- [18] M.T. Johnson, S.T. Purcell, N.W.E. McGee, R. Coehoorn, J. aan de Stegge, W. Hoving ; *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2688 (1992)
- [19] N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988) ; G. Binash, P. Grünberg, F. Saurenbach and W. Zinn, *Phys. Rev.* **B 39**, 4828 (1989).
- [20] R. Schad. C. D. Potter. P. Beliën. G. Verbanck. V. V. Moschalkov and Y. Bruynseraede, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 3500 (1994).
- [21] K. M. Schep, P. J. Kelly and G. E. W. Bauer, *Phys. Rev. Lett.* 74, 586 (1995).
- [22] I. Mertig, *Rep. Prog. Phys.* 62, 123 (1999).
- [23] R. Landauer, *IBM J. Res. Dev.* 1, 223 (1957) ; *Z. Phys, B* 21, 247 (1975) ; *J. Phys. Cond. Matter* 1, 8099 (1989) ; M. Büttiker. *IBM. J. Res Dev.* 32 ; 317 (1988).
- [24] Supriyo Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems* (Cambridge University Press, Cambridge. England, 1995) sec pp. 151-157.
- [25] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B 864 (1964) ; W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A 1133 (1965) ; L. J. Sham and W. Kohn, *Phys. Rev.* 145, 561 (1966).
- [26] P. M. Levy and I. Mertig, in *Spin-Dependent Transport in Magnetic Nanostructures*, edited by T. Shinjo and S. Maekawa (Gordon and Breach, New York, 2000)
- [27] See for example, N. W. Ashcroft and N. D. Mernin, *Solid State Physics* (Holt, Rinehart and Winston, New York. 1976) Chapters 1 & 2.

-
- [28] J. M. Ziman, *Electrons and Phonon* (Oxford University Press, London, 1962).
- [29] N. F. Mott, *Adv. Phys.* 13, 325 (1964).
- [30] A. Fert, *J. Phys. C* 2, 1784 (1969) ; A. Fert and I. A. Campbell, *J. Phys. F* 6, 849 (1976) ; J. A. Campbell and A. Fert, in *Ferromagnetic Materials Vol. 3*, edited by E. P. Wohlfarth (North Holland, Amsterdam, 1982), p.769.
- [31] J. Binder, P. Zahn and I. Mertig, *Phil. Mag. B* 78, 537 (1998) ; *J. App. Phys.* 87, 5182 (2000).
- [32] Yu. V. Sharvin, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 48, 984 (1965).
- [33] M. A. M. Gijs and G. E. W. Bauer, *Adv. in Phys.* 46, 285 (1997).
- [34] P. M. Levy, *Solid State Physics*, Vol. 47, edited by H. Ehrenreich and D. Turnbull (Academic Press, Cambridge, MA, 1994), pp. 367-462.
- [35] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich and .J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* 61,2472 (1988).
- [36] T. Valet and A. Fert, *Phys. Rev. B* 48,7099 (1993).
- [37] J. Bass, Q. Yang, S. r. Lee, P. Holody, R. Loloee, P. A. Schroeder and W. P. Pratt .Jr., *J. Appl. Phys.* 75, 6699 (1994) ; Q. Yang, S. F. Lee, P. Holody, R. Loloee, P. A. Schroeder, W.P. Pratt JL and .J. Bass, *Phys. Rev. Lett.* 72,3274 (1994).
- [38] 1. Piraux, S. Dubois and A. Fert, *J. Mag. Mater.* 159, L287 (1996) ; 1. Piraux, S. Dubois, J. 1. Duvail, K. Ounadjela and A. Fert, *J. Mag. Mater.* 175, 127 (1997) ; 1. Piraux, S. Dubois, A. Fert and L. Belliard, *Europhys. J. B* 4, 413 (1998).
- [39] C. Blaas, P. Weinberger, 1. Szunyogh, P. vI. Levy and C. B. Sommers, *Phys. Rev. B* 60, 492 (1999).
- [40] W. H. Butler, X.-G. Zhang, T. C. Schulthess, D. M. C. Nicholson, A. B. Oparin and .J. M. YlacLaren, *J. Appl, Phys.* 85, 5834 (1999).

- [41] P. M. Levy and S. Zhang, Phys. Rev. Lett. 79, 5110 (1997).
- [42] U. Rüdigger, J. Yu, S. Zhang, A. D. Kent and S. S. P. Parkin, Phys. Rev. Lett. 80, 5639 (1998); U. Rudiger, J. Yu, I. Thomas, S. S. P. Parkin and A. D. Kent, Phys. Rev. B 59, 11914 (1999).
- [43] P. Zahn, I. Mertig, M. Richter and H. Eschrig, Phys. Rev. Lett. 75, 2996 (1995); P. Zahn, J. Binder, I. Mertig, R. Zeller and P. H. Dederichs, Phys. Rev. Lett. 80, 4309 (1998) : I. Mertig, P. Zahn, M. Richter, H. Eschrig, R. Zeller and P. H. Dederichs, J. Mag. Mag. Mater. 151, 363 (1995).
- [44] R. E. Camley and J. Barnas, Phys. Rev. Lett. 63, 664 (1989).
- [45] R. Q. Hood and L. M. Falicov, Phys. Rev. B 46, 8287 (1992).
- [46] J. Barnas and A. Fert, Phys. Rev. B 49, 12835 (1994).
- [47] S. Zhang and P. M. Levy, Phys. Rev. B 57, 5336 (1998).

CHAPITRE 3

THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE DENSITÉ ET LMTO

3.1 Théorie de la fonctionnelle de densité

3.1.1 Le problème à plusieurs corps

Selon la mécanique quantique, toutes les informations d'un système des électrons et de noyaux en interaction sont contenues dans l'hamiltonien de plusieurs-corps ψ , qui peut être obtenu en résolvant l'équation de Schrödinger de plusieurs-corps

$$H\psi = E\psi \quad (3.1)$$

où H est l'opérateur d'Hamiltonien et E l'énergie total du système. Le hamiltonien contient le mouvement de chaque électron individuel et le noyau pour chaque atome du système (Les unités atomiques en Rydberg avec $\hbar = 1$, $m = 1/2$, $e^2 = 2$ sont utilisés)

$$H = - \sum_I \frac{\nabla_{R_I}^2}{2M_I} - \sum_i \nabla_{r_i}^2 - \sum_{i,I} \frac{2Z_I}{|r_i - R_I|} + \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \quad (3.2)$$

où R et r sont les coordonnées pour chaque noyau et électron, respectivement, et Z étant le nombre atomique. Les deux premiers termes de l'hamiltonien sont les opérateurs cinétiques agissant sur les noyaux et les électrons, respectivement. Les trois derniers termes représentent les interactions

électron-noyau, électron-électron et l'interaction noyau-noyau. Un solide macroscopique se compose d'un nombre d'électrons et de noyaux de l'ordre de $N \approx 10^{23}$, ce qui rend l'Eq. (3.1) impossible à résoudre dans les cas réalistes. Pour trouver ses états propres il est nécessaire d'introduire d'autres approximations. Dans la physique de solide, l'approximation de Born-Oppenheimer est très importante. Elle nous permet de découpler le hamiltonien dans une partie électronique et nucléaire et de les traiter séparément, à savoir elle nous permet de résoudre la composante électronique dans un potentiel externe fixe produit par les noyaux. Puisque le premier terme dans l'Eq. (3.2) est retiré et le dernier terme est remplacé par une constante. Dans la pratique, beaucoup d'informations, du système à plusieurs corps peuvent être obtenues à partir de l'énergie total E et de la densité d'électrons $n(r)$. C'est exactement ce que le théorème de Hohenberg-Kohn [1] énoncé dans la théorie fonctionnelle de densité (DFT). Kohn et ces collègues ont prouvé rigoureusement que l'énergie total est une fonctionnelle unique de la densité d'électrons $n(r)$ et elle a son minimum à la densité de l'état fondamental. Ceci simplifie le problème de plusieurs corps énormément puisque le théorème réduit le problème à la densité d'électrons qui se composent de 3 variables au lieu de $3N$ variables (sans compter le spin). Il est alors possible de construire une fonctionnelle de l'énergie totale $E[n(r)]$ de la densité d'électrons pour le système de plusieurs corps. Habituellement, la fonctionnelle des électrons en interaction dans le potentiel externe fixe est

$$E[n(r)] = F[n(r)] + \int d^3r v_{ext}(r) n(r) \quad (3.3)$$

où $F[n(r)]$ est une fonctionnelle universelle qui ne dépend pas en $v_{ext}(r)$. Pour obtenir un arrangement pratique utilisant les idées ci-dessus, Kohn et Sham [2] ont signalé qu'au lieu de résoudre l'équation de plusieurs électrons, Eq. (3.1), il suffit de résoudre l'équation effective d'une particule

$$[-\nabla^2 + v_{eff}(r)] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (3.4)$$

Le potentiel effectif $v_{eff}(r)$ a la forme

$$v_{eff}(r) = v_{ext}(r) + 2 \int d^3r' \frac{n(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{xc}(r) \quad (3.5)$$

où $v_{ext}(\mathbf{r})$ est le potentiel externe produit par les noyaux, la deuxième partie est la limite de Hartree provenant des interactions d'électron-électron et $v_{xc}(\mathbf{r})$ est le potentiel d'échange et de corrélation contenant tous les effets des systèmes de plusieurs corps. La densité est construite en utilisant

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.6)$$

L'ensemble des équations (3.4), (3.5) et (3.6) représente les équations de Kohn-Sham. L'équation de Kohn-Sham, Eq. (3.4), peut être visualisée comme équation de Schrödinger dans laquelle le potentiel externe est remplacé par le potentiel effectif (Eq. (3.5)) qui dépend de la densité électronique. La densité elle-même dépend des états d'un-particule $\psi_i(\mathbf{r})$. L'équation de Kohn-Sham doit, pour cette raison, être résolue d'une façon auto-cohérente. La fonctionnelle $F[n]$ dans l'Eq. (3.3) a la forme

$$F[n] = T_s[n] + \int \int d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[n] \quad (3.7)$$

où l'énergie cinétique fonctionnelle $T_s[n]$ a la forme

$$T_s[n] = \sum_i \varepsilon_i - \int d^3r v_{eff}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \quad (3.8)$$

L'ensemble de la fonctionnelle de l'énergie total est alors obtenue en combinant les Eqs. (3.3), (3.5), (3.7) et (3.8) et a la forme

$$F[n] = \sum_i \varepsilon_i + \int \int d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \int d^3r v_{eff}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + E_{xc}[n] \quad (3.9)$$

Le potentiel exact d'échange et de corrélation v_{xc} et la fonctionnelle $E_{xc}[n]$ n'est pas cependant connu et d'autres approximations sont nécessaires. S'ils l'étaient, tous les effets du système à plusieurs corps sont inclus dans la fonctionnelle de l'énergie totale et le traité entier est exact.

3.1.2 Approximations LDA et GGA

Afin d'effectuer des calculs réels basés sur l'ansatz de Kohn-Sham, une approximation sur la fonctionnelle de l'échange et de corrélation doit être faite. L'approximation la plus commune et la plus employée couramment est

l'approximation de la densité électronique locale (LDA), où on assume que la densité de l'énergie de l'échange et de corrélation est la même que dans un gaz d'électrons homogène avec cette densité,

$$E_{xc}^{LDA} [n] = \int d^3r n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{heg}(n(\mathbf{r})) \quad (3.10)$$

où $\varepsilon_{xc}^{heg}(n(\mathbf{r}))$ est la somme de l'échange ε_x et l'énergie de corrélation ε_c du gaz d'électrons homogène avec la densité $n(\mathbf{r})$. L'énergie d'échange peut être calculée analytiquement et l'énergie de corrélation a été calculée à la grande exactitude numérique à partir des méthodes quantique Monte Carlo [3]. Le potentiel d'échange et de corrélation $v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r})$ est la dérivé fonctionnelle de E_{xc}^{LDA} , qui peut être exprimer comme

$$v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{xc}^{h.e.g.}(n(\mathbf{r})) + n(\mathbf{r}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}^{h.e.g.}([n], \mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (3.11)$$

Bien que l'approximation de densité locale soit plutôt simple et comptée pour être valide seulement pour les cas homogènes, elle s'avère que cela fonctionne habituellement remarquablement bien même pour des cas non homogènes. Cependant, dans les solides la LDA donne très souvent des volumes d'équilibre trop petits ($\sim 3\%$) dû au liaison finie (over binding). Une amélioration à LDA est, dans beaucoup des cas, l'approximation de gradient généralisée (GGA), où non seulement la densité elle-même entre dans l'énergie d'échange et de corrélation mais également ses gradients locaux

$$E_{xc}^{GGA} [n] = \int d^3r n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{h.e.g.}(n(\mathbf{r}), |\nabla n|) \quad (3.12)$$

Cependant, il n'existe pas une fonctionnelle de GGA unique mais beaucoup de formes différentes ont été suggérées. le modèle la plus réussie est celle suggérés par Perdew et Wang (PW91) [4] et sa forme plus simple par Perdew, Burke et Enzerhof (PBE96) [5]. Garder la bonne part de LDA, à savoir les règles de somme pour le trou de l'échange et de corrélation, et puis ajouter les corrections de gradient sans violer les propriétés de base de LDA. Dans beaucoup de cas le GGA apporte une amélioration sur la LDA, particulièrement concernant les volumes d'équilibre qui sont plus proches des valeurs expérimentales.

3.2 Orbitales de Muffin-Tin linéarisés (LMTO)

Dans le cas des atomes, des molécules et des solides où les problèmes d'un électron peuvent être traités dans le cadre de l'approximation de la densité électronique locale (LDA), les méthodes numériques pour résoudre l'équation de Schrödinger d'un électron (Eq. (3.4))

$$[-\Delta + V(\mathbf{r}) - E] \psi(\mathbf{r}) = 0 \quad (3.13)$$

ont une grande importance. En outre, la complexité du problème aussi bien qu'un besoin commun pour comprendre les propriétés de systèmes à plusieurs particules au moyen de concepts physiques transparents exige souvent d'adopter un modèle simplifié et réaliste pour le potentiel d'un électron $V(\mathbf{r})$.

3.2.1 Approximation des sphères atomiques (ASA)

Sous la forme Muffin-Tin, le potentiel $V(\mathbf{r})$ est rapproché par un potentiel sphériquement symétrique $V_R(r_R)$ à l'intérieur de la sphère atomique située à \mathbf{R} et du rayon s_R (Rayon de Wigner-Seitz) et un potentiel constant V_0 dans la région interstitielle en dehors des sphères de Muffin-Tin, où \mathbf{R} est la position du centre de la sphère atomique et $r_R = r - R$ et $r = |\mathbf{r}|$.

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} V_R(r_R) & r_R \leq s_R \\ V_0 & r_R > s_R \end{cases} \quad (3.14)$$

Pendant les deux dernières décennies, bien plus qu'un modèle simplifié, l'approximation de sphère atomique (ASA), est devenu très populaire dans les calculs de la structure électronique. Dans ASA le potentiel a une symétrie sphérique à l'intérieur des sphères (de Wigner-Seitz) centrée au noyau qui se recouvrent afin que leur volume total soit égal à celui de Wigner-Seitz et une négligence complète de l'énergie cinétique électronique dans la région interstitielle. Alors l'équation de Schrödinger devient :

$$\begin{aligned} [-\Delta + V(\mathbf{r}) - E] \psi(\mathbf{r}) &= 0 & r \in A \\ -\Delta \psi(\mathbf{r}) &= 0 & r \in I \end{aligned} \quad (3.15)$$

où A est la région qui contient les sphères atomiques et I est la région interstitielle.

En l'absence de sphère atomique, l'équation de Laplace est valide dans l'es-

pace entier, sa solution peut être exprimé comme $\psi(\mathbf{r}) = a_\ell(r) Y_L(\hat{r})$, où $\hat{r} = \mathbf{r}/r$ et $L = (\ell, m)$, où ℓ ($\ell = 0, 1, \dots$) est le nombre quantique orbital et m ($|m| \leq \ell$) est le nombre quantique magnétique. La fonction $Y_L(\hat{r})$ est l'harmonique sphérique et $a_\ell(r)$ est la partie radiale. L'équation de la partie radiale :

$$\left[-\frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] a_\ell(r) = 0 \quad (3.16)$$

mène alors aux solutions régulières

$$J_L(\mathbf{r}) = J_\ell(r) Y_L(\hat{r}), \quad J_\ell(r) = \frac{1}{2(2\ell+1)} \left(\frac{r}{w} \right)^\ell \quad (3.17)$$

Et aux solutions irrégulières

$$K_L(\mathbf{r}) = K_\ell(r) Y_L(\hat{r}) \quad K_\ell(r) = \left(\frac{w}{r} \right)^{\ell+1} \quad (3.18)$$

La quantité w est introduite afin d'obtenir la fonction sans dimensions dans (3.17) et (3.18). Les harmoniques sphériques $Y_L(\hat{r})$ doivent satisfaire la condition d'orthonormalité

$$\int Y_L(\hat{r}) Y_{L'}(\hat{r}) d^2\hat{r} = \delta_{LL'} \quad (3.19)$$

La solution de l'équation de Laplace, en tenir compte des origines de différentes sphères atomiques, à savoir $J_L(\mathbf{r}_R)$ et $K_L(\mathbf{r}_R)$, sont reliés entre eux par les théorèmes d'expansion [6–8]. Une solution irrégulière $K_L(\mathbf{r}_R)$ centré à R peut être augmenté par la solution régulière $J_{L'}(\mathbf{r}_{R'})$ centré à R' ($R' \neq R$) selon

$$K_L(\mathbf{r}_R) = - \sum_{L'} S_{RL,R'L'} J_{L'}(\mathbf{r}_{R'}) \quad (3.20)$$

Les quantités $S_{RL,R'L'}$ s'appellent les constantes de structure canoniques [8].

3.2.2 Problème d'un seul site

En présence d'un seul potentiel de symétrie sphérique $V_R(r)$ défini pour $r < s_R$, la solution d'Eq (3.15) à l'intérieur de la sphère ($r < s_R$), pour une énergie donnée E , peut être séparée en deux parties (radiale et angulaire)

$$\varphi_{RL}(\mathbf{r}, E) = \varphi_{R\ell}(r, E) Y_L(\hat{r}) \quad (3.21)$$

qui mène à une équation de Schrödinger radiale pour l'amplitude radiale $\varphi_{R\ell}(r, E)$

$$\left[-\frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V_R(r) - E \right] \varphi_{R\ell}(r, E) = 0 \quad (3.22)$$

Le comportement asymptotique de l'amplitude radiale pour $r \rightarrow 0$ permet de distinguer la solution régulière avec $\varphi_{R\ell}(r, E) \propto r^\ell$ de la solution irrégulière avec $\varphi_{R\ell}(r, E) \propto r^{-\ell-1}$.

La solution dans l'espace entier doit être alors construite à partir des solutions de l'intérieur et de l'extérieure de la sphère afin que la fonction finale et ses premières dérivées soient continues à la borne de sphère ($r = s_R$). La condition de continuité des solutions intérieures et extérieures mène pour égaliser les dérivés logarithmiques des amplitudes radiales correspondantes à $r = s_R$. où le dérivé logarithmique $D[f(r)]$ d'une fonction radiale $f(r)$ est

$$D[f(r)] = \frac{\partial \ln f(r)}{\partial \ln r} = r \frac{f'(r)}{f(r)} \quad (3.23)$$

Le dérivé logarithmique de $J_\ell(r_R)$ et $K_\ell(r_R)$ sont indépendant de r et égalent à

$$\begin{aligned} D[J_\ell(r)] &= \ell \\ D[K_\ell(r)] &= -\ell - 1 \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned} D[\varphi_{R\ell}(r, E)]|_{r=s_R} &= D_{R\ell}(E) \\ &= D[K_\ell(r)] \\ D_{R\ell}(E) &= -\ell - 1 \end{aligned}$$

Maintenant considérons la continuité de l'amplitude radiale régulière $\varphi_{R\ell}(r, E)$, définie à l'intérieur de la sphère situé à R ($0 \leq r \leq s_R$), à une combinaison linéaire de $J_\ell(r_R)$ et $K_\ell(r_R)$. La condition de continuité à la borne de sphère ($r = s_R$) est selon les Eqs. (A.4) et (A.5), voir l'annexe A, donnée par

$$\varphi_{R\ell}(r, E) \rightarrow \frac{2}{w} \left[\{\varphi_{R\ell}(r, E), J_\ell(r)\}|_{r=s_R} K_\ell(r) - \{\varphi_{R\ell}(r, E), K_\ell(r)\}|_{r=s_R} J_\ell(r) \right] \quad (3.24)$$

et en définissant la fonction du potentiel $P_{R\ell}(E)$ pour la sphère situé à R et avec un nombre orbital ℓ comme :

$$P_{R\ell}(E) = \frac{\{K_\ell(r), \varphi_{R\ell}(r, E)\}}{\{J_\ell(r), \varphi_{R\ell}(r, E)\}} \Big|_{r=s_R} = 2(2\ell + 1) \left(\frac{w}{s_R}\right)^{2\ell+1} \frac{D_{R\ell}(E) + \ell + 1}{D_{R\ell}(E) - \ell} \quad (3.25)$$

et la fonction de normalisation $N_{R\ell}(E)$ comme

$$\begin{aligned} N_{R\ell}(E) &= \frac{w}{2} \frac{1}{\{\varphi_{R\ell}(r, E), J_\ell(r)\}} \Big|_{r=s_R} \\ &= 2(2\ell + 1) \left(\frac{w}{s_R}\right)^{\ell+1} \frac{1}{\varphi_{R\ell}(s_R, E)} \frac{1}{\ell - D_{R\ell}(E)} \end{aligned} \quad (3.26)$$

Finalement, la condition de continuité (3.24) est

$$N_{R\ell}(E) \varphi_{R\ell}(r, E) \rightarrow K_\ell(r) - P_{R\ell}(E) J_\ell(r) \quad (3.27)$$

3.2.3 Orbitales de Muffin-Tin et annulation de queue

Dans le cas de plusieurs sphères atomiques, nous devons considérer une superposition linéaire

$$\psi(r) = \sum_{RL} a_{RL} \Psi_{RL}(r, E) \quad (3.28)$$

Soi-disant, des orbitales de Muffin-Tin (MTOs) $\Psi_{RL}(r, E)$ défini par :

$$\begin{aligned} \Psi_{RL}(r, E) &= N_{R\ell}(E) \varphi_{R\ell}(r, E) + P_{R\ell}(E) J_\ell(r) \quad \text{for } r_R \leq s_R \\ &= K_L(r_R) \quad \text{for } r_R \geq s_R \end{aligned} \quad (3.29)$$

la partie du MTO à l'intérieur et en dehors de la sphère situé à R désigné souvent sous le nom de la tête et de la queue du MTO, respectivement, alors que la fonction $K_L(r_R)$ défini dans l'espace entier s'appelle la fonction d'enveloppe.

Pour trouver la condition qui assurent que la superposition linéaire Eq. (3.28) satisfait l'équation de Schrödinger (3.15) à l'intérieur des sphères atomiques, nous récrivons le MTO (3.29) centré sur R utilisant l'expansion (3.20) de sa queue $K_L(r_R)$ pour les points à l'intérieur des autres sphères atomiques

(situé à R') par les fonctions $J_{L'}(r_{R'})$:

$$\begin{aligned}
 \Psi_{RL}(r, E) &= N_{R\ell}(E) \varphi_{RL}(r_R, E) + P_{R\ell}(E) J_L(r_R) \quad \text{for } r_R \leq s_R \\
 &= - \sum_{L'} S_{RL,R'L'} J_{L'}(r_{R'}) \quad \text{for } r_{R'} \leq s_{R'} \quad (R' \neq R) \\
 &= K_L(r_R) \quad \text{for } r \in I
 \end{aligned} \tag{3.30}$$

La substitution de l'Eq. (3.30) dans l'Eq. (3.28) mènent à la condition d'annulation

$$\sum_{RL} a_{RL} [P_{R\ell}(E) \delta_{RL,R'L'} - S_{RL,R'L'}] = 0 \tag{3.31}$$

où nous avons défini les constantes de structure canoniques on-site trivialement tels que $S_{RL,RL} = 0$. Les Solutions non triviales de l'ensemble des équations linéaires (3.31) pour les coefficients a_{RL} exister seulement si le déterminant séculaire est nul [6–9].

$$\det [P_{R\ell}(E) \delta_{RL,R'L'} - S_{RL,R'L'}] = 0 \tag{3.32}$$

L'équation séculaire (3.32) montrée clairement une séparation du problème de valeurs propres dans deux parties :

- (i) Les fonctions de potentiel $P_{R\ell}(E)$ qui décrivent les propriétés des différentes sphères atomiques.
- (ii) et les constantes de structure $S_{RL,R'L'}$ qui contiennent les informations sur les positions des sphères atomiques.

