

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique

Université de 08 Mai 1945-Guelma

**Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de
la Matière Département des Sciences de la Matière**

Mémoire de fin d'études

Master



Spécialité : **Physique de la Matière Condensée**

Présenté par

Selatnia Wissam

**Etude des propriétés structurales, magnétiques et magnéto-
optiques des alliages PdM (M=Fe, Co, Ni)**

Sous la Direction de : **Mme Benamara Ouarda**

Septembre 2020

Dédicace

Avec un énorme plaisir, un cœur ouvert et immense joie, que je dédie mon travail :

A mes plus chères personnes: ma mère et mon père pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études, Que dieu leur procure bonne santé et longue vie

A mes chers frères « Mouhamed, Adem » et mes sœurs « Imen, Khouloud », Ceux que j'aime beaucoup et qui m'ont soutenu tout au long de ce projet.

A mon fiancé Azzeddine pour son appui et ses encouragements.

A Toute ma famille, qui ont toujours été à mes côtés.

A mes amis qui j'ai partagé les meilleurs moments et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, je vous dis merci.

Merci d'être toujours là pour moi.

Wissam Selatnia

Remerciements

Je remercie en premier lieu mon grand Dieu le tout puissant qui m'a éclairé le bon sentier et de m'avoir accordé la puissance, la volonté et la santé pour terminer l'achèvement de ce modeste travail.

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de physique à l'université 8 mai 1945 à Guelma.

*Mes remerciements s'adressent tout d'abord à mon encadreur **BENAMARA OUARDA**, d'avoir encadré ce travail avec beaucoup de compétences Vos qualités pédagogiques et humaines sont pour moi un modèle. Votre gentillesse, et votre disponibilité permanente ont toujours suscité mon admiration. Merci pour votre rigueur scientifique et la confiance que vous m'avez accordée au cours de l'élaboration de ce mémoire, merci pour vos conseils éclairés.*

*Je remercie sincèrement monsieur **BOUFELFEL AHMED**, professeur à L'université 8 mai 1945 de Guelma.*

Mes profonds remerciements vont aux membres du jury qui m'ont fait l'honneur de participer et de juger ma mémoire malgré leurs plans de charge.

J'adresse mes remerciements à mes parents (Ma mère et Mon père) pour leur soutien moral et financier ainsi leurs conseils et à toute la famille et tous mes amis et toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à construire ce travail, même par un petit sourire d'encouragement.

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

Résumé

Dans ce travail, nous avons effectué une étude théorique en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (**FP-LAPW**) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) implémenté dans le code **Exciting**, pour déterminer les propriétés structurales, magnétiques et magnéto-optiques de l'alliage **PdM(M=Fe,Co,Ni)**. L'énergie d'échange-corrélation est décrite dans l'approximation du gradient généralisé développé par Perdew-Burke-Ernzerhof (**PBE-GGA**).

Les résultats de l'étude structurale à savoir les paramètres de maille, sont en bon accord avec d'autres calculs théoriques et expérimentaux.

Les propriétés magnétiques des systèmes **PdM(M=Fe, Co, Ni)** illustré d'abord par les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS), ont donné un caractère métallique ferromagnétique pour tous les éléments étudiés. Nous avons calculé aussi des moments magnétiques totaux et locaux des alliages

Nous avons pu accéder à l'étude de l'effet Kerr magnéto-optique polaire à travers la conductivité optique et le calcul des spectres de Kerr dans une gamme d'énergie de 9 eV. Les origines microscopiques des pics trouvés des angles de Kerr sont interprétées par les transitions inter bands.

Mots clés : P-MOKE, DFT, intermétalliques, GGA-PBE.

Abstract

In this work, we present a theoretical study using the full potential linearized Augmented Plane Wave method (**FP-LAPW**) based on density functional theory (**DFT**) implemented in the **Exciting code**, to determine the structural, magnetic and magneto-optical properties of the **PdM(M=Fe,Co,Ni)** alloy.

The exchange-correlation energy is described in the generalized gradient approximation developed by Perdew-Burke-Ernzerhof (**PBE-GGA**).

The results of structural study, mainly lattice parameters, are in good agreement compared with theoretical and experimental results.

The magnetic properties described first the total (**TDOS**) and partial (**PDOS**) density of states show that **PdM(M=Fe,Co,Ni)** is a ferromagnetic metal for all elements. We also calculated the total and local magnetic moments

We were able to study the polar magneto-optical Kerr effect through the optical conductivity and the calculation of Kerr spectra. The microscopic origins of the peaks found in Kerr's angle are interpreted by the interband transitions.

Key words: P-MOKE, DFT, intermétalliques, GGA-PBE.

الملخص

الهدف من هذا العمل هو إجراء دراسة نظرية باستخدام طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا في كيون كلي (FP-LAPW) بناء علي نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) المدمج في برنامج **Exciting** وذلك لتحديد الخصائص البنيوية, المغناطيسية و المغناطيسية البصرية للمركب **PdM(M=Fe,Co,Ni)**. تتم معالجة إمكانية التبادل و الترابط بواسطة تقريب التدرج المعمم (PBE-GGA).

أظهرت نتائج الدراسة البنيوية للسبائك أن ثابت الشبكة قريبة مقارنة من النتائج النظرية والتجريبية.

أما الخواص المغناطيسية فقد قمنا بداية بحساب كثافة الحالات الكلية (PDOS) والجزئية (TDOS) حيث تبين لنا أن المكون عبارة عن معدن مغناطيسي حديدي لجميع العناصر. كما قمنا أيضًا بحساب العزوم المغناطيسية الإجمالية والمحلية.

وتمكننا من الوصول إلى دراسته تأثير Kerr المغناطيسي البصري القطبي من خلال التوصيل البصري وحساب الزاوية والزاوية البيضاوية ل Kerr. يتم تفسير الأصول المجهرية للقمم الموجودة في زوايا Kerr من خلال انتقالات النطاق البيني.

الكلمات المفتاحية: P-MOKE, DFT, المعادن البينية, GGA-PBE.

Table des matières

Dédicace	I
Remerciements.....	II
Resumé	III
Table des matières	VI
Liste des Figures	IX
Liste des tableaux.....	XI
introduction générale.....	1
Chapitre I: Généralités sur PdM(M=Fe,Co,Ni)	
I.1. Introduction	4
I.2. Le magnétisme.....	4
I.2.1. L’histoire et l’origine du magnétisme	4
I.2.2. Origine du magnétisme dans la matière.....	4
I.2.2.1. Moment magnétique orbital	4
I.2.2. 2. Moment magnétique de spin	5
I.2.2.3. Moment magnétique total	6
I.2.2.4. Les grandeurs magnétiques	6
I.2.3. Différents types de magnétisme présent dans la matière	7
I.2.3.1. Diamagnétisme	7
I.2.3.2. Paramagnétisme.....	8
I.2.3.3. Ferromagnétisme	9
I.2.3.4. L’antiferromagnétisme	10
I.2.3.5. Ferrimagnétisme	11
I.2.4. Le comportement ferromagnétisme	12
I.2.4.1. Température de Curie	13
I.2.4.2. Le cycle d'hystérésis	13
I.3. L’alliage PdM (M=Fe,Co,Ni)	15
I.3.1. Applications technologiques	16
I.3.2. Les applications industrielles de l’alliage PdM (M=Fe,Co,Ni)	16
I.3.2.1. Les applications de PdFe.....	17
I.3.2.2. Les applications de PdCo.....	17
I.3.2.3. Les applications de PdNi	17
Conclusion.....	18
Référence.....	19

Chapitre II : Concepts et méthodes de calcul

II.1. Introduction	21
II.2. L'équation de Schrödinger	21
II.3. Approximation de Born-Oppenheimer	23
II.4. Approximation de Hartree –Fock	23
II.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	25
II .5.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	25
II .5.2. Les équations de Kohn- Sham	26
II .5.3. La fonctionnelle d'échange et de corrélation	29
II .5.3.1. Approximation de la densité locale (LDA).....	30
II .5.3.2. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	32
II .6. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	32
II .6.1. L'approximation Muffin-Tin (MT)	33
II .6.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	34
II .6.3. Le principe de la méthode LAPW	35
II .6.4. Les rôles des énergies de linéarisation (EI)	36
II .6.5. Le Développement de la méthode LAPW.....	37
II .6.5.1. La méthode (LAPW+LO)	37
II .6.5.2. La méthode (LAPW+IO)	37
II .6.6. Le concept de la méthode FP-LAPW.....	38
Conclusion.....	38
Reference.....	39

CHAPITRE III : Résultats et discussions

III .1. Introduction.....	41
III .2. Détails de calcul	41
III .3. Teste de convergence	42
III .4. Propriétés structurales	44
III.5 Propriétés magnétiques.....	48
III .5.1. Les Densités d'états (DOS)	48
III .5.2. Les Moments magnétiques totaux et partiels	52
III .6. Propriétés magnéto-optique	53
III .6.1. Introduction	53

III.6.1.1. L'effet Faraday	53
III.6.1.2. L'effet kerr	53
III.6.2. Propriétés magnéto- optiques de l'effet de Kerr.....	56
Reference.....	64
conclusion générale	66

Liste des figures

Figure I.1	Le magnétite Fe_3O_4 .	05
Figure I.2	Mouvement de l'électron	06
Figure I.3	Diamagnétisme (a) La variation de l'aimantation M sous l'effet du champ magnétique H , et (b) la variation thermique de la susceptibilité magnétique χ pour une substance diamagnétique.	08
Figure I.4	Paramagnétisme : (a) Un réseau de spins, (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué, (c) Variation thermique de $1/\chi$	09
Figure I.5	Ferromagnétisme : (a) Réseau de spins ; (b) Variation sous l'effet du champ de l'aimantation ($T_1 < T_C < T_2 < T_3$) ; (c) Variation thermique de $1/\chi$; (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée.	10
Figure I.6	L'antiferromagnétisme : (a) Un réseau de spins ; (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué ; (c) Variation thermique de $1/\chi$; (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée.	11
Figure I.7	Le ferrimagnétisme : (a) Un réseau de spins ; (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué ; (c) Variation thermique de $1/\chi$; (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée.	12
Figure I.8	Matériau ferromagnétique.	12
Figure I.9	La courbe d'hystérésis.	14
Figure I.10	Le tableau périodique des éléments chimiques.	15
Figure I.11	La structure tétragonale L_{10} .	15
Figure I.12	Principe de l'enregistrement magnétique.	16
Figure II.1	Représentation du cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham.	28
Figure II.2	Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.	33
Figure III .1	La Structure cristalline L_{10} de PdM (M= Fe,Co,Ni)	41
Figure III.2	La convergence de l'énergie totale en fonction de nombre de ngridk et rgkmax pour PdFe.	44
Figure III.3	La convergence de l'énergie totale en fonction de nombre de ngridk et rgkmax pour PdNi.	44

Figure III.4	L'évolution de l'énergie totale du système en fonction du volume de a) PdFe ; b) PdCo ; c) PdNi.	47
Figure III.5	La densité d'état totale (TDOS) de PdFe b) la densité d'état partielle de Pd c) la densité d'état partielle de Fe.	49
Figure III.6	La densité d'état totale (TDOS) de PdCo b) la densité d'état partielle de Pd c) la densité d'état partielle de Co.	50
Figure III.7	La densité d'état totale (TDOS) de PdNi b) la densité d'état partielle de Pd c) la densité d'état partielle de Ni.	51
Figure III.8	Effet Kerr Polaire.	54
Figure III.9	L'effet Kerr longitudinal.	56
Figure III.10	L'effet Kerr transversal.	56
Figure III.11	Spectre de Kerr de a) PdFe b) PdCo c) PdNi.	58
Figure III.12	Spectre de conductivité optique de a) PdFe b) PdCo c) PdNi.	60
Figure III.13	Densités partielles d'états dans le système a)PdF, b)PdCo, c)PdNi, (les états s et p sont multipliés par un facteur 10).	62

Liste des Tableaux

Tableau I.1	La température de Curie des matériaux	13
Tableau III.1	Configuration électronique des éléments Pd, Fe, Co et Ni constituant les composés binaires PdM (M=Fe, Co, Ni).	42
Tableau III.2	Propriétés structurales de PdM (M=Fe,Co,Ni)	47
Tableau III.3	Les Moments magnétiques totaux et partiels de PdM (M=Fe,Co,Ni)	52
Tableau III.4	les transitions interbandes pour l'alliage PdM (M=Fe, Co et Ni)	62

Introduction générale

Introduction générale

La physique du solide est l'étude des propriétés fondamentales des matériaux solides, elle joue un rôle important dans le développement industriel et technologique [1]. Rechercher de nouveaux matériaux aux propriétés physiques spécifiques constitue un défi majeur dans les industries et les technologies actuelles ainsi que leurs divers domaines d'applications [2].

Dans la science des matériaux, la formation d'alliages en combinant deux ou plusieurs composés différents ayant des propriétés physiques identiques ou différentes est l'une des procédures les plus efficaces et les plus simples pour la fabrication de nouveaux matériaux qui peuvent avoir des propriétés intermédiaires ou complètement différentes [3].

Aussi les matériaux magnétiques sont actuellement au cœur du développement scientifique et technologique moderne. Leur utilisation est étendue à travers les champs d'applications les plus innovateurs, les propriétés de ces matériaux sont exploitées dans de nombreuses applications techniques, depuis le stockage de l'information et les télécommunications

Les composés intermétalliques magnétiques [4,5] occupent actuellement une position privilégiée dans le domaine des sciences des matériaux à cause de leurs applications multiples. Parmi le grand nombre de composés intermétalliques existants, ceux basés sur l'alliage des métaux de transition comme le fer, cobalt, nickel avec le palladium PdM ($M=Fe, Co, Ni$), qui ont été largement étudiés durant les dernières décennies pour leur application dans l'industrie, l'électronique et l'électrotechnique tel que les moteurs ou les transformateurs électriques.

L'importance de ces alliages est le stockage des données d'après l'enregistrement magnéto-optique [6], actuellement, c'est la technique la plus applicable pour l'enregistrement optique effaçable. Les informations enregistrées sur un support magnétisé perpendiculairement peuvent être lu à l'aide de l'effet Kerr magnéto-optique polaire (P-MOKE) [7].

Introduction générale

Notre objectif est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales, magnétiques, et magnéto- optiques des composés PdM(M=Fe, Co, Ni). Pour cela, nous avons employé une méthode de simulation quantique de premier principe (ab initio), qui permet de donner des résultats précis concernant les propriétés des solides.

Alors, le manuscrit de ce mémoire est structuré en trois chapitres comme suit

Tout d'abord, le premier chapitre présentera une recherche bibliographique approfondie sur les notions de magnétisme et ces différentes formes, les structures des alliages. Nous décrirons également certaines propriétés physiques fondamentales de l'alliage PdM (Fe, Co, Ni) ainsi ses applications.

Dans le deuxième chapitre, on a décrit la méthode utilisée pour calculer les propriétés physiques des matériaux PdM (M=Fe, Co, Ni) Il s'agit de la méthode linéaire des ondes planes augmentées FP-LAPW (Full Potentiel Linear Augmented Plane Wave Method) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory) et les diverses approximations (LDA et GGA), ensuite nous expliquons la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).

Le troisième chapitre, sera consacré au résultat obtenus des propriétés structurales, magnétiques, et magnéto-optiques des trois matériaux étudiés ainsi que leur analyse.

Introduction générale

Référence

- [1] https://fr.wikipedia.org/wiki/Physique_du_solide, (02 mars 2019).
- [2] CHELLI, S. Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba, (2015).
- [3] Bhattacharjee, R., Chattopadhyaya, S., Effects of barium (Ba) doping on structural, electronic and optical properties of binary strontium chalcogenide semiconductor compounds, *Materials Chemistry and Physics*, 199, 295-312, (2017).
- [4]. Westbrook, J. H., Fleischer, R. L.: *Intermetallic Compounds*, John Wiley & Sons, Vol.3: Progress. Chichester (2002)
- [5] Sauthoff , G.: *Intermetallics*, Wiley-VCH, Weinheim (1995)
- [6] M. Mansuripur, *The Physical Principles of Magneto-Optical Recording*, Cambridge University Press, Cambridge, England, 1995.
- [7] P. Zeeman, *Leiden. Commun.* 15 (1895).

Chapiter I: Généralités sur PdM (M=Fe, Co, Ni)

I.1. Introduction

Découvert il y a plus de deux mille ans, le magnétisme est de nos jours connu comme une force fondamentale de la nature, qui régit l'interaction des atomes, la circulation des électrons, des quarks et de tous ces éléments infiniment petits qu'on est entrain de découvrir encore.

Dans ce chapitre nous rappellerons les notions essentielles du magnétisme et les principes fondamentaux nécessaires à la compréhension du manuscrit. Nous parlerons de l'origine du magnétisme dans la matière et les différentes classes des matériaux magnétiques. Nous décrirons également certaines propriétés physiques fondamentales de l'alliage PdM (Fe, Co, Ni) et son diagramme de phase. A la fin du chapitre nous présenterons quelques applications technologiques des matériaux magnétiques.

