REPUBLIQUE DU CAMEROUN UNIVERSITE DE DOUALA

FACULTE DES SCIENCES CEPAMOQ



REPUBLIC OF CAMEROON THE UNIVERSITY OF DOUALA

> FACULTY OF SCIENCE CEPAMOQ



The Abdus Salam International Centre for Theoretical Physics Physics



Université Marien NGouabi

Année académique 2006-2007

Propriétés électronique et magnétique de Nanostructures à base de Mn

THESE de DOCTORAT/Ph.D

présentée et soutenue le 12 juillet 2007

Par

Brice Rodrigue MALONDA BOUNGOU

Matricule 01Z636

pour obtenir le grade de

Docteur/Ph.D de l'Université de Douala

Spécialité : Atomes et Molécules

Jury

Président : Rapporteurs :

Prof. Timoleon Crepin Kofane (Université de Yaounde I) Prof. Samuel Domngang (Université de Yaounde I) Prof. Hugues Dreyssé (Université de Strasbourg I, France) Dr. Habilité Alberto Debernardi (MDM-INFM, Italie) Examinateurs : Prof. Bernard M'Passi Mabiala (Université Marien Ngouabi, Congo) Prof. Ayina Ohandja (Université de Douala) Dr. Jean Pierre Nguenang (Université de Douala)

UNIVERSITE DE DOUALA



REPUBLIQUE DU CAMEROUN Paix-Travail-Patrie

FACULTE DES SCIENCES

Division de la Programmation et du Suivi des Activité Académiques

> B.P. 24157 Douala Tel/Fax : 340 75 69

LISTE DES ENSEIGNANTS DE LA FACULTE DES SCIENCES

Département de BIOCHIMIE

\mathbf{N}°	Noms et prénoms	Grade
1	EBELLE ETAME Rébecca	CC
2	GOUADO Inocent	CC
3	JAZET DONGMO Pierre Michel	CC
4	MPONDO MPONDO Emmanuel	CC
5	NDIFOR FOMBOTIOH	CC
6	NDOMOU Mathieu	CC
7	NGONO NGANE Rosalie	CC
8	NJINKOUE Jean Michel	CC
9	TAGA Ibrahim	CC
10	TCHOUMBOUGNANG François	CC
11	KANA SOP Modestine	CC
12	KOANGA MOGTOMO Martin	ASS
13	LENG Marlyse Solange	ASS
14	SAMEZA Modeste	ASS

Département de BIOLOGIE de ORGANISMES ANIMAUX

\mathbf{N}°	Noms et prénoms	Grade
15	DIBONG Siegfried	CC
16	DJUIKOM Euphrasie ép. POLLA	CC
17	DONGMO Alain Bertrand	CC
18	KENNE Martin	CC
19	LEHMAN Léopold	CC
20	MANDENGUE Samule Honoré	CC
21	MASSOMA LEMBE Dieudonné	CC
22	JATSA BOUKENG Hermine	CC
23	TINDO Maurice	CC
24	NGO DJON Marie	ASS

Département de BIOLOGIE des ORGANISMES VEGETAUX

\mathbf{N}°	Noms et prénoms	Grade
25	NDONGO DIN	CC
26	NTONE née MONY Ruth	CC
27	PRISO Richard Jules	CC
28	TAFFOUO Victor Désiré	CC
29	ASSENG Charles Carnot	ASS
30	EKOUE née NGO NKOT Laurette	ASS
31	FANKEM Henri	ASS
32	WETIE Philomène	ASS

Département de CHIMIE

\mathbf{N}°	Noms et prénoms	Grade
33	DIKA MANGA Joseph	CC
34	EGBEWATT NKONGHO E.	CC
35	FOMANI Marie	CC
36	KAMDEM WAFO Alain	CC
37	KOUAM	CC
38	MASSOMA Cathérine née VARDAMIDES	CC
39	MBAZE MEVA'A Luc	CC
40	NASSI Achille	CC
41	NGEUFA HAPPI Emmanuel	CC
42	NDOM Jean Claude	CC
43	NOUGA BISSOUE Achille	CC
44	WANSI Jean Duplex	CC
45	AZEBAZE Anatole Guy Blaise	CC
46	ETOH Marie Annie	CC
47	ASSENG née CONDE Mariam	ASS
48	BAKAM Alliance	ASS
49	BANENZOUE Charles	ASS
50	DINA	ASS

Département de MATHEMATIQUE et INFORMATIQUE

\mathbf{N}°	Noms et prénoms	Grade
51	BWEMBA René Joël	CC
52	FONO Louis Aimé	CC
53	IKOLLO NDOUMBE Moïse	CC
54	TEMGOUA KAGOU Anatole	CC
55	BOWONG TSAKOU	ASS
56	CHENOU Jules	ASS
57	DJEUMEN Rodrigue Aimé	ASS
58	NGAKEU Ferdinand	ASS
59	DONFACK Véronique ép. KOMMOGNE	ASS
60	NOUMSI WOGUIA Auguste	ASS
61	TAGNE WAFO Roger	ASS

Département de PHYSIQUE

\mathbf{N}°	Noms et prénoms	Grade
62	DAFOUNANSOU OUSMANOU	CC
63	FOUEJIO David	CC
64	MONKAM David	CC
65	MOTAPON Ousmanou	CC
66	NANA Laurent	CC
67	NDONTCHUENG MOYO Maurice	CC
68	NGUENANG Jean Pierre	CC
69	NOUPA Claude	CC
70	TCHIPKAM NGOUEBDOB	CC
71	YAMAPI Réné	CC
72	EYIKE YOMBA Albert	ASS
73	LENOUO André	ASS
74	LISSOUCK Daniel	ASS
75	MOHAMMADOU Alidou	ASS
76	WEMBE TAFO Evariste	ASS

Département de SCIENCES de la TERRE

\mathbf{N}°	Noms et prénoms	Grade
77	EKODECK Georges Emmanuel	Pr
78	BILONG Paul	MC
79	Christophe WONKAM	CC
80	ETAME Jacques	CC
81	KETCHEMEN TANDIA Béatrice	CC
82	LISSOM Justin	CC
83	MPESSE Jean Engelbert	CC
84	NTAMAK NIDA Marie Joseph	CC
85	YOUMEN Dieudonné	CC
86	NGON NGON Gilbert	ASS
87	OWONA Sébastien	ASS

CENTRE de PHYSIQUE ATOMIQUE MOLECULAIRE et OPTIQUE QUANTIQUE

\mathbf{N}°	Noms et prénoms	Grade
89	KWATO NJOCK Moïse Godfroy	MC
90	KENFACK ASSONGO Cyril	CC
91	MBIAKE Robert	CC
92	WAKATA née BEYA Annie Sylvie	CC

iv

Je dédie ce travail à mes chers parents, mes frères et soeurs, ma future épouse.

vi

REMERCIEMENTS

Je remercie le Professeur *Bernard M'Passi Mabiala*, qui m'a encadré au cours de ces quatres années de thèse. Sa patience et sa disponibilité ont été précieuses tout au long de la réalisation de ce travail.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance au Professeur *Timoleon Crepin Kofane*, qui a accepté de présider le jury de cette thèse, ainsi qu'aux Professeur *Samuel Domngang* et *Hugues Dreyssé*, qui ont accepté d'en être les rapporteurs. Je remercie également le Professeur *Ayina Ohandja* et le Dr. *Jean Pierre Nguenang* d'avoir été examinateurs à ce jury de thèse.

J'exprime ma profonde reconnaissance à *Alberto Debernardi* pour avoir sacrifié de son temps pour superviser la dernière partie du travail et d'avoir mobilisé les moyens de calcul nécessaires à l'achèvement de ces travaux.

Toute ma reconnaissance s'adresse à *Claude Demangeat*, qui m'a apporté son soutien scentifique et son expérience dans la rédaction de cette thèse.

Je tiens à remercier le Professeur *Moise Godfroy Kwato Njock*, Coordonnateur du CEPA-MOQ, pour m'y avoir accueilli et d'avoir été mon enseignant au CEPAMOQ.

Les discussions avec *Riccardo Mazzarelle* et *Walker Brent* m'ont été très précieuses. Qu'ils trouvent ici mes sincères remerciements.

Toute ma gratitude s'adresse à *Salvador Meza-Aguilar* pour m'avoir initié aux calculs de structure de bandes. Je remercie également le Professeur Andrianelison Rakotomahevitra pour les conseils.