Eq. (3.32) s'appelle souvent l'équation séculaire de KKR-ASA pour sa similitude avec la matrice de Kohn-Korringa-Rostoker (KKR) dérivée dans le formalisme de diffusion multiple [10–12]. L'inconvénient de l'équation séculaire (3.32) (particulièrement du point de vue numérique) se situe dans la dépendance non linéaire d'énergie des fonctions de potentiel $P_{R\ell}(E)$ de sorte que l'Eq. (3.32) ne peut pas être réduite à un problème de valeurs propres de matrice standard. Pour résoudre ce problème on utilise la linéarisation de cette équation séculaire.

3.2.4 Orbitales de Muffin-Tin linéarisés

La linéarisation de l'équation séculaire de KKR-ASA (3.32) est liée à la linéarisation d'énergie de la partie radiale $\varphi_{R\ell}(r, E)$ dans le voisinage d'une certaine énergie $E = E_{\nu,R\ell}$ choisie convenablement pour le problème

considéré. Une developpement de Taylor de la partie radiale $\varphi_{R\ell}(r, E)$ à $E = E_{\nu, R\ell}$ prend alors soin de la dépendance d'énergie :

$$\varphi_{R\ell}(r, E) = \phi_{R\ell}(r) + \dot{\phi}_{R\ell}(r)(E - E_{\nu, R\ell}) + \dots \quad (3.33)$$

où nous avons introduit les fonctions phi et de phi-dot $\phi_{R\ell}(r) = \varphi_{R\ell}(r, E_{\nu, R\ell})$, $\dot{\phi}_{R\ell}(r) = \dot{\varphi}_{R\ell}(r, E_{\nu, R\ell})$ qui satisfait toutes les relations valides de $\varphi_{R\ell}(r, E)$ et $\dot{\varphi}_{R\ell}(r, E)$, particulièrement la relation de Wronskian

$$\left\{ \phi_{R\ell}(r), \dot{\phi}_{R\ell}(r) \right\} |_{r=s_R} = -1 \quad (3.34)$$

Les points de départ pour construire les orbitales (indépendantes de l'énergie) de Muffin-Tin linéarisés $\chi_{RL}(r)$, sont utilisés dans le principe variationnel, Eq. (B.5) (voir l'annexe B), est la solution $K_L(\mathbf{r}_R)$ de l'équation de Laplace centré au site R de réseau qui, utilisant (3.20), peut être écrite à l'intérieur des autres sphères atomiques comme :

$$\begin{aligned} K_L(\mathbf{r}_R) &= K_L(\mathbf{r}_R) \quad \mathbf{r}_R \leq s_R \\ &= - \sum_{L'} S_{RL, R'L'} J_{L'}(\mathbf{r}_{R'}) \quad \mathbf{r}_{R'} \leq s_{R'} \quad (R' \neq R) \\ &= K_L(\mathbf{r}_R) \quad \mathbf{r} \in I \end{aligned} \quad (3.35)$$

Pour chaque sphère atomique, le continuité lisse de $K_\ell(\mathbf{r}_R)$ et $J_\ell(\mathbf{r}_R)$ aux combinaisons linéaires des fonctions $\phi_{R\ell}(r)$ et $\dot{\phi}_{R\ell}(r)$ en utilisant Eqs. (A.4) et (3.34) est

$$\begin{aligned} K_\ell(r) &\rightarrow - \left\{ K, \dot{\phi} \right\}_{R\ell} \phi_{R\ell}(r) + \left\{ K, \phi \right\}_{R\ell} \dot{\phi}_{R\ell}(r) \\ J_\ell(r) &\rightarrow - \left\{ J, \dot{\phi} \right\}_{R\ell} \phi_{R\ell}(r) + \left\{ J, \phi \right\}_{R\ell} \dot{\phi}_{R\ell}(r) \end{aligned} \quad (3.36)$$

où

$$\left\{ K, \phi \right\}_{R\ell} = \left\{ K_\ell(r), \phi_{R\ell}(r) \right\} |_{r=s_R} \quad (3.37)$$

(même pour $\left\{ J, \phi \right\}_{R\ell}, \dots$) comme abréviation pour le Wronskian à $r = s_R$. avec

$$\frac{w}{2} = \left\{ J, \phi \right\}_{R\ell} \left\{ K, \dot{\phi} \right\}_{R\ell} - \left\{ J, \dot{\phi} \right\}_{R\ell} \left\{ K, \phi \right\}_{R\ell} \quad (3.38)$$

Les orbitales de Muffin-Tin linéarisé sont maintenant construites à partir de la fonction d'enveloppe $K_L(\mathbf{r}_R)$ (3.35) en remontant les amplitudes radiales $K_\ell(r)$ et $J_\ell(r)$ à l'intérieur de toutes les sphères atomiques par la combinaison

linéaire de $\phi_{R\ell}(r)$ et $\dot{\phi}_{R\ell}(r)$ selon la condition de continuité (3.36).

Explicitement, une orbitale de Muffin-Tin linéarisé (LMTO) $\chi_{RL}(r)$ est alors défini comme :

$$\begin{aligned}
 \chi_{RL}(\mathbf{r}) &= - \left\{ K, \dot{\phi} \right\}_{R\ell} \phi_{RL}(\mathbf{r}_R) + \left\{ K, \phi \right\}_{R\ell} \dot{\phi}_{RL}(\mathbf{r}_R) \quad \mathbf{r}_R \leq s_R \\
 &= \sum_{L'} S_{RL,R'L'} \left[\left\{ J, \dot{\phi} \right\}_{R'L'} \phi_{R'L'}(\mathbf{r}_{R'}) \right. \\
 &\quad \left. - \left\{ J, \phi \right\}_{R'L'} \dot{\phi}_{R'L'}(\mathbf{r}_{R'}) \right] \quad \mathbf{r}_{R'} \leq s_{R'} \quad (R' \neq R) \\
 &= K_L(\mathbf{r}_R) \quad \mathbf{r} \in I
 \end{aligned} \tag{3.39}$$

3.2.5 Hamiltonien et les matrices de chevauchement

Les éléments de matrice de chevauchement $O_{R'L',R''L''}$ correspondent aux LMTOs (3.39) selon l'Eq. (B.5) et sont réduits par le principe de variation (voir l'annexe B), le problème de valeur propre de la matrice de chevauchement originale Eq. (B.2), peut être transformé en problème de valeurs propres standard du type

$$\det \left(E \delta_{R'L',R''L''} - H_{R'L',R''L''}^{ortho} \right) = 0 \tag{3.40}$$

où l'Hamiltonien H^{ortho} correspond à la nouvelle base orthogonale, c.-à-d.,

$$H^{ortho} = E_\nu - (\{K, \phi\} - \{J, \phi\} S) \left(\{K, \dot{\phi}\} - \{J, \dot{\phi}\} S \right)^{-1} \tag{3.41}$$

Les indices ont été omis pour la clarté des textes. Après l'application de la relation de Wronskian (3.38) nous obtenons une expression plus appropriée :

$$H^{ortho} = E_\nu - \frac{\{K, \phi\}}{\{K, \dot{\phi}\}} + \frac{w}{2} \frac{1}{\{K, \dot{\phi}\}} S \left(1 - \frac{\{J, \dot{\phi}\}}{\{K, \dot{\phi}\}} S \right)^{-1} \frac{1}{\{K, \dot{\phi}\}} \tag{3.42}$$

3.2.6 Paramètres de potentiel

Si on Transforme l'hamiltonien dans la base de LMTO orthogonal, Eq. (3.42), en forme physique plus transparente et on fait sortir une connexion entre le problème de valeur propre linéaire, Eq. (3.40), et l'équation séculaire de KKR-ASA, Eq. (3.32), à partir de la définition de la fonction

de potentiel, Eq. (3.25), on obtient directement

$$\begin{aligned}
 P_{R\ell}(E) &= \frac{\{K, \varphi(E)\}_{R\ell}}{\{J, \varphi(E)\}_{R\ell}} \\
 \dot{P}_{R\ell}(E) &= \frac{w}{2} \frac{1}{\{J, \varphi(E)\}_{R\ell}^2} \\
 \ddot{P}_{R\ell}(E) &= -w \frac{\{J, \dot{\varphi}(E)\}_{R\ell}}{\{J, \varphi(E)\}_{R\ell}^3}
 \end{aligned} \tag{3.43}$$

On fait une approximation sur la dépendance d'énergie des fonctions de potentiel $P_{R\ell}(E)$ en utilisant Eq. (3.33) jusqu'aux deux premiers termes. Selon l'Eq. (3.43), $P_{R\ell}(E)$ peut alors être exprimé comme des fractions de deux fonctions linéaires qui est seulement déterminée par trois constantes (paramètres). Une des paramétrisations possibles de $P_{R\ell}(E)$ et ses deux premiers dérivées est donnés par :

$$\begin{aligned}
 P_{R\ell}(E) &= \frac{E - C_{R\ell}}{\Delta_{R\ell} + \gamma_{R\ell}(E - C_{R\ell})} \\
 \dot{P}_{R\ell}(E) &= \frac{\Delta_{R\ell}}{[\Delta_{R\ell} + \gamma_{R\ell}(E - C_{R\ell})]^2} \\
 \ddot{P}_{R\ell}(E) &= -\frac{2\Delta_{R\ell}\gamma_{R\ell}}{[\Delta_{R\ell} + \gamma_{R\ell}(E - C_{R\ell})]^3}
 \end{aligned} \tag{3.44}$$

Ici les quantités $C_{R\ell}$, $\Delta_{R\ell}$ et $\gamma_{R\ell}$ s'appellent les paramètres de potentiel et désigné sous le nom de le centre, la largeur et la déformation de la bande pur (non hybridé) situé à R, respectivement. La relation entre les trois paramètres de potentiel et les fonctions $\phi_{R\ell}(r)$, $\dot{\phi}_{R\ell}(r)$ entrant dans l'Eq. (3.33) peuvent être trouvées à partir de la condition que les formes exactes et les formes paramétrisées de $P_{R\ell}(E)$ (3.43), et (3.44), coïncider à l'énergie $E = E_{\nu, R\ell}$ jusqu'aux deuxièmes dérivés. Les quatre Wronskians dans la relation (3.38) peuvent être exprimés en termes de paramètres de potentiel comme

$$\begin{aligned}
 \{J, \phi\}_{R\ell} &= \sqrt{\frac{w}{2\Delta_{R\ell}}} [\Delta_{R\ell} + \gamma_{R\ell}(E_{\nu, R\ell} - C_{R\ell})] \\
 \{J, \dot{\phi}\}_{R\ell} &= \sqrt{\frac{w}{2\Delta_{R\ell}}} \gamma_{R\ell} \\
 \{K, \phi\}_{R\ell} &= \sqrt{\frac{w}{2\Delta_{R\ell}}} (E_{\nu, R\ell} - C_{R\ell}) \\
 \{K, \dot{\phi}\}_{R\ell} &= \sqrt{\frac{w}{2\Delta_{R\ell}}}
 \end{aligned} \tag{3.45}$$

ou

$$\begin{aligned} C_{R\ell} &= E_{\nu,R\ell} - \frac{\{K,\phi\}_{R\ell}}{\{K,\phi\}_{R\ell}} \\ \Delta_{R\ell} &= \frac{w}{2} \frac{1}{\{K,\phi\}_{R\ell}^2} \\ \gamma_{R\ell} &= \frac{\{J,\phi\}_{R\ell}}{\{K,\phi\}_{R\ell}} \end{aligned} \quad (3.46)$$

L'hamiltonien dans la base de LMTO orthogonal H^{ortho} peut être maintenant exprimé comme

$$H_{RL,R'L'}^{ortho} = C_{RL} \delta_{RR'} \delta_{LL'} + \Delta_{RL}^{1/2} \left[S (1 - \gamma S)^{-1} \right]_{RL,R'L'} \Delta_{R'L'}^{1/2} \quad (3.47)$$

ou dans la notation matricielle :

$$H^{ortho} = C + \sqrt{\Delta} S (1 - \gamma S)^{-1} \sqrt{\Delta} \quad (3.48)$$

3.3 Méthode TB-LMTO et les fonctions de Green de surface

La modification de fonction de Green correspondant au hamiltonien (3.47) est définie comme

$$G(z) = \left(z - H^{ortho} \right)^{-1} \quad (3.49)$$

Une représentation générale α de LMTO est donnée par la matrice α , diagonale en R et L, et formée par les constantes d'écrantage $\alpha_{R\ell}$. La nouvelle matrice de constante de structure S^α et la nouvelle matrice de fonction de potentiel P^α sont définies par les transformations suivantes :

$$S^\alpha = \left[S^0 (1 - \alpha S^0)^{-1} \right] \quad (3.50)$$

$$P^\alpha(z) = \frac{P^0(z)}{1 - \alpha P^0(z)} = \frac{z - C}{\Delta + (\gamma - \alpha)(z - C)} \quad (3.51)$$

Toutes les quantités avec l'exposant 0 dans (3.50) et (3.51) sont ceux de la section précédente, connue sous le nom de la représentation canonique LMTO. La matrice de fonction de Green $G(z)$ correspond au Hamiltonien (3.47) peut être exprimée en représentation α comme :

$$G_{RL,R'L'}(z) = \lambda_{RL}^\alpha(z) \delta_{RR'} \delta_{LL'} + \mu_{RL}^\alpha(z) g_{RL,R'L'}^\alpha(z) \mu_{R'L'}^\alpha(z) \quad (3.52)$$

TAB. 3.1 – Constantes d'écrantage β pour le meilleur valeurs d'écrantage dans une nombre de structure. Ref. [13].

ℓ_{\max}	$\ell = 0$	$\ell = 1$	$\ell = 2$	$\ell = 3$
0	0.2143			
1	0.2872	0.02582		
2	0.3485	0.05303	0.01071	
3	0.3851	0.07321	0.02248	0.00607

où la fonction auxiliaire de Green $g^\alpha(z)$ est défini comme

$$g_{RL,R'L'}^\alpha(z) = \left[(P^\alpha(z) - S^\alpha)^{-1} \right]_{RL,R'L'} \quad (3.53)$$

Les matrices diagonales en site $\lambda^\alpha(z)$ et $\mu^\alpha(z)$ sont donnés par

$$\lambda^\alpha(z) = \frac{\gamma - \alpha}{\Delta + (\gamma - \alpha)(z - C)} \mu^\alpha(z) = \frac{\Delta^{1/2}}{\Delta + (\gamma - \alpha)(z - C)} \quad (3.54)$$

La représentation des liaisons fortes β , dont les constantes d'écrantage dépendent en ℓ , mais pas sur l'occupation des sites de réseau par les atomes (voir le tableau 3.1), est optimisée pour donner le meilleur écrantage des constantes de structure S^β et par conséquent aux formes tri diagonal des matrices correspondantes. De cette façon, tous les calculs sont sensiblement simplifiés. D'ailleurs, les constantes d'écrantage dans la représentation β sont non-aléatoire et ainsi la matrice de constante de structure S^β reste également non-aléatoire.

3.4 Approximation du potentiel cohérent (CPA)

Systèmes désordonnés, comme les alliages substitutional aléatoires $A_x B_{1-x}$ peuvent être décrit en termes de moyenne des quantités des toutes les configurations possibles du système. Les fonctions d'onde correspondent à l'amplitude de la probabilité de la mécanique quantique, et sa moyenne n'a aucun sens. D'autre part, les fonctions de Green correspondent directement à la probabilité de la mécanique quantique. Par conséquent, les moyennes des observables peuvent être calculées à partir des fonctions de Green ramenées à une moyenne des configurations. L'approximation du potentielle cohérent

(CPA) est la théorie de milieu effectif qui permet de calculer la moyenne des fonctions de Green avec une grande précision. La théorie de base peut être trouvée dans Ref.[14], et son extension dans le cas de la méthode de LMTO est dans la référence [15].

Les propriétés de milieu effectif sont décrites par la fonction de potentiel cohérent $\wp_R^\beta(z)$, qui est analogue à des fonctions de potentiel $P_R^\beta(z)$ qui décrivent les propriétés électroniques des atomes constitutifs $Q = A$, ou B . Tous les calculs sont faits dans la représentation de liaison forte β dans la base LMTO et dorénavant nous omettrons son indice β . La moyenne des configurations de La matrice de fonction de Green auxiliaire est exprimée par la matrice de la fonction de potentiel cohérent et de la matrice des constantes de structure

$$\bar{g}(z) \equiv \langle g(z) \rangle = (\wp(z) - S)^{-1} \quad (3.55)$$

La quantité barrée et le symbole $\langle \dots \rangle$ dénotet la moyenne des configurations. Ses blocks dans-site (on-site blocks),

$$\Phi_R(z) = (\bar{g}(z))_{RR} = \left[(\wp(z) - S)^{-1} \right]_{RR} \quad (3.56)$$

à une importance particulière. Ils peuvent être facilement trouvés pour les systèmes homogènes (de dimension spatiale n), où tous les $\wp_R(z)$ sont identiques ($= \wp(z)$), et indépendant de R , par l'intégration dans la zone de Brillouin (BZ),

$$\Phi_R(z) = \frac{1}{V_{BZ}} \int_{(BZ)} d^n k (\wp(z) - S(k))^{-1} \quad (3.57)$$

Sa détermination est, cependant, fortement non triviale dans le cas général. Dans l'approximation à un seul site (SSA), le milieu effectif inconnu $\wp(z)$ est déterminé par la condition que la moyenne de dispersion par chaque site est zéro. La dispersion des ondes des électrons par un atome encastré dans le milieu effectif est décrite par la matrice T d'un seul site,

$$t_R^Q(z) = \left(P_R^Q(z) - \wp_R(z) \right) \left[1 + \Phi_R(z) \left(P_R^Q(z) - \wp_R(z) \right) \right]^{-1} \quad (3.58)$$

Sa moyenne des configurations devrait disparaître dans l'approximation d'un seul site,

$$\sum_{Q=A,B} c_R^Q t_R^Q(z) = 0 \quad (3.59)$$

Ici, c_R^Q est la concentration des atomes Q sur un site R, ($c_R^A + c_R^B = 1$ pour chaque site R). Les conditions (3.59) sont les équations fondamentales de CPA valides pour les systèmes non homogènes. Puisque $\Phi_R(z)$ dépend du milieu effectif $\varphi_{R'}(z)$ à tous autres sites, les équations (3.59) représentent un ensemble infini d'équations couplées pour les inconnues $\varphi_R(z)$.

Dans la pratique, cependant, seulement un ensemble fini d'équations doit être résolu. Une fois que $\varphi(z)$ et $\bar{g}(z)$ sont déterminée, la moyenne des configuration de la fonction de Green physique (3.52) peut être trouvée. Son évaluation est non triviale (voir Ref. [15]).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A 1133 (1965).
- [3] D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [4] Y. Wang and J. P. Perdew, Phys. Rev. B. 44, 13298 (1991); J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B. 46, 6671 (1992).
- [5] J. P. Perdew, K. Burke and M. Enzerhof, Phys. Rev. Lett. 78, 1396 (1996).
- [6] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [7] O.K. Andersen, in The Electronic Structure of Complex Systems, edited by P. Phariseau and W.M. Temmerman (Plenum, New York, 1984) p. 11.
- [8] H.L. Skriver, The LMTO Method (Springer, Berlin, 1984).
- [9] J O.K. Andersen, Solid State Commun. 13, 133 (1973).
- [10] P. Weinberger, Electron Scattering Theory for Ordered and Disordered Matter (Clarendon Press, Oxford, 1990).
- [11] P. Lloyd and P.V. Smith, Adv. Phys. 21, 69 (1972).

- [12] A. Gonis, *Green's Functions for Ordered and Disordered Systems* (North-Holland, Amsterdam, 1992).
- [13] Turek, V. Drchal, J. Kudrnovsky, M. Sob, and P. Weinberger, *Electronic Structure of Disordered Alloys, Surfaces and Interfaces* (Kluwer, Dordrecht, 1997).
- [14] B. Velicky, S. Kirkpatrick and H. Ehrenreich, *Phys. Rev.* **175** (1968) 747.
- [15] J. Kudrnovsky and V. Drchal, *Phys. Rev.* **B** 41 (1990) 7515.

4.1 Structure électronique de surface

Le problème d'évaluation des fonctions de Green de surface pour les surfaces d'alliages désordonnés [1–3] ou des couches d'alliages désordonnés sur des substrats de structure ordonnée [4, 5] est un problème compliqué. Turek et al. [6–8] ont proposé un modèle que nous allons détailler les techniques de calcul ici.

Le solide semi infini, qui est la couverture, est partagé en couches principales (PL) de façon qu'uniquement les plus proches couches voisines sont couplées par les constantes de structure.

Une couche principale peut contenir une ou plusieurs couches atomiques tout dépend de la face du solide, le type de réseau et la distribution spatiale des constantes de structure S^α . Elle définit une dimension caractéristique du sous bloc D, $D = m(\ell_{\max} + 1)^2$, où m est le nombre des atomes dans la maille primitive à deux dimensions du PL, et ℓ_{\max} est le moment cinétique angulaire maximal. La distribution spatiale des constantes de structure est minimisée dans la représentation β du TBLMTO. Dans la plupart des cas, il suffit d'inclure la première ou la deuxième interaction des proches voisins (NN, en anglais Nearest Neighbor). Même pour le cas simple où PL est constitué d'une couche atomique avec un atome par maille primitive le nombre de fonctions de surface avec des indices bas est assez important. Pour les plans avec des indices bas, le nombre ν des couches atomiques formant

TAB. 4.1 – Le nombre de couches atomiques ν formant une couche principale PL pour des plans à indice bas pour les trois phases denses. Les constantes de structure des liaisons fortes sont pour les premiers (ν_1) et seconds proches voisins (ν_2). Ref. [6].

structure	layer	(ν_1)	(ν_2)
fcc	(111)	1	1
	(001)	1	2
	(110)	2	2
bcc	(110)	1	1
	(001)	1	2
	(111)	3	3
hcp	(0001)	1 (2)	1 (2)

un PL est résumé dans le tableau 4.1 pour les constantes de structure S^β allant jusqu'à le premier et le second NNs. Comme le montre le tableau 4.1 pour les phases cc et fcc, ν augmente avec la décroissance de la densité des sites pour une couche atomique. Pour le cas des plans denses, fcc(111) et cc(110), le PL est constitué uniquement d'une couche atomique. Ceci est valable pour les plans de la phase hcp(0001) mais il serait préférable de les décrire avec deux couches atomiques où 02 atomes inéquivalents sont nécessaires. Si les couches atomiques sont constituées par plusieurs couches ordonnées, e.g. $c(2 \times 2)$ dans le plan cubique (001), le nombre de vecteurs de base doit être augmenté pour inclure les translations non primitives dans les plans atomiques. Le problème est relativement simplifié en négligeant les relaxations de différentes origines, de surface ou de composition chimique des alliages se formant en surface. Alors la matrice des constantes de structure $S_{RL,R'L'}^\beta$ a une forme simplifiée de bloc tri-diagonale dans les indices p et q, et elle a une symétrie de translation à 2D. Elle peut être représentée dans la base mixte (k_\parallel, p) comme

$$S_{pq}^\beta(k_\parallel) = S_{00}^\beta(k_\parallel) \delta_{p,q} + S_{01}^\beta(k_\parallel) \delta_{p+1,q} + S_{10}^\beta(k_\parallel) \delta_{p-1,q} \quad (4.1)$$

où k_\parallel est un vecteur de la zone de Brillouin de surface (SBZ). Toutes les couches pourraient avoir des propriétés différentes mais à partir d'une certaine couche seuil nous supposons que les propriétés électroniques sont identiques à celle de la couche infinie, de couverture ou du vide. Le système est, peut être, divisé en trois régions : (i) un alliage homogène semi infini, (ii)

une région du vide représentée par des sphères vides et caractérisée par des potentiels plats, et (iii) une région intermédiaire composée de M couches où toutes les inhomogénéités peuvent exister et qui contient aussi des sphères vides de l'interface solide-vide. En utilisant la technique de partition (voir Section 4.1.4), par inversion d'une matrice T de blocs tridiagonales finis que,

$$\begin{aligned}
 g(k_{\parallel}, z) &= [T(k_{\parallel}, z)]^{-1}, \\
 [T(k_{\parallel}, z)]_{p,q} &= \wp_p(z)\delta_{pq} - S_{pq}^{\beta}(k_{\parallel}) \\
 &\quad - \Gamma_1(k_{\parallel}, z)\delta_{pq}\delta_{1p} \\
 &\quad - \Gamma_M(k_{\parallel}, z)\delta_{pq}\delta_{Mp}
 \end{aligned} \tag{4.2}$$

Où Γ_1 , et Γ_M sont des potentiels d'accompagnement qui couplent la région intermédiaire avec les sous systèmes idéaux semi-infinis. Ils sont définis par :

$$\begin{aligned}
 \Gamma_1 &= S_{1,0}^{\beta}\mathcal{G}_{0,0}S_{0,1}^{\beta} \\
 \Gamma_M &= S_{0,1}^{\beta}\mathcal{G}_{M+1,M+1}S_{1,0}^{\beta}
 \end{aligned} \tag{4.3}$$

En fonction des fonctions de Green de surface (SGF) $\mathcal{G}_{0,0}$ et $\mathcal{G}_{M+1,M+1}$. Les SGFs sont définis comme les projections des fonctions de Green complètes de la couche semi infinie idéale sur sa couche principale extérieure. Pour les détails voir Section 4.2. Cette approche peut être extrapoler pour les systèmes polarisés [9] et inclure les effets relativistes [3].