I.2. Le magnétisme

I.2.1. L'histoire et l'origine du magnétisme

Le magnétisme provient du mot grec « magnès » qui se traduit par « aimant ». Cette histoire d'aimant commence par la première découverte de la pierre qui pouvaient attirer le fer, appelés **magnétite** constituée principalement d'oxyde de fer **Fe₃O₄**[1]. Ces pierres ont été découvertes dans la région de Magnésie en Asie mineure, qui se développe de façon naturelle par l'activité volcanique et possède des propriétés magnétiques.

I.2.2. Origine du magnétisme dans la matière

I.2.2.1. Moment magnétique orbital

Le mouvement des électrons dans l'atome autour du noyau crée des boucles de courant. D'après la loi d'Ampère, ce courant crée un moment magnétique appelé le moment magnétique orbital [2].



Figure I.1: Le magnétite Fe_3O_4

Ce moment cinétique orbital d'une particule de charge q et de masse m , s'écrit comme suite:

$$\vec{\mu}_L = \frac{q}{2m} \vec{L} \quad (\text{I.1})$$

Où $\frac{q}{2m}$ est le rapport gyromagnétique ; \vec{L} est le moment cinétique orbital ; $\vec{\mu}_L$ est le moment magnétique orbital.

I.2.2. 2. Moment magnétique de spin

On décrit le spin de l'électron, comme la rotation de l'électron sur lui-même qui donne un moment magnétique dit le moment de spin.

Ce moment cinétique de spin d'une particule de charge q et de masse m s'écrit comme suit :

$$\vec{\mu}_s = \frac{gq}{2m} \vec{S} \quad (\text{I.2})$$

$\vec{\mu}_s$ est le moment magnétique de spin et g facteur de Landé.

Ce facteur g varie selon la nature de la particule : on a $g = 2$ pour l'électron, $g = 5,586$ pour le proton, et $g = -3,826$ pour le neutron.

I.2.2.3. Moment magnétique total

Le moment magnétique total de l'atome est la somme des moments orbitaux et des moments de spins de ses électrons périphériques. La norme de ce moment peut donc s'écrire de la façon suivante :

$$\mu = j_q g \mu_B \quad (\text{I.3})$$

Où J_q est le nombre quantique cinétique de l'atome, g facteur de Landé, μ_B le magnéton de Bohr tel que :

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad (\text{I.4})$$

C'est l'interaction entre ces moments magnétiques atomiques qui détermine le magnétisme de la matière.

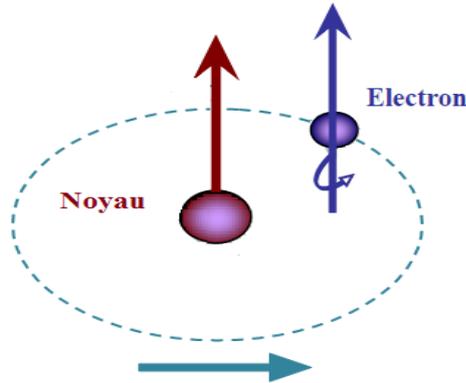


Figure I.2 : Mouvement de l'électron [3]

I.2.2.3. Les grandeurs magnétiques

La description macroscopique des phénomènes magnétiques dans les matériaux magnétiques requiert deux champs de vecteurs, le champ magnétique H et l'induction magnétique B , qui représente la capacité d'un matériau à retenir le magnétisme lorsqu'un champ magnétique H lui est appliqué [4].

On définit alors l'aimantation M d'un solide comme la densité de moments microscopiques par unité de volume. En général, lorsqu'un matériau soumis à un champ magnétique, on écrit :

$$B = \mu_0(H + M) \quad (I.5)$$

Où μ_0 est la perméabilité magnétique du vide ($4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H / m}$).

$$M = \chi H \quad (I.6)$$

où χ est la susceptibilité magnétique du milieu qui peut être positive ou négative.

On peut exprimer la perméabilité magnétique relative du matériau à partir de cette susceptibilité :

$$\mu_r = 1 + \chi \quad (I.7)$$

Les matériaux magnétiques sont classés en différents types en fonction de la disposition de leurs moments magnétiques et selon la valeur de la susceptibilité χ : Matériaux diamagnétisme, paramagnétisme, ferromagnétisme, antiferromagnétisme, et ferrimagnétisme.

I.2.3. Différents types de magnétisme présent dans la matière

I.2.3.1. Diamagnétisme

Le diamagnétisme caractérise les substances qui ne comportent que des atomes non magnétiques : leur aimantation induite par le champ, est très faible et opposée à ce dernier.

Ce type de matériaux ont une susceptibilité négative et généralement faible de l'ordre de 10^{-5} et pratiquement indépendante du champ et de la température (Fig I.3)[5].

Ce magnétisme trouve son origine dans la modification du mouvement orbital des électrons sous l'effet du champ appliqué. Selon la loi de Lenz, les courants induits donnent naissance à un flux d'induction opposé à la variation du champ appliqué. Le mercure le cuivre, l'argent et l'or sont des exemples de matériau diamagnétiques. Les gaz rares, la plupart des métalloïdes et un grand nombre de composés organiques sont aussi diamagnétiques. les très fort diamagnétisme existe dans les substances supraconductrices avec une susceptibilité égale a -1.

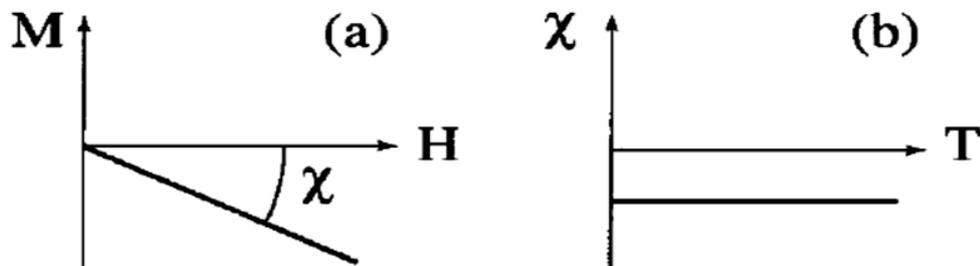


Figure I.3 : (a) La variation de l'aimantation M sous l'effet du champ magnétique H , et (b) la variation thermique de la susceptibilité magnétique χ pour une substance diamagnétique.

I.2.3.2. Paramagnétisme

Les matériaux paramagnétiques sont des matériaux qui possèdent un moment magnétique nul en absence de champ appliqué. Le paramagnétisme provient de moments magnétiques permanents porté par tous ou une partie des atomes du matériau. Ces moments n'interagissent pas entre eux et peuvent s'orienter librement dans n'importe qu'elle direction.

Sous l'action d'un champ magnétique, la valeur moyenne de l'orientation des moments est modifiée et une aimantation induite parallèle au champ apparait. Cette aimantation est d'autant plus faible que la température est élevée, c'est-à-dire que l'agitation thermique est importante (Fig I.4.a) donc si la température augmente, les

variations de l'aimantation en fonction du champ deviennent de plus en plus linéaires.

La susceptibilité initiale, positive, est infinie au zéro absolu, décroît lorsque la température augmente. Elle est généralement de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-5} à la température ambiante. Dans le cas idéal, l'inverse de la susceptibilité initiale varie proportionnellement à la température : c'est la loi de Curie (Fig I.4.b).

$$\chi = C/T \tag{I.8}$$

Le paramagnétisme domine le diamagnétisme dans les substances contenant des moments magnétiques permanents. L'aluminium, le manganèse et le tungstène sont des exemples de matériaux paramagnétiques.

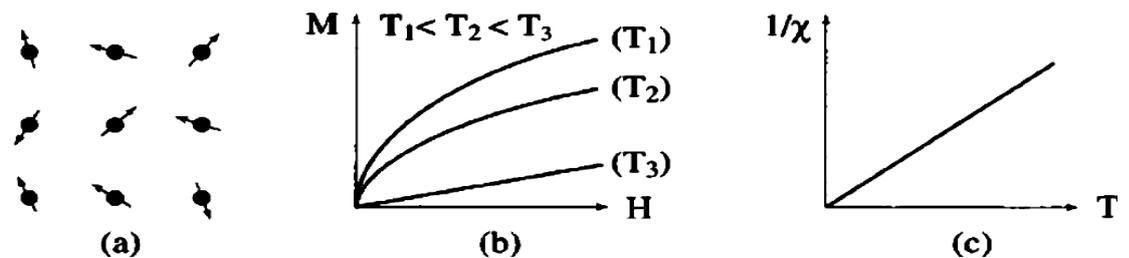


Figure I.4 : Paramagnétisme : (a) Un réseau de spins, (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué, (c) Variation thermique de $1/\chi$ [5].

I.2.3.3. Ferromagnétisme

Dans une substance ferromagnétique, il existe des interactions d'échange positives favorisent le parallélisme des moments magnétique d'atomes voisins (FigI.5.a).

Tous se passe alors comme un champ magnétique, appelé champs moléculaires, alignant les moments. A haute température l'agitation thermique conduit à une susceptibilité similaire à celle d'un paramagnétique (Fig I.5.c).

Cependant, en raison des interactions magnétiques, la susceptibilité, au lieu de devenir infinie à 0 K comme dans un paramagnétique devient infinie à une température caractéristique, appelée température de Curie T_c .

En dessous de cette température, les interactions dominent l'agitation thermique et une aimantation spontanée (M_s) apparaît en l'absence de champ appliqué, aimantation qui atteint sa valeur maximale à température nulle, M_0 correspondant au parallélisme de tous les moments individuels (Figure I.5.b, I.5.d).

Le fer, le cobalt, le nickel et un certain nombre de leurs alliages sont ferromagnétiques.

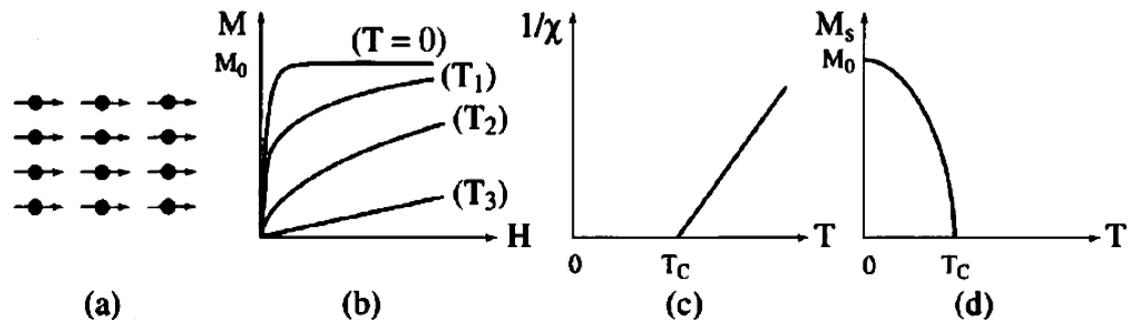


Figure I.5 : Ferromagnétisme : (a) Réseau de spins ; (b) Variation sous l'effet du champ de l'aimantation ($T_1 < T_c < T_2 < T_3$) ; (c) Variation thermique de $1/\chi$; (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée.

I.2.3.4. L'antiferromagnétisme

Les matériaux antiferromagnétiques sont caractérisés par le fait que les moments magnétiques sont donnés antiparallèlement dans deux sous-réseaux cristallins, dont les aimantations se compensent, l'aimantation macroscopique résultante étant nulle [6]. Lorsque la température augmente, l'alignement des moments est perturbé par l'agitation thermique et la susceptibilité magnétique χ_m croît jusqu'à une θ_n appelé température de Néel totalement nulle. Au-dessus de la température Néel, ces matériaux se comporte comme des paramagnétiques.

Les alliages FeMn et l'oxyde NiO sont des exemples de matériaux antiferromagnétiques.

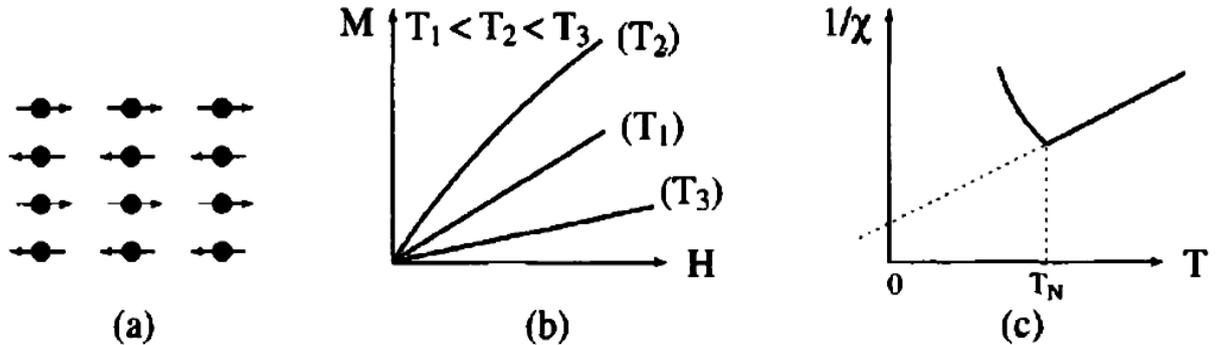


Figure I.6 : L'antiferromagnétisme : (a) Un réseau de spins ; (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué ; (c) Variation thermique de $1/\chi$; (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée.

I.2.3.5. Ferrimagnétisme

Le ferrimagnétisme est le magnétisme d'une classe d'oxydes connus sous le nom de ferrites. Dans leur structure on peut distinguer deux sous-réseaux cristallins A et B, possédant les moments magnétiques M_a et M_b antiparallèles mais n'ont pas la même valeur, provoquant une aimantation spontanée qui diminue par l'accroissement de la température [7]. Elles sont organisées comme les antiferromagnétiques, mais les aimantations des deux sous-réseaux ne se compensent pas exactement : il existe une aimantation résiduelle forte au-dessous de la température de Néel.

En comparaison avec la température de Curie, dans toutes les températures au-dessous de cette dernière, on a un comportement du ferromagnétique, mais toutes celles au-dessus, les moments magnétiques sont redistribués aléatoirement, ce qui réduit l'aimantation, ici nous trouvons un comportement paramagnétique.

Ces matériaux présentent une polarisation spontanée, même que le champ extérieur appliqué inexistant, ce dernier varie en fonction de la température de Curie.

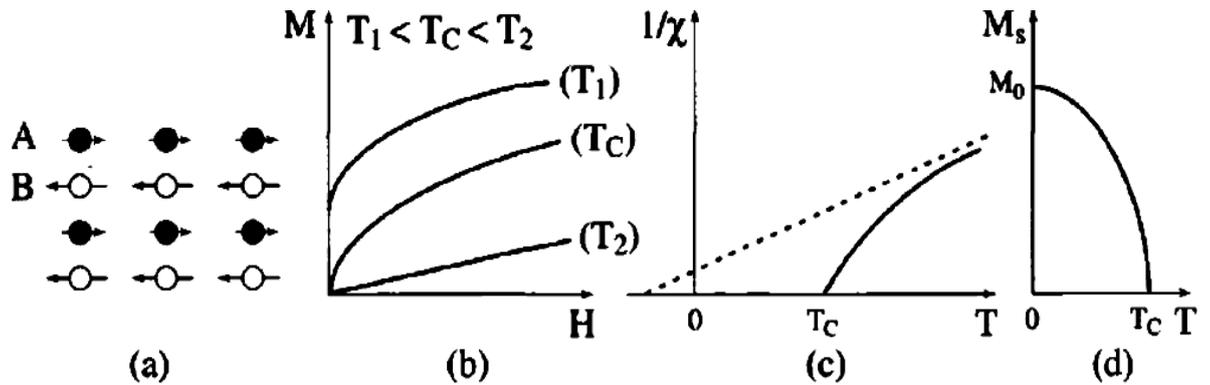


Figure I.7 : Le ferrimagnétisme : (a) Un réseau de spins ; (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué ; (c) Variation thermique de $1/\chi$; (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée.

I.2.4. Le comportement ferromagnétisme

Le ferromagnétisme est la propriété qu'ont certains corps s'aimantent sous l'effet d'un champ magnétique externe et pour certains, de garder une aimantation importante même après la disparition du champ magnétique externe [8].

Un matériau est ferromagnétique si tous ses moments magnétiques des atomes voisins contribuent positivement à son aimantation. Ces moments alignés ont une même direction tel que le fer le nickel et le cobalt. Cet alignement des moments, est dû au fait qu'il existe une interaction interne, appelée champ d'échange ou champ moléculaire.

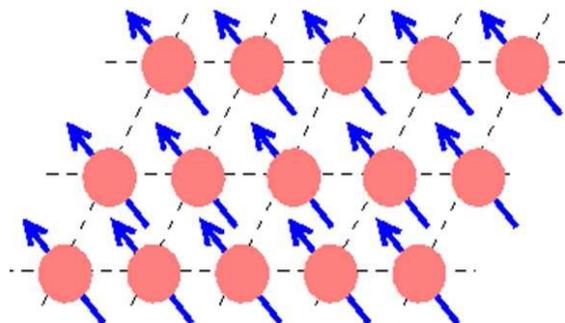


Figure I.8 : matériau ferromagnétique.

I.2.4.1. Température de Curie

La température est un paramètre très important qui a une grande influence sur les propriétés magnétiques. En effet, l'ordre ferromagnétique disparaît au-dessus d'une température critique T_c appelée température de Curie. L'aimantation spontanée de ces corps disparaît brutalement au delà de cette température qui devient alors paramagnétique [5]. Le tableau ci-dessous représente la température de Curie de certains matériaux.