M. *Olivier Bengone* m'a apporté son soutien scientifique dans la rédaction du formalisme utilisé dans ce travail. Qu'il trouve ici toute ma reconnaissance.

Madame Nadia Binggeli trouve ici ma gratitude pour les discussions enrichissantes, lors de mon dernier séjour à l'ICTP.

Toute ma gratitude s'adresse à *Paul Sand Moussounda* et *Geoslin Rakotovelo* pour leur soutien et les discussions lors du séjour à Strasbourg. Je tiens à leur dire un GRAND MERCI.

Je voudrais remercier mes amis de bureau et quelques personnes qui m'ont marqué par leur sympathie et bonne humeur durant mon séjour à l'Institut de Physique Chimie des Matériaux de Strabourg (IPCMS); je citerai *Logane Tati Bismaths, Romaric Montsouka, Rodrigue Mafouana, Julien Venuat.*

Mes remerciements vont également à :

tous les enseignants, chercheurs associés et personnels d'appui du CEPAMOQ : *Ousman Motapon, Robert Mbiake, Cyril Kenfact, Annie Wakata, Maurice Ndontchueng, Marthe Boyomo, D. Lissouck, O. Samba, M. Bakam, Mme Kotto, Mme Kalla, pour l'encadrement que j'ai bénéficié et pour m'avoir intégré sans appréhension dans ce si cher pays qu'est le Cameroun;*

tous les enseignants du département de physique de la Faculté des Sciences à l'Université Marien NGouabi : le Professeur Jean Goma-Maniongui, le Professeur Dominique Nganga, le Professeur Anaclet Tsomambe, le Professeur Clobite Bouka Biona, aux Docteurs Paul Sand Moussounda, Saturnin Enzonga, Alexis Minga, Blaise Maloumbi, Gilbert Okoumou, Raymond Gentil Elenga, Marcel Tsika, pour le souci qu'ils ont de former les étudiants. Je voudrai remercier ici les Doyens de la Faculté les Professeurs Jean Mouali et Jean Maurille Ouamba pour les efforts qu'ils ont consenti dans la reconstitution de leur institution. Je n'oublie pas aussi mes collèges Landry Goma et Bienvenu Ndinga.

Je tiens également à remercier tous les étudiants de la première, troisième et quatrième promotions du CEPAMOQ pour leur soutien moral. Particulièrement à *Landry Mouketo* pour avoir apporté une contribution dans ce travail et pour des discussions enrichissantes;

Mais qu'aurait été le CEPAMOQ sans la préence de mes camarades de la deuxième promotion. Il méritent tous amplement leur place au sein de cette longue liste de remerciements : *Celsus Bouri, Alix Dehayem Massop, Marcel Ngoko Djiokap, Saidou, Falama Souley, Paul Edimo, Yvette Flore Tchuente Siaka, Olivier François Waffeu Tamo* pour l'esprit d'équipe qui nous a animé, pour les joies et les peines que nous avons partagées ensemble;

A *Merlin Ngachin* et Martine Epoupa pour l'hospitalité et l'amitié dont ils ont manifesté à mon égard. Sans oublier *Alex Ngwa Ebonge*, Nicodème Djiedeu et *Réné Mbanga*. Et mes excuses à tous ceux dont le nom m'aurait échappé.

Ce travail a été réalisé au sein du GSMC (Groupe de Simulations Numériques en Magnétisme et Catalyse) de l'Université Marien NGouabi (Brazzaville-Congo) et au CEPAMOQ (Centre de Physique Atomique Moléculaire et Optique Quantique, Centre affilié à "the Abdus Salam Centre for Theoretical Physics" (ICTP)) de l'Unversité de Douala.

Je remercie le Bureau des Relations Extrieures de l'ICTP pour le financement partiel de ce travail à travers le projet OEA-AC-71.

Les ressources computationnelles ont été fournies par :

- le « Consorzio Interuniversitario per le Applicazioni di Supercalcolo Ler Universitá i Ricerca » (CASPUR) sous le projet « Electronic and magnetic properties on Mn-based materials and nanostructures »;
- et le CINECA par le biais de la section "Condensed Matter" du Centre International de Physique Théorique (ICTP).

Ma gratitude s'adresse à M. *Mario Rosati* et au Professeur *Sandro Scandolo*, respectivement, responsable des ressources computationnelles de CASPUR et du groupe condensed matter de l'ICTP.

Je remercie de tout cœur le « Sandwich Training Educational Programme » (STEP) de l'ICTP pour avoir financé quatre séjours à l'ICTP. Ce financement m'a permis de réaliser ce travail. Mes remerciements vont également aux dirigiants du STEP, à savoir, les Professeurs *Daniele Treleani* et *Gallieno Denardo*. Je n'oublie pas aussi les deux secrétaires de ce programme : Mesdames *Eleonora Crotta* et *Dorotea Calligaro*.

Enfin, je tiens à remercier le Service de Coopération et d'Action Culturelle de l'Ambassade de France au Congo-Brazzaville pour avoir financé deux mois de séjour à l'IPCMS.

Propriétés électronique et magnétique de Nanostructures à base de Mn

<u>Résumé</u>

Ce travail de thèse comporte, essentiellement, une étude des propriétés électroniques et magnétiques de nanostructures de manganèse (Mn). La carte magnétique et l'interaction d'échange dans ces alliages sont déterminées par des calculs ab initio de structures de bandes.

Le Mn, élément 3*d* du milieu de la première série des métaux de transition, a pris une part importante dans ce travail. Cet élément, connu pour sa complexité structurelle et magnétique, est étudié, dans un premier temps, en terme de films minces de l'alliage Ni-Mn sur le substrat Co par la méthode TB-LMTO. Plusieurs configurations magnétiques sont prises en compte, afin de tirer plus d'informations sur la structure magnétique de l'alliage Ni-Mn à la lumière des données expérimentales disponibles.

Ensuite, une étude de la carte magnétique de l'alliage ordonné FeMn séparé par le spaceur non magnétique Cu par la méthode TB-LMTO, est présentée. Ce système présente un couplage d'échange entre films de FeMn au travers de Cu.

Enfin, une investigation sur le magnétisme des nanostructures Mn et MnNi sur Ni/Cu par la méthode PWscf est rapportée dans le dernier chapitre de cette thèse, et les résultats sont comparés à ceux des travaux expérimentaux effectués sur ce système.

<u>Title</u>

Electronic and magnetic properties of Mn-based nanostructures

<u>Abstract</u>

In this work, we focus on the electronic and magnetic properties of manganese (Mn) nanostructures. Magnetic map and exchage interaction in these alliages are determined by means of ab initio electronic band structure calculations.

Mn, which is a 3*d* element of the middle of the first transition metal series, took an important part of this work. This element, which is known by its structural and magnetic complexity, is first studied in term of thin films of Ni-Mn alloy on Co substrate by means of TB-LMTO méthod. Several magnetic configurations were taken into account, in order to get out more informations on the magnetic structure of Ni-Mn alloy with respect to available experimental findings.

A study on magnetic map of FeMn ordered alloys separeted by Cu spacer, by means of TB-LMTO method, is presented. These systems show an exchange coupling between FeMn films across Cu spacer.

A magnetic investigation of Mn and MnNi nanostructures on Ni/Cu by the PWscf method is presented in the last chapter of this thesis, and the results are compared to available experimental works.

Discipline

Matière condensée

Mots-clés

Manganèse, nanostructure, films minces magnétiques, calcul de structure de bande, propriétés électroniques et magnétiques, couplage d'échange, couplage d'exchange bias, surfaces et interfaces, spaceur non magnétique.