4.1.1 Equations de Schrödinger et de Dirac

Cette partie est moins chère du point de vue coût de calcul et elle est résolue d'une façon classique. Nous avons besoin de résoudre l'équation radiale de Schrödinger, qui est une équation différentielle du second ordre,

$$\left(-\frac{d}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E \right) R(r) = 0 \tag{4.4}$$

Ou équation de Dirac radiale qui est représentée par deux équations couplées du premier ordre pour de grande et petite composante du bispineurs. Le potentiel $V(r)$ et l'amplitude radiale $R(r)$ sont évaluées sur la grille radiale, fréquemment de type logarithmique, $r_k = r_0 \exp(qk)$, $k = 1, \dots, k_{\max}$, où k_{\max} se trouve entre 250 et 500. Deux problèmes différents à résoudre :

(i) Trouver les états du coeur, qui est un problème de valeurs propres, i.e.

trouver l'énergie E qui correspond à l'amplitude $R(r)$ qui est régulière pour $r = 0$ et pour $r \rightarrow \infty$. En général, ceci est en utilisant le code de Desclaux [10], ou ses codes dérivés.

(ii) Le problème de Cauchy pour une énergie fixe E et la condition initiale au point $r = 0$.

Ceci est fait en utilisant la procédure décrite par Loucks [11]. Les valeurs initiales sont trouvées par la méthode de Runge- Kutta du 4ème ordre et le reste des calculs la méthode de Milne est utilisée. Ces méthodes sont très fiables dans des situations complexes, comme dans la famille des équations couplées de Dirac dans un champ magnétique [12]. Le problème de Cauchy peut être résolu de la même manière pour les valeurs complexes de l'énergie. Le $V(r)$ à l'intérieur de la sphère de rayon s est composé de trois termes :

(i) partie électrostatique (Hartree) qui est générée par la charge nucléaire Z et la densité de charge électronique $\rho(r)$, qui est résolue via l'équation de Poisson,

(ii) partie échange et corrélation $V^{xc}(r)$.

(v) Et la partie de Madelung due aux charges nucléaires et les densités de charge électronique à l'intérieur des sphères atomiques,

$$V(r) = -\frac{2Z}{r} + 8\pi \int_r^s dx x \rho(x) + \frac{8\pi}{r} \int_0^r dx x^2 \rho(x) + V^{xc}(r) + V^{Mad} \quad (4.5)$$

En général les intégrales sont calculées en utilisant les approximations polynomiales des densités de charge $\rho(r)$.

4.1.2 Intégration de l'énergie : contours complexes et déconvolution

Tous les calculs avec les fonctions de Green peuvent être faits plus efficacement pour les valeurs complexes des arguments de l'énergie que pour les valeurs réelles. Les intégrales de l'énergie avec les limites $-\infty$ (E_{\min} est en dessous du spectre du système) et E_F peut être calculée en choisissant un contour dans un plan complexe reliant les deux points. Le bon choix est le demi cercle $|z - E_0| = r$ dans le demi-plan supérieur avec $E_0 = (E_{\min} + E_F)/2$ et $r = (E_F - E_{\min})/2$.

Le contour est projeté sur un intervalle, soit $(-1, 1)$, et alors une gaussienne quadratique classique est utilisée pour calculer l'intégrale. Dans la plupart des cas, de 10 à 25 noeuds sont suffisant pour arriver à une bonne précision.

Si la fonction à intégrer se comporte comme z^{-n} , $n \geq 2$, pour $z \rightarrow \infty$, le contour peut être remplacé par une ligne droite semi infinie parallèle avec l'axe imaginaire coupant l'axe réel au point E_F . Cette ligne peut être vue comme un demi-cercle de rayon très grand sur la sphère de Riemann et la Gaussienne quadratique peut être appliquée comme dans le cas précédent. Cette approche est très utile pour les calculs auto-cohérent. Dans certaines situations, des quantités comme la densité ont besoin d'être évaluées sur l'axe des réels. Alors la fonction de Green peut être évalué sur une grille dense de points d'énergie $z_k = E_{\min} + h(k-1) + i\Delta$, $f_k = f(z_k)$ légèrement au dessus de l'axe des réels, après, en utilisant la forme analytique de la méthode de déconvolution, ses valeurs sur l'axe des réels peut être trouver [13, 14]. Il y a plusieurs algorithmes de déconvolution mais le plus simple est plus fiable et efficient est la déconvolution linéaire. L'idée est simple : la fonction $f(z)$ est approximativement représentée par un développement série de Taylor au voisinage du point z jusqu'au terme linéaire, i.e. $f(z) \approx f(\bar{z}) + f'(\bar{z})(z - \bar{z})$, avec $\bar{z} = (z_k + z_{k+1})/2$, $f(\bar{z}) \approx (f_k + f_{k+1})/2$ et $f'(\bar{z}) \approx (f_{k+1} - f_k)/h$. Alors la valeur de la fonction $f(z)$ au nouveau point $\bar{z} - i\delta$, $\delta \leq \Delta$, proche de l'axe des réels, est calculée. La procédure peut être répéter plusieurs fois. En général, un résultat satisfaisant est obtenue après deux étapes de déconvolution et $\Delta = 2h$, $\delta = h$.

4.1.3 Intégration dans la zone de Brillouin

Les intégrales du type (3.57) sur la première zone de Brillouin sont en général calculées comme des sommes finies de fonction pondérée sur des valeurs de vecteurs $k \{k_i\}$

$$I = \frac{1}{V_{BZ}} \int_{(BZ)} d^n k g(k) \approx \sum_i^{BZ} w_i g(k_i) \quad (4.6)$$

Ici, $g(k) = (\varphi(z) - S(k))^{-1}$ est une fonction matricielle. En utilisant la symétrie le temps de calcul est réduit. Soit Γ le groupe ponctuel du problème alors

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{V_{BZ}} \sum_{\gamma \in \Gamma} \int_{(IBZ)} d^n k U^+(\gamma) g(k) U(\gamma) \\ &\approx \sum_{\gamma \in \Gamma} U^+(\gamma) \left(\sum_i^{IBZ} w_i g(k_i) \right) U(\gamma) \end{aligned} \quad (4.7)$$

où $U(\gamma)$ est la matrice de transformation pour la symétrie γ , et l'intégration est la somme sur la zone irréductible de Brillouin (IBZ). Le choix des points $\{k_i\}$ dépend de la forme et de la dimension de BZ ou IBZ. En général, la BZ (IBZ) est partagé en polyhedra (e.g. des cubes ou tetrahedra à 3D, des carrés ou triangles à 2D). Le point k_i , est le centre du polyhedres, est son poids est donné par le volume de l' intersection du polyhedres avec la BZ (IBZ). Dans le cas de l'intégration sur toute la zone de Brillouin l'ensemble des points $\{k_i\}$ et leurs poids doivent être invariant sous les opérations de symétrie du groupe Γ dans le but d'assurer la bonne symétrie de la somme finie dans (4.6).

4.1.4 Technique de partition

Soient P et Q les opérateurs de projection sur les sous espaces complémentaires (i.e., $P + Q = 1$). Nous notons les projections des matrices comme $PAP = A_{PP}$, $PAQ = A_{PQ}$, etc., et P/A signifie l'inversion de A_{PP} dans le sous espace engendré par le projecteur P. La projection de l'inverse A^{-1} de la matrice A est donnée par [15] :

$$(A^{-1})_{PP} = \frac{P}{A_{PP} - A_{PQ}(Q/A)A_{QP}} \quad (4.8)$$

$$(A^{-1})_{QQ} = \frac{Q}{A_{QQ} - A_{QP}(P/A)A_{PQ}} \quad (4.9)$$

$$\begin{aligned} (A^{-1})_{PQ} &= \frac{-P}{A} A_{PQ} (A^{-1})_{QQ} \\ &= - (A^{-1})_{PP} A_{PQ} \frac{Q}{A} \end{aligned} \quad (4.10)$$

$$\begin{aligned} (A^{-1})_{QP} &= \frac{-Q}{A} A_{QP} (A^{-1})_{PP} \\ &= - (A^{-1})_{QQ} A_{QP} \frac{P}{A} \end{aligned} \quad (4.11)$$

Des fois il est plus simple d'inverser la matrice entière A que son bloc, e.g., à cause de la symétrie du problème. A chaque fois la partition inverse est utile,

$$\begin{aligned} \frac{P}{A_{PP}} &= (A^{-1})_{PP} \frac{P}{P - A_{PQ}(A^{-1})_{QP}} \\ &= \frac{P}{P - (A^{-1})_{PQ}A_{QP}} (A^{-1})_{PP} \end{aligned} \quad (4.12)$$

4.1.5 Inversion des matrices tridiagonale

Nous voulons calculer $G = T^{-1}$ pour T tridiagonale. Pour la simplicité, on suppose que la matrice T est divisée en $N \times N$ sous blocs carré de même dimension, où les non-zeros sont uniquement $T_{k,k}$, $T_{k-1,k}$ et $T_{k,k-1}$.

Les blocs sont en général petits, soit 9×9 , ou 18×18 . Les blocs diagonaux sont la somme de deux termes : une matrice hermitienne et matrice complexe symétrique. Elles sont toujours non-singulières. Les blocs en dessous de la diagonale sont les complexes conjugués des blocs en dessus de la diagonale ($T_{k,k-1} = T_{k-1,k}^+$). L'inversion des blocs est la partie la plus longue des calculs. Alors le code d'inversion doit être le plus efficient possible. En général, l'élimination de Gauss avec une pivotation partielle est utilisée. Il n'est pas nécessaire d'ajouter les vérifications de la division par zéro puisque les matrices ne sont pas singulières vu leurs structures particulières. L'utilisation l'arithmétique réelle est avantageuse par rapport à la complexe.

Le choix de la stratégie optimale dépend de la nature du problème : si tous les éléments inverses sont nécessaires alors une inversion directe de toute la matrice sur une machine parallèle est plus avantageuse que sur une machine scalaire. Mais si uniquement quelques blocs ou 4 blocs des coins de la ($G_{1,1}$, $G_{N,N}$, $G_{1,N}$ et $G_{N,1}$) sont nécessaires (voir Sec. 4.3), alors les méthodes basées sur les techniques de partition répétée sont beaucoup plus efficace. Nous allons décrire brièvement une application répétée de la partition pour trouver les blocs diagonaux G , qui est un problème courant. Primo, quatre séquences de matrice auxiliaire sont calculés

$$\begin{aligned}
X_{N-k} &= T_{N-k,N-k+1}(T_{N-k+1,N-k+1} - X_{N-k+1}) \\
&\quad \times T_{N-k+1,N-k} \\
X_N &= 0 \quad (k = 1, N - 1) \\
Y_{k+1} &= T_{k+1,k}(T_{k,k} - Y_k)^{-1}T_{k,k+1} \\
Y_1 &= 0 \quad (k = 2, N) \\
Z_k &= -(T_{k,k} - X_k)^{-1}T_{k,k-1} \quad (k = 2, N) \\
W_k &= -(T_{k,k} - Y_k)^{-1}T_{k,k+1} \quad , (k = 1, N - 1)
\end{aligned} \tag{4.13}$$

qui serviront pour calculer les blocs diagonaux et non-diagonaux de G ,

$$\begin{aligned} G_{k,k} &= (T_{k,k} - X_k - Y_k)^{-1} \\ G_{i,j} &= Z_i G_{i-1,j} \quad \text{for } i > j \\ G_{i,j} &= W_i G_{i+1,j} \quad \text{for } i < j \end{aligned} \quad (4.14)$$

4.2 Fonctions de Green de surface

La fonction de green de surface (SGF) est, le bloc $G_{1,1}$ de l'inverse $G = T^{-1}$ de la matrice semi infinie T . En général son évaluation est difficile, mais, si T est un bloc tridiagonal, le problème est simplifié et plusieurs méthodes efficaces sont disponibles. Pour la simplicité, nous considérons un cas spécial mais important où les blocs de matrice T sont des constantes i.e., on suppose que, $T_{k,k-1} = C$ pour $k \geq 1$, où $T_{k,k'} = 0$ for $|k - k'| > 1$. Nous considérons trois méthodes, intégration dans l'espace réciproque, solution de l'équation de la matrice quadratique et la technique de renormalisation-decimation. L'intégration dans l'espace réciproque Cette méthode construit SGF à partir de l'inverse de G par rapport à la matrice infinie constituée de blocs tridiagonales T , qui a été exprimée précédemment dans une forme similaire comme la solution d'une chaîne infinie,

$$\tilde{G}_{j,l} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} dq e^{-iq(j-l)} [C e^{iq} + A + B e^{-iq}]^{-1} \quad (4.15)$$

Soit P le projecteur sur le demi espace $k \geq 1$, et Q son complément ($P+Q = 1$), et P_n un projecteur sur le n^{ime} sous bloc. Alors SGF peut être calculer en utilisant la partition (4.12),

$$G_{1,1} = \frac{P_1}{P_1 + \tilde{G}_{1,0} B} \tilde{G}_{1,1} = \frac{P_1}{P_1 + C \tilde{G}_{0,1}} \tilde{G}_{1,1} \quad (4.16)$$

Mais, pour une précision dans le calcul de l'intégrale dans Eq. (4.15) un très grand nombre de points q est nécessaire (au minimum quelques centaines). Ceci réduit l'efficacité de l'approche de l'espace réciproque pour l'évaluation de e SGF. Solution de l'équation de la matrice quadratique. Appliquons (4.8) pour la matrice T nous trouvons

$$G_{1,1} = \frac{P_1}{A - B P_2 [(P - P_n)/T] P_2 C} \quad (4.17)$$

A cause du principe de l'invariance de l'enlèvement valable pour un système semi infini, la matrice $P_2 [(P - P_n)/T] P_2$ est exactement la même SGF comme $G_{1,1}$. Alors nous arrivons à l'équation quadratique pour SGF,

$$G_{1,1} = \frac{P_1}{A - BG_{1,1}C}$$

ou

$$G_{1,1}^{(n+1)} = \left(A - BG_{1,1}^{(n)}C \right)^{-1} \quad (4.18)$$

qui peut être résolue par une simple procédure d'itération, commençant par une valeur d'entrée $G_{1,1}^{(0)}$ qui peut être égale à zéro. Dans la pratique l'efficacité augmente lorsqu'on utilise la dernière valeur calculée de l'énergie comment entrée[1]. Ceci est possible lorsque la boucle de l'énergie est interne. La technique de renormalisation-decimation est la technique la plus puissante et souhaitable pour les machines parallèles [16]. Ecrivons le système d'équations pour $G_{1,1}$

$$\begin{aligned} AG_{1,1} &= 1 - G_{2,1} \\ AG_{2,1} &= -CG_{1,1} - BG_{2,1} \\ &\vdots \\ AG_{2k-1,1} &= -CG_{2k-2,1} - BG_{2k,1} \\ AG_{2k,1} &= -CG_{2k-1,1} - BG_{2k+1,1} \\ &\vdots \end{aligned} \quad (4.19)$$

Utilisant les équations paires, nous pouvons calculer les éléments $G_{2k,1}$ et insérons les dans les équations impaires, nous trouvons

$$\begin{aligned} (A - BA^{-1}C)G_{1,1} &= \\ &= 1 - BA^{-1}BG_{3,1} \\ &\vdots \\ (A - BA^{-1}C - CA^{-1}B)G_{2k+1,1} &= \\ &= -CA^{-1}CG_{2k-1,1} - BA^{-1}BG_{2k+3,1} \\ &\vdots \end{aligned} \quad (4.20)$$

Ce qui nous reste sont les éléments impaires $G_{2k+1,1}$ uniquement. Ils sont rénumérotés dans l'ordre naturel, i.e. $G_{k,1}^{(1)} = G_{2k-1,1}$ pour tous les k , et les matrices A , B , C sont rénormalisées. En général, $n + 1$ itérations, nous trouvons

$$\begin{aligned}
A_0^{(n+1)} &= A_0^{(n)} - B^{(n)}(A^{(n)})^{-1}C^{-1}, & A_0^{(0)} &= A \\
A^{(n+1)} &= A^{(n)} - B^{(n)}(A^{(n)})^{-1}C^{(n)} \\
&\quad - C^{(n)}(A^{(n)})^{-1}B^{(n)}, & A^{(0)} &= A \\
B^{(n+1)} &= -B^{(n)}(A^{(n)})^{-1}B^{(n)}, & B^{(0)} &= B \\
C^{(n+1)} &= -C^{(n)}(A^{(n)})^{-1}C^{(n)}, & C^{(0)} &= C \\
G_{k,1}^{(n+1)} &= G_{2k-1,1}^{(n)}
\end{aligned} \tag{4.21}$$

Le processus d'itérations est arrêté quand $B^{(n+1)}G^{(n+1)}$ est suffisamment petit ; alors $G_{1,1} \approx \left(A_0^{(n+1)}\right)^{-1}$. Les détails des calculs et de leurs précisions peuvent être trouver dans la référence[16].

4.2.1 Les constantes de Madelung pour les problèmes de surface

Pour les surfaces d'indice faible pour les systèmes homogènes volumineux (métaux purs et alliages), les contributions de Madelung V_p^{Mad} pour les potentiels à un électron (4.5) dans les couches atomiques indexées par p peuvent être construites à partir des charges libres q_p et les moments dipolaires d_p correspondants aux densités de charge dans les sphères atomiques dans la région intermédiaire[2, 17],

$$V_p^{Mad} = \sum_q (A_{pq}q_q + B_{pq}d_q) \tag{4.22}$$

Les calculs de constante de Madelung de surface A_{pq} et B_{pq} utilise une fonction spéciale

$$\varphi_2(\mathbf{r}) = \varphi_2(r_{\parallel}, r_{\perp}),$$

qui est équivalente au potentiel électrostatique au point $\mathbf{r} = (r_{\parallel}, r_{\perp})$ produit par un réseau 2D contenant des charges ponctuelles. Ici r_{\perp} est la coordonnée le long de la normale au plan des charges ponctuelles r_{\parallel} est la projection 2D du rayon vecteur \mathbf{r} sur ce plan. Les charges ponctuelles sont placées sur les sites du réseau 2D $(r_{\parallel}, r_{\perp}) = (T_{\parallel}, 0)$ où T_{\parallel} couvre les vecteurs de translation 2D. Le potentiel électrostatique résultant pour les points hors plan ($|r_{\perp}| > 0$

) est égale à :

$$\varphi_2(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi}{A}|r_{\perp}| + \frac{4\pi}{A} \sum_{G_{\parallel} \neq 0} \frac{\cos(G_{\parallel} \cdot r_{\parallel})}{|G_{\parallel}|} e^{-|G_{\parallel}|r_{\perp}} \quad (4.23)$$

où G_{\parallel} représente les points du réseau 2D dans l'espace réciproque et A est l'aire de la surface. Pour les points à côté de l'intérieur de la sphère, une superposition de distribution de charge gaussienne centré sur les points de charge du réseau 2D et une densité de charge dépendante de r_{\perp} avec un profil de gaussienne doit être considérée. L'analyse de Fourier conduit au potentiel électrostatique

$$\begin{aligned} \varphi_2(\mathbf{r}) = & -\frac{4\pi}{A}r_{\perp}\operatorname{erf}\left(\frac{r_{\perp}}{2\sigma}\right) - \frac{8\sigma\sqrt{\pi}}{A}\exp\left(\frac{r_{\perp}^2}{4\sigma^2}\right) \\ & + \sum_{T_{\parallel}} \frac{2}{\sqrt{(r_{\parallel} - T_{\parallel})^2 + r_{\perp}^2}} \times \operatorname{erfc}\left(\frac{\sqrt{(r_{\parallel} - T_{\parallel})^2 + r_{\perp}^2}}{2\sigma}\right) \\ & + \frac{2\pi}{A} \sum_{G_{\parallel} \neq 0} \frac{\cos(G_{\parallel} \cdot r_{\parallel})}{|G_{\parallel}|} [\exp(|G_{\parallel}|r_{\perp}) \\ & \times \operatorname{erfc}\left(\sigma|G_{\parallel}| + \frac{r_{\perp}}{2\sigma}\right) \\ & + \exp(-|G_{\parallel}|r_{\perp}) \operatorname{erfc}\left(\sigma|G_{\parallel}| - \frac{r_{\perp}}{2\sigma}\right)] \end{aligned} \quad (4.24)$$

où $\operatorname{erfc}(x)$ est la fonction erreur complémentaire

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} \exp(-t^2) dt \quad (4.25)$$

$\operatorname{erf}(x) = 1 - \operatorname{erfc}(x)$, et $\sigma > 0$ est un paramètre d'Ewald qui est proportionnel aux largeurs gaussiennes. La fonction $\varphi_2(\mathbf{r})$ montre une périodicité de translation à 2D et a des singularités au point $\mathbf{r} = (T_{\parallel}, 0)$. L'enlèvement de la singularité au point $\mathbf{r} = 0$ donne la valeur

$$\begin{aligned} \tilde{\varphi}_2(0) = & -\frac{2}{\sigma\sqrt{\pi}} + \sum_{T_{\parallel} \neq 0} \frac{2}{|T_{\parallel}|} \operatorname{erfc}\left(\frac{|T_{\parallel}|}{2\sigma}\right) \\ & - \frac{8\sigma\sqrt{\pi}}{A} + \frac{4\pi}{A} \sum_{G_{\parallel} \neq 0} \frac{1}{|G_{\parallel}|} \operatorname{erfc}(\sigma|G_{\parallel}|) \end{aligned} \quad (4.26)$$

Qui entre dans les constantes de Madelung A_{pq} . La dérivée partielle

$$\varphi_2'(r) = \frac{\partial}{\partial r_{\perp}} \varphi_2(r) \quad (4.27)$$

qui est reliée au champ électrostatique crée par les dipôles placés sur les noeuds du réseau 2D aux points $(r_{\parallel}, r_{\perp}) = (T_{\parallel}, 0)$ et orienté selon la perpendiculaire au plan $r_{\perp} = 0$, est nécessaire pour le calcul des constantes de Madelung B_{pq} .