Tableau I.1 : La température de Curie des matériaux

Matériau	Température de Curie (°C)
Fer	770
Nickel	354
Cobalt	1115
Gadolinium	19
Dysprosium	-185

I.2.4.2. Le cycle d'hystérésis

Le cycle d'hystérésis parmi les propriétés essentielles des substances ferromagnétiques. La plupart des applications technologiques sont basées sur l'existence de ce cycle.

La caractérisation magnétique d'un matériau consiste idéalement à mesurer l'aimantation M ou l'induction B en fonction de H .

Si on varie continuellement le champ appliqué entre deux valeurs extrêmes $\pm H_0$, la variation de l'aimantation n'est plus réversible c'est-à-dire, si on augmente ou on diminue le champ entre les deux valeurs $\pm H_0$, le chemin de l'aimantation ne sera pas le même.

Le cycle d'hystérésis représente des grandeurs principales [9] :

✚ La Saturation

Lorsque le champ magnétique H augmente à l'infini, tous les moments du matériau sont alors orientés dans le sens du champ. On dit que le matériau est à saturation.

✚ Induction rémanente

On appelle induction rémanente, la valeur de l'induction obtenue lorsque le champ est ramené à zéro. Cette valeur montre que le matériau ne peut être spontanément démagnétisé.

✚ La coercivité

Le champ coercitif H_C est défini comme le champ magnétique nécessaire pour annuler l'aimantation. C'est le champ qui réduit l'aimantation de la rémanence vers zéro.

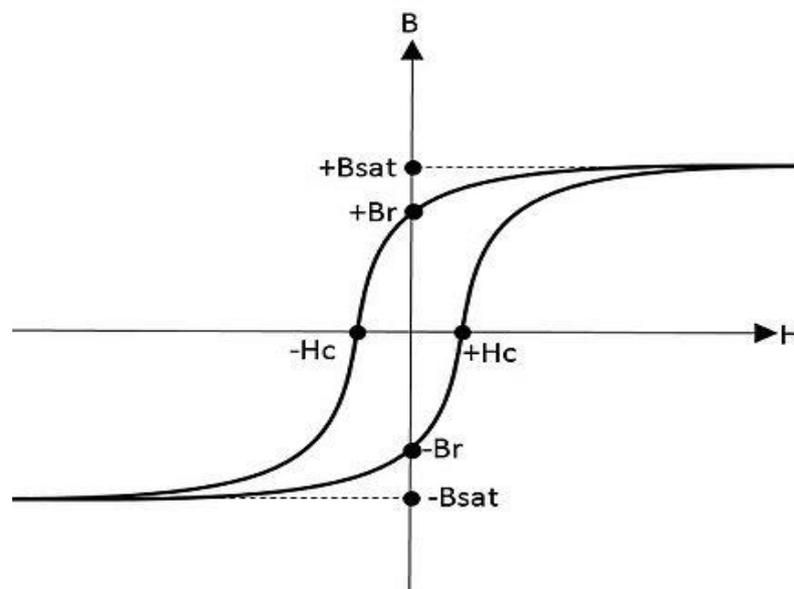


Figure I.9 : La courbe d'hystérésis

I.3. L’alliage PdM (M=Fe,Co,Ni)

Les éléments palladium, fer, cobalt, nickel sont des métaux des transitions de classification périodique constituent essentiellement le bloc d (3d,4d). L’amélioration des propriétés de ces métaux nécessite d’allier ces dernières.

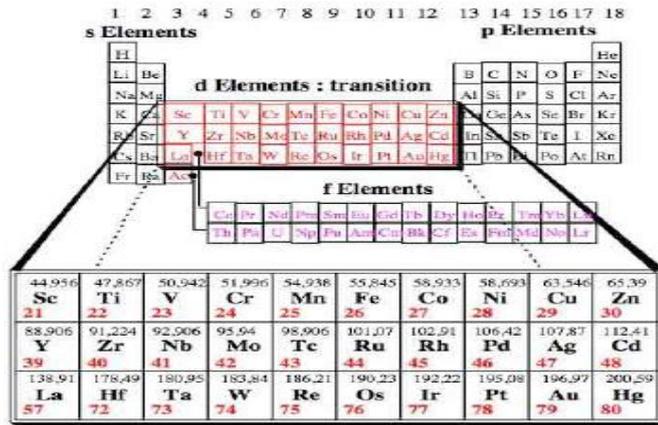


Figure I.10 : Le tableau périodique des éléments chimiques.

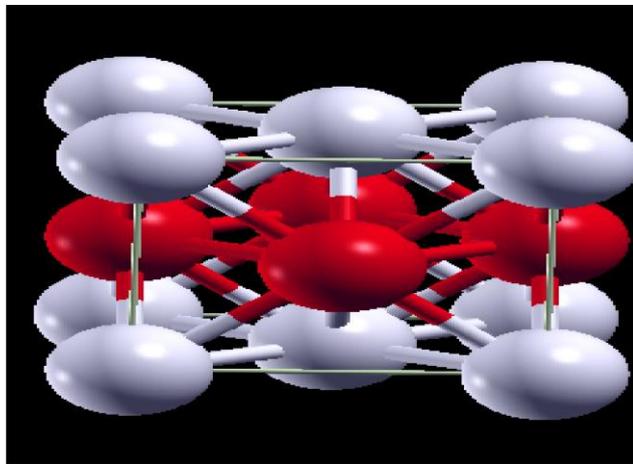


Figure I.11 : La structure tétragonale L₁₀.

L’alliage PdM (M=Fe,Co,Ni) est un alliage binaire composé de deux métaux de transition : un élément non magnétique, le palladium (4d), de numéro atomique 46 et de masse atomique 106 qui possède une configuration électronique pleine, et un élément ferromagnétique le fer, cobalt, nickel, qui possède une configuration électronique partiellement remplie.

La structure de l'alliage PdM (M=Fe,Co,Ni) est tétragonale de la phase L_{10} dont la composition est proche de $Pd_{50}M_{50}$.

I.3.1. Applications technologiques

L'une des utilisations majeures des matériaux magnétiques, et plus précisément les matériaux ferromagnétiques, est l'enregistrement magnétique des informations.

Aujourd'hui, les principaux supports de stockage d'information sont des matériaux magnétiques (disques durs, cf. Le premier disque dur magnétique fut inventé par IBM en septembre 1956. Malgré sa taille imposante, il ne pouvait stocker que 5 Mo de données à cause de sa faible densité de stockage (300 bits.cm^{-2}). Le bit est la plus petite entité de stockage d'information.

Dans le cadre de media magnétique, un bit d'information est constitué par une zone où tous les moments magnétiques sont alignés. La direction de cette aimantation permet le stockage de l'information par codage binaire : "0" ou "1").

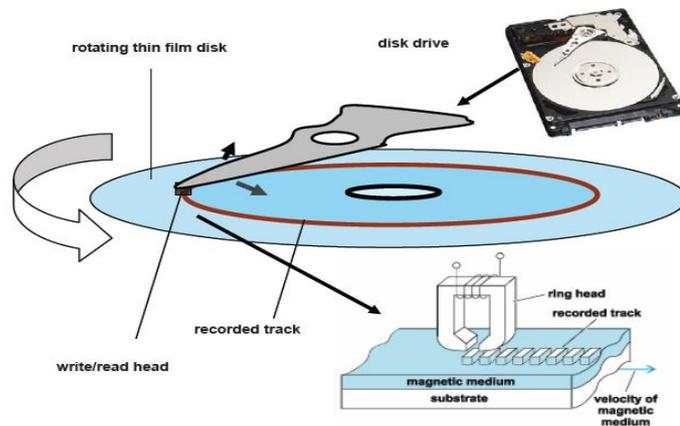


Figure I.12: principe de l'enregistrement magnétique.

I.3.2. Les applications industrielles de l'alliage PdM (M=Fe,Co,Ni)

Le palladium possède la propriétés de dissoudre une quantité importante d'hydrogène dans son reseau.

Les métaux fer, cobalt, nickel possèdent la propriété remarquable d'une aimantation permanente en l'absence de champ magnétique en dessous de la température de Curie.

L'alliage PdM (M=Fe, Co, Ni) dont le succès est toujours actuel, sont efficaces à répondre au moindre coût à la plupart des besoins industriels classiques. Couvrent la majorité des applications traditionnelles ou en grande série : moteurs, capteurs, connecteurs.

I.3.2.1. Les applications de PdFe

- pour les systèmes qui utilisent les aimants comme source de champ magnétique permanent comme les capteurs magnétiques rapides, on le trouve en abondance dans les systèmes à pilotage électrique, dans l'automobile par exemple. Les capteurs à aimant sont robustes, fiables, sans usure, et d'un coût réduit.
- pour les systèmes électromécaniques qui produisent des forces ou des couples par interaction entre les champs créés par des aimants et des courants électriques : Moteurs, actionneurs [10], ils sont également utilisés dans les systèmes informatiques pour déplacer les têtes des mémoires à disques.
- Utilisé comme un support de l'enregistrement dans une nouvelle génération de périphérie de stockage [11].
- Considéré comme un bon catalyseur [12].

I.3.2.2. Les applications de PdCo

- pour les systèmes électroniques comme les catalyseurs [13] dans l'industrie automobile.

I.3.2.3. Les applications de PdNi

- pour les systèmes électroniques comme les condensateurs multicouches en céramique.
- pour les télécommunications comme les connecteurs, qui se trouvent dans les téléphones et les ordinateurs.

Conclusion

Nous avons présenté dans ce premier chapitre, des généralités sur le magnétisme et les principes fondamentaux nécessaires à la compréhension du manuscrit. également certaines propriétés physiques fondamentales de l'alliage PdM (Fe, Co, Ni). Ainsi quelques applications technologiques des matériaux magnétiques.

Référence

- [1] https://gaiatrya.com/lexique/definition_magnetisme.php
- [2] Rabah Saad, Mémoire de «Calcul des spectres magnétique et en surface des structures Fe et Ni» Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou 2015.
- [3] F. Djerfaf, thèse, «Caractérisation large bande diélectrique et magnétique de couches minces et de substrats» Université Ferhat Abbas de Sétif (UFAS), Algérie (2012).
- [4] Laurent-Patrick Levy, Magnétisme et supraconductivité, EDP Sciences, 1997.
- [5] Luis Néel, Magnétisme I: Fondement, EDP Sciences, Grenoble, 2000.
- [6] Benayad Souhila, mémoire, «Étude des propriétés structurales et mécaniques de l'alliage Heusler quaternaire CoFeScP» Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 2017
- [7] Hamri Bouabdallah. Thèse « Investigation théorique des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages heuslerTi₂VZ (Z=Ge, Sn, Pb) » Université djillali de Sidi Bel-Abbès, 2019.
- [8] <http://gps.ijl.univlorraine.fr/webpro /chatelain.c/Ferro/ origine-ferro.html>.
- [9] Amir Nourdine, Thèse « Modélisation de l'hystérésis dans les matériaux magnétiques et Introduction de modèles dans le logiciel de simulation aux éléments finis Flux3D», 2010.
- [10]. Kakeshita T, Ullakko K. Giant magnetostriction in ferromagnetic shape-memory alloys. Mrs Bull;27(02):105e9. 2002.
- [11] A.N. Yaresk, L.Uba, S. Uba, A.Ya. Perlov.,Physical Review B Magneto-optical Kerr spectroscopy of palladium VOL 58, NUM 12, 1998.
- [12] Yalfani MS, Contreras S, Llorca J, Dominguez M, Simultaneous in situ generation of hydrogen peroxide and Fenton reaction over PdFe catalysts. Phys Chem Chem Phys; 12(44):146736. 2010.

- [13] V. G. Myagkov, L. E. Bykova, V. S. Zhigalov, I. A. Tambasov, G. N. Bondarenko, A. A. Matsynin, and A. N. Rybakova “Solid_State Synthesis, Structural and Magnetic Properties of CoPd Films», November , 2014.

Chapiter II: Concepts et Méthodes de calcul

II.1. Introduction

La matière est constituée par des atomes liés les uns avec les autres par des liaisons chimiques. Le but principal de « la physique de la matière condensée » est de Comprendre et exploiter les interactions entre électrons et noyau atomiques.

L'étude théorique des propriétés des matériaux solides contenant plusieurs électrons et noyaux en interactions mutuelles passe par la résolution de l'équation de Schrödinger, en utilisant plusieurs approximations, équations, méthodes et théories.

La première approximation utilisée est celle de Born et Oppenheimer, ensuite celle de Hartree-Fock arrivant à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les équations de Kohn-Sham. Avec l'apparition de la DFT, plusieurs méthodes (approximations) ont été développées et mises au point pour résoudre l'équation de Schrödinger; elles diffèrent par le potentiel, la densité de charge et la base sur laquelle les fonctions d'onde sont développées.

II.2. L'équation de Schrödinger

Pour un système possédant plusieurs particules en interaction (n noyaux + N électrons).

n noyaux de masses M_n , de charges $+Z_n \cdot e$ et aux positions

$$\{\vec{R}_I\} = \{\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots \dots \dots \vec{R}_n\}.$$

N électrons de masse m_e , de charges $-e$ et aux positions $\{\vec{r}_I\} =$

$$\{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots \dots \dots \vec{r}_N\}.$$

L'équation de Schrödinger [1] stationnaire et dans le cas non relativiste prend la forme suivante:

$$H \Psi_n\{\vec{r}_I, \vec{R}_I\} = E_n \Psi_n\{\vec{r}_I, \vec{R}_I\} \quad (\text{II.1})$$

Où :

H : Hamiltonien du système.

Ψ_n : Fonction d'onde associée au niveau énergétique E_n .

L'opérateur Hamiltonien non-relativiste total peut ainsi s'exprimer, dans le système international d'unité (SI) selon l'équation:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{I=1}^n \frac{\nabla^2}{M_n} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\nabla^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^n \sum_{i=1}^N \frac{e^2 Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^n \sum_{J>I}^n \frac{e^2 Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (\text{II.2})$$

Ou

$$H = T_n + T_e + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (\text{II.3})$$

Les deux premiers termes sont les énergies cinétiques et les trois derniers termes sont les opérateurs énergies d'interaction électron-noyau, électron-électron et noyau-noyau.

En mécanique quantique, on utilise les unités atomiques comme suit :

$$m_{\text{electron}}=1$$

$$e=1$$

$$\hbar=1$$

$$4\pi\epsilon_0=1$$

Malheureusement, il est impossible de résoudre l'équation de Schrödinger à part quelques systèmes très simples en raison du grand nombre de particules impliquées. Pour un système possédant n atomes et N électrons, le problème à traiter est a (n+N) particules en interaction électromagnétique.

A cause de cette difficulté, des approximations ont été mises au point et dont la première a été établie en 1927 par Max Born et Julius Robert Oppenheimer.

II.3. Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer a été publiée en 1927, par Born et Oppenheimer [2], consiste à remarquer que les noyaux sont bien plus lourds que les électrons, et par conséquent leur mouvement est beaucoup plus lent, les noyaux peuvent être considérés immobiles, c'est à-dire que leur énergie cinétique (T_n) est nulle et leur énergie potentielle résultant de l'interaction répulsive entre eux (V_{n-n}) est constante. Autrement dit, les mouvements nucléaire et électronique sont séparés.

On peut donc séparer dans la fonction d'onde les contributions électronique et nucléaire.

$$H_e = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II.4})$$

L'équation de Schrödinger électronique est simplifiée par rapport à l'équation de Schrödinger d'origine, il admet des solutions exactes pour les systèmes Hydrogenoides. Le terme de répulsion électronique V_{e-e} empêche la résolution totale du problème.

L'équation de Schrödinger électronique reste insoluble analytiquement pour les systèmes à plusieurs électrons (molécules, nanoparticules, solides, etc.). Il est nécessaire d'introduire quelques approximations supplémentaires pour l'Hamiltonien et la fonction d'onde pour tenter de résoudre l'équation électronique de Schrödinger.

II.4. Approximation de Hartree –Fock

L'Approximation de Hartree a été publiée en 1928, par Hartree[3], on considère que chaque électron se déplace dans un potentiel effectif (le champ de

tous les autres électrons, champ moyen), et réécrire la fonction d'onde électronique de N électrons sous forme d'un produit de fonctions d'ondes mono-électroniques Ψ_i .

$$\Psi_H(\vec{r}_i) = \Psi_1(\vec{r}_1) \cdot \Psi_2(\vec{r}_2) \dots \dots \Psi_N(\vec{r}_N) \quad (\text{II.5})$$

L'Hamiltonien électronique H_e devient la somme des Hamiltoniens mono-électroniques h_i .

$$H_e = \sum_{i=1}^N h_i = h_1 + h_2 + \dots \dots \dots + h_N \quad (\text{II.6})$$

Dans cette approximation, le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte, donc La fonction d'onde de Hartree n'est pas antisymétrique ; les électrons ne sont pas indiscernables, ceci a été réglé par Fock.