Acronymes

AE, All-Electron

- ARPS, Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy
- ASA, Atomic Sphere Approximation
- DFT, Density Functional Theory
- FCC, Face Centered Cubic
- FLAPW, Full Potential Linearized Augmented Plane Wave
- GGA, Generalized Gradient Approximation
- GGC, Generalized Gradient Correction
- GMR, Giant Magneto Resistance
- LDA, Local Density Approximation
- LDOS, Local Density of State
- LEED, Low energy electron diffraction
- LSDA, Local Spin Density Approximation
- MEED, Medium energy electron diffraction
- MOKE, Magneto-optical Kerr effect measurements
- M-RAM Magneto-Resistive Random Access Memory

MT, Muffin-Tin

- PDOS, Projected Density of State
- PW, Perdew-Wang

PWscf, Plane Waves self-consistent field

RHEED, Reflection High Energy Electron Diffraction

soft XAS, soft X-ray Absorption Spectroscopy

TB-LMTO, Tight-Binding Linear Muffin-Tin Orbitals

TEM, Transmission Electron Microscopy

XMCD, X-Ray Magnetic Circular Dichroism

XMLD, X-Ray Magnetic linear Dichroism

XRD, X-Ray Diffraction

Table des matières

Li	ste d	es enseignants de l'Université de Douala	i
D	édica	ces	v
R	emer	ciements	vii
R	ésum	é et Abstract	ix
\mathbf{A}	crony	mes	xi
In	trod	uction Générale	1
1	Thé aux 1.1 1.2 1.3 1.4 1.5 1.6 1.7	orie générale de la structure électronique des matériaux et applicationméthodes de calcul de structures de bandes PWscf et TB-LMTOIntroductionIntroductionHamiltonien exact du CristalApproximation de Born-OppenheimerApproximation du champ moyenThéorie de la Fonctionnelle Densité (DFT)1.5.1Equations de Kohn-Sham1.5.2Approximation de la Densité Locale (LDA) et les améliorationsMéthodes de calcul de structure électronique dans les solides parfaitsMéthode des orbitales Muffin-Tin linéarisées en liaisons fortes (TB-LMTO)1.7.1Equation séculaire1.7.2Approximation de la sphère atomique (ASA)1.7.3Approximation des liaisons fortes (TB)1.7.4Solutions dans la zone interstitielle1.7.5Solutions sur un site atomique1.7.6Orbitales Muffin-Tin linéarisées1.7.7Linéarisation de l'énergie1.7.8Orbitales Muffin-Tin linéarisées1.7.9Matrices Hamiltonienne et de recouvrement1.7.9Méthode d'ondes planes de type pseudopotentiel1.8.1Théorie de pertubation de la fonctionnelle densité (DFPT)	5 5 6 7 8 10 13 16 17 19 20 21 21 22 25 27 28 30 32 32
		Dynamique du réseau à partir de la théorie de structure électronique1.8.2Résolution des équations de Kohn-Sham dans la base d'ondes planes1.8.3Pseudopotentiels « ultradoux » de Vanderbilt [31]1.8.4Energie totale, Hamiltonien et Force sur chaque atome	32 34 37 40

		1.8.5 Calculs de la polarisation magnétique	42		
		1.8.6 Données essentielles du code « espresso »	42		
		1.8.7 Procédure d'autocohérence	43		
2	Magnétisme des films minces de l'alliage Ni-Mn sur le substrat Co par				
	TB-	LMTO	45		
	2.1	Introduction	45		
	2.2	L'exchange bias et les modèles proposés	45		
	2.3	Motivations	48		
	2.4	Modèle numérique	49		
	2.5	$(Ni_{0.50}Mn_{0.50})/Co(001)$ fcc	52		
		2.5.1 Non relaxé	52		
		2.5.2 Relaxé	54		
	2.6	$(Ni_{0.50}Mn_{0.50})_2/Co(001)$ fcc	57		
	2.7	$(Ni_{0.50}Mn_{0.50})_3/Co(001)$ fcc	58		
	2.8	$(N_{10.50}Mn_{0.50})_4/Co(001)$ fcc	59		
	2.9	Monocouche de l'alliage $N_{1-x}Mn_x$ sur le substrat Co(111) fcc, $x = 0.33; 0.50; 0.66$	63		
	2.10	Conclusion	67		
3	Inte	eraction d'échange entre les films $Fe_{0.50}Mn_{0.50}$ au travers de Cu par TB-			
	LM'	ТО	69		
	3.1	Introduction	69		
	3.2	La magnétorésistance et l'historique	69		
	3.3	Motivations	72		
	3.4	Revue de la littérature sur les films d'alliage FeMn	74		
	3.5	Modèle numérique	75		
	3.6	Résultats et discussion	78		
		3.6.1 Face cristallographique (001) avec 5 plans de Cu	78		
		3.6.2 Face cristallographique (111) avec 6 plans de Cu	82		
	0.7	3.6.3 Face cristallographique (001) avec 6 plans de Cu $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	85		
	3.7	Conclusion	86		
4	Mag	gnétisme des nanostructures Mn et MnNi sur Ni/Cu par PWscf	89		
	4.1	Introduction	89		
	4.2	Méthode utilisée	92		
	4.3	Structure électronique et magnétique de la surface propre du Ni déposée sur Cu	95		
		4.3.1 Ni/Cu(001)	95		
		$4.3.2 \text{Ni/Cu(111)} \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots $	95		
		$4.3.3 \text{ Ni/Cu}(011) \dots $	95		
	4.4	Structure électronique et magnétique de la mono-couche de Mn sur Ni/Cu	97		
		4.4.1 $Mn/Ni/Cu(001)$	99		
		4.4.2 $Mn/Ni/Cu(111)$	100		
	4 -	4.4.3 $Mn/Ni/Cu(011)$	102		
	4.5	Structure electronique et magnétique de la mono-couche de l'alliage ordonné	111		
		$\frac{1}{1} \frac{1}{1} \frac{1}$			
		4.5.1 $\text{WIII-NI}/\text{NI}/\text{Ou}(\text{UUI})$	112 112		
		$4.5.2 \text{NIII-INI/INI/Ou(111)} \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots $	13		

		4.5.3	Mn-Ni/Ni/Cu(011)	. 114	
	4.6	Struct	ure électronique et magnétique de la bi-couche de l'alliage ordonné Mn-Ni		
		sur Ni	1/Cu	. 116	
		4.6.1	$(Mn-Ni)_2/Ni/Cu(001)$. 117	
		4.6.2	$(Mn-Ni)_2/Ni/Cu(111)$. 118	
		4.6.3	$(Mn-Ni)_2/Ni/Cu(011)$. 120	
	4.7	Discus	ssion et conclusion	. 122	
Co	onclu	ision g	énérale et perspectives	127	
A	Apr [12]	oroxim	ation de la densité de spin local (LSDA) de von Barth et Hed	in 131	
	[]			101	
B Approximation du gradient généralisé de Langreth-Mehl-Hu (GG				I)	
	[13]			135	
\mathbf{C}	Approximation du gradient généralisé de Perdew-Wang-91 [14, 15]				
D	Dér	ivatio	n du potentiel d'échange-corrélation dans l'approche GGA-LM	Н	
	[13]			141	
\mathbf{E}	App	olicatio	ons des nanostructures magnétiques	145	
Bi	bliog	graphie	2	149	

XV

Introduction générale

Il est connu que la boussole a constitué la première innovation technologique liée à l'étude du magnétisme par les philosophes grecs. Les matériaux magnétiques dans les moteurs et générateurs avaient une contribution essentielle à la révolution électrique du XIX^e siècle. Les premières mémoires d'ordinateurs étaient constitués des tores de ferrite, et le stockage de données est toujours lié aux bandes et disques magnétiques [1]. Les propriétés magnétiques dérivent fondamentalement de la structure cristallographique du solide et de l'existence de spins non appariés sur les atomes le constituant.

En effet, un atome est magnétique à l'état libre s'il est porteur d'un moment magnétique permanent. Toute substance matérielle est formée d'un ensemble d'atomes qui peuvent être soit non magnétiques soit magnétiques; dans ce dernier cas, la direction et parfois le module du moment magnétique peuvent dépendre de l'environnement particulier de chaque atome (nature et position des atomes voisins, température, champs magnétiques appliqués). La description du magnétisme des atomes constituant les solides est plus complexe que celle du magnétisme des atomes libres, car il s'agit alors d'un problème à N corps, impossible à résoudre exactement.

Sur le plan expérimental, depuis la mise en œuvre de la méthode d'épitaxie par jets moléculaires —qui permet de disposer les atomes sur un substrat et de contrôler couche atomique par couche atomique la croissance d'un film monocristallin— et la mise au point des nouvelles techniques d'investigation de la matière basées sur le dichroïsme magnétisme (XMCD) et l'effet Kerr Magnéto-Optique (MOKE) ainsi que les progrès dans les techniques du vide, l'étude du magnétisme des couches métalliques est en plein essor. On peut ainsi obtenir des matériaux synthétiques en structures multicouches constituées d'empilement de matériaux différents avec des propriétés magnétiques ajustables à "volonté".