Dans les calculs réalistes, la condition d'une neutralité de la charge à la surface n'est pas satisfaite avec un nombre de couches atomique dans la région intermédiaire qui donne des valeurs anti liantes pour $r_{\perp} \rightarrow \pm \infty$ pour le champs électrostatique $\chi(r)$ produite les charges libres q_p et les moments dipolaires d_p dans la région intermédiaire. Pour enlever cet obstacle, on peut choisir un point r^{bulk} comme référence dans le volume pour le champ électrostatique $\chi(r)$ [2]. Le point référence r^{bulk} peut être pris dans la région frontière entre la région intermédiaire et le matériau semi-infini. Cette construction conduit vers l'annulation du terme Madelung au point de référence et l'obtention des constantes de Madelung suivantes :

$$\begin{aligned} A_{pq} &= \varphi_2(R_p - R_q) - \varphi_2(r^{bulk} - R_q) \quad \text{for } p \neq q \\ A_{pp} &= \tilde{\varphi}_2(0) - \varphi_2(r^{bulk} - R_p) \\ B_{pq} &= \varphi_2''(r^{bulk} - R_q) - \varphi_2'(R_p - R_q) \quad \text{for } p \neq q \\ B_{pp} &= \varphi_2'(r^{bulk} - R_p) \end{aligned} \quad (4.28)$$

où R_p désigne le site dans la couche atomique p de la région intermédiaire.

4.2.2 Les équations non linéaires : Résolution de la matrice CPA

Résoudre un très grand nombre d'équations non linéaires n'est pas un problème facile. Des fois pour des problèmes particuliers, le système d'équations peut être mis sous une forme qui est facilement résolue par une méthode d'itération. Ceci est possible pour les équations de la CPA (3.56), (3.58) et (3.59) en utilisant un opérateur nommé l'interacteur cohérent Ω qui décrit le couplage de l'atome au reste du réseau. L'algorithme commence avec

l'approximation d'un cristal virtuel,

$$\wp^{(0)} = \sum_Q c^Q P^Q \quad (4.29)$$

Dans la boucle d'itération, en premier est calculé l'auxiliaire $\tilde{\Phi}$

$$\tilde{\Phi} = \left[\left(\wp^{(k)} - S \right)^{-1} \right]_{RR} \quad (4.30)$$

Et ensuite l'interacteur cohérent,

$$\Omega_R = \wp_R^{(k)} - \left(\tilde{\Phi}_R \right)^{-1} \quad (4.31)$$

La nouvelle valeur de Φ est calculée à partir de l'équation de la CPA classique (3.59) qui peut être écrite en fonction de l'interacteur cohérent,

$$\Phi_R^{(k+1)} = \sum_Q c^Q \left(P_R^Q - \Omega_R \right)^{-1} \quad (4.32)$$

et finalement, la matrice de la fonction du potentiel cohérent est calculée à partir

$$\wp_R^{(k+1)} = \Omega_R + \left(\Phi_R^{(k+1)} \right)^{-1} \quad (4.33)$$

4.3 Le calcul du transport électronique

4.3.1 Formalisme

La structure électronique d'un système dans l'approche non relativiste est décrite en termes de l'Hamiltonien représenté dans la base (orthogonale) TB-LMTO suivant :

$$H_{RL,R'L'}^{\gamma,\sigma} = C_{RL}^{\sigma} \delta_{RR'} \delta_{L,L'} + (\Delta_{RL}^{\sigma})^{1/2} \times \left\{ S^{\beta} \left[1 - (\gamma^{\sigma} - \beta) S^{\beta} \right]^{-1} \right\}_{RL,R'L'} (\Delta_{R'L'}^{\sigma})^{1/2} \quad (4.34)$$

Où R est l'indice du site, σ est l'indice du spin ($\sigma = \uparrow, \downarrow$) et les paramètres du potentiel C_{RL}^{σ} , Δ_{RL}^{σ} et γ_{RL}^{σ} sont des matrices diagonales en relation avec le moment cinétique orbitale $L = (\ell m)$. La matrice constante non aléatoire écrantée $S_{RL,R'L'}^{\beta}$ et la matrice du site diagonale écrantée $\beta_{R,LL'} = \beta_L \delta_{L,L'}$

sont indépendants du spin. En supposant la symétrie de translation à une et deux dimensions dans chaque couche p , les projections k_{\parallel} peuvent être définies, où k_{\parallel} est un vecteur de la surface de Brillouin correspondante (SBZ). Dans le formalisme de la couche principale, les constantes de structure écrantées $S_{p,q}^{\beta}$ sont de la forme tridiagonales. Si nous négligeons les relaxations des couches nous obtenons :

$$S_{p,q}^{\beta}(k_{\parallel}) = \begin{cases} S_{0,0}^{\beta}(k_{\parallel}); & q = p \\ S_{0,1}^{\beta}(k_{\parallel}); & q = p + 1 \\ S_{1,0}^{\beta}(k_{\parallel}); & q = p - 1 \\ 0; & \text{otherwise} \end{cases} \quad (4.35)$$

Les propriétés des atomes individuelles occupant les sites du réseau cristallin sont caractérisés par les matrices des fonctions du potentiel écranté :

$$P_{RL}^{\beta,\sigma}(z) = \frac{z - C_{RL}^{\sigma}}{\Delta_{RL}^{\sigma} + (\gamma_{RL}^{\sigma} - \beta_L)(z - C_{RL}^{\sigma})} \quad (4.36)$$

Qui sont diagonales par rapport à L . Les fonctions du potentiel sont supposées avoir la même valeur $P_p^{\beta,\sigma}(z)$ pour chaque site pour une couche atomique dans la couche p donnée pour les supercellules 1×1 , et, en principe, $n_1 \times n_2$ valeurs différentes $P_{p,i}^{\beta,\sigma}(z)$ pour des supercellules $n_1 \times n_2$.

Dans l'approche TB-LMTO la matrice de la fonction de Green (GF) G^{σ} , Eq. (3.52), où elle est donnée en termes de fonctions auxiliaires $g^{\beta,\sigma}$:

$$g^{\beta,\sigma}(k_{\parallel}, z) = [P^{\beta,\sigma}(z) - S^{\beta}(k_{\parallel})]^{-1} \quad (4.37)$$

qui est une matrice infinie par rapport aux indices de la couche p, q . En supposant que la région active est composé de N couches et les propriétés physiques des couches de couverture sont identiques, les potentiels $\Gamma_p^{\beta,\sigma}$ implantés (Eq. (4.3)) peuvent être définies pour $p = 1$ et $p = N$:

$$\Gamma_p^{\beta,\sigma}(k_{\parallel}, z) = \begin{cases} S_{1,0}^{\beta}(k_{\parallel}) \mathcal{G}_L^{\beta,\sigma}(k_{\parallel}, z) S_{0,1}^{\beta}(k_{\parallel}); & p = 1 \\ S_{0,1}^{\beta}(k_{\parallel}) \mathcal{G}_{\mathfrak{R}}^{\beta,\sigma}(k_{\parallel}, z) S_{1,0}^{\beta}(k_{\parallel}); & p = N \\ 0; & \text{otherwise} \end{cases} \quad (4.38)$$

où $\mathcal{G}_{\mathfrak{N}}^{\beta,\sigma}$, $\mathfrak{N} = L, \mathfrak{R}$, sont les SGF correspondantes pour un cas idéal de couvertures gauche et droite.

Les blocs diagonaux de la matrice inverse de la fonction de Green auxiliaire

peuvent être écrits sous la forme

$$\left[g^{\beta,\sigma}(k_{\parallel}, z) \right]_{p,p}^{-1} = \begin{cases} P_1^{\beta,\sigma}(z) - S_{0,0}^{\beta}(k_{\parallel}) - \Gamma_1^{\beta,\sigma}(k_{\parallel}, z); p = 1 \\ P_p^{\beta,\sigma}(z) - S_{0,0}^{\beta}(k_{\parallel}) & ; 1 > p > N \\ P_N^{\beta,\sigma}(z) - S_{0,0}^{\beta}(k_{\parallel}) - \Gamma_N^{\beta,\sigma}(k_{\parallel}, z); p = N \end{cases} \quad (4.39)$$

Et les blocs non-diagonale ($1 \leq p, q \leq N$) sont données par

$$\left[g^{\beta,\sigma}(k_{\parallel}, z) \right]_{p,q}^{-1} = \begin{cases} -S_{0,1}^{\beta}(k_{\parallel}); & q = p + 1 \\ -S_{1,0}^{\beta}(k_{\parallel}); & q = p - 1 \\ 0 & ; \text{ otherwise} \end{cases} \quad (4.40)$$

La forme du bloc tridiagonales de l'Eq. (4.40) de l'inverse de la fonction de Green permet d'utiliser des méthodes efficaces pour déterminer les blocs non nulles de $g_{p,q}^{\beta,\sigma}(k_{\parallel}, z)$. Particulièrement, ceci implique les blocs $g_{1,N}^{\beta,\sigma}(z)$, $g_{N,1}^{\beta,\sigma}(z)$, et/ou $g_{N,N}^{\beta,\sigma}(z)$ qui sont utile pour le calcul du GMR.

Pour le cas des supercellules à deux dimensions $n_1 \times n_2$ (latéral) les expressions de dessus restent les mêmes, mais, chaque quantité doit être remplacé par une super matrice étiqueté par les positions des sites dans la supercellule. Dans le cas des alliages binaires les fonctions du potentiel correspondant sont supposés avoir uniquement deux valeurs différentes pour les deux constituants impliqués, i.e., on a négligé les effets locaux possible et l'ordre à court terme dans la supercellule. On mentionne ici, en principe pour chaque supercellule choisie, les fonctions de potentiel inéquivalents qui doivent être déterminées de manière auto-cohérente.

4.3.2 Conductance

L' Hamiltonien orthogonal donné par l'Eq. (4.34) donne une description précise de la structure électronique de la plupart des métaux de transition de structures hcp mais il n'est pas à courte distance. Pour une description transparente des propriétés électrique de transport nous choisissons un Hamiltonien à courte distance mais moins précis [6, 8, 18] définie comme

$$H_{RL,R'L'}^{\gamma,\sigma} = C_{RL}^{\beta,\sigma} \delta_{RR'} \delta_{L,L'} + \left(\Delta_{RL}^{\beta,\sigma} \right)^{1/2} S_{RL,R'L'}^{\beta} \left(\Delta_{R'L'}^{\beta,\sigma} \right)^{1/2} \quad (4.41)$$

représente un point de départ important. Cette Hamiltonien implique l'approximation suivante pour les fonctions de potentiel écrantées

$$\tilde{P}_{RL}^{\beta,\sigma}(z) = \frac{z - C_{RL}^{\beta,\sigma}}{\Delta_{RL}^{\beta,\sigma}} \quad (4.42)$$

où pour une énergie particulière E , au niveau de E_F du système, les paramètres du potentiel $C_{RL}^{\beta,\sigma}$ et $\Delta_{RL}^{\beta,\sigma}$ doivent satisfaire les conditions suivantes [cf. Eqs. (4.36) et (4.42)] :

$$\begin{aligned} \tilde{P}_{RL}^{\beta,\sigma}(E_F) &= P_{RL}^{\beta,\sigma}(E_F) \\ \left. \frac{d\tilde{P}_{RL}^{\beta,\sigma}(z)}{dz} \right|_{z=E_F} &= \left. \frac{dP_{RL}^{\beta,\sigma}(z)}{dz} \right|_{z=E_F} \end{aligned} \quad (4.43)$$

Les éléments de matrice de l'opérateur de la coordonnée z peut être approximé dans le formalisme comme

$$Z_{RL,R'L'} = \delta_{RL,R'L'} z_R \quad (4.44)$$

où z_R représente la coordonnée z au centre de la Rième sphère de Wigner-Seitz. L'Hamiltonien à courte distance est donné par Eq. (3.47) où il a été écrit comme la somme sur les vecteurs k_{\parallel} . On considère l'opérateur d'Hamilton pour un système quasi-monodimensionnel pour un vecteur particulier k_{\parallel} . k_{\parallel} est enlevé ici,

$$\hat{H} = \sum_p \hat{H}_{p,p} + \hat{H}_{p,p+1} + \hat{H}_{p,p-1} \quad (4.45)$$

Avec les interactions entre les proches PLs p et leurs blocs sont donnés par $\hat{H}_{p,q} = \Pi_p \hat{H}_{p,q} \Pi_q = \Pi_p \hat{H} \Pi_q$, où Π_p est un projecteur sur la PL p . L'opérateur \hat{Z} de coordonnée perpendiculaire aux plans atomiques et \hat{v} l'opérateur de vitesse correspondante sont données par

$$\begin{aligned} \hat{Z} &= d \sum_p p \Pi_p \\ \hat{v} &= \frac{1}{i\hbar} [\hat{Z}, \hat{H}] = \frac{d}{i\hbar} \sum [\hat{H}_{p+1,p} - \hat{H}_{p,p+1}] \end{aligned} \quad (4.46)$$

Où d est la distance inter couches correspondante. L'opérateur \hat{J} of du courant électrique perpendiculaire aux plans atomiques peut être écrit comme la somme de courants $\hat{J}_{p,p+1}$ entre les couches p et $p+1$

$$\hat{J} = \frac{1}{M} \sum_p \hat{J}_{p,p+1}, \quad \hat{J}_{p,p+1} = \frac{e}{i\hbar} \left[\hat{H}_{p+1,p} - \hat{H}_{p,p+1} \right] \quad (4.47)$$

où M est le nombre de couches qui, en principe, doit être pris comme infini. Notez que d a disparu à cause de la renormalisation. Dans le régime de réponse linéaire le canal (k_{\parallel}, σ) pour une énergie E peut s'exprimer comme

$$\begin{aligned} C(E) &= \pi\hbar \sum_{\alpha,\beta} \left| \langle \alpha | \hat{J} | \beta \rangle \right|^2 \delta(E - E_{\alpha}) \delta(E - E_{\beta}) \quad (4.48) \\ &= \frac{\pi\hbar}{M^2} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{pq} \langle \alpha | \hat{J}_{p,p+1} | \beta \rangle \langle \beta | \hat{J}_{q,q+1} | \alpha \rangle \\ &\quad \times \delta(E - E_{\alpha}) \delta(E - E_{\beta}) \quad (4.49) \end{aligned}$$

Dans Eq. (4.48) $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$ sont des états propres orthonormalisés de l'Hamiltonien \hat{H} , Eq. (4.45). La double somme sur les indices p et q dans Eq. (4.49) peut être éliminée à cause de la conservation du courant [19]. Les indices p et q peuvent être choisis d'une façon arbitraire

$$C(E) = \pi\hbar \sum_{\alpha,\beta} \langle \alpha | \hat{J}_{p,p+1} | \beta \rangle \langle \beta | \hat{J}_{q,q+1} | \alpha \rangle \delta(E - E_{\alpha}) \delta(E - E_{\beta}) \quad (4.50)$$

Les fonctions δ dans Eq. (4.50) peuvent s'exprimer en fonction du résolvant

$$\hat{G}(z) = [z - \hat{H}]^{-1}$$

de l'Hamiltonien \hat{H} comme

$$\sum_{\alpha} |\alpha\rangle \delta(E - E_{\alpha}) \langle \alpha| = \frac{1}{2\pi i} \left[\hat{G}(E - i0) - \hat{G}(E + i0) \right] \quad (4.51)$$

tels que

$$\begin{aligned} C(E) &= \frac{e^2}{2\hbar} Tr \left\{ \left(\hat{H}_{p+1,p} - \hat{H}_{p,p+1} \right) \left[\hat{G}(E - i0) - \hat{G}(E + i0) \right] \right. \\ &\quad \left. \times \left(\hat{H}_{q+1,q} - \hat{H}_{q,q+1} \right) \left[\hat{G}(E - i0) - \hat{G}(E + i0) \right] \right\} \quad (4.52) \end{aligned}$$

où Tr représente la trace sur tous les sites du réseau et les moments cinétiques dont le spin compris. La conductivité totale par cellule élémentaire à 2D est donnée par la formule Kubo-Greenwood comme

$$C = \frac{e^2}{h} \sum_{\sigma} \frac{1}{N_{\parallel}} \sum_{k_{\parallel}} \int dE [-f'(E)] T^{\sigma}(k_{\parallel}, E) \quad (4.53)$$

où $f(E)$ est la fonction de Fermi Dirac. A $T = 0$ l'intégrale est triviale et toutes les quantités sont exprimés au niveau de E_F . La probabilité de transmission $T^{\sigma}(k_{\parallel}, E)$ pour le canal (k_{\parallel}, σ) pour l'énergie E se réduit en

$$\begin{aligned} T^{\sigma}(k_{\parallel}, E) = & \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} (-1)^{\mu+\nu} \text{tr} \{ \mathbf{H}_{p,p+1}^{\sigma}(k_{\parallel}) \mathbf{G}_{p+1,q}^{\sigma}(k_{\parallel}, z_{\mu}) \\ & \times \mathbf{H}_{q,q+1}^{\sigma}(k_{\parallel}) \mathbf{G}_{q+1,p}^{\sigma}(k_{\parallel}, z_{\nu}) + \mathbf{H}_{p+1,p}^{\sigma}(k_{\parallel}) \\ & \times \mathbf{G}_{p,q+1}^{\sigma}(k_{\parallel}, z_{\mu}) \mathbf{H}_{q+1,q}^{\sigma}(k_{\parallel}) \mathbf{G}_{q,p+1}^{\sigma}(k_{\parallel}, z_{\nu}) \\ & - \mathbf{H}_{p,p+1}^{\sigma}(k_{\parallel}) \mathbf{G}_{p+1,q+1}^{\sigma}(k_{\parallel}, z_{\mu}) \mathbf{H}_{q+1,q}^{\sigma}(k_{\parallel}) \\ & \times \mathbf{G}_{q,p}^{\sigma}(k_{\parallel}, z_{\nu}) - \mathbf{H}_{p+1,p}^{\sigma}(k_{\parallel}) \mathbf{G}_{p,q}^{\sigma}(k_{\parallel}, z_{\mu}) \\ & \times \mathbf{H}_{q,q+1}^{\sigma}(k_{\parallel}) \mathbf{G}_{q+1,p+1}^{\sigma}(k_{\parallel}, z_{\nu}) \} \end{aligned} \quad (4.54)$$

Ici les indices $\mu, \nu = 1, 2$ sont choisis de façon que $z_{\mu} = E + i\delta$ si $\mu = 1$, $z_{\mu} = E - i\delta$ si $\mu = 2$, où δ est une petite quantité positive, et les mêmes relations sont applicables pour z_{ν} . Toutes les quantités dans Eq. (4.54) sont des matrices par rapport aux indices L, L' des moments cinétiques angulaires et tr désigne la trace sur les moments angulaires. Dans le formalisme LMTO en utilisant les Eqs. (4.37), (4.41) et (4.42), et pour la simplicité nous enlevons k_{\parallel} et l'exposant β , nous obtenons

$$\begin{aligned} T^{\sigma}(E) = & \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} (-1)^{\mu+\nu} \text{tr} \{ S_{0,1} g_{p+1,q}^{\sigma}(z_{\mu}) S_{0,1} g_{q+1,p}^{\sigma}(z_{\nu}) \\ & + S_{1,0} g_{p,q+1}^{\sigma}(z_{\mu}) S_{1,0} g_{q,p+1}^{\sigma}(z_{\nu}) \\ & - S_{0,1} g_{p+1,q+1}^{\sigma}(z_{\mu}) S_{1,0} g_{q,p}^{\sigma}(z_{\nu}) \\ & - S_{1,0} g_{p,q}^{\sigma}(k_{\parallel}, z_{\mu}) S_{0,1} g_{q+1,p+1}^{\sigma}(z_{\nu}) \} \end{aligned} \quad (4.55)$$

Cette expression est la modification de Eq. (4.54), les constantes de structure écrantés et la fonction de Green auxiliaire $g(z)$ substitue l'Hamiltonien \mathbf{H} et son résolvant $\mathbf{G}(z)$. La dérivation de Eq. (4.55) est basé sur le premier

ordre Hamiltonien, Eq. (4.41), mais elle est valable aussi pour l'Hamiltonien orthogonal dans LMTO ce qui a été montré dans Ref. [8], Eq. (4.34). En plus, l'expression dans Eq. (4.55) est invariante dans la représentation LMTO, i.e., on peut utiliser la représentation β pour les problèmes de transport.

Les expressions dans l'Eq. (4.55) peuvent être simplifiées davantage en utilisant les fonctions de Green de surface pour les couches de couverture de gauche [$\mathcal{G}_L^\sigma(z)$] et de droite [$\mathcal{G}_R^\sigma(z)$]. Nous posons $p = 0$, $q = N$ et nous insérons les identités suivantes dans Eq. (4.55) :

$$\begin{aligned}
 g_{N+1,0}^\sigma(z_\nu) &= \mathcal{G}_R^\sigma(z_\nu) S_{1,0} g_{N,1}^\sigma(z_\nu) \mathcal{G}_L^\sigma(z_\nu) \\
 g_{0,N+1}^\sigma(z_\mu) &= \mathcal{G}_L^\sigma(z_\mu) S_{0,1} g_{1,N}^\sigma(z_\mu) \mathcal{G}_R^\sigma(z_\mu) \\
 g_{1,N+1}^\sigma(z_\mu) &= g_{1,N}^\sigma(z_\mu) S_{0,1} \mathcal{G}_R^\sigma(z_\mu) \\
 g_{N,0}^\sigma(z_\nu) &= g_{N,1}^\sigma(z_\nu) S_{1,0} \mathcal{G}_L^\sigma(z_\nu) \\
 g_{0,N}^\sigma(z_\mu) &= \mathcal{G}_L^\sigma(z_\mu) S_{0,1} g_{1,N}^\sigma(z_\mu) \\
 g_{N+1,1}^\sigma(z_\nu) &= \mathcal{G}_R^\sigma(z_\nu) S_{1,0} g_{N,1}^\sigma(z_\nu)
 \end{aligned} \tag{4.56}$$

qui peuvent être démontrés en utilisant la technique de partition. Alors nous obtenons

$$\begin{aligned}
 T^\sigma(E) &= \frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu} (-1)^{\mu+\nu} \text{tr} \{ S_{0,1} g_{1,N}^\sigma(z_\mu) S_{0,1} \mathcal{G}_R^\sigma(z_\nu) \\
 &\quad \times S_{1,0} g_{N,1}^\sigma(z_\nu) S_{1,0} \mathcal{G}_L^\sigma(z_\mu) + S_{1,0} \mathcal{G}_L^\sigma(z_\mu) S_{0,1} g_{1,N}^\sigma(z_\mu) \\
 &\quad \times S_{0,1} \mathcal{G}_R^\sigma(z_\mu) S_{1,0} g_{N,1}^\sigma(z_\nu) - S_{0,1} g_{1,N}^\sigma(z_\mu) S_{0,1} \mathcal{G}_R^\sigma(z_\mu) \\
 &\quad \times S_{1,0} g_{N,1}^\sigma(z_\nu) S_{1,0} \mathcal{G}_L^\sigma(z_\nu) - S_{1,0} \mathcal{G}_L^\sigma(z_\mu) S_{0,1} g_{1,N}^\sigma(z_\mu) \\
 &\quad \times S_{0,1} \mathcal{G}_R^\sigma(z_\nu) S_{1,0} g_{N,1}^\sigma(z_\nu) \}
 \end{aligned} \tag{4.57}$$

et

$$\begin{aligned}
 T^\sigma(E) &= \frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu} (-1)^{\mu+\nu} \text{tr} \{ S_{1,0} [\mathcal{G}_L^\sigma(z_\mu) - \mathcal{G}_L^\sigma(z_\nu)] S_{0,1} g_{1,N}^\sigma(z_\mu) \\
 &\quad \times S_{0,1} [\mathcal{G}_R^\sigma(z_\mu) - \mathcal{G}_R^\sigma(z_\nu)] S_{1,0} g_{N,1}^\sigma(z_\nu) \}
 \end{aligned} \tag{4.58}$$

en utilisant l'invariance cyclique de la trace donné.