En 1930, Fock [4,5] a remplacé le produit de la fonction d'onde mono-électronique par un déterminant de Slater formé par les fonctions d'ondes mono-électroniques, la fonction d'onde électronique φ_e devient alors:

$$\varphi_e = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \Phi_1(r_1) & \dots & \Phi_1(r_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_N(r_1) & \dots & \Phi_N(r_N) \end{bmatrix} \quad (\text{II.7})$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$: La constante de normalisation.

Fock a introduit le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger, la fonction d'onde électronique devient antisymétrique, donc les équations de Hartree-Fock seront:

$$H_i = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{noyaux}} + V_H + V_X \quad (\text{II.8})$$

Où ; le premier terme représente l'énergie cinétique, le second terme (V_{noyaux}) est le potentiel généré par les noyaux, le troisième terme (V_H) est le potentiel de

Hartree, potentiel généré par tous les autres électrons, tandis que le quatrième terme (V_x) et le potentiel d'échange.

Cette approximation offrent la possibilité d'une bonne description des cas atomiques et moléculaires et sont plus utilisées en chimie quantique, mais elles sont inappropriées à l'étude des solides parce qu'elles sont altérées par la négligence des effets de corrélations électroniques.

II.5.La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique a été développée en 1964 par Hohenberg-Kohn [6] et Kohn-Sham [7].

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, les propriétés de l'état fondamental d'un système de particules interagissant entre-elles, sont exprimées en fonction de la densité électronique. On utilise la densité électronique comme variable de base, au lieu de la fonction d'onde, ou la reformulation du problème quantique à N corps en un problème monocorps (fonction du spin) en prenant comme variable la densité électronique.

II.5.1.Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [6].

Théorème 01: L'énergie totale d'un système de particules s'exprime comme une fonctionnelle unique de la densité totale $\rho(r)$.

$$E=E[\rho(r)] \quad (\text{II.9})$$

Théorème 02: Cette fonctionnelle est minimale pour la densité d'électrons correspondant à l'état fondamental Ψ_0 .

Donc pour déterminer l'énergie totale du système, il suffit de déterminer une densité qui minimise l'énergie.

$$E[\rho(r)] = F_{HF}[\rho(r)] + \int V_{ext}(r) \rho(r) d^3r \quad (\text{II.10})$$

Où

$$F_{HF}[\rho(r)] = T[\rho] + E_{\acute{e}-\acute{e}}[\rho] \quad (\text{II.11})$$

$F_{HF}[\rho(r)]$: Est la fonctionnelle universelle de Hohenberg-Kohn.

$T[\rho]$: L'énergie cinétique.

$E_{\acute{e}-\acute{e}}[\rho]$: L'énergie potentielle due à l'interaction électron-électron.

Malheureusement, il est très difficile d'approximer $F_{HF}[\rho(r)]$, en particulier la partie de l'énergie cinétique $T[\rho]$.

II.5.2. Les équations de Kohn- Sham

En 1965 Kohn et Sham (KS) [7] proposent une méthode pratique ; ils ont remplacé le système réel d'électrons en interaction dans un potentiel externe par un autre système sans interaction dans un potentiel effectif, les deux systèmes possédant la même densité $\rho(r)$.

Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie peut être exprimée par l'expression suivante:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int V_{ext}(r) \rho(r) d^3r \quad (\text{II.12})$$

Kohn et Sham ont proposé de décomposer la fonctionnelle universelle $F[\rho]$ en

$$F[\rho] = T[\rho] + E_{HXC}[\rho] \quad (\text{II.13})$$

Où

$$E_{HXC}[\rho] = E_H[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (\text{II.14})$$

$E_H[\rho]$: Est la fonctionnelle de l'énergie de Hartree

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (\text{II.15})$$

$E_{XC}[\rho]$: La fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation, regrouper tous les termes inconnus dans une seule contribution et de minimiser l'erreur sur l'énergie totale.

Le potentiel effectif de Kohn-Sham est :

$$V_{eff}[\rho(\mathbf{r})] = V_{n-e}(\mathbf{r}) + V_H[\rho(\mathbf{r})] + V_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.16})$$

Avec : le potentiel de Hartree :

$$V_H(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (\text{II.17})$$

Le potentiel d'échange et de corrélation :

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II.18})$$

L'équation de Schrödinger est donc reformulée en termes de ce que l'on convient d'appeler l'équation de Kohn-Sham, qui est en fait une équation de Schrödinger avec un potentiel effectif dans lequel l'équation représentant le système de N équations mono-électroniques de Schrödinger, et débouchant sur les N états $\phi_i(\mathbf{r})$ de Kohn-Sham.

Pour cela peut s'écrire sous la forme couplée par la densité électronique:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r})\right)\phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II.19})$$

ε_i : Les énergies de Kohn-Sham.

La densité électronique du système est défini comme suit

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II.20})$$

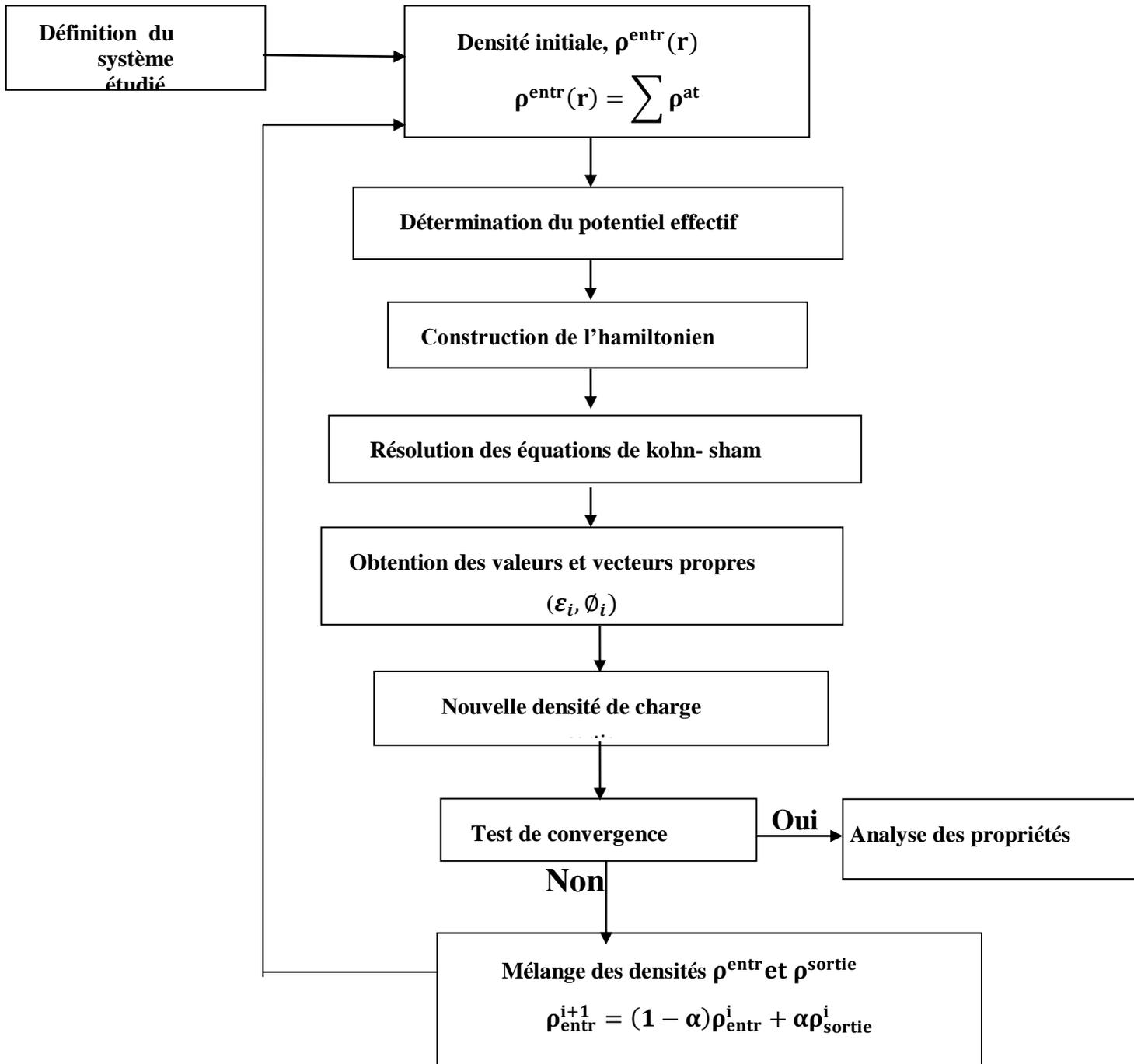


Figure II.1 : Représentation du cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham.

La résolution des équations de Kohn-Sham se fait d'une manière auto-cohérente (self consistent), c'est à dire on commence par construire une densité de charge de départ, trouver le potentiel, résoudre les équations de Kohn-Sham, ensuite mixer la charge obtenue et la charge de départ pour construire une nouvelle charge de départ.

Le cycle du calcul se répète jusqu'à la vérification d'un certain critère de convergence. Ce cycle est décrit dans la (fig. II-1).

II.5.3. La fonctionnelle d'échange et de corrélation

La fonctionnelle d'échange et de corrélation regroupe tous les effets multiélectroniques du système de N électrons. Cette contribution provient de la nature purement quantique des électrons.

La fonctionnelles d'échange et de corrélation font une séparation entre le terme d'échange et le terme de corrélation coulombienne:

$$E_{XC}[\rho] = E_X[\rho] + E_C[\rho] \quad (\text{II.21})$$

$E_X[\rho]$: Énergie d'échange

$E_C[\rho]$: Corrélation de Coulomb

Ainsi, La résolution des équations de Kohn et Sham n'est possible qu'en donnant une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation.

Diverses approximations sont disponibles plus ou moins appropriée pour une étude particulière, leur efficacité est jugée à travers les résultats obtenus. La sélection d'une approximation dépend fortement de type du matériau à étudier. Celles les plus utilisées sont : l'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) et l'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation).

II.5.3.1. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale [8,9] (connue sous le nom de LDA Local Density Approximation) est l'approximation la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange et de corrélation. L'idée centrale de l'approximation de la densité locale (LDA), introduite par Kohn et Sham (1965).

L'approximation (LDA) consiste à traiter un système inhomogène, comme localement homogène (gaz uniforme d'électrons en interaction où ρ est constante); par suite l'énergie d'échange et de corrélation dépend uniquement de la densité électronique en un point r , négligeant toute influence de l'inhomogénéité du système (on considère que la densité varie très lentement).

Elle s'exprime en fonction de l'énergie d'échange et de corrélation par particule ϵ_{XC} :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \epsilon_{XC}^{hom}[\rho(r)]\rho(r)d^3r = \int [\epsilon_X^{hom}(\rho) + \epsilon_C^{hom}(\rho)]\rho(r)d^3r \quad (II.22)$$

Où $\epsilon_{XC}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène de densité $\rho(r)$, $\epsilon_X[\rho(r)]$ est la partie échange calculée via la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac [10]. La partie corrélation $\epsilon_C[\rho(r)]$, est estimée à partir du calcul Monte Carlo quantique par David M. Ceperly et Berni J. Alder (CA), ensuite paramétrée en différentes formes.

Le potentiel d'échange et de corrélation proposé dans l'approche LDA est exprimé par:

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (II.23)$$

L'expression $V_{XC}(r)$ est exacte quand ρ est constante et quasi-exacte quand ρ varie lentement en fonction de r . Bien que ces conditions ne soient pas vérifiées dans

le cas des atomes et des molécules, cette approximation est très utilisée en physique du solide et dans les mesures en chimie quantique.

Pour tenir compte de l'échange et de la corrélation pour un système avec des électrons non appariés, il faut alors distinguer les deux électrons de même énergie, mais de spins différents dans la formulation de la densité. Cette méthode est connue sous le nom de l'approximation de la densité de spin local (local spin density approximation LSDA), le potentiel effectif devient alors dépendant du spin. De ce fait, la densité de charge et l'énergie d'échange et de corrélation dépendront du spin à travers les deux relations:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) + \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.24})$$

et

$$E_{XC}^{\text{LSDA}}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) + \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{XC}^{\text{hom}}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) + \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})d^3r \quad (\text{II.25})$$

Le potentiel d'échange et de corrélation sera donc exprimé par la relation suivante:

$$V_{XC,\uparrow\downarrow}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}^{\text{LSDA}}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}),\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})]}{\delta \rho_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{r})} \quad (\text{II.26})$$

Il existe plusieurs formes pour le terme d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons homogène, entre autre celles de Kohn et Sham, Wigner [11], Ceperly et Alder [12], Perdew et Wang [13] Hedin et Lundqvist [14]. où les flèches \uparrow, \downarrow indiquent la direction du spin.

L'approximation LDA a fait ses preuves notamment dans le traitement des systèmes homogènes. Cependant, les systèmes réels sont inhomogènes, c'est-à-dire que la densité électronique varie dans l'espace d'où la nécessité de faire appel à d'autres approximations qui prennent en compte cette variation.

II.5.3.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

Cette approximation s'est imposée pour améliorer certains problèmes rencontrés dans la LDA pour certaines applications. Elle rend compte du caractère inhomogène du gaz d'électrons et permet d'exprimer l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité de charge $\rho(r)$ mais également en fonction de son gradient $\nabla\rho(r)$.

L'énergie d'échange et de corrélation prend alors la forme :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f_{XC}[\rho(r), \nabla\rho(r)]\rho(r)d^3r \quad (\text{II.27})$$

où $f_{XC}[\rho(r), \nabla\rho(r)]$ est une fonction de la densité locale et de son gradient.

Plusieurs paramétrisations, sous forme analytique sont faites pour cette fonction parmi lesquelles on trouve celles de Perdew et ses collaborateurs [15,16].

L'approximation GGA est connue par ses meilleurs résultats que la LDA. Elle a fait ses preuves, notamment pour les systèmes magnétiques où les fortes variations de densité électronique sont décrites plus correctement.

II.6. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

Différentes méthodes de calcul ont été développées, basées sur le formalisme de la DFT. Toutes utilisent le fait qu'il est possible de séparer les états électroniques en deux: les états de cœur, et les états de valence. Quelque soit l'approche utilisée, ces états sont traités séparément.

Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base est l'une des méthodes les plus précises la méthode LAPW. Cette méthode est fondamentalement une modification de la méthode des

ondes planes augmentées (APW), donc avant d'exposer le principe de LAPW, nous allons revoir les différents aspects de la méthode APW.

II.6.1. L'approximation Muffin-Tin (MT)

Dans cette approximation la cellule unitaire de cristal est divisée en deux types de régions dans chaque région le potentiel est représenté d'une façon différente:

- ❖ Une région sphérique or le potentiel possède la symétrie sphérique.
- ❖ Une région interstitielle or le potentiel est pris comme constant.

D'après cette approximation la résolution de l'équation de Schrödinger se fait dans la région sphérique en coordonnées sphériques, et dans la région interstitielle l'équation admet des ondes planes comme solution, avec une condition aux limites pour assurer la continuité des fonctions d'ondes en traversant la surface sphérique [17].

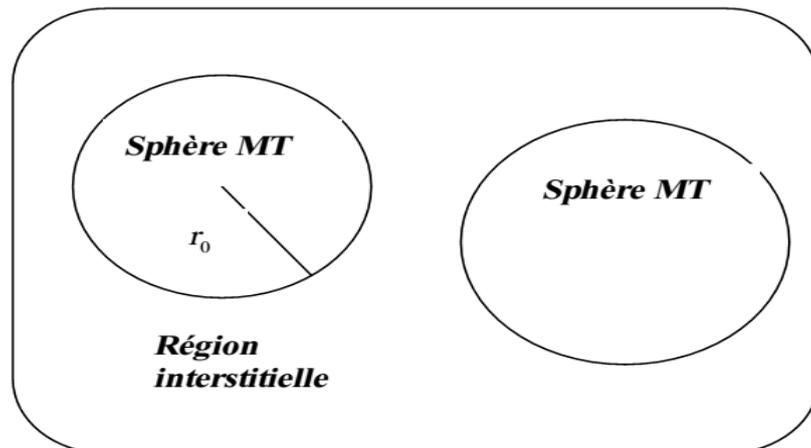


Figure II.2 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

II.6.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

La méthode APW (augmented plane wave méthode), a été proposée par Slater [18] en 1937, est basée sur l'approximation Muffin-Tin (MT) pour décrire le potentiel cristallin.

$$V(r) = \begin{cases} V(r) & \text{pour } r < r_0 \\ 0 & \text{pour } r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II.28})$$

En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères MT et ondes planes dans la région interstitielle.

Donc la fonction d'onde est de la forme :

$$\Phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} (C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}}) & r > r_0 \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{II.29})$$

$U_l(r)$: La solution radiale de l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

$$-\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} V(r) - E_l \} r U_l = 0 \quad (\text{II.30})$$

Les fonctions radiales définies par l'équation (II.29) sont automatiquement orthogonales à n'importe quel état du cœur mais, si on arrive aux limites de la sphère cette orthogonalité disparaît comme le montre l'équation suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II.31})$$

Pour assurer la continuité de la fonction $\Phi(\mathbf{r})$ à la surface de la sphère **MT**, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction du coefficient $C_{\mathbf{G}}$ des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi après les calculs :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_l(r_0)} \sum_G (C_G J_l(K + G |r_0) Y_{lm}^*(K + G) \quad (II.32)$$

Dans la méthode APW Les paramètres d'énergies E_l sont appelés coefficients variationnels.