Un grand intérêt est porté sur le magnétisme des surfaces (couches superficielles) des métaux de transition tant les applications dans, par exemple l'enregistrement magnétique, les capteurs et la catalyse sont immenses. Les propriétés magnétiques de ces métaux sont liées à leur configuration électronique externe non saturée (cf. tableau périodique des éléments de Mendeleïev). Il parait de plus en plus urgent de concevoir des matériaux nouveaux pour répondre aux exigences des nouvelles technologies de l'information et de la communication, la quantité d'information à stocker devenant de plus en plus grande.

Sur le plan théorique, de nouvelles possibilités sont devenues récemment envisageables. Il s'agit de tirer parti des possibilités de simulation offertes par les développements actuels de l'informatique liés à la puissance des ordinateurs d'une part, et les méthodes quantiques utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, *Density Functional Theory*) d'autre part [2].La mise au point récente de programmes ab initio adaptés permet l'étude rigoureuse de la structure électronique et la polarisation. Les programmes les plus courants utilisent le théorème de Bloch et nécessitent donc des systèmes périodiques. En présence d'un défaut (ponctuel, surface...) il est nécessaire de restaurer la périodicité de translation. La technique de supercellule [3] est bien adaptée, consistant à construire une grande maille élémentaire contenant le défaut. Cette maille est répétée dans les trois directions.

L'un des principaux axes de recherche du Groupe de Simulations Numériques en Magnétisme et Catalyse (GSMC) de la Faculté des Sciences à l'Université Marien NGouabi de Brazzaville est orienté vers le magnétisme de surface et interface des films.

Ce travail se veut une contribution à une meilleure compréhension des propriétés électronique et magnétique de nanostructures à base de Manganèse (Mn). Si le magnétisme du manganèse (Mn) atomique est expliqué, celui du Mn massif reste difficile à apprécier à cause de la multitude d'atomes non équivalents (point de vue magnétique). En effet, le Mn de part sa position dans le tableau périodique a la particularité d'avoir un moment magnétique atomique de 5 μ_B et d'être polymorphe dans sa croissance. Aussi, ces propriétés magnétiques sont sensibles à son environnement. Cela justifie donc les investigations sur les nanostructures comme les monocouches métalliques à 2D avec des substrats bien connus [4]. Il s'agit alors non pas seulement d'étudier leurs configurations magnétiques mais surtout, dans le cas du contact avec les ferromagnétiques comme le Fe, Co et Ni d'explorer la possibilité d'induire une composante ferromagnétique (FM) dans le Mn. Le stabiliser dans une matrice pour en faire un ferromagnétique fort constitue un des gages de l'ingénieurie des nanostructures magnétiques, d'ou l'intérêt entre autres de la problématique de ce travail.

Dans un premier chapitre, nous présentons le cadre théorique des calculs ab initio dans lequel sera effectué ce travail. Nous rappellerons le développement des méthodes de calculs de structure électronique, et nous exposerons les fondements de la DFT. Les approximations utilisées pour traiter la partie échange et corrélation de l'énergie seront abordées. Nous présenterons également l'application de la DFT aux orbitales de muffin-tin linéarisées en liaisons fortes dans l'approximation de la sphère atomique (méthode TB-LMTO-ASA) puis aux ondes planes de type pseudopotentiel (méthode PWscf).

Le deuxième chapitre sera consacré à l'étude des configurations magnétiques du prototype de système exchange bias NiMn/Co par TB-LMTO, en reférence au système FeMn/Co étudié par M'Passi-Mabiala *et al.* [5]. La structure magnétique des films de l'alliage Ni-Mn en fonction de l'épaisseur sur le substrat Co(001) d'un part, et la monocouche de Ni-Mn sur Co(111) en fonction de la concentration de Mn d'autre part, seront explorés. Nous tenterons d'expliquer, au niveau de l'interface, le couplage ferromagnétique présent dans l'alliage ainsi que la forte polarisation de Mn. L'influence de l'orientation cristalline sera aussi prise en compte dans la discussion.

Dans le troisième chapitre, nous déterminons la carte magnétique des multicouches de l'alliage ordonnée $Fe_{0,50}Mn_{0,50}$ séparés par le spaceur non magnétique Cu sur la face cristallographique (001), par TB-LMTO. L'effet de l'épaisseur (n = 1-3) du film de l'alliage sera pris en compte afin de mieux comprendre la nature du couplage d'échange existant entre ces films adjacents au Cu. Nous regarderons aussi l'influence de l'épaisseur de Cu sur les propriétés magnétiques de ces films. Une étude complémentaire sur la face (111) sera faite pour apprécier l'influence de l'orientation cristallographique sur le magnétisme de ces couches de FeMn. Dans le quatrième chapitre, nous explorons la carte magnétique des nanostructures de Mn et MnNi sur Ni/Cu par PWscf. Le passage à cette nouvelle méthode (d'ondes planes de type pseudopotentiel) est principalement dû au fait que le calcul des forces, c'est à dire de l'optimisation de géométrie, y est plus facile. Nous tenterons d'expliquer la formation et la stabilité de l'alliage ordonnée de surface Ni-Mn par la diffusion de Mn au travers du substrat Cu, lors du dépôt d'une couche de Mn. L'exploration de la structure magnétique dans les nanostructures de Mn et MnNi suivant les faces cristallographiques (001), (111) et (011), sera l'objet de cette investigation.

Enfin, la conclusion générale permettra de résumer les principaux enseignements de ce travail.

Chapitre 1

Théorie générale de la structure électronique des matériaux et application aux méthodes de calcul de structures de bandes PWscf et TB-LMTO

1.1 Introduction

La théorie des bandes se donne pour tâche l'examination du comportement des électrons dans la matière et leurs propriétés. Dans un atome isolé, ou une molécule composée de quelques atomes, seuls quelques niveaux d'énergie discrets sont autorisés. Dans le cas d'un matériau cristallin par contre, comme il y a un très grand nombre d'atomes, les niveaux se chevauchent et forment des bandes.

Un but important de la théorie de la matière condensée est le calcul de la structure électronique pour les solides. La théorie de la matière condensée est utile non seulement dans la compréhension et l'interprétation des expériences, mais il devient également un outil prédictif de la physique et chimie de la matière condensée, et de la science des matériaux.

Ces matériaux sont le siège d'interactions entre électrons et noyaux des atomes qui les constituent. L'étude de ces systèmes (l'ensemble que constitue ces matériaux) se ramène à la résolution du problème à plusieurs corps et en particulier au calcul de l'état fondamental d'un système à N électrons interagissant d'un cristal. En principe, toute la connaissance du système peut-être obtenue à partir de la fonction d'onde de la mécanique quantique. Ceci est obtenu (cas non-relativiste) en résolvant l'équation de Schrödinger de l'ensemble des électrons du système. En pratique, cependant, résoudre un tel problème à N (10^{23}) particules est impossible. Ce chapitre va être consacré à une brève description des méthodes et approximations, introduites pour résoudre ce problème à plusieurs particules. C'est pour ces raisons que Kohn et Sham [6] ont appliqué à la théorie de la fonctionnelle densité (DFT), mise sur pied par Hohenberg et Kohn [7], l'approximation de la densité locale (LDA) [6]. Cette théorie de Hohenberg et Kohn est en principe, une théorie exacte de l'état fondamental. Comme son nom le suggère, le paramètre variationnel fondamental est la densité de charge électronique plutôt que la fonction d'onde électronique. Dans ce formalisme, le problème à N électrons interagissant est reformulé en un problème à N équations mono-électronique où chaque électron interagit avec les autres électrons via un potentiel effectif. Ces interactions sont alors calculées en utilisant les approximations de la densité locale (LDA) [6], ou bien les corrections de gradient à l'échange-corrélation, apportées à la LDA. La méthode TB-LMTO-ASA des orbitales de muffin-tin linéariées en liaisons fortes dans l'approximation de la sphère atomique, et la méthode PWscf développée à partir d'une base d'ondes planes de type pseudopotentiel vont être utilisées pour la résolution des équations de Kohn-Sham mono-électronique. Le théorème de Hellmann-Feynman peut-être alors invoqué pour la détermination des forces s'exercant sur chaque atome du système.