4.3.3 Magnéto-transport

La conductivité par interface atomique est donnée par

$$C_M = \sum_{\sigma} C_M^{\sigma}, \quad C_M^{\sigma} = \frac{e^2}{h} \frac{1}{N_{\parallel}} \sum_{k_{\parallel}} T_M^{\sigma}(k_{\parallel}, E_F) \quad (4.59)$$

où N_{\parallel} est le nombre de points k_{\parallel} points dans SBZ, E_F est l'énergie de Fermi, e est la charge de l'électron, h est la constante de Planck (la quantité e^2/h est appelé le quantum de la conductivité), et $M = F$ (AF) représente la configuration ferromagnétique (antiferromagnétique) des aimantations dans les couches magnétiques. Les coefficients de transmission $T^{\sigma}(k_{\parallel}, E)$ peuvent être remplacés par

$$\begin{aligned} T^{\sigma}(k_{\parallel}, E) = & \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \frac{1}{2} \text{tr} \left\{ B_1^{\beta, \sigma}(k_{\parallel}, E) g_{1,N}^{\beta, \sigma}(k_{\parallel}, z_+) \right. \\ & \times B_N^{\beta, \sigma}(k_{\parallel}, E) g_{N,1}^{\beta, \sigma}(k_{\parallel}, z_-) + B_1^{\beta, \sigma}(k_{\parallel}, E) \\ & \left. \times g_{1,N}^{\beta, \sigma}(k_{\parallel}, z_-) B_N^{\beta, \sigma}(k_{\parallel}, E) g_{N,1}^{\beta, \sigma}(k_{\parallel}, z_+) \right\} \end{aligned} \quad (4.60)$$

où tr est la trace sur les moments cinétiques angulaires et les positions par cellule unitaire dans un PL,

$$\begin{aligned} B_1^{\beta, \sigma}(k_{\parallel}, E) &= i \left[\Gamma_1^{\beta, \sigma}(k_{\parallel}, z_+) - \Gamma_1^{\beta, \sigma}(k_{\parallel}, z_-) \right] \\ B_N^{\beta, \sigma}(k_{\parallel}, E) &= i \left[\Gamma_N^{\beta, \sigma}(k_{\parallel}, z_+) - \Gamma_N^{\beta, \sigma}(k_{\parallel}, z_-) \right] \end{aligned} \quad (4.61)$$

et $z_{\pm} = E \pm i\delta$.

Le rapport de la magnétoresistance est défini par

$$\begin{aligned} GMR &= R_{AF}/R_F - 1 = C_F/C_{AF} - 1 \\ C_M &= C_M^{\uparrow} + C_M^{\downarrow} \end{aligned} \quad (4.62)$$

où $R_M = 1/C_M$ est la résistance par interface atomique.

La transmittance totale est la somme des coefficients de transmission correspondant pour tous les canaux associés à un vecteur particulier k_{\parallel} . Alors il peut être un nombre supérieur à 1. Le nombre total de canaux (propageant et évanescent) est égal aux dimensions des matrices qui entrent dans Eq. (4.60). Le nombre de canaux se propageant dépend de k_{\parallel} . Les canaux évanescents ne contribuent pas aux propriétés de transport et peuvent être

considéré comme étant réfléchis de coefficient 1. Dans le transport balistique le choix des couches 1 et N dans Eq. (4.60) est arbitraire. Par conséquent, on peut les identifier en regardant la gauche du système comme étant constituée de couverture gauche et $N - 1$ couches dans la partie active, i.e., en utilisant une partition différente de l'inverse des fonctions matricielles de Green Eq. (4.39). Cette formulation donne des résultats identiques mais elle a des avantages de calcul alors elle est utilisée dans les calculs numériques.

Jusqu'à présent nous avons utilisé des systèmes simples avec un atome au point t_0 dans la cellule élémentaire à 2D avec des vecteurs de translation a_1 et a_2 . Les vecteurs correspondants dans l'espace réciproque sont b_1 et b_2 . Les multicouches avec du désordre dans la couche active peuvent être représentées par des supercellules dont chacune contenant n sites de réseau occupés aléatoirement par des espèces atomiques différentes. Supposons que les vecteurs de translation sont $A_1 = n_1 a_1$ et $A_2 = n_2 a_2$ ($n_1 \times n_2$ supercellule, $n = n_1 n_2$). Les vecteurs de base de la supercellule dans l'espace réciproque sont $B_1 = b_1/n_1$ et $B_2 = b_2/n_2$. Les positions des atomes dans la supercellule sont $t_i = i_1 a_1 + i_2 a_2 + t_0$, où $i = (i_1, i_2)$, $0 \leq i_i \leq n_i - 1$. Les vecteurs du réseau réciproque $Q_j = j_1 B_1 + j_2 B_2$, où $j = (j_1, j_2)$, projette la SBZ originale sur SBZ de la supercellule (SCSBZ) dans le sens que pour chaque $k_{\parallel} \in \text{SBZ}$ il existe uniquement un seul $q_{\parallel} \in \text{SCSBZ}$ et il existe uniquement un seul Q_j ($0 \leq j_i \leq n_i - 1$) de façon que $k_{\parallel} = q_{\parallel} + Q_j$.

Une généralisation pour des supercellules est obtenue en remplaçant les matrices correspondantes par des supermatrices nommées par les atomes individuels dans la supercellule. On peut représenter (SC) SGF en fonction de la SGF du réseau d'origine comme suit :

$$\mathcal{G}_{i,i'}^{sc}(q_{\parallel}, z) = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n e^{-iQ_j(t_i - t_{i'})} \mathcal{G}(q_{\parallel} + Q_j, z) \quad (4.63)$$

qui améliore considérablement le temps de calcul.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] B. Wenzien, J. Kudrnovsky, V. Drchal and M. Sob, *J. Phys. Condens. Matter* **1** (1989) 9893.
- [2] J. Kudrnovsky, I. Turek, V. Drchal, P. Weinberger, S.K. Bose and A. Pasturel, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 16525.
- [3] V. Drchal, J. Kudrnovsky and P. Weinberger, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 7903.
- [4] J. Kudrnovsky, S.K. Bose and V. Drchal, *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992) 308.
- [5] J. Kudrnovsky, I. Turek, V. Drchal, P. Weinberger, N.E. Christensen and S.K. Bose, *Phys. Rev. B* **46** (1992) 4222.
- [6] Turek, V. Drchal, J. Kudrnovsky, M. Sob, and P. Weinberger, *Electronic Structure of Disordered Alloys, Surfaces and Interfaces* (Kluwer, Dordrecht, 1997).
- [7] V. Drchal, J. Kudrnovsky, I. Turek, *Comput. Phys. Commun.* **97** (1996) 111-123.
- [8] J. Kudrnovsky, V. Drchal, C. Blaas, P. Weinberger, I. Turek, and P. Bruno, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 15084.
- [9] J. Kudrnovsky, I. Turek, V. Drchal and P. Weinberger, *Prog. Surf. Sci.* **46** (1994) 159.

- [10] J.P. Desclaux, *Comput. Phys. Commun.* 1 (1969) 216.
- [11] T. Loucks, *Augmented Plane Wave Method* (Benjamin, New York, 1967).
- [12] H. Ebert, *J. Phys. Condens. Matter* I (1989) 9111.
- [13] K.C. Hass, B. Velicky and H. Ehrenreich, *Phys. Rev. B* 29 (1984) 3697.
- [14] H. Eschrig, R. Richter and B. Velicky, *J. Phys. C* 19 (1986) 7173.
- [15] P.O. Lowdin, *J. Chem. Phys.* 19 (1951) 1396.
- [16] M.P. Lopez Sancho, J.M. LOpez Sancho and I. Rubio, *J. Phys. F* 15 (1985) 851.
- [17] H.L. Skriver and N.M. Rosengaard, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 9538.
- [18] K. Andersen, O. Jepsen, and D. Glotzel, in *Highlights of Condensed-Matter Theory*, edited by F. Bassani, F. Fumi, and M. P. Tosi (North-Holland, New York, 1985), p. 59.
- [19] p. A. Lee and D. S. Fisher, *Phys. Rev. Lett.* 47, 882 (1981).

5.1 Introduction

Nous avons partagé le chapitre 5 en deux. La première partie concerne l'étude de l'influence de la présence de l'azote au niveau des interfaces des multicouches Fe/Cr sur les propriétés des couplages d'échange inter couches magnétiques et par conséquent la magnétorésistance géante en fonction de l'épaisseur de la couche séparatrice non magnétique de chrome. La deuxième partie traite les structures en tri couches et non les multicouches des composés à base d'osmium comme couche séparatrice non magnétique pour calculer l'énergie de couplage d'échange inter couches magnétiques et la magnétorésistance géante.

5.2 Multicouches Fe/Cr

5.2.1 Introduction

Dans le contexte d'applications magnétoélectriques, les propriétés structurales des interfaces ont attiré une attention énorme. En particulier, on s'attend à ce que les propriétés de l'interface de ferromagnétique/non magnétique (FM/NM) soient cruciales pour de nouveaux phénomènes comme le GMR qui se produisent dans les systèmes des couches magnétiques. Les expériences récentes sur les systèmes Fe/Cr [1–4] ont montré la sensibilité élevée du magnéto transport sur les propriétés d'interface en introduisant

diverses impuretés dans la couche du Fe. Le système Fe/Cr (001) est un système classique pour le magnétisme dans les systèmes avec des dimensions réduites.

Toutes les études expérimentales ou théoriques, jusqu'à nos jours, n'ont pas traité l'influence de l'impureté de l'azote au niveau des interfaces malgré que sa présence ne soit pas contestée expérimentalement surtout lors des dépositions par pulvérisation cathodique. Nous allons proposer un calcul du couplage d'échange inter couches magnétiques, en présence d'azote à l'interface, ainsi que sa variation en fonction de l'épaisseur de la couche de Cr. Les signatures des variations des périodes et des phases déterminés seront trouvées dans les courbes de la conductivité.

5.2.2 Méthodologie

Nous avons résolu l'équation de Schrödinger pour la structure de cristal auto cohérent dans l'approximation de densité locale de polarisation de spin (LSDA) [5]. Le choix de la LDA à la place de la GGA est adéquat, malgré que pour le cas du Fe seul en volume en phase cubique centré donne de résultats meilleurs pour la détermination des paramètres de structures, puisque nous calculons des différences d'énergies pour les mêmes structures. L'Hamiltonien est représenté dans une base des Orbitales Linéaires de Muffin Tin (LMTO) qui sont augmentées avec les solutions numériques de l'équation radiale de Schrödinger dans les sphères de Muffin Tin non chevauchés et les interstitiels sont représentées par une base constituée d'ondes planes [6]. Aucune approximation sur la forme du potentiel ou de la densité de charge n'est employée. Les systèmes ont été modélisés comme des supercellules dont une cellule élémentaire complexe est répétée périodiquement. Le couplage étant défini comme :

$$J(n) = E_F(n) - E_{AF}(n) \quad (5.1)$$

où F and AF denote un couplage parallèle (ferromagnétique) et antiparallèle (antiferromagnétique) respectivement, et n est l'épaisseur de la couche de Cr. Si $J > 0$, la configuration AF est la configuration la plus favorable et le couplage est antiferromagnétique.

Les propriétés de transport électronique ont été calculées par l'équation de Boltzmann linéaire dans l'approximation de la relaxation du temps (see

Sec. 2.2.3.1 chapter 2).

$$-e \left(\frac{\partial f^0(k)}{\partial \varepsilon(k)} \right) \vec{v}(k) \vec{E} = \frac{g(k)}{\tau}$$

L'équation intégrale de Boltzmann détermine la déviation de la distribution électronique $g(k)$ de la distribution de Fermi-Dirac $f_0(k)$ si un champ électrique externe \vec{E} est appliqué, $\vec{v}(k)$ est la vitesse des électrons. La diffusion des électrons est décrite par un paramètre isotrope décrivant la relaxation du temps τ . e est la charge de l'électron et k est une abbreviation pour le vecteur d'ondes \vec{k} et l'indice de la bande est n Avec la densité de courant

$$\vec{j}(k) = 2e \sum_k \vec{v}(k) g(k)$$

Et la loi d'Ohm

$$\vec{j}(k) = \sigma(k) \vec{E}$$

Dans le modèle à deux courants dont les courants et les conductivités sont décrites par spin- \uparrow et spin- \downarrow séparément. L'équation de Boltzmann a été résolue pour les deux directions du spin ce qui donne le tenseur de la conductivité [7, 8] :

$$\sigma_{ij}^{\uparrow(\downarrow)} = 2e^2 \tau^{\uparrow(\downarrow)} \sum_k \delta(\varepsilon_k^{\uparrow(\downarrow)} - \varepsilon_F) v_i^{\uparrow(\downarrow)}(k) v_j^{\uparrow(\downarrow)}(k)$$

ε_F est l'énergie de Fermi et v_i est la vitesse de Fermi dans la direction $i = (x, y, z)$. La conductivité totale pour le cas F :

$$\sigma^{FM} = \sigma^{\uparrow} + \sigma^{\downarrow}$$

et pour le cas AF :

$$\sigma_{ij}^{AF} = 2e^2 \tau^{AF} \sum_k \delta(\varepsilon_k^{AF} - \varepsilon_F) v_i^{AF}(k) v_j^{AF}(k)$$

La magnétoresistance est :

$$GMR = \frac{\sigma^{FM}}{\sigma^{AF}} - 1$$

L'effet de la réorientation du moment magnétique dans la couche due à un champ magnétique appliqué externe est pris en charge dans nos calculs par la structure électronique choisie. A cause de la structure tétragonale de notre système le tenseur de la conductivité possède deux composantes, ($xx \equiv yy$) qui décrivent la magnéto résistance géante avec le courant dans le plan (CIP-GMR), et zz décrit la magnéto résistance géante avec le courant perpendiculaire au plan (CPP-GMR).

5.2.3 Détails des calculs

Le système est composé de séquence des couche Fe_3/Cr_n suivant la direction (001) où les couches de Fe sont intrinsèquement ferromagnétiques et les couches de Cr sont intrinsèquement antiferromagnétiques (voire la figure 5.1), systeme A. Nous négligeons toutes les relaxations de réseau aux interfaces. Toutes les positions atomiques sont fixées à un réseau idéal de c.c. avec un paramètre de réseau de 5.45u.a. qui est le paramètre de réseau du Cr c.c. dans l'état massif [9].

Pour simuler l'alliage d'interface ordonnée $c(2 \times 2)$, Nous avons considéré qu'une couche s'est formée à l'interface de la couche séparatrice de Cr, selon une reconstruction de la surface $c(2 \times 2)$, par les atomes d'azote ($\text{Cr}_{0.5}\text{N}_{0.5}$) (voire la figure 5.3), systeme B. Nous avons augmenté le plan " $x - y$ " de super cellule par le facteur de deux. Pour tous les systèmes avec l'interface ordonnée $c(2 \times 2)$, (voire la figure 5.2), les relaxations de réseau sont faites dans la direction de croissance (001), c.-à-d. pour le paramètre de réseau inter-couche atomiques, pour chaque épaisseur de la couche séparatrice de Cr, bien que le paramètre de réseau parallèle aux plans atomiques, le paramètre de réseau intra-couche atomiques, est fixé à un réseau idéal de c.c. avec un paramètre de réseau de 5.45u.a. [9]. 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. L'intégration dans la zone de Brillouin est faite avec une décomposition suivant les deux directions $k_x - k_y$ de 8×8 , tandis que k_z est prend la valeur 1.

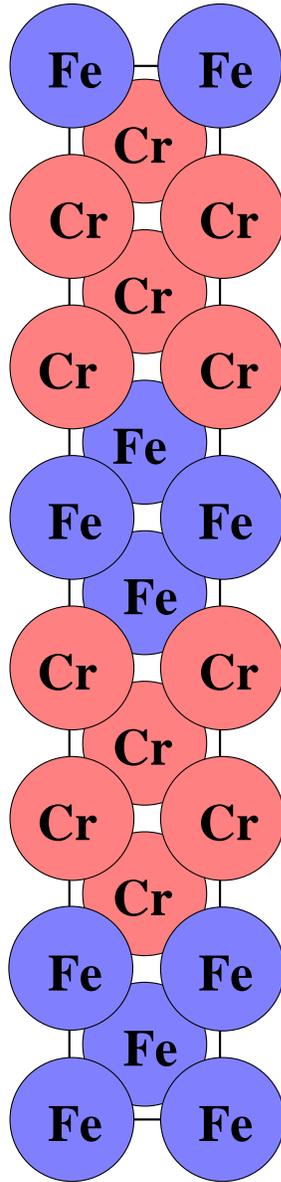


FIG. 5.1 – Vue de côté de la supercellule Fe_3/Cr_n , pour le cas $n = 4$, dont la direction de croissance (001) dans la phase c.c.

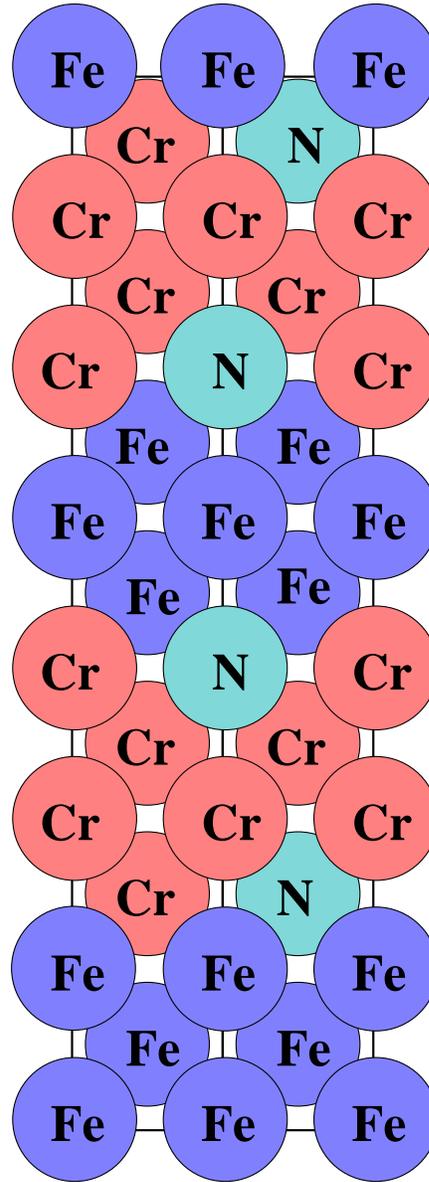


FIG. 5.2 – Schéma de la supercellule $\text{Fe}_3/\text{Cr}_{0.5}\text{N}_{0.5}/\text{Cr}_{(n-2)}/\text{Cr}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ pour le cas $n = 4$ selon la direction de croissance (001) de la phase c.c. La répétition se fait selon les directions (x,y), pour la clarté de la figure nous avons montré uniquement la multiplication selon la direction x.

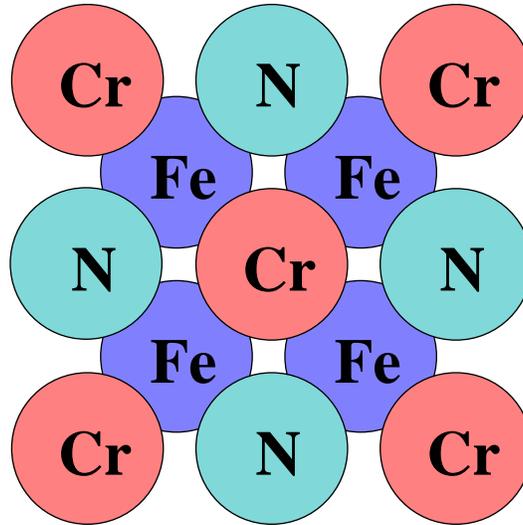


FIG. 5.3 – Vue de dessus de la reconstruction $c(2 \times 2)$ de l’azote sur la couche de fer. Les plus proches voisins du Cr sont les atomes de N dans le plan.

5.2.4 Résultats et discussion

Eq. (5.1) est utilisé pour calculer IEC pour les multicouches Fe/Cr. Les résultats pour les deux structures A et B sont reportés dans la figure 5.4. Nous confirmons qu’une seule période est observée pour le cas A d’une surface idéal (voir Fig. 5.4) haut du panneau). Cette période est présente pour toutes les épaisseurs de la couche séparatrice du Cr par contre expérimentalement, elle a été observée pour uniquement $n > 9$ [10]. Tous les calculs montrent l’analogie avec nos résultats concernant cette période [11–13] ainsi que les épaisseurs correspondantes pour les couplages AF et F [11, 13–15]. La différence entre la théorie et l’expérience peut être attribué à des phénomènes à l’interface non pris en considération par la théorie. Holmstrom et al. [16] montrent que les calculs reproduisent les résultats expérimentaux pour les multicouches Fe/V en introduisant la rugosité et l’alliage au niveau de l’interface.

Ici nous introduisons l’azote au niveau de l’interface selon la figure 5.2. Du premier clin d’oeil, nous constatons dans la figure 5.4 panneau du bas, configuration B, que la période d’oscillation est largement supérieure à la précédente.

Pour déterminer les périodes d’oscillation avec précision, nous utilisons le

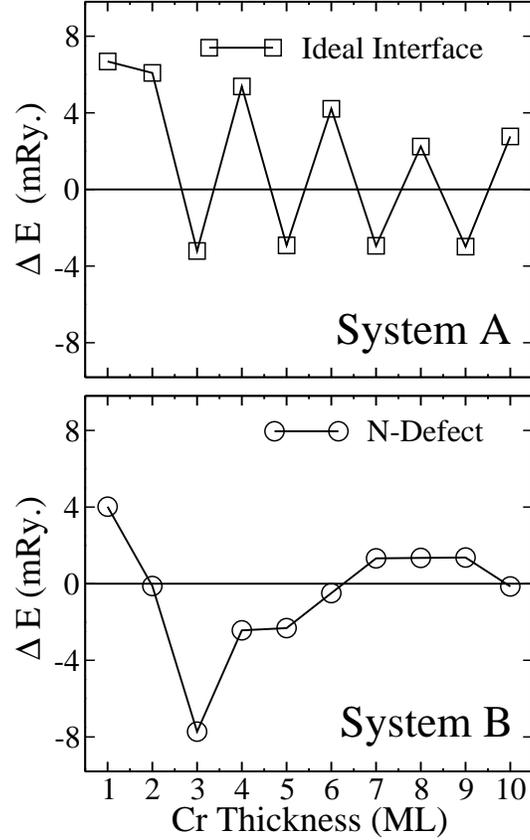


FIG. 5.4 – Le couplage d'échange inter couches magnétiques en fonction de l'épaisseur de la couche séparatrice du Cr pour les multicouches Fe/Cr pour les deux cas : interface idéal (système A) et pour la présence d'azote (système B).

modèle RKKY, auquel nous allons revenir plus tard, pour interpréter nos résultats.

$$J(n) = \frac{A_0}{n} \sin\left(\frac{2\pi n}{T_0} + \varphi_0\right) + \frac{A_1}{n^2} \sin\left(\frac{2\pi n}{T_1} + \varphi_1\right) \quad (5.2)$$

Où le premier membre correspond à la courte période et le deuxième terme correspond à l'interaction RKKY (voir section 2.1.2 chapitre2).

Les paramètres d'ajustage trouvés par le biais de l'équation (5.2) pour les deux systèmes étudiés sont résumés dans le tableau 5.1.

Clairement nous voyons dans le tableau que pour l'échantillon A, la période de 2 ML est double avec des amplitudes comparables en grandeur par contre pour l'échantillon B, la période de 9 ML est six fois plus forte que

TAB. 5.1 – Les parameters de l’ajustage (fit) pour les deux configurations.

sample	i	A_i (mRy.)	T_i (ML)	φ_i (Rad.)	χ^2
A	0	33.67	2.04	-0.23	0.21
	1	23.45	10.31	1.92	
B	0	10.83	2.12	-2	0.3
	1	62.48	9.05	5.15	

celle de 2 ML.

La figure 5.5 résume les résultants du rapport GMR en fonction de l’épaisseur n . Nous avons fait les calculs pour les deux géométries dans le plan et perpendiculaire au plan, CIP et CPP pour les systèmes A (symboles pleins) et B (symboles ouverts), and CPP (Fig. 5.5 open symbols). Dans la géométrie CIP GMR montre des oscillations pour les deux cas. Dans la géométrie CIP le rapport est plus important pour le système B pour un espacement de 4ML par contre pour la géométrie CPP le rapport est plus important pour le système A pour un espacement de 6ML.