La méthode APW présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(r_0)$ présente dans l'équation (II.30). Suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(r_0)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant ainsi une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées pour surmonter ce problème, qui a donné naissance à la méthode LAPW.

II.6.3. Le principe de la méthode LAPW

La méthode LAPW consiste d'exprimer les fonctions de base dans les sphères MT comme combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r) Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r) Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie [19].

La fonction $\dot{U}_l(r) Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_L \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (II.33)$$

Donc La fonction d'onde s'écrit comme suite :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G (C_G e^{i(G+K)r}) & \text{pour } r > r_0 \\ \sum_{lm} (A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) Y_{lm}(r)) & \text{pour } r < r_0 \end{cases} \quad (II.34)$$

Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l comme suit :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E_l, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.35})$$

Avec cette procédure la précision est moins bonne que celle de la méthode APW. Les erreurs introduites dans le calcul de la fonction d'onde et de l'énergie, sont de l'ordre $(E - E_l)^2$ et $(E - E_l)^4$ respectivement.

En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée sera \dot{U}_l différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW, donc la méthode LAPW est plus flexible que la méthode APW.

II.6.4. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur, mais cette condition n'est pas toujours satisfaite. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Donc on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l . La solution idéale est d'utiliser un développement en orbitales locales.

Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes.

Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être la plus proche possible de l'énergie de la bande, si la bande a le même l .

II.6.5. Le Développement de la méthode LAPW

II.6.5.1. La méthode (LAPW+LO)

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales est introduite par Singh [20] dans le but de fournir une bonne description des états du semi-cœur elle consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions.

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & r > r_0 \\ A_{lm}U_l(r,E_l)+B_{lm}\dot{U}_l(r,E_l)+C_{lm}U_l(r,E_l)Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{II.36})$$

Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné. Elle est appelée locale car elle est nulle partout sauf dans la sphère muffin-tin à laquelle se rapporte. Ces orbitales locales sont alors ajoutées a la base LAPW. Donc l'addition des orbitales locales augmente la taille de la base LAPW.

II.6.5.2. La méthode LAPW+lo

La méthode APW+lo, et correspond a une base indépendante de l'énergie. Cette méthode combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. La base APW+lo contient des deux types de fonctions d'ondes. Le premier étant les ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergie E_l fixées [21].

D'après les ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_l fixées on obtient des orbitales locales différentes de celles de la méthode LAPW+LO définies

par :
$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & r > r_0 \\ \sum_{lm}[A_{lm}U_l(r,E_l)+B_{lm}\dot{U}_l(r,E_l)]Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{II.37})$$

Cette base donne des résultats aussi satisfaisants que ceux de la méthode LAPW+LO.

II.6.6. Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total: (FP-LAPW) aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et ont des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potentiel ».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}r} & r > r_0 \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{II.38})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{K}} \rho_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}r} & r > r_0 \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{II.39})$$

Conclusion

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des méthodes les plus précises, utilisée pour les calculs de structures électroniques comme résolution des Équations de la DFT.

Reference

- [1] E. Schrödinger, Ann. Phys. **79** 361(1926).
- [2] Born, M., & Oppenheimer, R.. Zur quanten theorie der molekeln. Annalen der Physik, 389(20), 457-484. (1927)
- [3] Hartree, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. In Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society (Vol. 24, No. 1, pp. 89-110). Cambridge University Press (1928, January).
- [4] Fock, V. Näherungs methode zur Lösung des quanten mechanischen Mehrkörper problems. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 61(1), 126-148. (1930).
- [5] Fock, V. Self consistent field “mit Austausch für Natrium. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 62(11), 795-805(1930).
- [6] Hohenberg, P., & Kohn, W.. Inhomogeneous electron gas. Physical review, 136(3B), B864. (1964)
- [7] W.Kohn, , & Sham, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Physical review, 140(4A), A1133. (1965)
- [8] T. Starkloff and J.D. Joannopoulos, Phys. Rev. **B 16** 5212 (1977).
- [9] R.M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics (Plenum, New York) (1985).
- [10] Dirac, P. A. Note on exchange phenomena in the Thomas atom. In Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society (Vol. 26, No. 3, pp. 376-385). Cambridge University Press. (1930, July)
- [11] E. Wigner, Phys. Rev. 46, 1001 (1934).
- [12] D.M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).

- [13] J.P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [14] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [15] 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).
- [16] P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Let.77, 3865 (1996).
- [17] O.K. Andersen, T. Saha-Dasgubta, R.W. Tabk, C. Arcngeli, O. Jepsen, G. Krier, “Electronic Structure and Physical Properties of Solids” The use of the LMTO Method, Eds.; H. Dreyssé, Lecture Notes in Physics (Springer, Berlin) **3** (2000).
- [18] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [19] O. K.Andersen, Linear methods in band theory. Physical Review B, 12(8), 3060. (1975)
- [20] Singh, D. Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states. Physical Review B, 43(8), 6388. (1991).
- [21] E, Sjöstedt. L, Nordström, & Singh, D. J.. An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method. Solid state communications, 114(1), 15-20(2000).

Chapitre III: Résultats et discussions

III.1 Introduction

Dans ce chapitre nous étudions les propriétés structurales, magnétiques et magnéto-optique des composés PdM (M=Fe, Co, Ni), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1.2], traitée par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel complet (FP-LAPW) [3], implémentée dans le code « Exciting»[4], en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA). Les différents résultats obtenus des calculs seront exposés et interprétés.

III.2 Détails de calcul

Dans ce travail, les calculs de premiers principes sont effectués par la méthode ab-initio des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total FP-LAPW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code «Exciting». Dans la méthode FP-LAPW, la cellule unitaire est divisée en deux régions : les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (sphères Muffin-tin) de rayon RMT et la région interstitielle située entre les sphères.

Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE développé par (Perdew, Burk et Ernzerhof) [5] pour prédire les propriétés structurales.

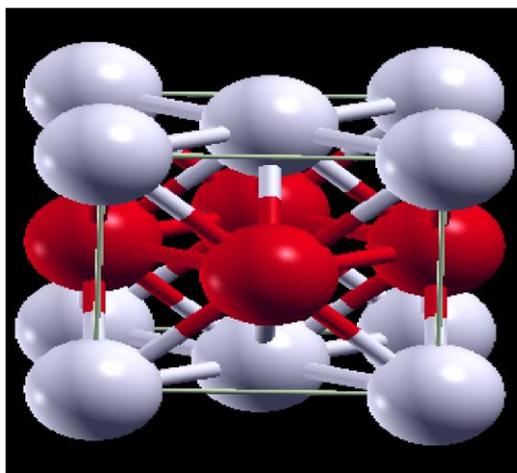


Figure III. 1: La Structure cristalline L_{10} de PdM (M= Fe,Co,Ni).

Les composées binaires PdM (M=Fe, Co, Ni) sont cristallisées dans une structure tétragonale L_{10} de groupe d'espace $123 P4/mmm$, et dont les positions atomiques du Pd(0,0,0) ;(1/2,1/2,0) l'atome M tel que M=Fe, Co, Ni se situe (1/2,0,1/2) ;(0,1/2,1/2) présenté dans la figure. (III.1).

La configuration électronique de chacun des éléments Pd, Fe, Co et Ni constituant les composés binaires PdM (M=Fe, Co, Ni) est représenté dans le tableau (III.1).

Tableau III.1 : Configuration électronique des éléments Pd, Fe, Co et Ni constituant les composés binaires PdM (M=Fe, Co, Ni).

Atome	Numéro atomique Z	La configuration électronique
Paladium	46	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}$
Fer	26	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$
Cobalt	27	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$
Nickel	28	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$

III.3 Test de convergence

La première étape dans un calcul de type ab-initio consiste à préciser les valeurs de certains paramètres importants qui influent sur le temps et l'exactitude du calcul auto-cohérent. Avant la détermination des différentes propriétés citées précédemment, nous avons effectué plusieurs tests de convergence sur deux paramètres numériques essentiels qui gouvernent la précision de la méthode FP-LAPW pour une large gamme des systèmes PdM (M=Fe, Co et Ni).

Pour décrire de manière efficace le système étudié on a deux paramètres essentiels qui sont :

- la taille de maillage du point k dans la première zone de Brillouin **ngridk**.

- la taille de l'ensemble de base pour étendre la fonction d'onde **rgkmax**, Ceci définit la longueur maximale des vecteurs $G + k$, multipliant par le plus petit rayon de muffin-tin $R_{MTmin} * |G + K|_{max}$

Pour obtenir les bonnes valeurs de paramètre n_{gridk} et $rgkmax$ assurant la convergence de l'énergie totale du système avec plus de précision, on fixe l'un de ces paramètres et on varie l'autre.

Premièrement, on fixe le paramètre $rgkmax$ à la valeur 5, et on varie le paramètre n_{gridk} de 4 à 20, et pour chacune de ces valeurs, on calcule l'énergie totale du système qui sera représentée par la suite, en fonction de ces valeurs (figure III.2).

La courbe obtenue conduit à la convergence du calcul de l'énergie totale. Dans notre cas, la valeur choisie est égale à 12 ce qui correspond à 1728 points dans la première zone de Brillouin. Ce nombre est ensuite réduit à 35 points spéciaux par des opérations de symétrie.

Une fois qu'on a choisi le nombre de points k convenable ($n_{gridk} = 12$), on fixe ce dernier et on change le paramètre $rgkmax$ de 5 à 10 ; Les résultats sont représentés dans la figure III.2 pour l'élément PdFe. D'après cette figure nous avons donc choisi la valeur 9 puisque au-delà de cette valeur aucun gain important par rapport au temps de calcul n'a été apporté à la convergence de l'énergie totale pour le composé.

La convergence de l'énergie totale en fonction de nombre de n_{gridk} et $rgkmax$ pour PdCo est similaire à PdFe.

Pour PdNi la convergence est illustrée dans la figure (III 3), avec un critère de convergence d'énergie totale choisi égal à 10^{-5} Ry.

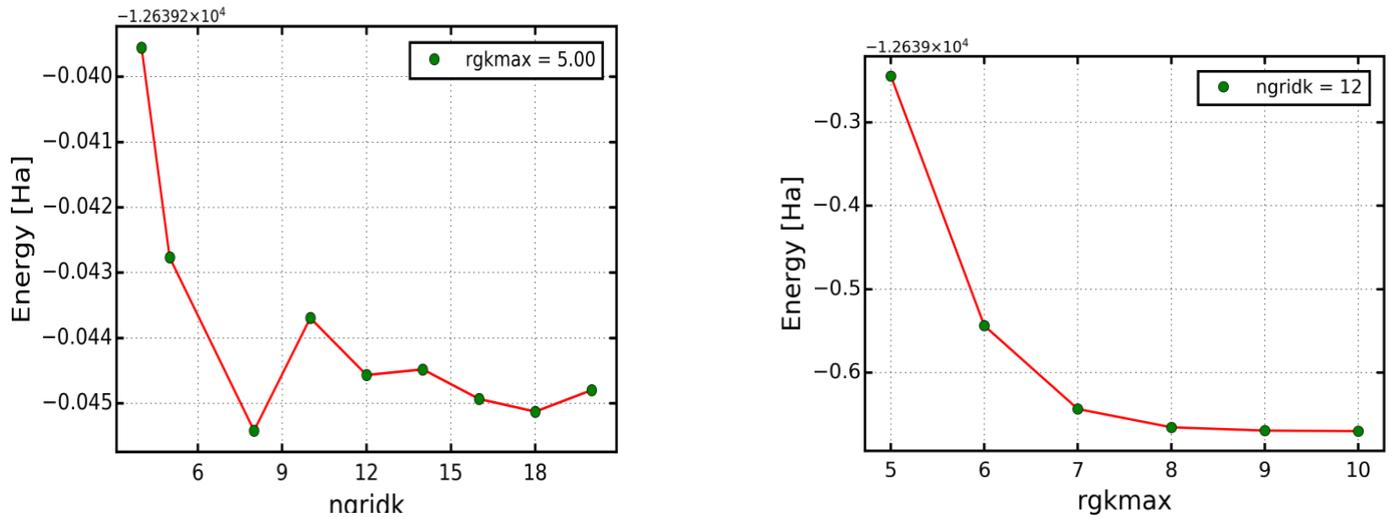


Figure III.2 : La convergence de l'énergie totale en fonction de nombre de ngridk et rgkmax pour PdFe.

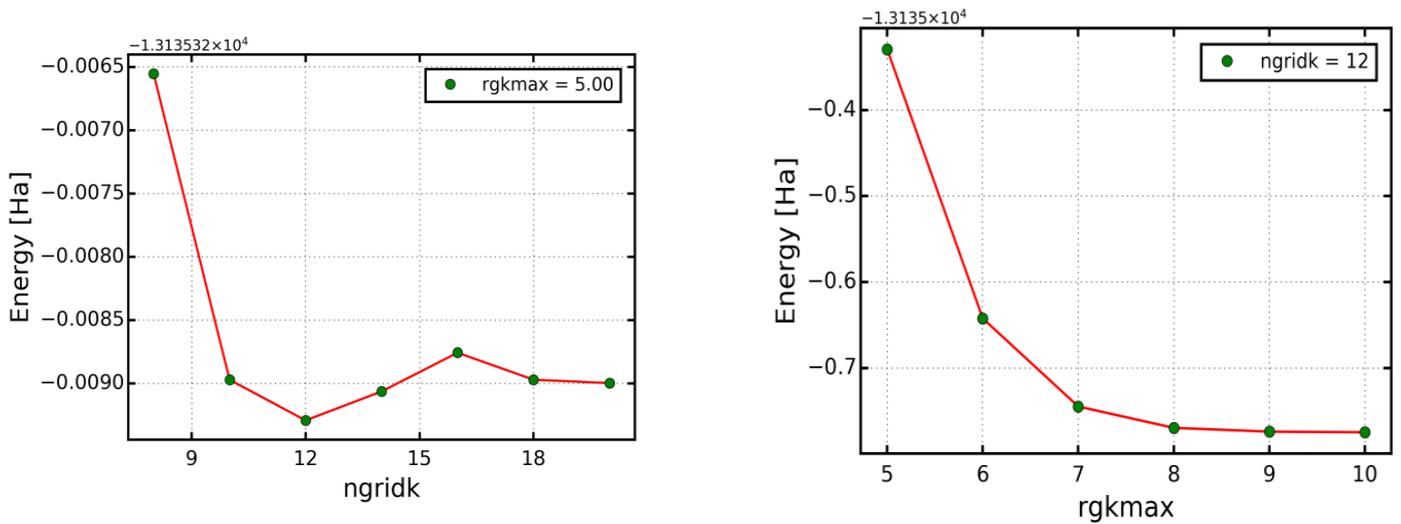


Figure III.3 : La convergence de l'énergie totale en fonction de ngridk et rgkmax pour PdNi.

III .4. Propriétés structurales

L'optimisation structurale consiste à déterminer l'état fondamental, donc le paramètre de réseau a_0 , le module de compressibilité B et sa dérivée B' pour l'alliage PdM (M=Fe, Co, Ni) de structure L_{10} . On va insérer les données nécessaires pour

l'initialisation des calculs: le non du composé, le groupe d'espace, les positions atomiques adéquate pour chaque alliage, les valeurs de ngridk et rgkmax choisit et le paramètre de la maille élémentaire.

Nous avons effectuée plusieurs calculs auto-cohérent (self-consistent scf) afin d'optimisé l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire, pour chaque volume donné, les rapports c/a sont optimisés pour tout les éléments.

Les résultats obtenus de l'énergie totale en fonction du volume sont ensuite ajustés a une équation d'état semi empirique. Dans le présent travail nous avons utilisé l'équation de Birch- Muringhan [6] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{9B_0V_0}{16} \{[(V_0/V)^{2/3} - 1]^3 B' + [(V_0/V)^{2/3} - 1]^2 [6 - 4(V_0/V)^{2/3}]\} \quad (\text{III.1})$$

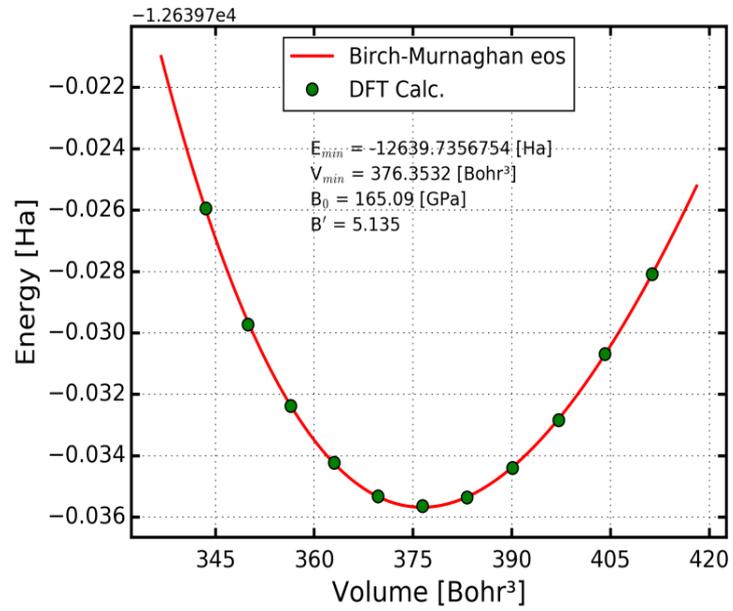
Ou E_0 et V_0 sont respectivement l'énergie totale et le volume d'équilibre à pression et température nulles.