1.2 Hamiltonien exact du Cristal

Le cristal est une association ordonnée d'atomes lesquels sont constitués du noyaux autour duquel gravite les électrons. Le problème théorique fondamental de la matière condensée est de comprendre l'organisation intime de ces particules, à l'origine de leurs propriétés. La mécanique classique prouve ses limites dans la résolution de ce type de problème et du coup on a recours à la mécanique quantique dont l'équation principale est celle de Schrödinger :

$$\mathscr{H}_{cris}\Psi(\vec{r},\vec{R}) = E_{cris}\Psi(\vec{r},\vec{R})$$
(1.2.1)

 \mathscr{H}_{cris} et $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ sont respectivement l'Hamiltonien et la fonction d'onde du cristal. $\vec{r} \equiv \{\vec{r_i}\}$ et $\vec{R} \equiv \{\vec{R_I}\}$ dénotent respectivement l'ensemble des coordonnées des électrons et des noyaux.

Le problème général peut-être posé en terme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le crystal. L'Hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$\mathscr{H}_{cris} = T_n + T_e + U_{ions} + U_{ne} + U_{ee} \tag{1.2.2}$$

 T_n est l'énergie cinétique des noyaux, T_e l'énergie cinétique des électrons, U_{ions} l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux, U_{ne} l'énergie d'interaction noyaux-électrons et U_{ee} l'énergie d'interaction entre les électrons.

L'équation (1.2.1) associée à l'Hamiltonien (1.2.2) \mathscr{H}_{cris} traduit un problème à N-corps, que l'on ne sait résoudre qu'au moyen de certaines approximations.

1.3 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approche de Born-Oppenheimer est fondée sur le fait que les électrons, dont la masse est beaucoup plus faible que celle des noyaux (environ 1800 fois moins qu'un nucléon), se déplacent beaucoup plus rapidement que ces derniers. En d'autres termes, ils s'adaptent presque instantanément aux positions des noyaux. Ainsi, leur comportement n'est pratiquement pas modifié par les faibles déplacements des noyaux, que l'on peut considérer comme figés dans leurs positions instantanées. On considère donc que les électrons se déplacent dans un champ généré par les noyaux figés, ce qui permet de découpler les degrés de liberté électroniques et ceux des ions ou Noyaux :

$$\Psi(\vec{r},\vec{R}) = \sum_{m} \Phi_m(\vec{R})\Theta_m(\vec{r},\vec{R})$$
(1.3.1)

 $\Phi_m(\vec{R})$ étant la fonction d'onde des noyaux et $\Theta_m(\vec{r}, \vec{R})$ la fonction d'onde électronique pour une configuration m des noyaux. La somme s'étend sur l'ensemble des configurations possibles m des noyaux. L'Hamiltonien du système (1.2.2) est appliquée à la fonction d'onde totale du système $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ traduit par l'équation (1.3.1). En opérant quelques transformations, on aboutit aux équations suivantes, décrivant respectivement les noyaux (1.3.2) et les électrons (1.3.3):

$$\begin{cases} \mathscr{H}_{m}^{cris}\Phi_{m}(\vec{R}) = E_{m}^{cris}\Phi_{m}(\vec{R}) \\ \mathscr{H}_{m}^{cris} = T_{n} + E_{m}(\vec{R}) \end{cases}$$
(1.3.2)

$$\begin{cases} \mathscr{H}_{BO}\Theta_m(\vec{r},\vec{R}) = E_m(\vec{R})\Theta_m(\vec{r},\vec{R}) \\ \mathscr{H}_{BO} = T_e + U_{ions} + U_{ne} + U_{ee} \end{cases}$$
(1.3.3)

où \mathscr{H}_m^{cris} , E_m^{cris} , \mathscr{H}_{BO} et $E_m(\vec{R})$ sont respectivement l'Hamiltonien ionique du cristal, l'énergie du cristal, l'Hamiltonien de Born-Oppenheimer et la surface énergie de Born-Oppenheimer, pour une configuration "m" des noyaux du cristal.

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer les degrés de liberté électronique (1.3.3) à la vibration ionique du réseau (1.3.2).

Nous venons donc de réduire la complexité du problème, pour aboutir à un modèle dont la fonction d'onde $\Theta_m(\vec{r}, \vec{R})$ décrit uniquement des électrons. Nous allons voir dans les sections suivantes différentes approches, dans lesquelles on se ramènera à l'étude de N (étant le nombre total d'électrons du système ~ 10²³) fonctions mono-électroniques, nommées orbitales. Ceci nous conduira à la résolution de N équations à un électron dans le champ d'interaction moyen des autres électrons.

1.4 Approximation du champ moyen

Dans l'approximation dite de Hartree, la fonction d'onde électronique $\Theta_m(\vec{r}, \vec{R})$ est écrite comme un produit de N fonctions (orbitales) à un électron :

$$\Theta_m(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_1(\vec{r_1}) \,\psi_2(\vec{r_2}) \,\cdots \,\psi_N(\vec{r_N}) \tag{1.4.1}$$

En substituant, l'équation (1.4.1) dans (1.3.3), on obtient les équations de Schrödinger d'un électron, soumis au potentiel moyen

$$\left[-\nabla^2 + V(\vec{r})\right]\psi_i(\vec{r_i}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r_i}) \qquad (1.4.2)$$

où le premier terme du membre de gauche est l'énergie cinétique de l'électron et, $V(\vec{r})$ est la somme des potentiels de l'électron dus aux ions $V_{ext}(\vec{r})$ et des autres électrons $V_H(\vec{r})$, définis par (en unité atomique de Rydberg, $\hbar = 2m = 1$, $e^2 = 2$)

$$V_{ext}(\vec{r}) = -2\sum_{\vec{R}} \frac{Z}{|\vec{r} - \vec{R}|}$$
(1.4.3)

 et

$$V_H(\vec{r}) = \int d\vec{r'} \,\varrho(\vec{r'}) \,\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r'}|}$$
(1.4.4)

Z est la charge du noyau. La densité électronique $\rho(\vec{r'})$ est donnée par l'expression

$$\varrho(\vec{r'}) = \sum_{i} |\psi_i(\vec{r'})|^2$$
(1.4.5)

Cependant il y a plusieurs caractéristiques fondamentales qui ne peuvent pas être représentées par une simple approximation de Hartree du champ moyen. En particulier le produit des fonctions d'onde mono-électroniques est incompatible avec le principe d'exclusion de Pauli qui impose à la fonction d'onde à N électrons d'être antisymétrique sous la permutation de deux électrons, c'est à dire

$$\Theta(\vec{r}_1,\cdots,\vec{r}_i,\cdots,\vec{r}_j,\cdots,\vec{r}_N) = -\Theta(\vec{r}_1,\cdots,\vec{r}_j,\cdots,\vec{r}_i,\cdots,\vec{r}_N)$$
(1.4.6)

Cette condition ne peut-être satisfaite par une fonction d'onde non nulle de la forme donnée par l'équation (1.4.1). Une généralisation permettant d'incorporer l'antisymétrie est assurée en remplaçant la fonction d'onde de Hartree par un déterminant de Slater. Ce déterminant comprend des fonctions d'onde mono-électroniques comme combinaison linéaire de toutes les fonctions de Hartree dans lesquelles des permutations de $\vec{r_i}$ modulées des poids ±1 sont effectuées de manière à obéir à la règle d'exclusion de Pauli. La fonction d'onde électronique dans l'état fondamental peut-être déterminée variationnellement en utilisant cette fonction d'onde d'essai afin d'obtenir les équations de Hartree-Fock des fonctions mono-électroniques orthogonales ψ_i

$$-\nabla^{2} \psi_{i}(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \psi_{i}(\vec{r}) + V_{H}(\vec{r}) \psi_{i}(\vec{r}) - \sum_{j} \int \frac{d\vec{r}}{|\vec{r} - \vec{r'}|} \psi_{j}^{*}(\vec{r}) \psi_{i}(\vec{r}) \psi_{j}(\vec{r}) \psi_{i}^{*}(\vec{r}) = \varepsilon_{i} \psi_{i}(\vec{r}).$$
(1.4.7)

Ces équations sont différentes de celles de Hartree par le terme d'échange (4^{ieme}) dans le membre de gauche de l'équation (1.4.7). Ressemblant au terme direct (1.4.4) le potentiel de

Hartree, le terme d'échange est non linéaire en ψ_i , mais a la structure d'un opérateur intégral. En conséquence, la complexité ajoutée au calcul Hartree en insérant l'échange des électrons est considérable.