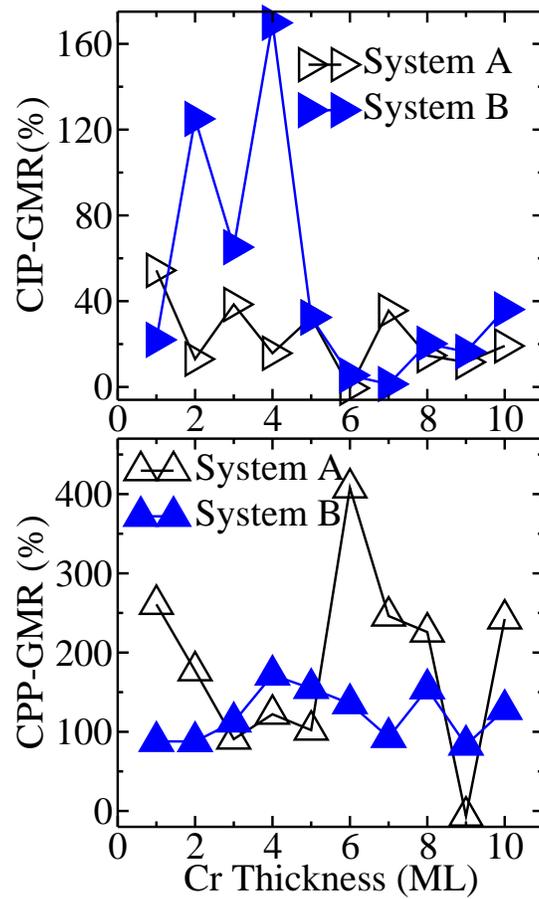


FIG. 5.5 – GMR pour les géométries où le courant est dans le plan en haut et le courant perpendiculaire au plan en bas pour les deux configurations considérées (System A avec les symboles ouverts et système B avec des symboles pleins) du système Fe/Cr. Dans la géométrie CIP le rapport est plus important pour la le système B pour un espacement de 4ML par contre pour la géométrie CPP le rapport est plus important pour le système A pour un espacement de 6ML.

5.3 Tricouches X/Os/X

5.3.1 Introduction

Les structures multicouche magnétiques basés sur l’osmium (Os), où l’Os est la couche non magnétique, ont été étudiés expérimentalement [17–20] et théoriquement [21]. Os a les points très haut de fusion et d’ébullition (3318.2 K et 5298 K), qui sont prévus pour avoir un bon effet pour empêcher l’interdiffusion entre les couches par des processus d’agitation thermique dans le recuit ou lors des dépôts. Peng et al ont étudié la stabilité thermique de multicouches de FeCo/OsMn [22] et de FeCo/IrMn [23] en fonction de la température de recuit et de l’épaisseur d’une couche mince d’Os insérée à l’interface. Ils ont constaté que l’interface de FeCo/OsMn montre une meilleure stabilité thermique après 400° C de recuit, malgré le fait que l’épaisseur d’Os était ≈ 3 . En outre, avec une barrière d’Os de 3Å, CoFe/Os/IrMn/CoFe après les 350° C de recuits a montré le même comportement magnétique comme l’état déposé. En raison de cette propriété d’Os, des calculs théoriques où des interfaces parfaites ont été assumées pourraient être comparés aux résultats expérimentaux.

On a montré que la période mesurée d’oscillation de l’échange inter couche dans un Co/Os multicouche était 15 Å [17] qui est unique dans les métaux de transition 3d, 4d et 5d, où la tendance générale des périodes d’oscillation est dans la gamme 9 – 12 Å [24, 25]. Sur la même note, la période d’oscillation de 18Å du chrome est une autre exception [26–28].

Nous récapitulons dans le tableau 5.2 les valeurs mesurées des propriétés d’échange inter couche pour les structures à base du cobalt. Vous remarquez que seuls Cr et Os possède relativement une longue période [17, 24].

Les multicouches magnétiques, où Ru élément non magnétique, ont été étudiées intensivement expérimentalement et théoriquement. Paradoxalement, les résultats expérimentaux étaient très controversés. En fait, les seuls calculs théoriques qui étaient conformes à une partie des résultats expérimentaux sont ceux de Stoeffler et al. [29, 30] à notre connaissance. Malgré le fait que le Ru et l’Os ont la même phase et très proches paramètres de maille cristallographique, le travail expérimental est très pauvre dans la littérature pour les multicouches à base d’osmium.

Nous donnons ici un résumé sur les propriétés fondamentales de l’osmium qui peuvent être trouvées dans n’importe quel livre élémentaire de chimie. C’est

TAB. 5.2 – Co/M multicouches où M est un métal de transition ou noble. Les résultats sont extraits des références [17, 24](voire aussi Fig. 5.6). La légende du tableau où A_1 est la position du premier pic antiferromagnétique, ΔA_1 largeur à demi hauteur du premier pic, J_1 module du couplage d'échange et P est la période d'oscillation d'échange.

Elément chimique	
$A_1(\text{Å})$	$\Delta A_1(\text{Å})$
$J_1(mJ/m^2)$	P(Å)

Ti	V		Cr		Mn	Fe		Co		Ni		Cu		
No	9	3	7	7		Ferro		Ferro		Ferro		8	3	
Coupling	0.1	9	0.24	18		Magnet		Magnet		Magnet		0.3	10	
2.89	2.62		2.50		2.24	2.48		2.50		2.49		2.56		
Zr	Nb		Mo		Tc	Ru		Rh		Pd		Ag		
No	9.5	2.5	5.2	3		3	3	7.9	3	No		No		
Coupling	.02	*	.12	11		5	11	1.6	9	Coupling		Coupling		
3.17	2.86		2.72		2.71	2.65		2.69		2.75		2.89		
Hf	Ta		W		Re	Os		Ir		Pt		Au		
No	7	2	5.5	3	4.2	3.5	10	3	4	3	No		No	
Coupling	.01	*	.03	*	.41	10	.55	15	1.85	9	Coupling		Coupling	
3.13	2.86		2.74		2.74		2.68		2.71		2.77		2.88	

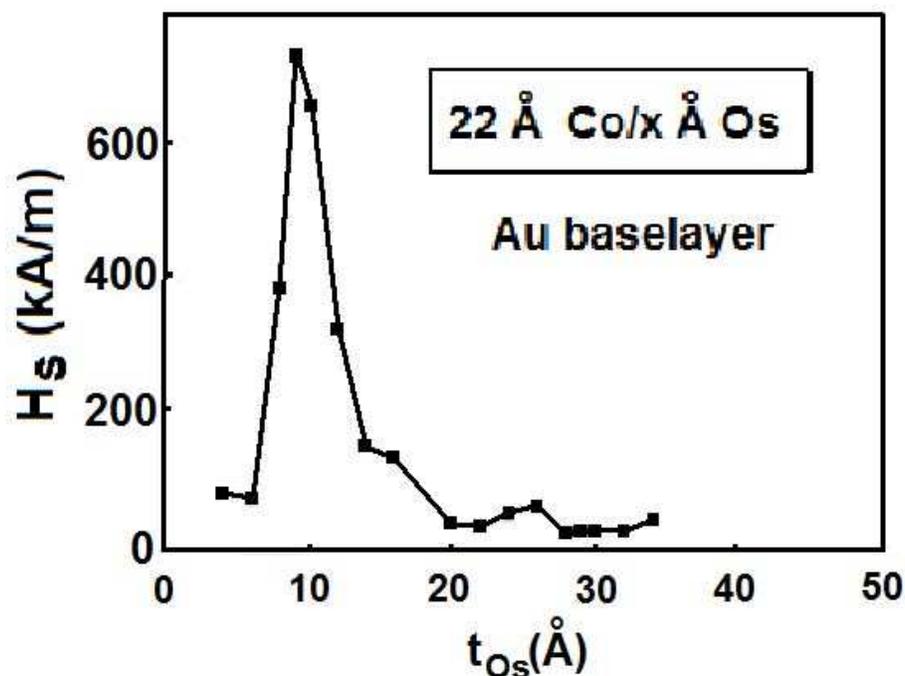


FIG. 5.6 – Le champ de saturation en fonction de l'épaisseur du séparateur non magnétique osmium. La structure multicouche avec une couche épaisse de départ en (200Å Au) +16 périodes de Co(22Å)/Os(t_{Os}) [17].

un métal de transition appartenant à la famille du platine d'une configuration électronique ([Xe] 4f14 5d6 6s2). Il se présente sous la forme d'un métal gris bleuté et brillant. Il est avec l'iridium l'élément naturel le plus dense sur Terre. Il est le plus souvent trouvé nativement en alliage avec le platine ou l'iridium. Les alliages d'osmium sont employés notamment dans les pointes de stylo plume, les contacts électriques et dans d'autres applications où sa dureté et sa résistance extrêmes sont requises. Bien que l'osmium soit dur pour un métal, il est considéré bien plus doux que le diamant, ainsi quand une évaluation de son module de Young récemment, il s'est avéré qu'il est plus fort que le diamant, les mesures qui ont donné un module de 462 GPa, comparées à celui du diamant 443 GPa [31]. Il est très cher comme matériau 7700 \$ /100g. L'alliage de 10 % d'osmium et de 90 % de platine est utilisé pour les implants chirurgicaux comme les pacemakers et les remplacements de valves pulmonaires. Le tétr oxyde d'osmium a été utilisé entre autres dans la détection des empreintes digitales.

Pour ce système nous allons étudier le comportement de l'énergie d'échange de couplage inter couches en fonction de l'épaisseur de l'osmium et les conséquences directe sur la magnéto-résistance géante en utilisant un calcul *ab initio* auto cohérent. Les résultats seront comparés avec les données expérimentales disponibles.

5.3.2 Méthodologie

La fonction de Green de surface (SGF) est l'une des techniques puissantes qui sont employées pour étudier les propriétés magnétiques et de transport des systèmes de tri couches [32, 33]. Basée sur la périodicité bidimensionnelle, la technique de SGF garantit une description physiquement correcte d'un système se composant d'un substrat et d'un tri couches magnétique où dans les autres méthodes, basées sur la périodicité de translation tridimensionnelle, l'énergie de Fermi change en changeant l'épaisseur du système, causant des incompatibilités en ce qui concerne les couches magnétiques. Une telle technique a été employée pour étudier l'effet de l'alliage dans les couches magnétiques et non-magnétique, interdiffusion à l'interface [34, 35] et désordre sur les propriétés magnétiques et de transport en termes d'approximation du potentiel cohérent (CPA) [36, 37].

Tous les résultats dans ce chapitre ont été obtenus en utilisant une version relativiste scalaire de SGF comportant tous les électrons dans la base TB-LMTO utilisant l'approximation de la sphère atomique (SGF- TB-LMTO-ASA) [38]. En utilisant la théorie fonctionnelle de densité (DFT) [39] dans le cas de la polarisation de spin avec l'approximation locale de densité de spin (LSDA) [5] pour calculer l'énergie de l'état fondamental. Le potentiel local d'échange et de corrélation a été approximé par la paramétrisation de Vosk-Wilk-Nusair [40], et la base de valence est composée des orbitales s, p, d et f.

Pour les systèmes désordonnés, les potentiels étaient déterminés d'une façon auto cohérente en utilisant l'approximation du potentiel cohérent (CPA), qui est une méthode spécifique qui fait la moyenne des observables selon les configurations aléatoires possibles. De telles moyennes ont été exprimés en termes de fonction de Green [38].

L'énergie d'échange de couplage inter couches est calculée en termes de différence entre l'énergie totale du système dans les deux configurations magnétiques : (F) ferromagnétique et antiferromagnétique (AF), $J(n) =$

$E_F(n) - E_{AF}(n)$, où n est l'épaisseur de la couche séparatrice. Nous pouvons définir la densité d'énergie du CEI, qui décrit la configuration magnétique possible [41] comme :

$$E_{iec} = -J_1 \frac{\vec{M}_1 \vec{M}_2}{|\vec{M}_1| |\vec{M}_2|} - J_2 \left(\frac{\vec{M}_1 \vec{M}_2}{|\vec{M}_1| |\vec{M}_2|} \right)^2 = -J_1 \cos(\Delta\varphi) - J_2 \cos^2(\Delta\varphi)$$

$\Delta\varphi$ est l'angle entre les aimantations \vec{M}_1 et \vec{M}_2 des deux couches magnétiques où J_1 est le couplage bilinéaire décrivant le couplage F et AF qui correspond à $\Delta\varphi = 0$ et $\Delta\varphi = \pi$ respectivement. J_2 est le couplage biquadratique qui décrit le couplage $\frac{\pi}{2}$. Si nous négligeons J_2 le couplage bilinéaire J_1 est $J_1 = \frac{-J}{2A}$ où A est la surface occupée par la maille primitive à 2 dimensions de l'interface (2D) et J est celui que nous utilisons ici qui prends le signe opposé de J_1 . Si $J > 0$, la configuration AF est la plus favorable et J_1 est négatif; en bon accord avec la définition classique du paramètre de couplage J_1 . Donc dans notre définition la différence d'énergie une valeur positive favorise un couplage AF et une valeur négative favorise un couplage F. Dans nos calculs nous n'avons pas jusqu'à présent inclus les effets des corrélations électroniques fortes, le couplage spin-orbite, et la non-collinéarité de la magnétisation intra-atomique, puisque nous prouverons plus tard que nos calculs employant LDA montrent une concordance très bonne avec les résultats expérimentaux pour les systèmes qui ont été étudiés. Mais pour des calculs précis, par exemple, les effets de corrélation dans la couche d seraient importants pour la détermination de l'énergie magnétique d'anisotropie, qui est une propriété de l'état fondamental des métaux de transition 3d. Ces effets ne sont pas montrés par le LDA mais sont décrits par des interactions de type Hubbard [42]. Les méthodes $LDA + U$ et DMFT (théorie moyenne dynamique de champ) ont été employées intensivement pour étudier les systèmes corrélés d'électrons dans les régimes faibles, forts, et intermédiaires. Elles ont réussi à décrire la physique des systèmes réalistes tels que les oxydes à base des métaux de transition [43]. Récemment, elles ont permis de prévoir l'axe facile du Ni, qui est un métal de transition [44]. Par conséquent, on s'attend à ce que ces méthodes traitent correctement les matériaux avec des électrons d ou f.

Nous avons utilisé l'approche Kubo-Landauer pour calculer les propriétés

de transport dans la géométrie où le courant est parallèle au plan du film (CPP) [34, 45]. La conductivité C^σ a été donnée dans le chapitre 4 où nous donnons ici le résultat (voir section 4.3) :

$$C^\sigma = \frac{e^2}{h} \frac{1}{N_{\parallel}} \sum_{\mathbf{k}_{\parallel}} \text{Tr} \left\{ B_L^\sigma g_{1,N}^{\sigma+} B_R^\sigma g_{N,1}^{\sigma-} \right\}_{\mathbf{k}_{\parallel}}$$

Pour les alliages désordonnés, les paramètres du potentiel ont été obtenus par l'approximation CPA en faisant un calcul auto cohérent que nous avons utilisé dans les propriétés de transport. Aussi nous avons utilisé la définition du GMR comme étant la différence des conductivités dans les deux configurations sur la conductivité dans la configuration AF :

$$GMR = \frac{C_F^{total} - C_{AF}^{total}}{C_{AF}^{total}}$$

avec

$$\begin{cases} C_F^{total} = C_F^\uparrow + C_F^\downarrow & F \\ C_{AF}^{total} = 2C_{AF}^\uparrow = 2C_{AF}^\downarrow & AF \end{cases}$$

5.3.3 Détails des calculs

Toutes les géométries de nos structures calculées, peuvent être représentées sur le schéma 5.7. Les échantillons étaient composés aux extrémités gauche et droite d'une matière de volume semi infini dénoté par LL et RL sandwichant une structure avec trois couches, qui s'appelle la région active. Elle est faite, de deux couches ferromagnétiques d'épaisseurs fixées situées à gauche et à droite (LFM et RFM) d'une couche séparatrice non magnétique (NM) d'épaisseur variable. En outre, dans tous nos calculs les LL et les RL sont physiquement identiques ainsi que LFM et RFM. Le procédé pour nos calculs est décrit complètement en chapitre 4, mais ici nous décrivons seulement les étapes principales impliquées dans nos calculs. Les calculs atomiques ont été exécutés dans un premier temps pour obtenir les paramètres du potentiel (PPs), qui sont rassemblés ensemble pour chaque échantillon et employés ensuite comme paramètres d'entrée pour les calculs dans la région active. Puisque, dans notre cas, LL et LR sont identiques pour chaque échantillon, nous avons seulement besoin de calculer l'énergie de l'état fondamentale de volume qu'une seule fois pour tous les échantillons.

À l'équilibre thermodynamique l'énergie de Fermi de l'échantillon en-

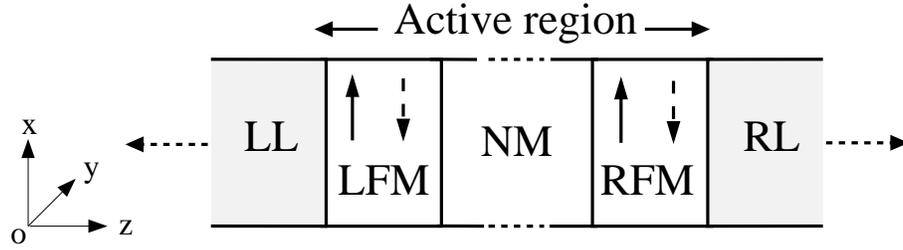


FIG. 5.7 – Schéma de la géométrie utilisée lors des calculs. Aux extrémités de la figure nous avons couvercles de gauche et droite (LL) et (RL). Dans la région active nous distinguons une galette gauche et droite ferromagnétique (LFM) et (RFM) plus une autre non magnétique entre les deux (NM). Les moments magnétiques dans LFM et RFM sont dans le plan xoz et leurs orientations respectives sont parallèles ou anti-parallèles.

tier est la même partout. Dans la mesure où l'épaisseur de la région active est négligeable comparée à l'épaisseur du couvercle, l'énergie de Fermi de l'échantillon entier peut être approchée de l'énergie de Fermi du couvercle. Ainsi, nous avons pris l'énergie de Fermi de l'échantillon entier comme énergie de Fermi de la couverture.

La deuxième étape consiste à faire des calculs dans la région active pour chaque configuration F et AF. Par conséquent, le fichier de sortie du calcul précédent est utilisé pour calculer les propriétés de transport. Dans le tableau 5.3 nous montrons les constituants de chaque échantillon et ses propriétés structurales. La région active a la même structure que la couverture.

Les couches magnétiques dans les échantillons C et D sont des alliages désordonnés. Pour l'échantillon E possède les couches magnétiques de même nature chimique que l'échantillon D mais la structure cristallographique est différente. Il est composé d'une alternance de couches monoatomiques de Fe et Pt. Le rayon de Wigner seitz radius (WSR) est pris en parallèle avec les paramètres de structure d'entrée. La région active est partagée en N couches principales (PL) qui sont indexées par $1 \leq p \leq N$, où LL et RL correspondent à $p \leq 0$ et $p \geq N + 1$, respectivement. Ici, nous considérons uniquement les interactions de couplage entre les premiers plus proches voisins des PLs via les constantes de structure, pour lesquelles les distributions spatiales sont optimisées dans la représentation β TB-LMTO [32]. Dans les systèmes de structure cfc et hcp, une PL est formée par deux couches atomiques voisines dans la direction (001) pour les cfc et la direction (0001) pour les hcp, mais une seule couche atomique pour une PL est suffisante

TAB. 5.3 – Paramètres de structure d’entrée. Notez que les échantillons C et D possèdent des couches magnétiques désordonnées et que pour l’échantillon E les couches magnétiques sont stratifiées en alternance Fe/Pt couche par couche monoatomique selon la direction de croissance. Les paramètres du réseau sont pris de la référence [9].

Sample	LL = RL					Active region LFM/NM/RFM
	Element	Phase	Growth direction	Cell parameters		
				a(Å)	c/a	
<i>A</i>	Co	<i>hcp</i>	(0001)	2.505	1.623	Co/Os/Co
<i>B</i>	Fe	<i>bcc</i>	(110)	2.866		Fe/Os/Fe
<i>C</i>	Fe	<i>bcc</i>	(110)	2.840		Fe _{0.5} Co _{0.5} /Os/Fe _{0.5} Co _{0.5}
<i>D</i>	Pt	<i>fcc</i>	(001)	3.860		Fe _{0.5} Pt _{0.5} /Os/Fe _{0.5} Pt _{0.5}
<i>E</i>	Pt	<i>fcc</i>	(001)	3.860		FePt/Os/FePt

TAB. 5.4 – Comparaison des valeurs calculées et mesurées des paramètres de réseaux pour la région active. Le rayon de Wigner Seitz a été déduit par le remplissage de la cellule primitive par les sphères atomiques.

Elements	Structure type	Lattice parameter			
		Experimental ¹		Calculated ²	
		a(Å)	c/a	a(Å)	c/a
Co	hcp	2.505(2.61)	1.623	2.468(2.56)	1.605
Fe	bcc	2.866(2.66)		2.795(2.60)	
FeCo	CsCl	2.85(2.64)		2.81(2.61)	
FePt	L10	3.86(2.83)	0.981	3.823(2.78)	0.961

¹From Ref. [9]

²by TB-LMTO Stuttgart code

pour la structure cc selon la direction de croissance (110) [38].

Dans le code utilisé nous avons besoin de faire entrer le rayon WSR. Nous l'avons déterminé par deux méthodes. La première nous avons fait une minimisation de l'énergie du volume en fonction du paramètre de maille pour les couches magnétiques en utilisant le code TB-LMTO-ASA Stuttgart code [46], connaissant le paramètre de structure nous avons déduit WSR par insertion des sphères atomiques dans la maille élémentaire. La deuxième méthode consiste à utiliser le paramètre de maille expérimentale et déduire WSR que la méthode d'avant (voir Tableau 5.4).

Pour tous les échantillons dans le tableau 5.3, nous avons utilisé le code SGF-TB-LMTO-ASA-CPA, écrit par Turek et ses collaborateurs [38]. L'énergie totale a été déterminée dans les configurations magnétiques F et AF, où les intégrations sur la zone de Brillouin surfacique ont été effectuées sur une grille uniforme de 20×20 jusqu'à 25×25 dans k_{\parallel} . Les intégrales de contour sur les bandes de valence occupées pour la détermination de l'énergie ont été effectuées dans le plan complexe de l'énergie le long d'un cercle d'une grille de 14 points. Pour les calculs de transport dans les alliages désordonnés nous avons utilisé une grille de 40×40 jusqu'à 100×100 k_{\parallel} points dans SBZ, et une moyenne de conductivité sur les différentes configurations des deux alliages est évaluée dans un super réseau latéral à deux dimension 2×2 . Dans le cas des systèmes ordonnés nous avons utilisés une grille de 400 – 800 k-points dans SBZ.

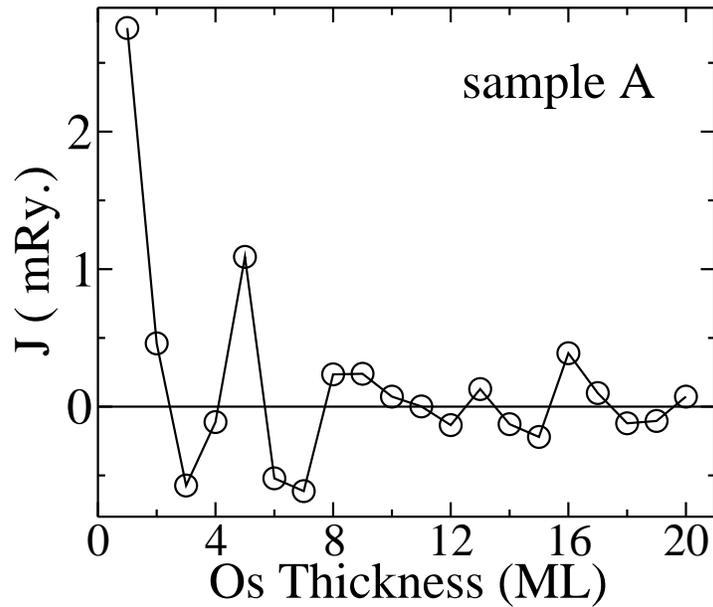


FIG. 5.8 – Couplage d’échange inter couches magnétiques pour l’échantillon A en fonction du nombre de couches atomiques d’osmium. La ligne continue reliant les points est un guide d’œil dans cette figure et le reste des figures qui suivent.