Le module de compressibilité est déterminé par l'équation :

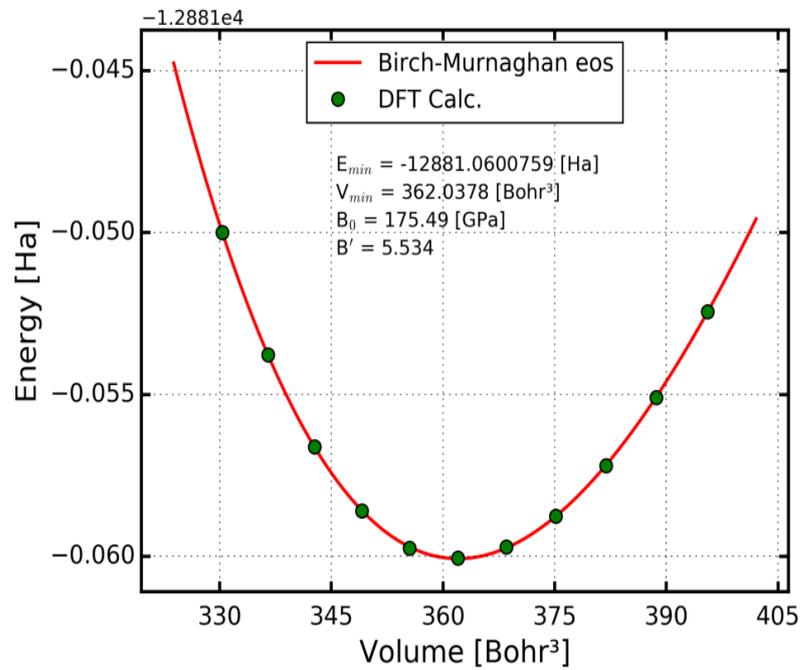
$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.2})$$

Les propriétés structurales optimale au voisinage de l'équilibre statiques tel que la constante du réseau à l'équilibre a_0 , le module de compressibilité à pression nulle B et la dérivée du module de compression par rapport à la pression B' sont ensuite calculées en utilisant l'approximation PBE-GGA à partir du volume V_0 de l'état fondamental qui donne le minimum d'énergie à l'équilibre (c.-à-d. le minimum de la courbe $E_{\text{tot}}(V)$).

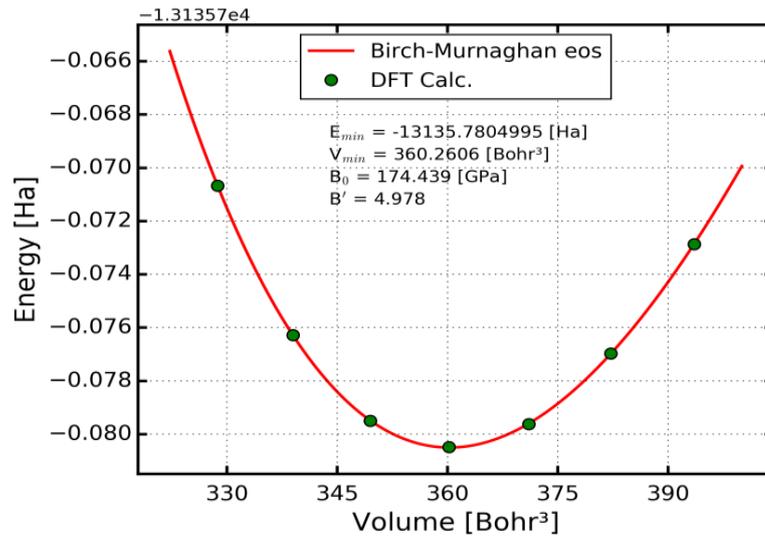
Les courbes montrant l'évolution de l'énergie totale du système en fonction du volume obtenue par l'approximation GGA-PBE de PdFe, PdCo, PdNi.



a



b



c

Figure III.4: L'évolution de l'énergie totale du système en fonction du volume de a) PdFe ; b) PdCo ;c) PdNi.

Dans le tableau (III.2), nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre de l'alliage PdM (M=Fe, Co, Ni). telles que la constante du réseau a_0 , le module de compression B et sa dérivée B' calculées de façon ab- initio en utilisant l'approximations du potentiel échange-corrélation GGA-PBE, nous avons aussi inclus dans le tableau les valeurs expérimentales disponibles et d'autre calculs ab- initio pour faciliter la comparaison.

Tableau III.2 : Propriétés structurales de PdM (M=Fe,Co,Ni).

L'alliage	a (Å)	c/a (Å)	B (GPa)	B'
PdFe	3.85 3.85 ^a 3.84 ^b 3.85 ^c 3.85 ^d 3.89 ^e	0.97 0.97 ^a 0.96 ^b 0.97 ^c 0.97 ^d 0.96 ^e	165.09	5.135
PdCo	3.78 3.79 ^f	0.99 0.97 ^f	175.49	5.534
PdNi	3.85 3.81 ^g 3.76 ^h 3.75 ⁱ	0.93 0.93 ^g 0.92 ^h 0.92 ⁱ	174.439	4.978

a : Expt [7] ; **b :** Expt [8] ; **c :** Expt [9] ; **d :** théor [10]

e : théor [11] ; **f :** Expt [12] ; **g :** Expt [13] ; **h :** théor [14] ; **i :** théor [15]

À partir du Tableau (III. 2), on peut déduire que les résultats obtenus de la valeur du paramètre de maille est en bon accord avec les données expérimentales et théoriques. Donc les résultats sont proches les uns des autres

III.5. Les propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques du solide (densité d'état, le moment magnétique) dépendent essentiellement de la répartition des électrons dans les bandes de valence et de conduction. Ces derniers sont calculés pour le PdM (M=Fe, Co, Ni) à son état d'équilibre avec le paramètre de maille optimisé.

III.5.1 La densités d'états (DOS)

La densité d'états (Density Of States, DOS) est une grandeur physique importante pour comprendre les états électroniques dans le matériau et leur influence sur ses propriétés physiques.

La densité d'état totale (TDOS) et partielles (PDOS) des alliages PdFe, PdCo et PdNi avec spin polarisé projetée entre -0.5 Ha et 0.5 Ha et déterminé par la GGA- PBE, est illustrée dans les figures (III.5, III.6, et III.7) respectivement. Le niveau de fermi est pris comme origine des énergies est représenté par une ligne pointillée.

D'après les courbes du TDOS et du PDOS de l'alliage PdM (M=Fe, Co, Ni) (Figures III.5, III.6, et III.7), plusieurs constatations s'imposent.

Les résultats de la densité totale montrent l'existence de deux régions :

- ✓ Une région comprise entre -0.3 Ha et 0 Ha Au-dessous de niveau de Fermi, correspondante à la bande de valence, dominée principalement par la contribution des états d des deux atomes qui constituent ce composé.
- ✓ Une région comprise entre 0 Ha et 0.4 Ha Au-dessus de niveau de Fermi, correspondante à la bande de conduction, formée par un mélange des états s, p et d des deux atomes qui constituent ce composé.

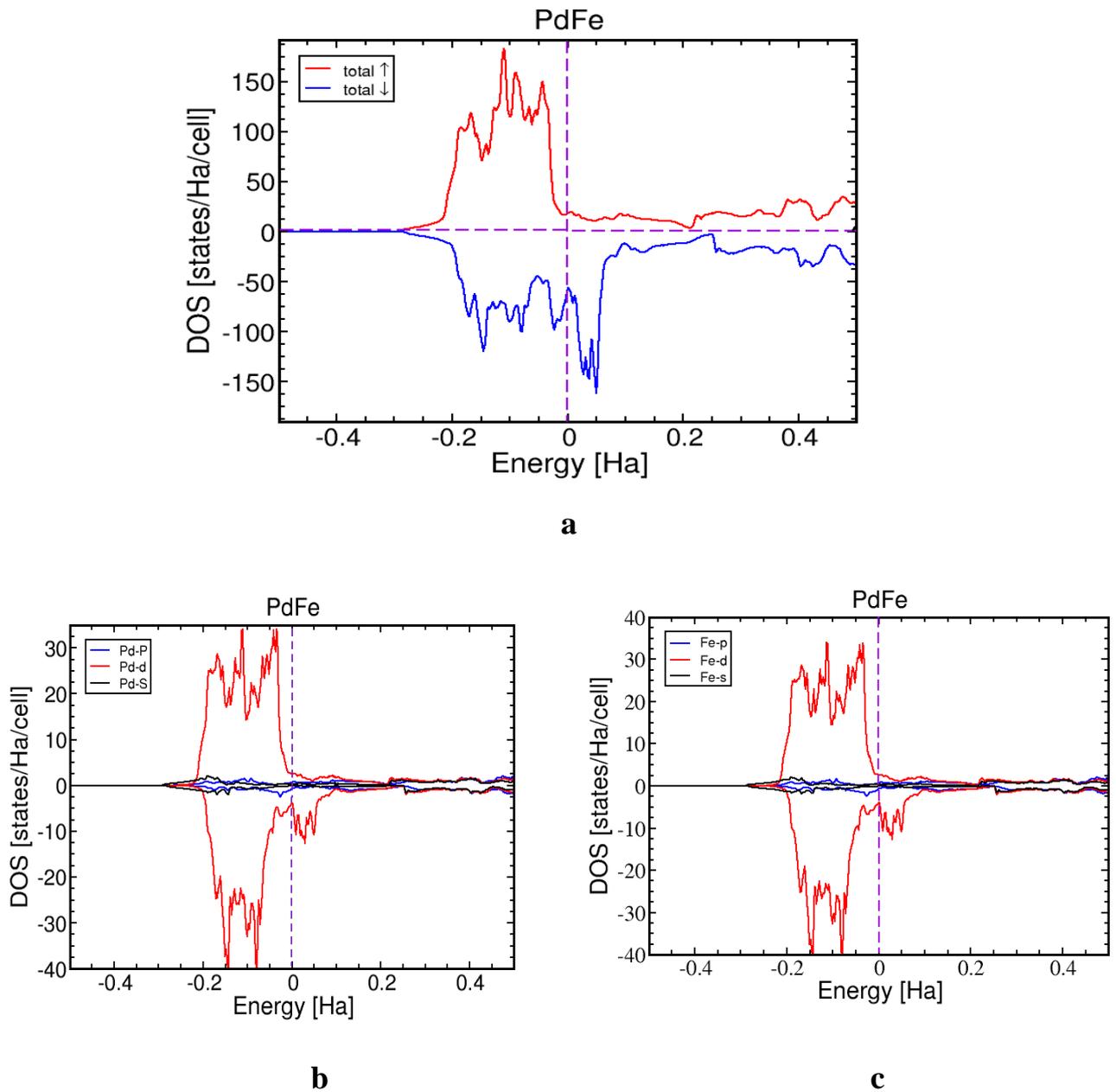


Figure III.5 :a) La densité d'état totale (TDOS) de PdFe b) la densité d'état partielle de Pd c) la densité d'état partielle de Fe.

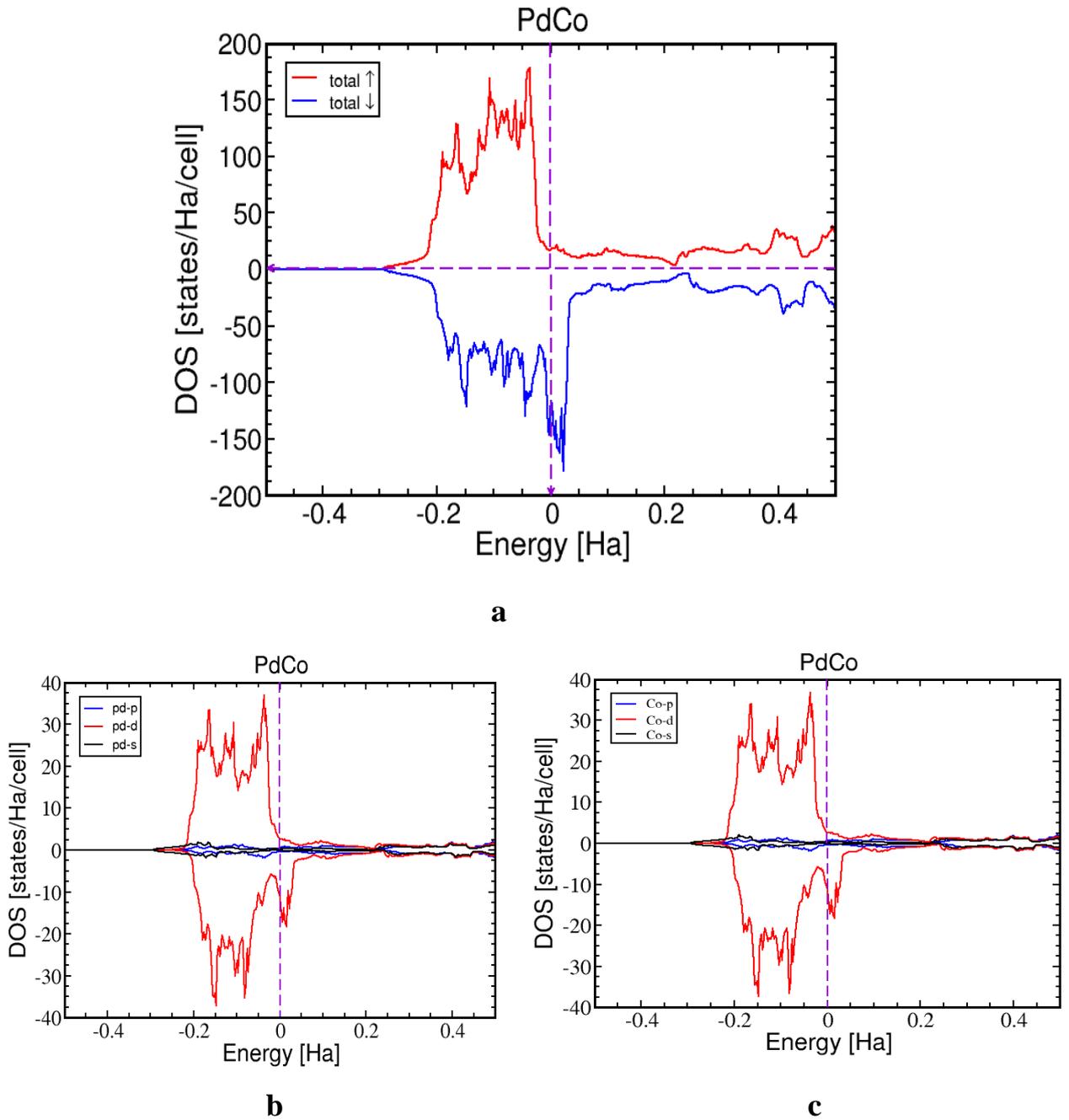


Figure III.6: a) La densité d'état totale (TDOS) de PdCo b) la densité d'état partielle de Pd c) la densité d'état partielle de Co.

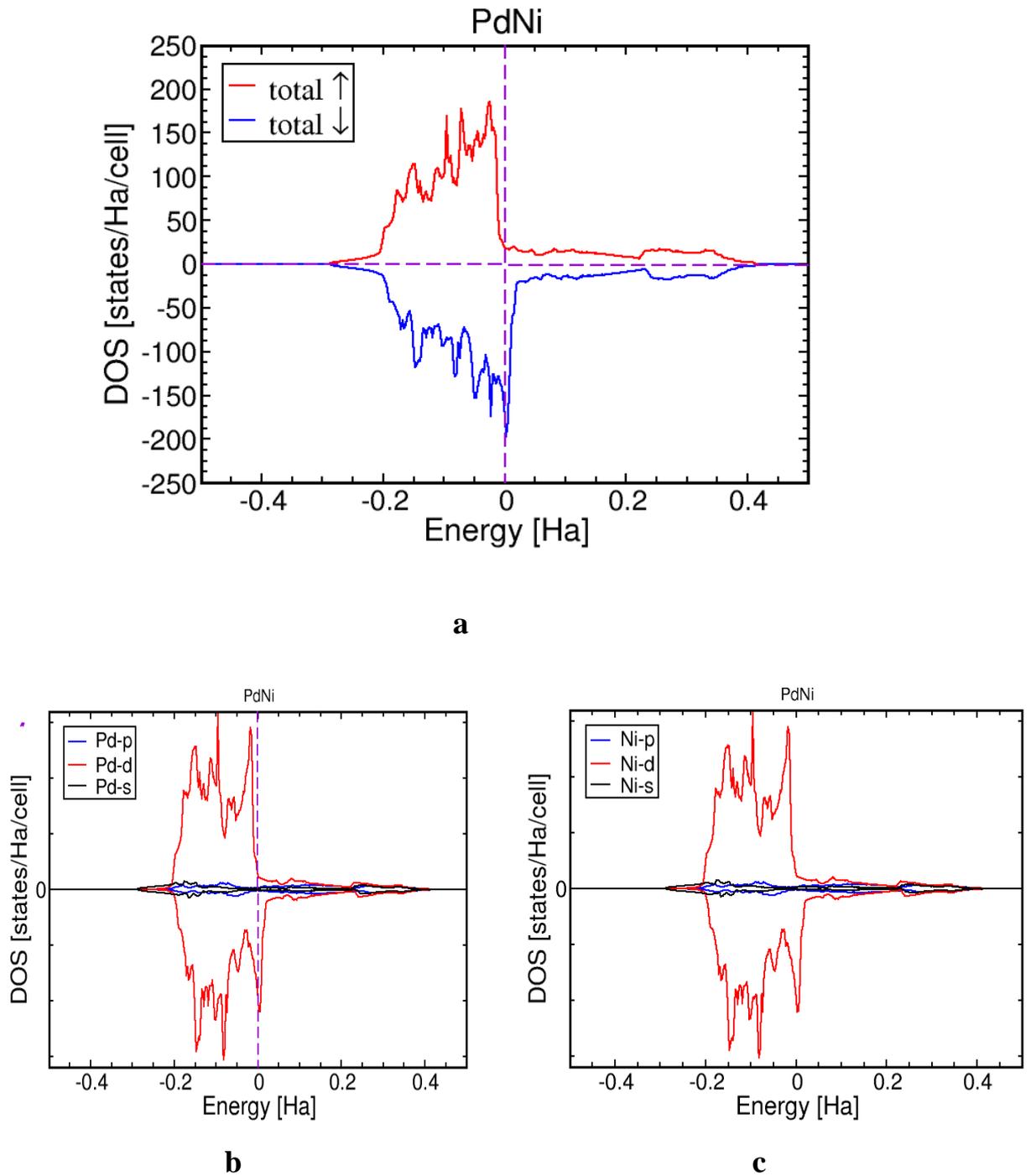


Figure III.7 : a) La densité d'état totale (TDOS) de PdNi b) la densité d'état partielle de Pd c) la densité d'état partielle de Ni.