Bien que l'approximation de Hartree-Fock traite parfaitement l'intéraction d'échange des électrons, celle-ci n'est qu'une approximation au premier ordre de l'énergie totale provoquée par l'interactions de plusieurs particules. La corrélation électronique est introduite dans l'approche suivante. Celle-ci est discuté dans la **sous section (1.5.2, page 16)**, où les interactions d'échange et corrélation sont décrites par une simple fonctionnelle de la densité électronique.

1.5 Théorie de la Fonctionnelle Densité (DFT)

Dans ce formalisme, l'énergie d'un système dans l'état fondamental est une fonctionnelle exacte de la densité électronique tridimensionnelle. L'application du principe variationel conduit aux équations de Kohn-Sham. Le point crucial en DFT est que l'énergie d'échangecorrélation n'est pas connue de façon exacte.

Hohenberg et Kohn [7] ont prouvé, à partir de deux théorèmes, que l'énergie totale d'un système dans l'état fondamental E, la fonction d'onde et toutes les autres propriétés électroniques sont déterminées par la seule connaissance de la densité de charge électronique $\varrho(\vec{r})$ en chaque point \vec{r} du volume du système. E est une fonctionnelle de $\varrho(\vec{r})$ et, est représentée par $E [\varrho(\vec{r})]$. En d'autres termes, les propriétés de l'état fondamental sont totalement déterminées par le nombre total N d'électrons du système et par le potentiel externe dû au champ des noyaux $V_{ext}(\vec{r})$.

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn sont formulés comme suit :

Théoreme 1.5.1. L'énergie de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons dans un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ peut s'écrire :

$$E\left[\varrho(\vec{r})\right] = \int d\vec{r} \,\varrho(\vec{r}) \,V_{ext}(\vec{r}) + F[\varrho(\vec{r})] \qquad (1.5.1)$$

où $F[\varrho(\vec{r})]$ est une fonctionnelle universelle de ϱ , contenant les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie. Cette fonctionnelle $F[\varrho(\vec{r})]$ est universelle dans le sens qu'elle ne dépend pas du potentiel externe qui agit sur le système. Elle n'est pas connu de manière exacte. $\varrho(\vec{r})$ définit la densité électronique. Le terme $\int V_{ext}(\vec{r})\varrho(\vec{r})d\vec{r}$ représente l'interaction noyaux-électrons. **Théoreme 1.5.2.** La fonctionnelle $E[\varrho(\vec{r})]$ atteint son minimum selon les variations de $\varrho(\vec{r})$ quand la densité a sa valeur de l'état fondamental :

$$E_0 = \min_{\varrho} E[\varrho(\vec{r})] \tag{1.5.2}$$

La valeur minimale de $E[\varrho(\vec{r})]$ est l'énergie de l'état fondamental. La densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental.

Ainsi, la détermination de la densité électronique et de l'énergie totale dans l'état fondamental devient extrêmement simple comparée à la résolution du problème des équations de Schrödinger avec 3N degrés de liberté : on varie juste la densité $\rho(\vec{r})$, sans tenir compte du nombre de particules impliquées, jusqu'à obtenir le minimum de $E[\rho]$.

La DFT est apparue comme un outil extrêmement puissant dans l'analyse d'une large variété de systèmes aussi divers que les atomes, molécules, solides en volume et en surface, liquides, plasmas denses, matière nucléaire et systèmes d'ions lourds. Elle est aussi à la base de tous calculs de structure électronique modernes.

Récapitulons brèvement les équations fondamentales de la DFT en considérant un cristal constitué d'électrons sans spin. L'énergie d'un gaz d'électrons en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ peut-être écrite comme

$$E[\varrho] = \int d\vec{r} \,\varrho(\vec{r}) \,V_{ext}(\vec{r}) + U_{ions} + F[\varrho] \qquad (1.5.3)$$

Formellement, la fonctionnelle universelle $F[\varrho]$ est déterminée par la relation :

$$F[\varrho] = T[\varrho] + U_{ee}[\varrho]$$
(1.5.4)

traduisant la somme de l'énergie cinétique $T[\varrho]$ du système électronique et de l'interaction électronique U_{ee} . Ne connaissant pas d'expression ni de T ni de U_{ee} , Kohn et Sham ont proposé les deux séparations suivantes :

1. la première,

$$T\left[\varrho(\vec{r})\right] = T_s\left[\varrho(\vec{r})\right] + \left(T\left[\varrho(\vec{r})\right] - T_s\left[\varrho(\vec{r})\right]\right)$$
(1.5.5)

où $T_s[\varrho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction et de même densité électronique. Ce terme vient d'une construction artificielle. L'expression de T_s en fonction de $\rho(\vec{r})$ n'est pas connue, mais en revanche l'on sait la calculer en réintroduisant une description orbitalaire

$$T_s\left[\varrho(\vec{r})\right] = \sum_i n_i \int d\vec{r} \,\psi_i^*(\vec{r}) \,\left(-\nabla^2\right) \,\psi_i(\vec{r}) \tag{1.5.6}$$

où n_i sont les nombre d'occupation des orbitales et, la densité électronique se définit par l'expression

$$\varrho(\vec{r}) = \sum_{i} n_{i} |\psi_{i}(\vec{r})|^{2}$$
(1.5.7)

2. la deuxième,

$$U_{ee}\left[\varrho(\vec{r})\right] = E_H\left[\varrho(\vec{r})\right] + \left(U_{ee}\left[\varrho(\vec{r})\right] - E_H\left[\varrho(\vec{r})\right]\right)$$
(1.5.8)

où $E_H[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'interaction coulombienne d'une distribution de charge classique, c'est-à-dire qui ne prend pas en compte l'aspect discret des électrons. Elle s'écrit :

$$E_H \left[\varrho(\vec{r}) \right] = \int d\vec{r} \, \varrho(\vec{r}) \, V_H(\vec{r}) \tag{1.5.9}$$

Finalement, $F\left[\varrho(\vec{r})\right]$ s'exprime en trois termes

$$F[\varrho(\vec{r})] = T_s[\varrho(\vec{r})] + E_H[\varrho(\vec{r})] + E_{xc}[\varrho(\vec{r})]$$
(1.5.10)

dont le troisième terme du membre de droite de l'équation (1.5.10) définit l'énergie d'échange et de corrélation

$$E_{xc}\left[\varrho(\vec{r})\right] = \left(U_{ee}\left[\varrho(\vec{r})\right] - E_{H}\left[\varrho(\vec{r})\right]\right) + \left(T\left[\varrho(\vec{r})\right] - T_{s}\left[\varrho(\vec{r})\right]\right)$$
(1.5.11)

Dans $E_{xc} [\varrho(\vec{r})]$, l'énergie d'échange provient du fait que la fonction d'onde d'un système à plusieurs électrons (des fermions) doit être antisymétrique vis à vis de l'échange de n'importe quelle paire d'électrons. Cette antisymétrie produit une séparation spatiale entre les électrons de même spin, ce qui réduit l'énergie de Coulomb du système électronique. C'est cette contribution qui est appelée énergie d'échange. L'énergie d'échange d'un gaz d'électrons uniforme est connue. L'énergie de Coulomb peut être réduite encore si les électrons de spins opposés sont séparés spatialement. C'est cette différence qui est appelée énergie de corrélation. Cependant, il est très difficile de calculer l'énergie de corrélation d'un système complexe. En résumé,

 $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est un terme contenant les contributions d'échange et de corrélation à l'énergie ainsi que la contribution provenant des interactions électroniques non prises en compte dans T_s et E_H .

Finalement la seule inconnue de notre problème devient alors le terme d'échange et de corrélation $E_{xc} [\varrho(\vec{r})]$ qui n'est pas plus facile à calculer que $F [\varrho(\vec{r})]$ mais qui, comme on le vérifie, a l'avantage d'être beaucoup plus petit. Il est surtout beaucoup plus petit que $\int d\vec{r} \, \varrho(\vec{r}) \, V_{ext}(\vec{r}), \, T_s [\varrho(\vec{r})]$ et $E_H [\varrho(\vec{r})]$, trois termes qui déterminent de façon générale les propriétés du système.

1.5.1 Equations de Kohn-Sham

Le théorème de Hohenberg et Kohn stipule que toutes les propriétés physiques d'un système d'électrons en interactions sont déterminées par la seule connaissance de sa distribution de densité de charge dans l'état fondamental. Cette propriété est valable indépendamment de la forme précise de l'interaction électron-électron. En particulier, quand l'interaction électron-électron cesse d'exister, $F[\varrho(\vec{r})]$ définit l'énergie cinétique dans l'état fondamental d'un système d'électrons sans interaction, c'est à dire la fonctionnelle $T_s[\varrho(\vec{r})]$ de sa distribution densité de charge dans l'état fondamental. Ce fait était utilisé par Kohn et Sham [6] pour remplacer le problème d'un système d'électrons en interactions par un problème équivalent sans interactions.