5.3.4 Résultats et discussion

Pour l’échantillon A du tableau 5.3 nous avons calculé l’énergie totale pour les deux configurations F et AF. Dans la figure 5.8 nous montrons la dépendance de J de l’épaisseur de la séparatrice de l’osmium n en unité de monocouche atomique. De cette courbe, nous voyons clairement l’oscillation entre le couplage F et AF qui présente. Le couplage AF est présent à 1–2ML, avec des pics forts sont à 1 et 5ML dont l’intensité du deuxième est environ le tiers du premier. Le reste des pics sont situés aux points 9, 13 et 16ML.

Expérimentalement, Chou et al [18] ont trouvé pour un couplage AF dans le système Co/Os/Co préparé par la technique de pulvérisation cathodique magnétron avec la couche séparatrice d’Os de 7 – 13 Å que le pic le plus intense est à 9 Å qui correspond à 5ML et aucun autre pic n’a été observé jusqu’à 20 Å. Aussi, Bloemen et al [17] ont étudié le couplage d’échange inter couches dans les multicouches Co/Os préparées par la technique d’évaporation par un faisceau d’électrons en variant l’épaisseur de la couche d’Os de 4 à 36 Å. Ils ont trouvé que le premier couplage AF apparait à 9 ± 1 Å avec la

plus grande intensité et second pic plus faible à 25 Å (voire figure 5.6). Ceci nous a conduit à conclure que la période de couplage est de 15 Å (7 ML). Si nous prenons les positions et les intensités relatives des pics des couplages AF, nos calculs montrent un très bon accord avec ceux de Bloemen et al [17] dans l'intervalle d'épaisseur de la couche séparatrice utilisé dans leur expérience. A cause de la faible intensité du pic AF à ≈ 8 ML, Bloemen et al [17] ne l'ont pas mentionné dans le texte de leur article mais nous le montrons clairement dans nos résultats.

Nous avons appliqué la même procédure de calcul qu'avant pour les échantillons B et C qui sont (Fe, FeCo)(110)/Os_n/(Fe, FeCo)(110), respectivement. La dépendance de l'IEC en fonction de la distance séparatrice est montré dans la figure 5.9. Pour l'échantillon B, il y a clairement un couplage AF pour une épaisseur de 4ML d'Os (≈ 8 Å). Le couplage AF pour $n = 1$ est le plus intense pour ce système. Mais au-delà de 5 ML IEC est faible, alors nous n'allons discuter les oscillations dans cet intervalle.

Expérimentalement, Chou et al [18] ont trouvé, pour les tri couches Fe/Os/Fe, un couplage AF entre 9 et 11 Å pour une épaisseur de la couche séparatrice d'Os variant entre 7 et 20 Å, qui sont comparables à nos résultats. D'autre part, l'effet de l'ajout de Co est clairement observé pour l'échantillon C de la figure 5.9, où une oscillation d'environ 4 ML (8 Å) est apparente. Les pics des couplages AF sont situés selon les valeurs des épaisseurs 1, 5, 9, 13 et 17 ML, respectivement, avec un amortissement de l'intensité. Nous avons trouvé le même comportement de IEC pour $n = 1$ ML comme dans les échantillons A et B avec le plus intense couplage AF. Chen et al [19] ont étudié les IEC d'un tri couches de FeCo/Os/FeCo, synthétisés par la pulvérisation cathodique magnétron pour des épaisseurs variant entre 3 et 20 Å d'Os, où ils ont trouvé le couplage AF entre 7 et 13 Å avec le maximum se trouvant à 9 Å, qui est en bon accord avec notre deuxième pic situé à l'épaisseur d'Os de 5 ML (environ 10 Å). Si nous écartons le cas de 1ML AF IEC, nous remarquons que le premier AF IEC apparaît à 4 ML pour l'échantillon B et 5 ML pour l'échantillon C. Ce retard de 1 ML peut être expliqué qualitativement par le déphasage induit par les propriétés électroniques des matériaux ferromagnétiques [47]. Pour les échantillons D et E, la dépendance de IEC de n est montrée dans les figures 5.10(a) et 5.10(c), respectivement. D'une part, IEC pour les deux échantillons oscillent rapidement avec une période approximative de 2 ML, d'autre part le couplage

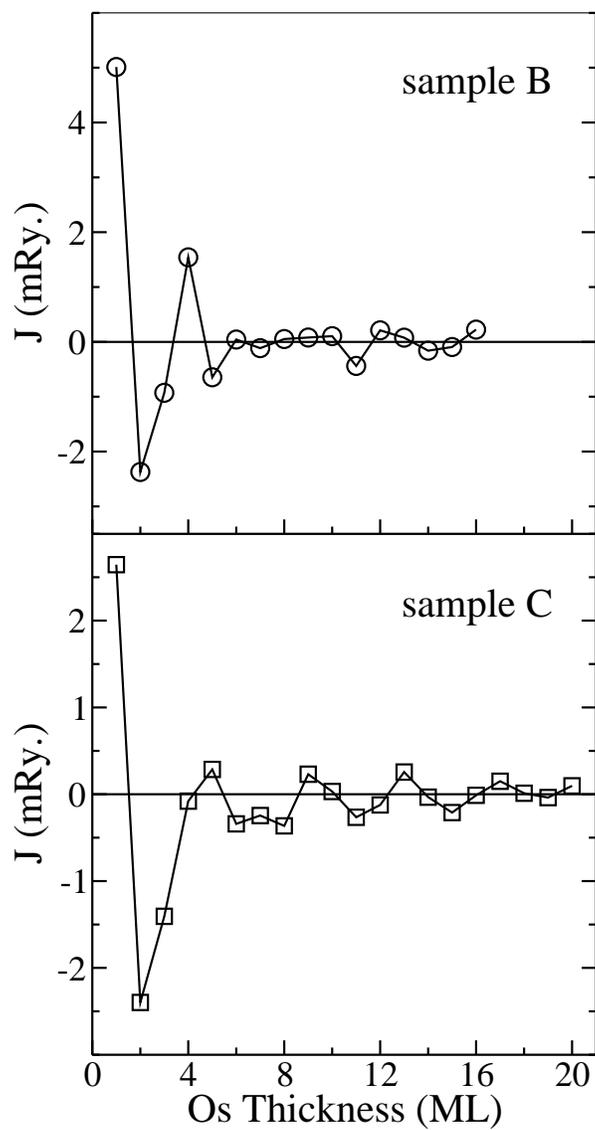


FIG. 5.9 – Couplage d'échange inter couches en fonction du nombre de couches atomiques d'osmium Fe(110)/Os/Fe(110) pour l'échantillon B et FeCo(110)/Os/FeCo(110) avec la couche magnétique comme un alliage désordonné pour l'échantillon C.

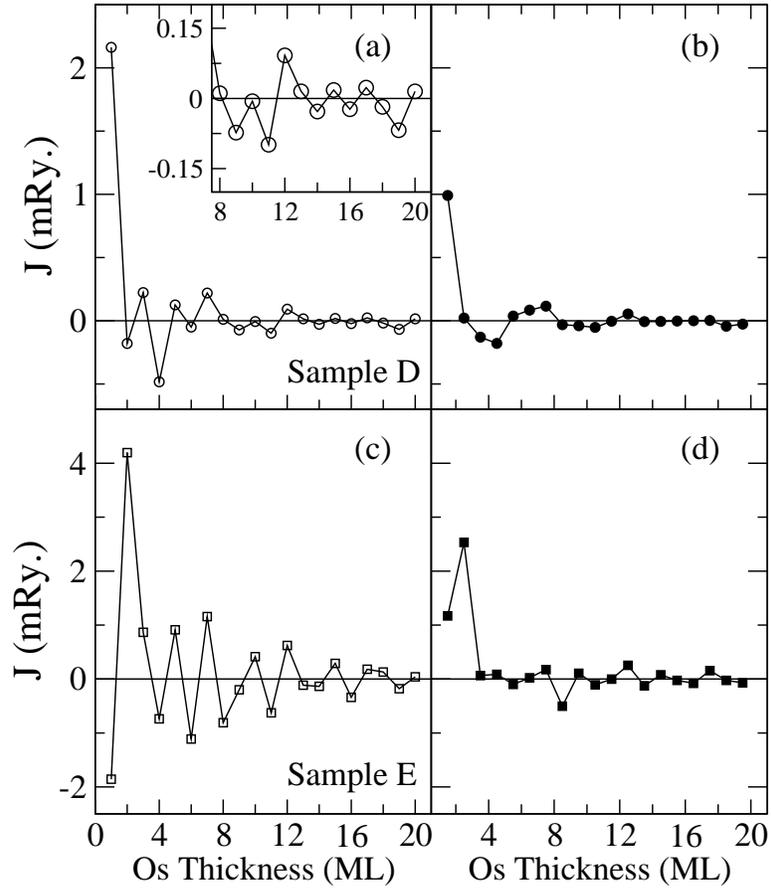


FIG. 5.10 – Couplage d'échange inter-couches en fonction du nombre de couches atomiques d'osmium FePt(001)/Os/FePt(001) avec la couche magnétique comme un alliage désordonné pour l'échantillon D et un alliage ordonné selon la structure $L1_0$ pour l'échantillon E (c). Les effets de l'introduction de la rugosité de surface, comme discuté en référence. [48] est montré pour les deux cas en (b) et (d). L'agrandissement en (a) montre clairement l'oscillation de AF-F vers F-AF et vice versa chaque 5 monocouches.

oscille de AF–F vers F–AF et vis versa. Par exemple, pour l'échantillon D les changements se passent aux points 8, 13 et 18 ML i.e. chaque 5 ML; nous revisitons ce point lorsque nous évoquons le modèle Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY). Pour chaque couche fine séparatrice, i.e. $n = 1$ et 2 ML, la phase du couplage est inverse pour l'échantillon E en comparaison avec l'échantillon D alors le premier couplage AF est décalé vers 2 ML.

Il est apparent aux échelles de cette figure (Fig. 5.10) que les amplitudes des couplages de l'échantillon E sont plus grande que celles de l'échantillon D, alors l'alliage ordonné de la couche ferromagnétique possède une amplitude de couplage plus importante que celle de l'alliage désordonné. On a justifié ce résultat en introduisant l'effet de la rugosité de la surface dont les amplitudes sont faibles pour être détectées expérimentalement. Nous avons choisi un modèle simple pour expliquer la rugosité au niveau de l'interface et son effet sur la période de IEC. Dans les figures 5.10(b) et 5.10(d) nous montrons la valeur moyenne calculée de J entre deux couches séparatrices consécutives d'Os via l'équation (5.3).

$$\left\langle J \left(n + \frac{1}{2} \right) \right\rangle = \frac{1}{2} [J(n) + J(n+1)] \quad (5.3)$$

qui correspond à une rugosité de surface possible [48]. Dans la figure 5.10(b), nous pouvons voir que la courte période d'oscillation de IEC a disparu et une longue période d'oscillation apparaît de valeur 5.5ML (11 Å), où l'intensité du couplage disparaît pour $n > 12$ ML. Dans la figure 5.10(d), uniquement un seul pic de couplage AF a survécu pour $n \approx 2$ ML et nous voyons aucune oscillation de grande période.

Chen et al [20] ont étudiés IEC dans les tri couches FePt/Os/FePt préparés par la technique de pulvérisation cathodique magnétron en courant continu pour des couches séparatrices d'Os variant entre 0 et 9 Å, où l'alliage FePt a une structure désordonnée; ils ont trouvé un couplage AF entre 1 et 3 Å, avec une intensité maximale au point 2 Å. Ce résultat est en bon accord avec nos résultats, lorsque nous avons introduit l'effet de la rugosité de l'interface. Nous avons trouvé que la deuxième région où le couplage AF se manifeste est dans la plage 5 – 8 ML ($\approx 11 - 16$ Å), qui est en dehors de l'intervalle des épaisseurs d'Os utilisé dans le travail de Chen et al [20].

Jusqu' à présent nos discussions étaient qualitatives pour les fi-

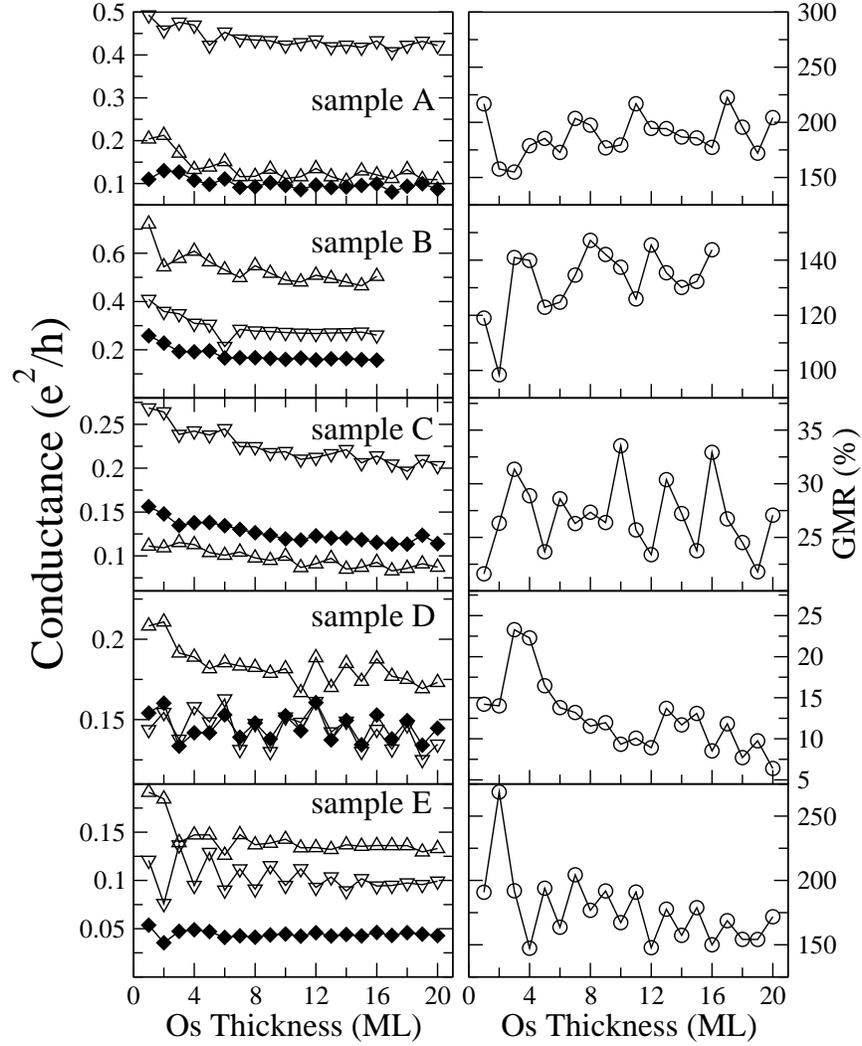


FIG. 5.11 – Conductivité (gauche) et magnéto-résistance géante (GMR) (droite) pour tous les échantillons en fonction du nombre de couches atomique du séparateur non magnétique. A gauche de la figure le triangle vide haut représente C_F^\uparrow , et le triangle vide bas représente C_F^\downarrow et le diamant fermé représente C_{AF} . A droite de la figure sont représentées les rapports de GMR.

TAB. 5.5 – Les paramètres de l’ajustage (fit) Eq. (5.4).

sample	i	A_i (mRy.)	T_i (ML)	φ_i (Rad.)	χ^2
A	0	2.0	2.9	-2.2	0.010
	1	12.3	6.8	-0.9	
	2	26.5	3.7	-7.2	
B	0	1.3	2.1	3.5	0.002
	1	22.7	3.9	-5.6	
	2	26.3	3.1	-5.2	
C	0	5.4	3.5	4.2	0.013
	1	34.2	4.1	0.3	
	2	59.8	3.5	-5.1	
D	0	0.3	2.8	6.5	0.001
	1	7.7	2.5	-4.5	
	2	6.2	5.5	0.1	
E	0	4.6	2.7	-1.9	0.009
	1	32.1	2.4	1.4	
	2	7.5	5.5	0.7	

gures 5.8, 5.9 et 5.10. Nous remarquons que le couplage IEC présente un comportement commun pour toutes les figures où l’amortissement de l’intensité est flagrant lorsqu’on augmente l’épaisseur de la couche séparatrice d’Os. Ceci nous conduit à évoquer de la fameuse théorie RKKY pour quantifier nos résultats. Dans cette théorie, la limite asymptotique du couplage d’échange peut être modélisée par la fonction suivante [12] :

$$J(n) = \frac{A_0}{n} \sin\left(\frac{2\pi n}{T_0} + \varphi_0\right) + \sum_{i=1}^2 \frac{A_i}{n^2} \sin\left(\frac{2\pi n}{T_i} + \varphi_i\right) \quad (5.4)$$

Où n est l’épaisseur de la couche séparatrice, A est l’amplitude du couplage, T est la période et φ est la phase. Les termes pré-asymptotiques s’annulent en prenant n plus grand que 4 ML. Le terme en $1/n$ correspond pour les périodes d’oscillations courtes, où le second terme qui a une dépendance en $1/n^2$ est la limite asymptotique pour les grandes épaisseurs de la couche séparatrice décrivant l’interaction RKKY fréquemment définie, c.-à-d. $n \rightarrow \infty$ [49].

Nous avons ajusté les résultats de nos calculs sur l’équation (5.4) et les paramètres d’ajustage sont reportés dans le tableau 5.5. La fonction

d'ajustage jusqu'au 3^{me} ordre montre la présence d'une période de 3.7 ML, qui correspond approximativement à la période de 4 ML présente dans la figure 5.8, aussi une période plus longue de 6.8 ML qui est proche de la valeur de 7 ML de Bloemen et al [17], et finalement la courte période correspondant à la plus petite intensité où $A_0/A_1 = 0.16$ et $A_0/A_2 = 0.08$.

Dans la figure 5.9 pour l'échantillon B, la courbe montre un amortissement important après la région près asymptotique. Les résultats obtenus montrent une période courte de 2 ML avec une faible intensité et deux longues périodes de 3.1 et 3.9 ML avec des intensités comparables.

Pour l'échantillon C les périodes d'oscillations obtenues sont proches des valeurs prédits par Stiles [21] si nous considérons l'interface (1100) du hcp est identique à celle de la direction (110) du cc.

Ici encore si nous supposons que les interfaces 1120 hcp et 001 cfc sont équivalentes, les paramètres de notre ajustage pour les échantillons D et E sont en bon accord avec les périodes publiés par Stiles [21]. La période de ≈ 5.5 ML est clairement présente dans la figure 5.10b lorsqu'on a introduit la rugosité de surface par l'intermédiaire de l'équation (5.3). Les deux courtes périodes extraites pour l'échantillon D (E) sont très proches, 2.8 (2.7) et 2.5 (2.4), où la période de 2.5 (2.4) a l'intensité dominante, et ceci nous conduit à un phénomène de battements que l'on voit dans les figures 5.10(a) et 5.10(c).

Nous devons mentionné ici au passage que les différentes formes des modèles RKKY modifiés reliant IEC avec les vecteurs d'ondes au niveau de la surface de Fermi. Ces différents modèles sont basés sur les différentes formes topologiques de la surface de Fermi. Jusqu'à présent nous distinguons la forme sphérique simple, la forme calculée par l'approximation LDA, la forme déduite de l'ajustage des données des expériences de de Haas-van Alphen de la résonance du cyclotron de la couche séparatrice ont été utilisées en plus de la distribution du moment magnétique à l'intérieur de la couche magnétique [50, 51].

Dans la figure 5.11 la partie gauche montre la conductivité partielle et la partie droite la magnéto résistance géante GMR pour tous les échantillons étudiés. Les oscillations de IEC sont naturellement présentes dans les figures du GMR. Plus précisément, la conductivité des électrons de spin-up dans la configuration ferromagnétique (C_F^\uparrow) reflète très bien le comportement des os-

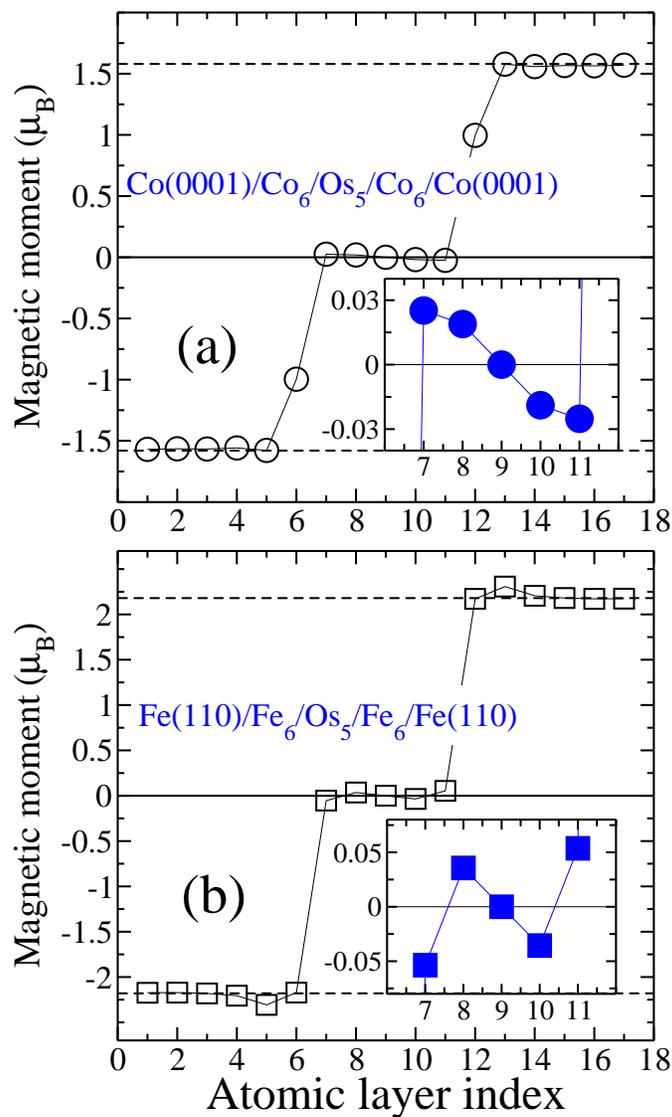


FIG. 5.12 – Profil du moment magnétique dans la configuration AF pour l'échantillon A en (a) et pour l'échantillon B en (b). Ici nous avons fixé le nombre de couches atomique d'osmium à $n = 5$ et celui de la couche magnétique à 6. L'agrandissement montre la variation du moment à l'intérieur de l'osmium pour chaque cas. Les lignes pointillées représentent les valeurs des moments magnétiques du Co et du Fe dans (a) et (b) respectivement.

cillations de IEC pour les échantillons A, B, et C. Aussi pour les échantillons D et E la période de 2ML est Claire dans la conductivité des électrons de spin-down dans la configuration ferromagnétique, C_F^\downarrow , mieux que dans la courbe C_F^\uparrow . Autrement, la conductivité pour la configuration anti-ferromagnétique, C_{AF} , pour la plupart des échantillons qu'il y a une indifférence à la variation de l'épaisseur de la couche séparatrice pour des valeurs supérieures à 4 ML, à l'exception de l'échantillon D où les oscillations sont semblables à ceux C_F^\downarrow . L'augmentation de C_{AF} s'accompagne par une décroissance de la GMR, observe dans les échantillons C et D possédant des couches magnétiques formées d'alliage désordonné. Si nous comparons les échantillons D et E, l'augmentation de la conductivité à cause du désordre n'est pas compensée par l'asymétrie du spin, ce qui donne une décroissance de la GMR par rapport à l'alliage ordonné. Donc, l'alliage ordonné est plus favorable pour un rapport GMR.