En plus, Au voisinage du niveau de Fermi, nous pouvons remarquer l'absence de la bande interdite pour les deux directions de spin up et down ce qui confirme la nature métallique de l'alliage PdM (M=Fe, Co, Ni).

En fin, la structure magnétique est ferromagnétique car il y a une différence entre le spin up et le spin down.

III.5.2 Les Moments magnétiques totaux et partiels

La connaissance du moment magnétique de spin défini par, le nombre d'occupation total des orbitales à spin majoritaires diminué du nombre d'occupation total des orbitales à spin minoritaires, est un facteur très important lors d'une étude des propriétés magnétiques d'un matériau et différent d'un matériau à un autre, il peut également être différent dans les éléments de même matériau.

Le Tableau (III.3), regroupe les valeurs des moments magnétiques totaux et locaux calculées en utilisant l'approximation GGA-PBE de l'alliage PdM (M=Fe, Co, Ni)

Tableau III.3 : Les Moments magnétiques totaux et partiels des alliages PdM :M=(Fe, Co, Ni), les unités sont en μ_B

L'alliage	M_{pd}	M_M	M_{pdM}
PdFe	0.35 0.35 ^a ; 0.30 ^b ; 0.34 ^c	2.97 2.85 ^a ; 3.03 ^b ; 2.95 ^c	3.33 3.29 ^c
PdCo	0.36 0.35 ^a ; 0.37 ^c	1.91 1.97 ^a ; 1.90 ^c	2.28 2.28 ^c
PdNi	0.30 0.28 ^c	0.76 0.73 ^c	1.07 1.1 ^a ; 1.01 ^c

a : Expét [16] : b : théor [10] : c : théorie [17]

Les valeurs du moment magnétique total listées dans le tableau (III.3), calculées dans notre cas avec l'approximation GGA-PBE, sont en accord avec les résultats expérimentaux concernant les alliages PdFe, PdCo et PdNi.

III.6. Propriétés magnéto-optique

III.6.1. Introduction

Les effets magnéto optiques résultent de l'interaction des radiations avec des matériaux aimantés spontanément ou soumis à un champ magnétique externe. Cette interaction conduit à un changement de l'état de polarisation de la lumière en réflexion ou en transmission qui conduit respectivement à **l'effet Faraday** et **l'effet Kerr**.

III.6.1.1. L'effet Faraday

En 1845, Michael Faraday a constaté que lorsqu'un matériau soumis à un champ magnétique, une onde polarisée rectilignement subit une rotation de polarisation proportionnelle à la composante du champ magnétique parallèle à la direction de propagation de la lumière.

L'origine physique de cette interaction magnéto-optique vient du mouvement d'un électron au sein d'un atome d'un matériau sous l'action conjuguée d'un champ magnétique B et d'une onde lumineuse (onde électromagnétique) qui s'y propage [18].

III.6.1.2 L'effet Kerr

Kerr découvrit en 1877 que la polarisation de la lumière pouvait également être modifiée lors de la réflexion sur un matériau magnétique, sa polarisation plane devient elliptique avec une ellipticité γ_k , et un axe principale qui fait un angle

θ_k petit qu'on l'appelle angle de rotation Kerr relativement à l'axe de polarisation du rayon incident [19]. donc on peut distinguer trois géométries de L'effet Kerr :

✚ L'effet Kerr polaire (P-MOKE)

Dans cette géométrie le vecteur de l'aimantation soit orienté perpendiculairement à la surface réfléchissante et parallèlement au plan d'incidence, voir Figure (III 8).

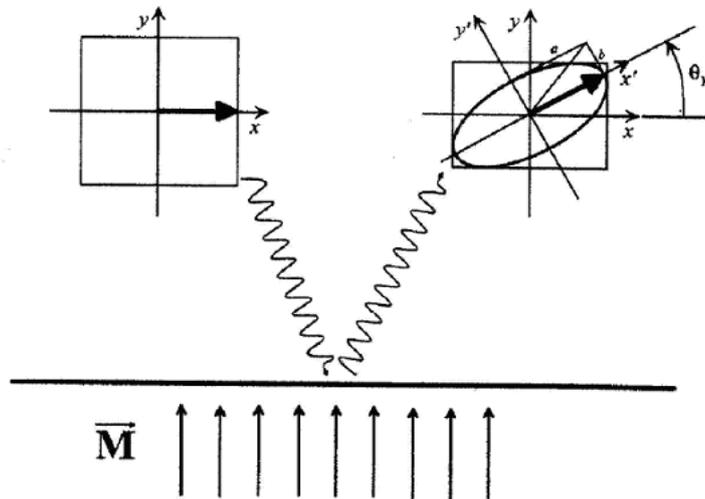


Figure III .8 : Effet Kerr Polaire

L'effet Kerr dans sa géométrie polaire est le plus utilisé dans les études théoriques et expérimentales grâce à ces applications technologiques (enregistrement et lecture magnétiques).

Puisque toutes les propriétés magnéto optiques sont liées directement à la conductivité optique, dans un système tétragonal dans lequel l'aimantation est orientée suivant l'axe z, le tenseur de la conductivité [20] est donné par l'expression:

$$\sigma(\omega) = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & 0 \\ -\sigma_{xy} & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (\text{III.3})$$

La lumière plane réfléchiée sur une surface métallique d'une couche mince, devient polarisée elliptiquement et son grand axe subit une légère rotation.

Dans ces conditions, l'angle complexe de Kerr est donné par la relation [21] :

$$\frac{1+\tan\gamma_k}{1-\tan\gamma_k} e^{i2\theta_k} = \frac{(1+n_+)(1-n_-)}{(1-n_+)(1+n_-)} \quad (\text{III.4})$$

Où :

θ_k : la rotation Kerr.

γ_k : L'ellipticité de Kerr.

n_{\pm}^2 : les valeurs propres du tenseur $\sigma(\omega)$ donné par l'équation. Elles sont données par :

$$n_{\pm}^2 = 1 + \frac{4\pi i}{\omega} + (\sigma_{xx} \pm \sigma_{xy}) \quad (\text{III.5})$$

Comme θ_k et γ_k pour la plupart des matériaux, sont inférieurs à un degré, la relation (III.2) prend la forme :

$$\theta_k + i\gamma_k = \frac{-\sigma_{xy}}{\sigma_{xx} \sqrt{1 + \left(\frac{4\pi i}{\omega}\right) \sigma_{xx}}} \quad (\text{III.6})$$

L'effet Kerr longitudinal (L-MOKE)

Dans ce cas l'aimantation est orientée parallèlement à la surface de réflexion et au plan d'incidence en même temps, voir figure (III.9).

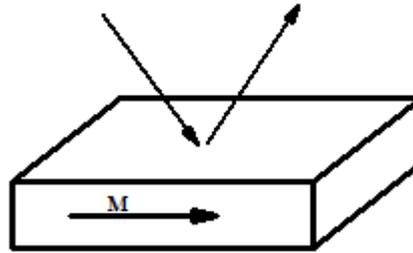


Figure III.9 : L'effet Kerr longitudinal

✚ L'effet Kerr transversal (T-MOKE)

Ce cas est observé lorsque le vecteur de l'aimantation est dirigé perpendiculairement au plan d'incidence figure (III.10).

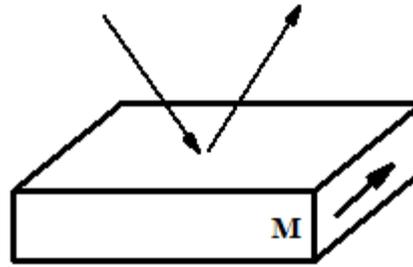


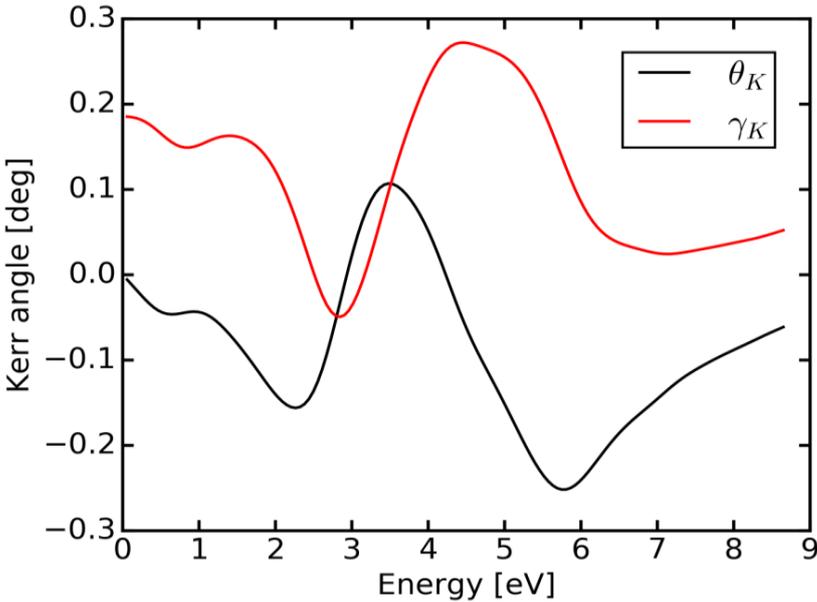
Figure III.10: L'effet Kerr transversal

Le T-MOKE ne mesure pas la rotation ou l'ellipticité, mais il mesure la différence dans l'intensité de la lumière réfléchi.

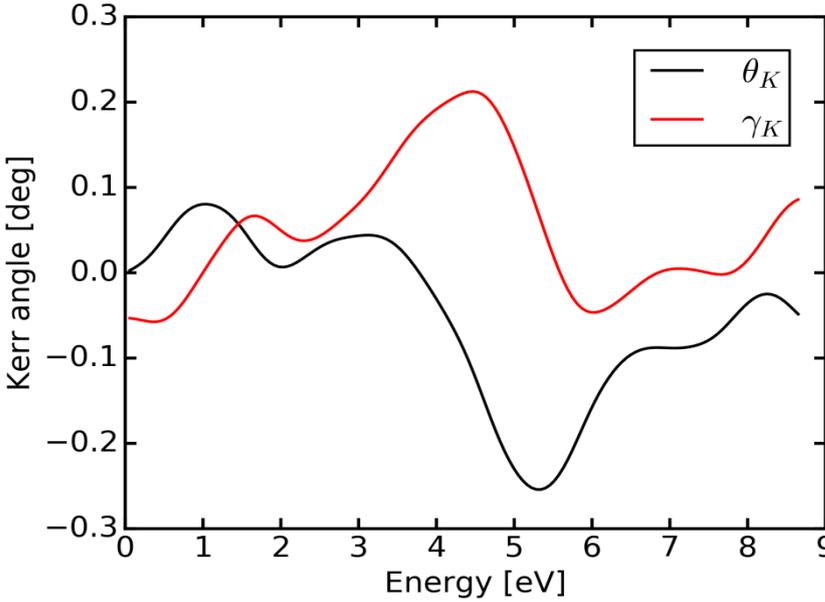
Le T-MOKE est utilisé essentiellement dans l'étude des propriétés magnétiques notamment l'observation des domaines magnétiques sur les surfaces des matériaux magnétiques.

III.6.2 Propriétés magnéto-optiques de l'effet de Kerr

Pour étudier la réponse magnéto-optique des alliages PdM (M= Fe, Co, Ni), nous avons calculé les spectres de P-MOKE des systèmes dans une gamme d'énergie élargie jusqu'à 9 eV. Les rotations magnéto-optiques de Kerr sont illustrées dans la figure (III.11).



a



b

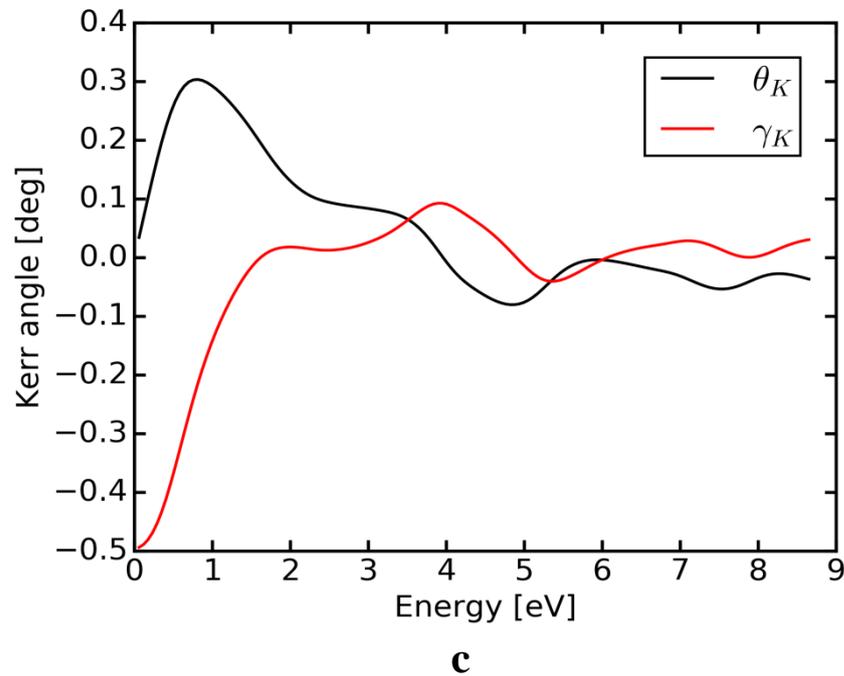
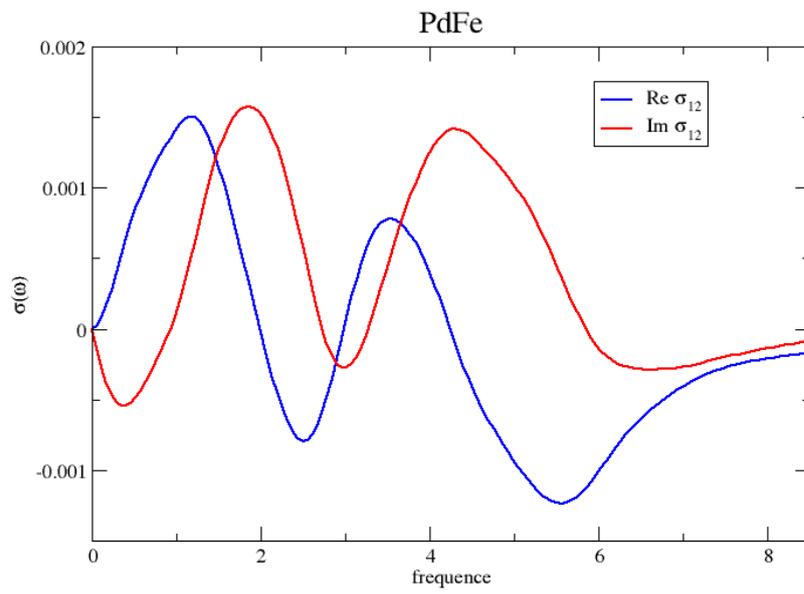


Figure III.11: Spectre de Kerr de a) PdFe b) PdCo c) PdNi

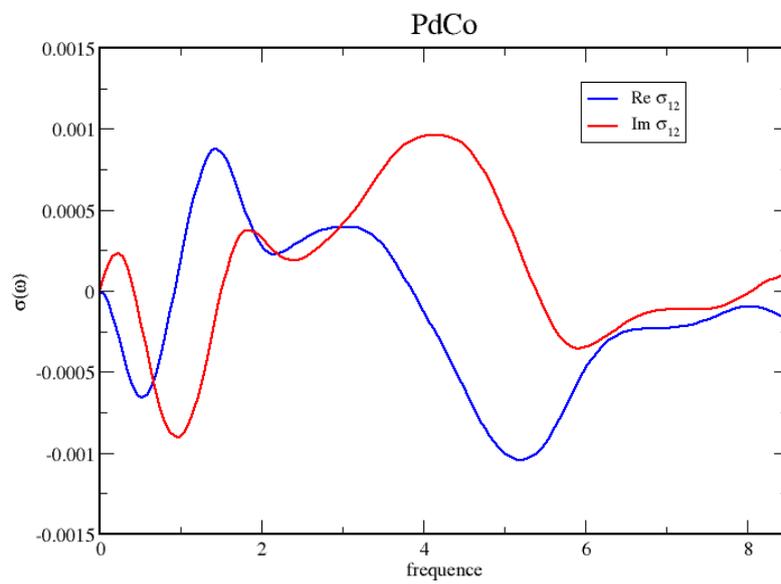
Les spectres sont caractérisés par un pic négatif dans le domaine du visible. En effet le système PdFe (Figure III.11-a) possède deux pics négatifs: le premier à $E=2.263$ (0.0832 Ha) eV et le deuxième à $E=5.747$ eV (0.2112 Ha), tandis que le système PdCo (Fig III.11 -b) est caractérisé par un seul pic négatif à $E=5.340$ eV (0.1962 Ha). Or le système PdNi (Fig III.11 -c) possède un seul pic positif à $E=0.812$ eV (0.0299 Ha).