L'énergie totale du système d'électrons en interaction dans l'état fondamental avec les noyaux fixés sur les positions \vec{R} s'obtient

$$\min_{\Theta} \left\{ \langle \Theta | \mathscr{H}_{BO} | \Theta \rangle \right\} = \min_{\{\psi_i\}} E^{KS} \left[\{\psi_i\} \right]$$
(1.5.12)

Comme l'énergie minimale de Kohn-Sham [6]

$$E^{KS} [\{\psi_i\}] = T_s [\{\psi_i\}] + \int d\vec{r} \,\varrho(\vec{r}) \,V_{ext}(\vec{r}) + \int d\vec{r} \,\varrho(\vec{r}) \,V_H(\vec{r}) + E_{xc} [\varrho] + U_{ions}(\vec{R})$$
(1.5.13)

est une fonctionnelle explicite de l'ensemble des fonctions auxiliaires $\{\psi_i(\vec{r})\}$ (orbitales de

Kohn-Sham), ces dernières satisfont la relation d'orthogonalité

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \tag{1.5.14}$$

La densité de charge associée

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} n_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \qquad (1.5.15)$$

est obtenue à partir d'un déterminant de Slater construit avec les orbitales occupées, où $\{n_i\}$ est le nombre entier d'occupation de l'orbitale $\psi_i(\vec{r})$.

Le premier terme dans la fonctionnelle de Kohn-Sham (1.5.13) est l'énergie cinétique d'un système de référence sans interactions

$$T_s\left[\{\psi_i\}\right] = \sum_{i=1}^N n_i \langle \psi_i | -\nabla^2 | \psi_i \rangle \qquad (1.5.16)$$

contenant le même nombre d'électrons soumis au même potentiel externe comme dans le système complètement en interaction. Le second terme vient du potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$, fixé dans la plupart des cas. C'est le potentiel dû aux noyaux dans lequel les électrons se meuvent. Le troisième terme est l'énergie électrostatique de la densité électronique et, est obtenue à partir du potentiel de Hartree

$$V_H(\vec{r}) = \int d\vec{r'} \frac{\varrho(r')}{|\vec{r} - \vec{r'}|}$$
(1.5.17)

qui en retour est relié à la densité à travers la relation

$$\Delta V_H(\vec{r}) = -4\pi \varrho(\vec{r}) \tag{1.5.18}$$

de l'équation de Poisson. Le quatrième terme dans la fonctionnelle de Kohn-Sham, est la fonctionnelle échange-corrélation $E_{xc} [\varrho]$. Finalement, l'énergie d'interaction des ions est traduite par le dernier terme. Le minimum de la fonctionnelle de Kohn-Sham est obtenu en variant la fonctionnelle (Eq. (1.5.13)) pour un nombre fixé d'électrons, par rapport aux orbitales assujetties à la contrainte d'orthogonalité. Ceci conduit aux équations de Kohn-Sham

$$\mathscr{H}^{KS}\psi_i(\vec{r}) = \sum_j \Lambda_{ij}\psi_j(\vec{r}) \qquad (1.5.19)$$

qui sont des équations à un électron impliquant un Hamiltonien effectif \mathscr{H}^{KS} à une particule avec le potentiel local V^{KS} . Où

$$\mathscr{H}^{KS} = -\nabla^2 + V^{KS} \tag{1.5.20}$$

 et

$$V^{KS}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}[\varrho]}{\delta \varrho(\vec{r})}$$
(1.5.21)

Les Λ_{ij} sont les paramètres de Lagrange. Notons que \mathscr{H}^{KS} intègre néanmoins les effets électroniques à plusieurs particules au travers du potentiel d'échange-corrélation

$$\frac{\delta E_{xc}\left[\varrho\right]}{\delta \varrho(\vec{r})} = V_{xc}(\vec{r}) \tag{1.5.22}$$

Une transformation unitaire dans l'espace des orbitales occupées conduit à la forme canonique

$$\mathscr{H}^{KS}\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}) \tag{1.5.23}$$

des équations de Kohn-Sham, ayant pour valeurs propres $\{\varepsilon_i\}$. Une résolution auto cohérente de cet ensemble d'équations permet d'obtenir les orbitales $\psi_i(\vec{r})$, la densité $\rho(\vec{r})$ et le potentiel $V^{KS}(\vec{r})$ de Kohn-Sham à l'état fondamental électronique. L'algorithme de résolution se résume comme suit :

$$\psi_i(\vec{r}) \longrightarrow \varrho(\vec{r}) \longrightarrow V^{KS}(\vec{r}) \longrightarrow \psi_i(\vec{r}) \cdots$$
 (1.5.24)

Dans le cas de système polarisé en spin, l'énergie et le potentiel d'échange-corrélation s'écrivent :

$$E_{xc} = E_{xc} \left[\varrho_{\uparrow}, \varrho_{\downarrow} \right] \tag{1.5.25}$$

$$V_{xc,\sigma}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc} \left[\varrho_{\uparrow}, \varrho_{\downarrow} \right]}{\delta \varrho_{\sigma}(\vec{r})}$$
(1.5.26)

Ici $\sigma = \uparrow, \downarrow$ dénote l'index de spin. L'equation de Kohn-Sham (1.5.23) doit être résolue pour chaque orientation de spin séparément. La densité électronique et la polarisation sont respectivement la somme et la différence des contributions de densités électroniques de spin "up" et "down", traduites par

$$\varrho = \varrho_{\uparrow} + \varrho_{\downarrow} \qquad \qquad m = \varrho_{\uparrow} - \varrho_{\downarrow} \qquad (1.5.27)$$

1.5.2 Approximation de la Densité Locale (LDA) et les améliorations

Kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) pour approximer la fonctionnelle de la densité $E_{xc} [\varrho(\vec{r})]$. Cette approximation est vraie dans le cas d'un système inhomogène, où la variation de la densité électronique par rapport à la densité moyenne est petite. On suppose que la densité électronique varie suffisamment lentement à l'intérieur du système pour que l'on puisse écrire :

$$E_{xc}^{LDA}\left[\varrho(\vec{r})\right] = \int d\vec{r} \,\varrho(\vec{r}) \,\epsilon_{xc}^{hom}\left[\varrho(\vec{r})\right] \tag{1.5.28}$$

où $\epsilon_{xc}^{hom}[\varrho]$ est la densité d'énergie d'un gaz homogène d'électrons de densité ϱ . En d'autres termes, on postule qu'autour de chaque point \vec{r} , on peut remplacer le système réel par un gaz homogène d'électrons de densité $\varrho(\vec{r})$.

Le terme d'échange d'un tel gaz a été déterminé exactement par des techniques Monte-Carlo par Ceperley et Alder [8] qui ont tabulé le terme d'échange-corrélation ϵ_{xc}^{hom} en fonction du rayon de Wigner-Seitz $r_s = \left[\frac{3}{4\pi}\rho(\vec{r})\right]^{\frac{1}{3}}$. Il existe de nombreux travaux de paramétrisation de ϵ_{xc}^{hom} comme par exemple ceux de Vosko et al. [9] ou encore de Perdew et Zunger [10]. Toutes ces fonctionnelles conduisent généralement à des résultats très similaires.

Dans le cas de système polarisé en spin, l'approximation de la densité de spin local (LSDA) a été proposée par von Barth et Hedin [12]. L'énergie et le potentiel d'échange-corrélation s'écrivent :

$$E_{xc}\left[\varrho_{\uparrow},\varrho_{\downarrow}\right] = \int d\vec{r} \,\varrho(\vec{r}) \,\epsilon_{xc}^{hom}\left[\varrho_{\uparrow}(\vec{r}),\varrho_{\downarrow}(\vec{r})\right] \tag{1.5.29}$$

$$V_{xc,\sigma}(\vec{r}). = \frac{\delta E_{xc} \left[\varrho_{\uparrow}, \varrho_{\downarrow}\right]}{\delta \varrho_{\sigma}}$$
(1.5.30)

où σ désigne l'état de spin "up" (\uparrow) ou "down" (\downarrow). L'expression du potentiel sera développée dans l'annexe A.