Les conductivités des deux systèmes, Co/Os/Co (échantillon A) et Fe/Os/Fe (échantillon B), comparés aux systèmes possédant les mêmes couches magnétiques mais les couches séparatrices non magnétiques sont Cu ou Cr (C_F^\uparrow et C_F^\downarrow dans la configuration F) sont inversés (voire Figure 5.13). Au contraire, dans Co/Os (Co/Cu), C_F^\downarrow a une grande (petite) valeur et C_F^\uparrow a une petite (grande) valeur, et dans Fe/Os (Fe/Cr) C_F^\uparrow a une grande (petite) valeur et C_F^\downarrow a une petite (grande) valeur. Pour expliquer ce phénomène, regardons tout d'abord les structures magnétiques et électroniques des deux échantillons. Figure 5.12 montre le profil du moment magnétique tout le long de l'échantillon A et de l'échantillon B dans la configuration AF. Os dans les deux cas de figure montre un moment résultant nul et possédant l'allure d'une onde de spin. Le moment magnétique de la première couche atomique par rapport à l'interface de cobalt a été réduit. Par contre aucun changement appréciable pour la première couche atomique du Fe. Encore, le couplage du moment magnétique à l'interface est ferromagnétique pour Fe/Os et ferrimagnétique pour le Co/Os. Aucune couche magnétique morte n'a été observé à l'interface, en opposition de ce qui a été proposé dans la référence [17]. Les résultats du moment magnétique sont relativement indépendants de l'épaisseur de la couche séparatrice d'Os.

La densité d'états des atomes d'Os est composée presque uniquement de l'orbital d au niveau de Fermi pour les deux spins(voire figure 5.14 et 5.15). Alors, on déduit que le courant au niveau de Fermi est dominé par un ca-

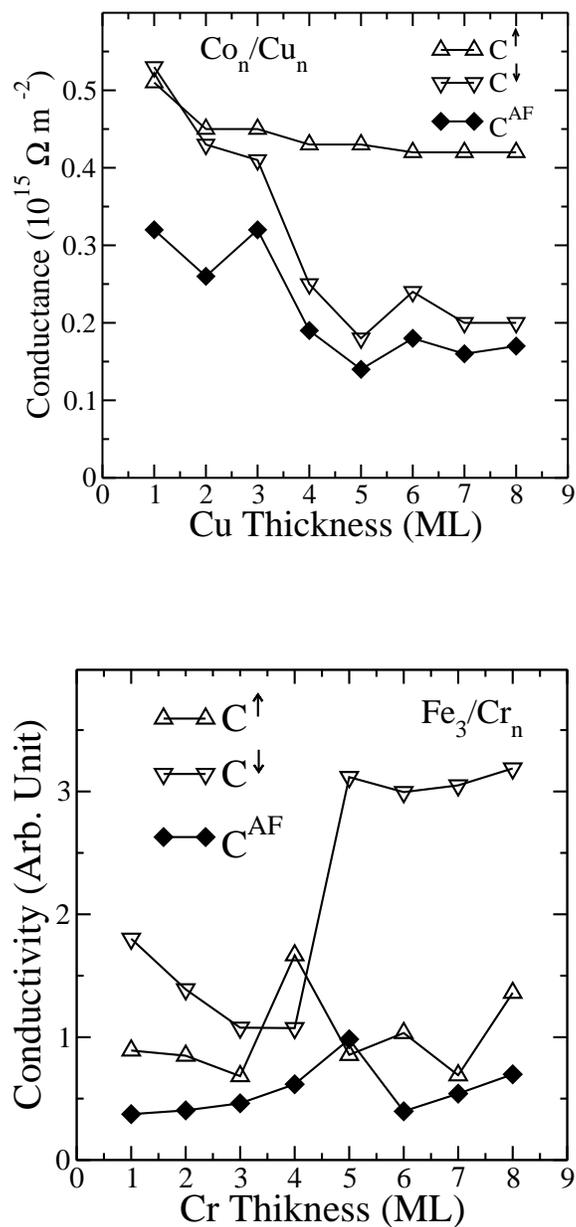


FIG. 5.13 – Conductivité de multicouche Co_n/Cu_n (haut) et Fe_3/Cr_n (bas). Pour le système Co/Cu les résultats sont pris de la référence [52]. Pour le système Fe/Cr voir la Section 5.2 dans ce chapitre.

ractère d dans les couches séparatrices d'Os. Par contre, dans les couches magnétiques uniquement les électrons de spin down pour le Co (Fig. 5.14) et les électrons de spin-up pour le Fe (Fig. 5.15) qui ont un caractère d fort ainsi ils peuvent circuler aisément à travers la couche séparatrice. Les autres électrons avec spin up pour le Co et spin down pour le Fe sont le mélange de s, p et d qui sont responsable de la diffusion par les interfaces, la diffusion inter bandes et alors une réduction de la conductivité pour ces canaux [53, 54].

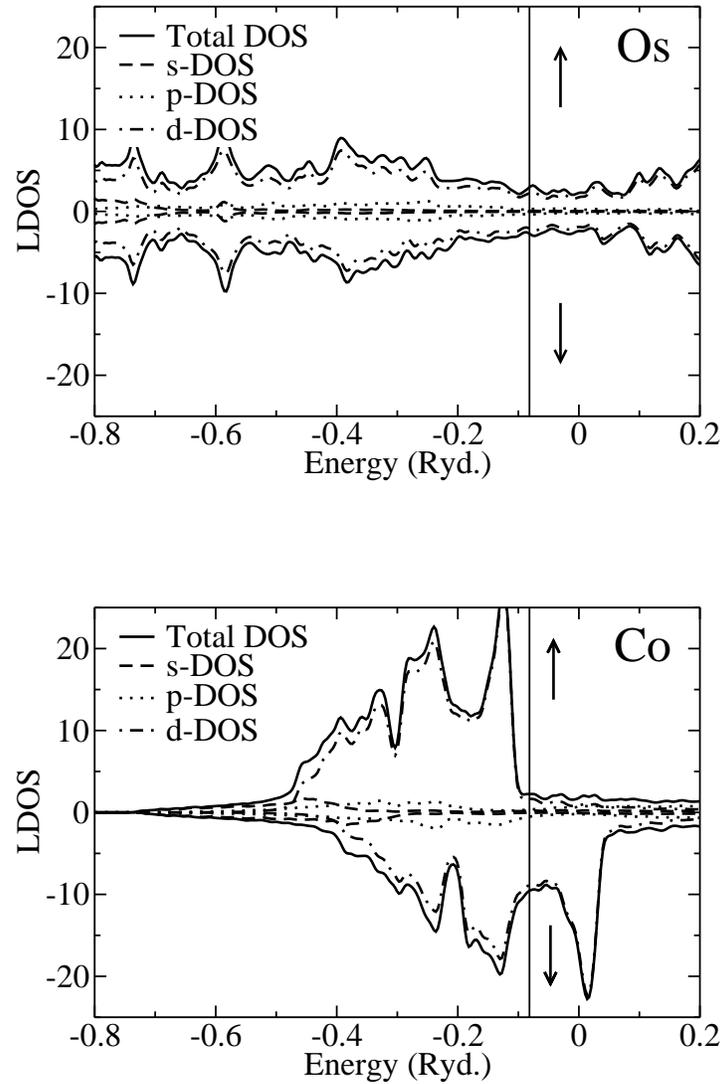


FIG. 5.14 – Calcul de la densité d'états dans le cas du spin polarisé du tri-couches $\text{Co}/\text{Os}_n/\text{Co}$ dans la configuration FM. La ligne verticale représente le niveau de Fermi. La couche atomique de l'osmium en considération est loin de l'atome du cobalt.

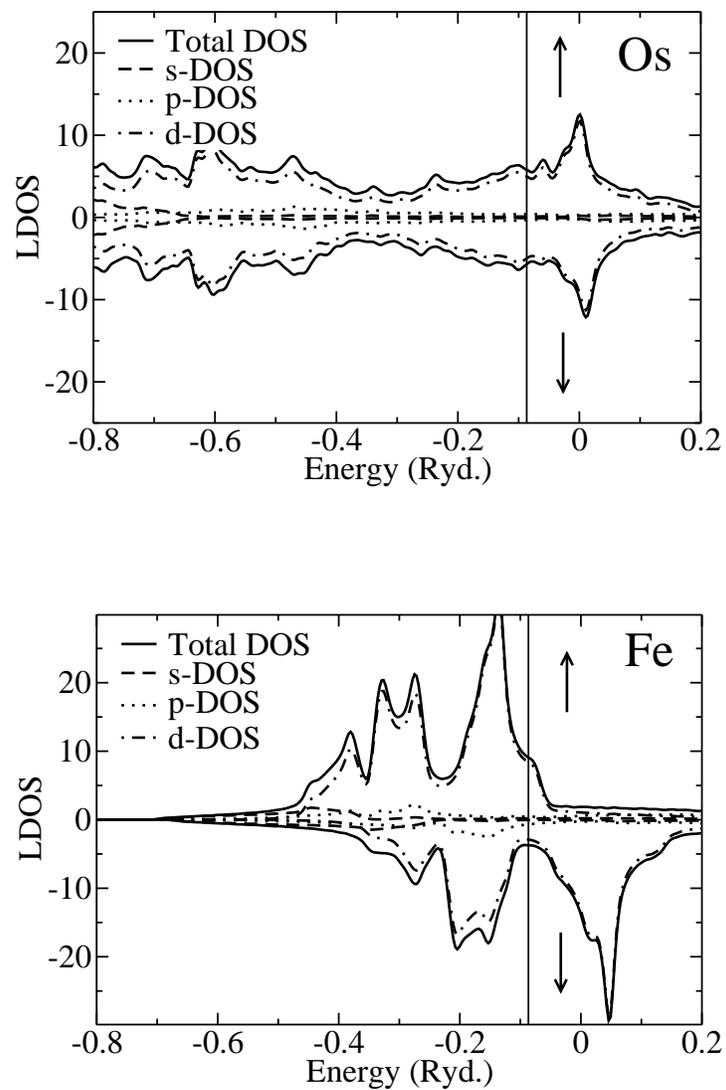


FIG. 5.15 – Calcul de la densité d'états dans le cas du spin polarisé du tri-couches Fe/Osn/Fe dans la configuration FM. La ligne verticale représente le niveau de Fermi. La couche atomique de l'osmium en considération est loin de l'atome du fer.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. Gupta, A. Paula, M. Gupta, C. Meneghinib, U. Pietsch, K. Mibud, A. Maddalena, S.D.S. Dal Toé and G. Principi 2004 *J. Magn. Magn. Mater.* **272-276** 1219-1220
- [2] A. Paul, A. Gupta, S. M. Chaudhari et D. M. Phase, *Vacuum* **60**, 401-405 (2001).
- [3] A. Gupta, A. Paul, S.M. Chaudhari, D.M. Phase, *J. Phys. Soc. Japan* **69**, 2182-7 (2000).
- [4] R. Schad, P. Belien, G. Verbanck, V.V. Moshchalkov, Y. Bruynseraede, *J. Phys. Condensed Matter* **10**, 6643 (1998).
- [5] von Barth U and Hedin L 1972 *J. Phys. C* **5** 1629
- [6] M. Methfessel, M. van Schilfgaarde and R. A. Casali in *Lecture Notes in Physics* **535**, 114-147, edited by H. Dreyssé (Springer-Verlag Berlin Heidelberg) (1999).
- [7] P. Zahn, I. Mertig, M. Richter and H. Eschrig, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2996 (1995).
- [8] I. Mertig, *Rep. Prog. Phys.* **62**, 123-142 (1999).
- [9] Brandes E A and G B Brook 1992 *Smithells Metals Reference Book* (Bath Press)
- [10] J. Unguris, R.J. Celotta, and D.T. Pierce 1992 *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1125.

- [11] H. C. Herper, L. Szunyogh, P. Entel, and P. Weinberger, *Phys. Rev. B* **68**, 134421 (2003)
- [12] Mirbt S, Niklasson A M N, Johansson B and Skriver H L 1996 *Phys. Rev. B* **54** 6382
- [13] A. Vernes, P. Weinberger, C. Blaas, P. Mohn, L. Szunyogh, P.M. Levy, and C. Sommers, *Philos. Mag.* **B 82**, 85 (2002).
- [14] M. Freyss, D. Stoeffler, and H. Dreysse, *Phys. Rev. B* **56**, 6047 (1997).
- [15] H.J.F. Jansen, *Phys. Rev. B* **59**, 4699 (1999)
- [16] E. Holmström, L. Bergqvist, B. Skubic, B. Hjörvarsson, L. Nordström, I. Abrikosov, P. Svedlindh and O. Eriksson, *PNAS* **101**, 4742-4745(2004).
- [17] Bloemen P J H, Jonge W J M and Coehoorn R 1993 *J. Magn. Magn. Mater.* **121** 306
- [18] Chou C Y, Yao Y D, Kuo P C, Lee S F and Chou J 2006 *J. Magn. Magn. Mater.* **304** e349
- [19] Chen S Y, Yao Y D and Wu J M 2006 *J. Magn. Magn. Mater.* **304** e37
- [20] Chen S Y, Yao Y D and Wu J M 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **310** 1914
- [21] Stiles M D 1993 *Phys. Rev. B* **48** 7238
- [22] Peng T Y, Lo C K, Chen S Y and Yao Y D 2006 *J. Magn. Magn. Mater.* **304** e50
- [23] Peng T Y, Lo C K, Chen S Y and Yao Y D 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 08C907
- [24] Parkin S S P 1991 *Phys. Rev. Lett.* **67** 3598
- [25] Stiles M D 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **200** 322
- [26] Fishman R S 2001 *J. Phys. Condens. Matter* **13** R235
- [27] Zabel H 1999 *J. Phys. Condens. Matter* **11** 9303
- [28] Pierce D T, Unguris J, Celotta R J and Stiles M D 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **200** 290

-
- [29] Stoeffler D, Ounadjela K and Cautier F 1991 *J. Magn. Magn. Mater.* **93** 386
- [30] Stoeffler D C A 1997 *J. Magn. Magn. Mater.* **165** 62
- [31] Hyunhae Cynn, John E. Klepeis, Choong-Shik Yoo, and David A. Young *Phys. Rev. Lett.* **88**, 135701 (2002).
- [32] Turek I, Kudrnovsky J and Drchal V 1999 *Lecture Notes Physics* **535** 349
- [33] Kudrnovsky J, Drchal V, Turek I, Bruno P, Dederichs P and Weinberger P 1999 *Lecture Notes Physics* **535** 313
- [34] Kudrnovsky J, Drchal V, Blaas C, Wienberger P, Turek I and Bruno P 2000 *Phys. Rev. B* **62** 15084
- [35] Skubic B, Holmström E, Iusan D, Bengone O, Eriksson O, Brucas R, Hjörvarsson B, Stanciu V and Nordblad P 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96**, 057205
- [36] Iusan D, Alouani M and Bengone O and Eriksson O 2007 *Phys. Rev. B* **75** 024412
- [37] Drchal V, Kudrnovsky J, Bruno P, Dederichs P H, Turek I and Wienberger P 2002 *Phys. Rev. B* **65** 214414-1,-8
- [38] Turek I, Drchal V, Kudrnovsky J, Sob M and Wienberger P 1997 *Electronic Structure of Disordered Alloys, Surface and Interfaces* (Dordrecht : Kluwer)
- [39] Hohenberg P and Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** B864
- [40] Vosko S H, Wilk L and Nusair M 1980 *Can. J. Phys.* **58** 1200
- [41] Borgler D E, Gronberg P, Demokritov S O and Johnson M T 2001 *Handbook of Magnetic Materials* **13** 1
- [42] For a review, see, e.g., *Strong Correlations in Electronic Structure Calculations*, edited by Anisimov V I 2000 (Gordon and Breach : New York)
- [43] Georges A, Kotliar G, Krauth W and Rozenberg M J 1996 *Rev. Mod. Phys.* **68** 13

- [44] Yang I, Savrasov S Y, and Kotliar G 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 216405
- [45] Bengone O, Eriksson O, Mirbt S, Turek I, Kudrnovsky J, Drchal V 2004 *Phys. Rev. B* **69** 092406
- [46] Krier G, Jepsen O K, Burkhardt A, Andersen O K 2000 TB-LMTO-ASA version 4.7 Stuttgart germany
- [47] Johnson M T, van de Vorst M T H, Bloemen P J H, Coehoorn R, Reinders A, aan de Stegge J, and Jungblut R 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 4686
- [48] Mirbt S, Skriver H L, Aldén M and Johansson B 1993 *Sol. Stat. Comm.* **88** 331
- [49] Bruno P and Chappert C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 261.
- [50] Bruno P and Chappert C 1991 *Phys. Rev. Lett.* **67** 1602
- [51] Bruno P *Phys. Rev. B* **52** 411 (1995)
- [52] K. M. Schep, P. J. Kelly and G. E. W. Bauer, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 586 (1995).
- [53] Sanvito S, Lambert C J, Jefferson J H 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **203** 105
- [54] Sanvito S, Lambert C J, Jefferson J H 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **196-197** 101

CHAPITRE 6

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVE

Nous avons étudié les oscillations de couplage d'échange inter couches et les propriétés de transport pour une série de multicouches métalliques. Le premier système étant à base d'osmium comme séparateur entre couches ferromagnétiques et le deuxième étant le chrome. Tous les calculs sont basés sur la nature physique de la couche séparatrice, la composition chimique, la structure cristalline et surtout l'épaisseur.

Les techniques de calcul que nous avons utilisé sont considérés comme très performante et auto consistante. Pour le calcul du cas de la couche séparatrice d'Os nous avons utilisé la fonction de Green de surface dans la base TBLMTO en utilisant l'approximation de la sphère atomique pour décrire les propriétés fondamentales de nos supercellules. Pour le cas des couches magnétiques sous forme d'alliages nous avons utilisé l'approximation du potentiel cohérent (CPA).

Le pic le plus répondu expérimentalement pour les couches couplées antiferromagnétiquement, avec (Fe, Co et FeCo) comme couche magnétique, était pour une épaisseur de 9-10Å d'osmium qui correspondait à nos résultats de calcul. Pour le FePt/Os/FePt, nous avons attribué le pic du couplage observée expérimentalement pour une couche atomique d'osmium au cas de notre calcul pour une couche magnétique désordonnée FePt couplée antiferromagnétiquement à l'autre couche magnétique avec la couche séparatrice de 1ML. Si nous introduisons la rugosité de la surface nous avons remarqué que le pic sera décalé vers une épaisseur de 1.5ML.

Nous avons ajusté les résultats de nos calculs avec une fonction RKKY au troisième ordre pour obtenir quantitativement les périodes des oscillations et leurs intensités. Dans le cas du Co/Os/Os nous avons trouvé que les périodes sont dominés par la valeur 4ML qui n'a pas été observé expérimentalement et la valeur 7ML qui a été observé expérimentalement.

Malheureusement, le manque des résultats expérimentaux dans la bibliographie pour les périodes d'oscillations dans les systèmes FeCo/Os/FeCo, Fe/Os/Fe et FePt/Os/FePt nous a pas permis de comparer avec nos résultats de calcul. Par contre, les résultats par d'autres méthodes de calcul sont valables et sont en bon accord avec les notre.

Nous avons trouvé que le facteur prédominant et contrôlant les propriétés de transport magnétique pour le cas de la couche séparatrice d'osmium est la diffusion inter-bandes. Nous avons trouvé un rapport de GMR de 180% pour une couche magnétique ordonnée de FePt et de 15% pour une couche désordonnée de FePt dans une structure tricouches de FePt/Os/FePt.

Nous comptons relier les périodes observées avec les vecteurs d'ondes dans les surfaces de Fermi. Tout d'abord nous chercherons à modéliser les surfaces de Fermi ou utiliser les résultats expérimentaux des mesures des surfaces de Fermi pour en déduire toutes les périodes possible.

ANNEXE A

LA CONDITION DE CONTINUITÉ

Le Wronskian est employé souvent pour la continuité lisse d'une fonction à une combinaison linéaire de deux autres fonctions. Le Wronskian de deux fonctions radiales $f_1(r)$ et $f_2(r)$ est défini comme

$$\begin{aligned} \{f_1(r), f_2(r)\} &= r^2 [f_1(r) f_2'(r) - f_1'(r) f_2(r)] \\ &= r f_1(r) f_2(r) (D[f_2(r)] - D[f_1(r)]) \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

où nous utilisons l'Eq. (3.23) qui définit le dérivé logarithmique $D[f(r)]$ de la fonction radiale $f(r)$, avec

$$\{f_1(r), f_2(r)\} = -\{f_2(r), f_1(r)\} \quad (\text{A.2})$$

et (r est omis)

$$\{f_1, f_2\} \{f_3, f_4\} = \{f_1, f_3\} \{f_2, f_4\} - \{f_1, f_4\} \{f_2, f_3\} \quad (\text{A.3})$$

Si on veut faire une continuité de la fonction $f(r)$ (comprenant la fonction et sa première dérivée) à $r = r_0$ à une combinaison linéaire de deux autres fonctions $f_1(r)$ et $f_2(r)$, la condition de continuité est donnée par :

$$f(r) \rightarrow \frac{\{f, f_2\}|_{r=r_0} f_1(r) - \{f, f_1\}|_{r=r_0} f_2(r)}{\{f_1, f_2\}|_{r=r_0}} \quad (\text{A.4})$$

où les Wronskians sont évalués au rayon de continuité $r = r_0$.

Finalement, mentionnons une autre propriété utile du Wronskian (A.1) : si deux fonctions $f_1(r)$ et $f_2(r)$ satisfont la même équation radiale, leur Wronskian $\{f_1(r), f_2(r)\}$ est indépendant du r . La relation de Wronskian pour la fonction $J_\ell(r)$, Eq. (3.17) et $K_\ell(r)$, Eq. (3.18)

$$\{J_\ell(r), K_\ell(r)\} = -\frac{w}{2} \quad (\text{A.5})$$

est un exemple de cette propriété générale.

ANNEXE B

PRINCIPE VARIATIONNEL

Rappelons que la résolution de l'équation de Schrödinger (3.14) est équivalente à la procédure variationnel

$$\begin{aligned} \delta \int \psi(\mathbf{r}) [-\Delta + V(\mathbf{r})] \psi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} &= 0 \\ \int \psi^2(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} &= 1 \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

où la deuxième équation représente une condition de normalisation. Pour la simplicité, dans l'Eq. (B.1) nous utilisons seulement des fonctions d'onde réelle $\psi(\mathbf{r})$ qui sont compatibles à l'utilisation d'un potentiel réel $V(\mathbf{r})$ dans Eq. (3.14).

En raison de la condition dans l'Eq. (B.1), l'énergie E entre dans l'approche variationnel comme multiplicateur de Lagrange. Si la fonction d'onde d'essai $\psi(\mathbf{r})$ est supposée sous forme de combinaison linéaire des fonctions de base $\chi_i(\mathbf{r})$ qui satisfont les conditions aux limites correctes, le principe variationnel (B.1) mène au problème de valeur propre suivant :

$$\det(EO_{ij} - H_{ij}) = 0 \quad (\text{B.2})$$

où la matrice d'Hamiltonien H_{ij} et la matrice de chevauchement O_{ij} sont donnés par

$$\begin{aligned} H_{ij} &= \int \chi_i(\mathbf{r}) [-\Delta + V(\mathbf{r})] \chi_j(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \\ O_{ij} &= \int \chi_i(\mathbf{r}) \chi_j(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

De même manière, la résolution de l'équation de Schrödinger dans l'ASA, Eq. (3.15), est équivalente à la procédure variationnel

$$\begin{aligned} \delta \left\{ \int_A \psi(\mathbf{r}) [-\Delta + V(r)] \psi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \int_I \psi(\mathbf{r}) (-\Delta) \psi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \right\} &= 0 \\ \int_A \psi^2(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} &= 1 \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

et mène à un problème de valeur propre (B.2) dans lequel les matrices d'hamiltonien et de chevauchement sont données par

$$\begin{aligned} H_{ij} &= \int_A \chi_i(\mathbf{r}) [-\Delta + V(r)] \chi_j(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \int_I \chi_i(\mathbf{r}) (-\Delta) \chi_j(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \\ O_{ij} &= \int_A \chi_i(\mathbf{r}) \chi_j(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

Notons enfin que les intégrales, définissant la condition de normalisation Eq. (B.4), et la matrice de chevauchement, Eq. (B.5), sont confinés aux sphères atomiques seulement. L'avantage principal de l'approche variationnel est évidemment la réduction des problèmes originaux ((3.14), (3.15)) au problème de valeurs propres Eq. (B.2) qui concernent seulement l'algèbre des matrices linéaire.