L'origine microscopique des pics caractérisant les systèmes PdM (M= Fe, Co, Ni) est donnée par la combinaison des spectres de les densités d'états et les éléments non-diagonaux du tenseur de la conductivité magnéto-optique.

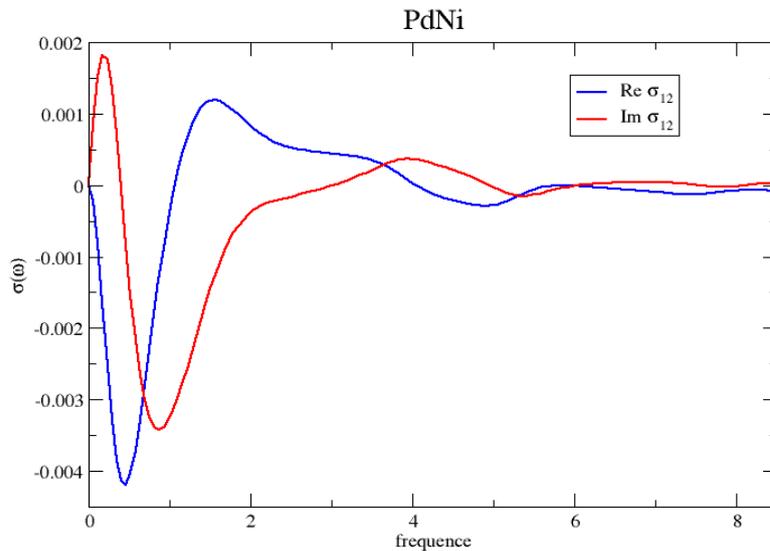
L'augmentation ou la diminution de la valeur de la rotation Kerr est directement liée aux éléments non-diagonaux du tenseur de la conductivité magnéto-optique qui sont résumés dans la figure (III.12).



a



b



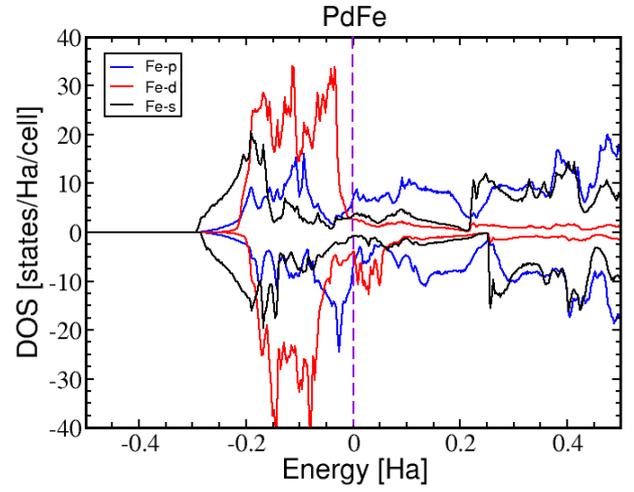
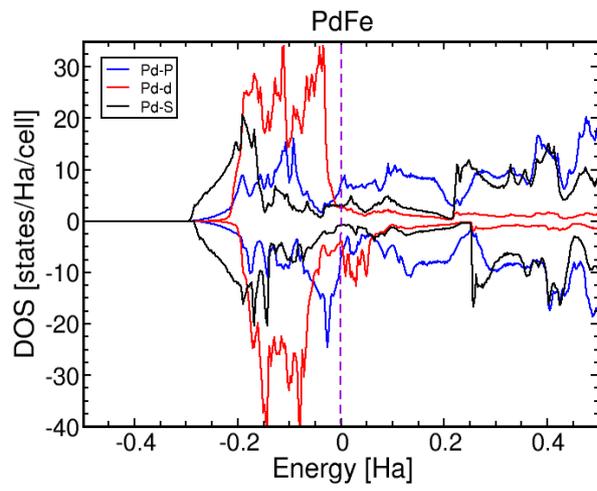
c

Figure III.12: Spectre de conductivité optique de a) PdFe b) PdCo c) PdNi

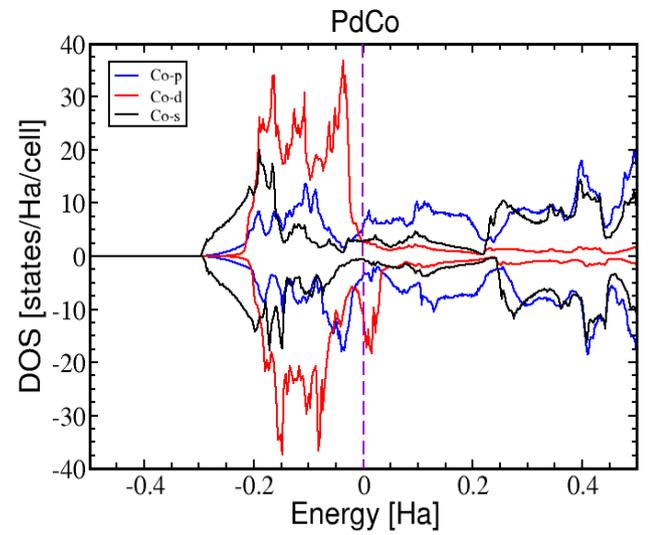
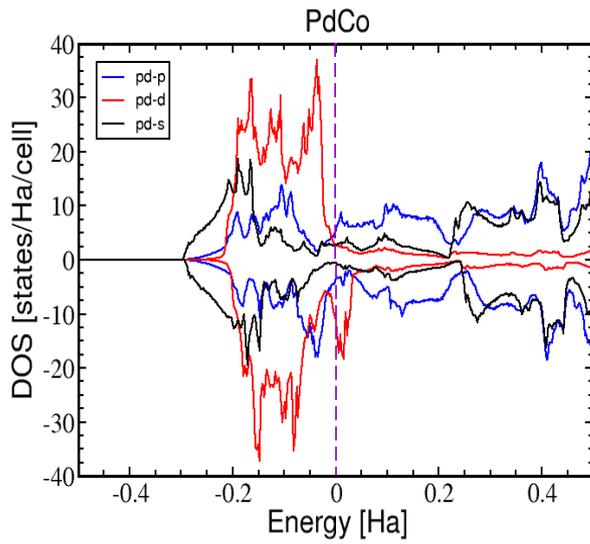
Les maxima et les minima de σ_{xy} correspondent respectivement aux pics négatifs et positifs dans les spectres de la rotation et l'ellipticité de Kerr ce qui explique la contribution dominante des éléments non-diagonaux de la conductivité magnéto-optique dans les propriétés magnéto-optiques.

Nous nous sommes satisfaits d'une explication qualitative des transitions inter bandes entre les états localisés seulement. Pour cela, nous avons calculé les densités d'états qui sont illustrés dans les figures (III.13).

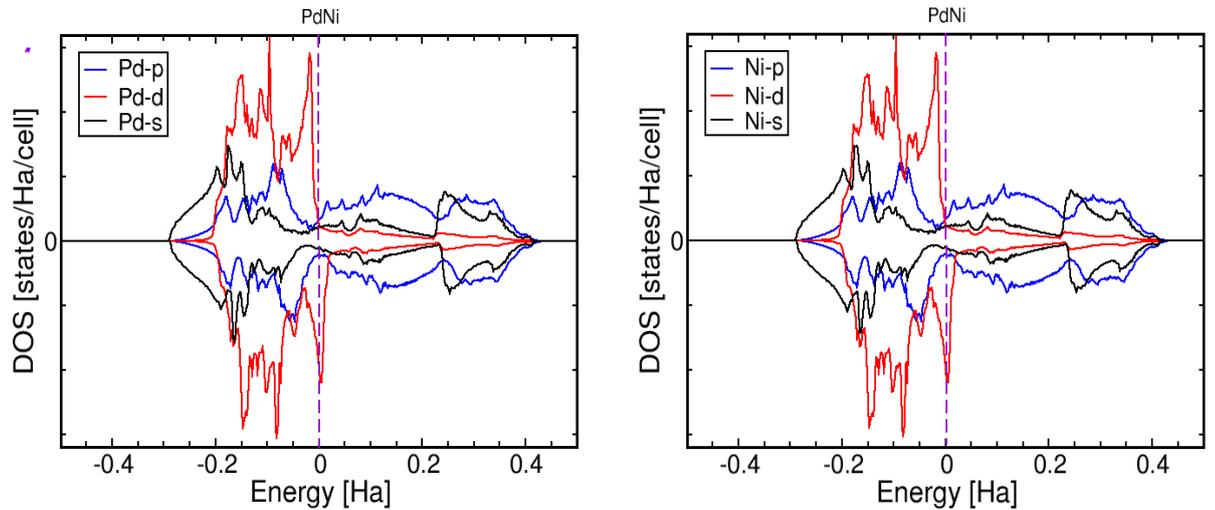
D'après les figures (III.13), les propriétés magnétiques des différents systèmes étudiés, proviennent des états d.



a



b



c

Figures III.13 : Densités partielles d'états dans le système a)PdF, b)PdCo, c)PdNi, (les états s et p sont multipliés par un facteur 10)

En tenant compte de toutes ces considérations, les transitions inter bandes prépondérantes qui participent aux rotations et ellipticités de Kerr sont données dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.4 : Les transitions interbandes pour l'alliage PdM (M=Fe, Co et Ni)

Système	θ_k	γ_k	transition
PdFe	-0.25° (5.74 eV) -0.26° (4.9ev) ^a	0.27° (4.47 ev) 0.22° (2.55ev) ^a	d↓→ p↓ et p↓→ d↓
PdCo	-0.25° (5.34 eV) -0.22°(4.7ev) ^a	0.21° (4.47 ev) 0.18° (2.5ev) ^a	d↓→ p↓ et p↓→ d↓
PdNi	0.30° (0.81 eV)	-0.49° (0.0583 ev)	d↓→ p↓ et p↓→ d↓

^a)Réf :[22]

La caractéristique principale des propriétés magnéto-optiques dans le système PdM (M= Fe, Co, Ni) est un pic positif dans le domaine visible avec des angles de

rotation appréciables. Les transitions inter bandes qui sous tendent ces rotations se font entre des états localisés en absence de spin-flip.

Reference

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [2] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1 133 (1965).
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [4] A.Gulans, S. Kontur, C, Meisenbichel,? Draxl, exciting –a full-potential all-electron package impelementing density-functiona theory and many-body perturbation theory. J. Phys: condens. Matter26,363202 (2014)
- [5] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [6] F. Birch, Phys Rev. 71 809(1947)
- [7] Mehaddene T , kentzinger E. Hennion B , Tanaka K, numakura H, Numakura H , Marty A,et al. Lattice dynamics and migration entalpies in CoPt3 and PdFe.phys Rev B ;69(2) :024304. 2004.
- [8] Al-Ghaferi A, mullner P , Heinrich H .Elastic constants of equiatomic L10-ordered fepd single crystals. Acta mater ;54(4) :881-9. 2006.
- [9] David Halley, thèse « croissance mise en ordre chimique et relaxation des alliage Pd Fe. PdPt », Université Joseph-Fourier – Grenoble 2001.
- [10] Ahmed Boufelfel, Ab initio calculations of L10 FePdH multilayered structure Laboratoire de physique, université du 08 mai 45, BP 401, 24000 guelma,2016.
- [11] Ghosh s. «Ab initio calculation of lattice dynamics in FePd intermetallics». J Phys condens Matter ;20(27) :275208. 2008.

- [12] Ahlem Bourezg, thèse « propriétés physiques des couches minces de Co_{100-x}Pdx élaborées sous vide par évaporation thermique» Université Ferhat ABBAS Sétif1,2018.
- [13] Banasree Sadhukhan,, Arabinda Nayak,and Abhijit Mookerjee2, « effet of disorder on the optical response of NiPt and Ni₃Pt alloys »Presidency University, 86/1College Street, Kolkata 700073, India Professor Emeritus, S.N. Bose National Center for Basic Sciences, JD III, Salt Lake, Kolkata 700098, India ,2017.
- [14] Durga P , Abhijit M, J. Phys.: Condens. Matter 16 5791–5802. (2004).
- [15] Wang L G , Zunger A, Phys. Rev. B 67. 092103 (2003).
- [16] H. P. J. Wijn, Data in Science and Technology (Springer, Berlin, 1991)
- [17] A. Kashyap, R. Skomski, A. K. Solanki, Y. F. Xu, and D. J. Sellmyer: «magnetism of L10 compounds with the composition MT(M=Rh,Pd,Pt, Ir and T= Mn,Fe,Co,Ni) » JOURNAL OF APPLIED PHYSICS VOL 95, NUM 11, 2004.
- [18] M.Faraday ,Phil.Trans.R.Soc.**136**,1 (1846).
- [19] J. Kerr, Philos, Mag. 3 321. (1877).
- [20] Martin D.H, Neal K F and Dean T, J Proc. R . Soc **86** 605. 1965.
- [21] W.Reim and J.Schoenes,in Ferromagnetic Materials ,edited by E.P Wohlfarth and K.H.J.Buschow (North-Holland, Amesterdam, 1988),vol.4,p.588.
- [22] A. N. Yaresko, L. Uba, S. Uba, and A. Ya. Perlov ;*PHYS REVIEW B*. VOL(58), NUM.12,1998.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail constitue une contribution à l'étude des propriétés structurales, magnétiques et magnéto-optique des alliages PdM(M=Fe,Co,Ni). Pour cela, Nous avons utilisé un calcul ab-initio basé sur la méthode des ondes planes linéarisées à potentiel total FP-LAPW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, implémenté dans le code EXSITING.

Le potentiel d'échange-corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé PBE-GGA. La méthode FP-LAPW est considérée parmi les méthodes les plus précise et la plus employée dans ce genre d'investigation. Elle a fait ses preuves en donnant des résultats fiables et plus proches des mesures expérimentales.

Les propriétés structurales sont déterminées à partir de la relaxation des systèmes étudiés par un processus d'optimisation de l'énergie totale avec une précision de 10^{-5} Ry.

l'étude des propriétés structurales des alliages PdM(M=Fe,Co,Ni), nous avons montrer que nos résultats concordent raisonnablement avec les données expérimentales et avec d'autres résultats théoriques disponibles dans la littérature pour tous les systèmes.

La deuxième étape à porte sur l'étude des propriétés magnétiques de nos alliages. à travers les densités d'états totales (TDOS) et les densités d'état partielles (PDOS), on montre un comportement métallique pour PdM(M=Fe,Co,Ni).et qui sont caractérisées par un couplage ferromagnétique. Les moments magnétiques obtenus de ces alliages sont en bon accord avec les résultats expérimentaux, D'après les courbes obtenues, les propriétés magnétiques des différents systèmes étudiés, proviennent des états d.

Conclusion générale

Nous nous sommes intéressés particulièrement à l'étude de l'effet Ker magnéto-optique dans sa géométrie polaire par le calcul des spectres des rotations et d'ellipticités de Kerr en fonction des énergies des photons incidents. Nous avons détecté dans le système PdFe deux pics négatifs: le premier à $E=2.263$ eV (-0.18°) et le deuxième à $E=5.747$ eV (0.25°), tandis que le système PdCo est caractérisé par un seul pic négatif à $E=5.340$ eV (-0.25°). Or le système PdNi possède un seul pic positif à $E=0.812$ eV (0.30°).

Pour expliquer l'origine microscopique des pics apparaissant dans les spectres des rotations et d'ellipticités de Kerr, nous avons fait une analyse qualitative combinée de projection des densités partielles des états, des éléments non-diagonaux du tenseur de conductivité optique et des contributions inter-bandes. Les résultats trouvés sont comparés à d'autres études, les transitions interbandes dominantes pour tous les systèmes sont $d \rightarrow p$ et $p \rightarrow d$ dans les spins down.