Les résultats venant d'un calcul LDA sont souvent satisfaisants. Mais l'approximation du gradient généralisé (GGA) permet dans de nombreux cas (mais cela n'est pas systématique) de mieux décrire la liaison et donc de donner de meilleurs résultats sur les énergies totales et de meilleures géométries pour les liaisons faibles. Elle a aussi tendance à mieux prendre en compte l'inhomogénéité de la densité que la LDA. L'énergie d'échange-corrélation en GGA s'écrit de la manière suivante :

$$E_{xc}[\varrho(\vec{r})] = \int d\vec{r} f(\varrho(\vec{r}), |\nabla \varrho(\vec{r})|) \qquad (1.5.31)$$

où f est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité locale.

Comme ϵ_{xc}^{hom} en LDA, en GGA f doit être paramétrée sous forme analytique afin de faciliter les calculs et de même qu'il existe différentes formes de ϵ_{xc}^{hom} en LDA, il existe différentes paramétrisations de la fonction f en GGA.

L'approximation de la densité de spin local (LSDA) de von Barth et Hedin [12], l'approximation de gradient généralisé (GGA) de Langreth-Mehl-Hu [13], et de Perdew-Wang-91 [14, 15] (GGA-PW91) feront l'objet des développements dans les annexes A, B et C. Ces trois fonctionnelles se distinguent au niveau du développement de la fonctionnelle Energie totale, plus précisément dans les expressions de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation . Les deux dernières options sont des corrections de gradient apportées à la première.

1.6 Méthodes de calcul de structure électronique dans les solides parfaits

La résolution du problème à un électron (1.5.23) est considérablement simplifiée lorsque l'on suppose que l'arrangement des noyaux est périodique, c'est-à-dire que le potentiel effectif obéit à la condition de périodicité

$$V_{eff}(\vec{r} + \vec{T}) = V_{eff}(\vec{r})$$
 (1.6.1)

où \vec{T} est un vecteur arbitraire de translation appartenant au réseau du cristal. Une conséquence directe de cette condition est le théorème de Bloch stipulant que chaque solution de l'équation (1.5.23) peut-être marquée par un vecteur \vec{k} telle que

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \exp\left(i\vec{k}\cdot\vec{r}\right)u_{\vec{k}}(\vec{r}) \qquad (1.6.2)$$

où $u_{\vec{k}}$ est une fonction ayant la même périodicité que le réseau du cristal, c'est-à-dire,

$$u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \tag{1.6.3}$$

Par conséquent, il est suffisant de trouver la fonction d'onde $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ dans la cellule primitive, qui est la plus petite région génératrice de l'ensemble du cristal par reproduction dans l'espace. A cause de la condition de périodicité (1.6.1), la région des vecteurs \vec{k} peut-être limitée à une cellule primitive du réseau réciproque, connue sous le nom de première zone de Brillouin [11].

Pour résoudre l'équation de Kohn-Sham (1.5.23), la fonction mono-électronique est développée comme

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{i} c_{i,n\vec{k}} \chi_{i\vec{k}}(\vec{r}), \qquad (1.6.4)$$

où les fonctions de la base $\chi_{i\vec{k}}(\vec{r})$ satisfont la condition de Bloch (1.6.2), et *n* représente l'indice de bande. Les coefficients $c_{i,n\vec{k}}$ s'obtiennent à partir de (dans cette **section**, nous avons omis KS dans l'Hamiltonien \mathscr{H}^{KS}

$$\sum_{j} \left[\langle \chi_{i\vec{k}} | \mathscr{H} | \chi_{j\vec{k}} \rangle - \varepsilon_{j,n\vec{k}} \langle \chi_{i\vec{k}} | \chi_{j\vec{k}} \rangle \right] c_{j,n\vec{k}} = 0, \qquad (1.6.5)$$

où

$$\langle \chi_{i\vec{k}} | \chi_{j\vec{k}} \rangle = \int_{\Omega} \chi^*_{i\vec{k}}(\vec{r}) \chi_{j\vec{k}}(\vec{r}) \, d\vec{r} \qquad (1.6.6)$$

et

$$\langle \chi_{i\vec{k}} | \mathscr{H} | \chi_{j\vec{k}} \rangle = \int_{\Omega} \chi^*_{i\vec{k}}(\vec{r}) \,\mathscr{H} \, \chi_{j\vec{k}}(\vec{r}) \, d\vec{r}, \qquad (1.6.7)$$

 Ω étant le volume de la cellule unitaire. Les énergies $\varepsilon_{i,n\vec{k}}$ sont déterminées par l'équation séculaire

$$\det\left[\langle \chi_{i\vec{k}}|\mathscr{H}|\chi_{j\vec{k}}\rangle - \varepsilon_{j,n\vec{k}}\langle \chi_{i\vec{k}}|\chi_{j\vec{k}}\rangle\right] = 0$$
(1.6.8)

Le résolution de cette équation séculaire permet de déterminer les valeurs propres, les énergies $\varepsilon_{j,n\vec{k}}$, et les valeurs propres, les coefficients $c_{j,n\vec{k}}$, et par la suite remonter aux fonctions d'onde mono-électroniques et aux énergies correspondantes.

Diverses méthodes utilisées dans les calculs de structure électronique se distinguent à partir du choix des fonctions de base $\{\chi_i\}$.

Nous allons décrire deux méthodes distinctes de résolution des équations de Kohn-Sham : la méthode des orbitales muffin-tin linéarisées dans l'approche des liaisons fortes (TB-LMTO) et celle d'ondes planes de type pseudopotentiel implémentée dans le code PWscf. La différence de résolution de ces deux méthodes réside dans le choix approprié de la base de développement des fonctions d'onde de Kohn-Sham.

La méthode TB-LMTO utilise un mélange d'une base des fonctions de Hankel et d'une base d'ondes partielles, par contre la méthode PWscf considère un développement des fonctions dans une base fixe d'ondes planes.

1.7 Méthode des orbitales Muffin-Tin linéarisées en liaisons fortes (TB-LMTO)

Dans ce paragraphe, nous développons le formalisme non relativiste de la méthode TB-LMTO, à titre illustratif. Le code utilisé dans ce travail [16] est une version à scalaire relativiste, c'est à dire le terme du couplage spin-orbite n'est pas présent dans l'Hamiltonien relativiste. Ce code a été intensivement utilisé ces dernières années. Pour plus ample détail, lire la référence [17].

1.7.1 Equation séculaire

La résolution de l'équation de Kohn-Sham

$$\left[-\nabla^2 + V^{KS}(\vec{r})\right]\psi(\vec{r}) = \varepsilon\,\psi(\vec{r}) \tag{1.7.1}$$

nécessite un choix approprié d'une base des fonctions dans laquelle les fonctions d'onde monoélectronique $\psi(\vec{r})$ seront développées.

Dans la méthode LMTO, le cristal est séparé en deux régions. Des sphères, appelées sphères Muffin-tin (MT) [18, 19], centrées sur chaque atome où le potentiel est supposé à symétrie sphérique, et la zone interstitielle où le potentiel est supposé plat ou variant très lentement.

Ainsi, le potentiel Muffin-Tin est donné par l'expression

$$V^{MT}(r) \simeq \sum_{\vec{R}} \mathscr{V}_{\vec{R}}(r_{\vec{R}}) + \mathscr{V}_A \qquad (1.7.2)$$

$$r_{\vec{R}} = |\vec{r}_{\vec{R}}|, \qquad \vec{r}_{\vec{R}} = \vec{r} - \vec{R}$$
 (1.7.3)
où \mathscr{V}_A et $\mathscr{V}_{\vec{R}}$ sont respectivement nuls dans la sphère de rayon $\mathscr{S}_{\vec{R}}$ centrée en \vec{R} et dans la zone interstitielle. \mathscr{V}_A est un potentiel constant dans la zone interstitielle. Et,

$$\mathscr{V}_{\vec{R}}(r_{\vec{R}}) = \begin{cases} V_{\vec{R}}^{KS}(r_{\vec{R}}) & r_{\vec{R}} \leq \mathscr{S}_{\vec{R}} \\ 0 & r_{\vec{R}} > \mathscr{S}_{\vec{R}} \end{cases}$$
(1.7.4)

La fonction d'onde mono-électronique du système doit satisfaire simultanément l'équation de Kohn-Sham dans chaque domaine du cristal.

1.7.2 Approximation de la sphère atomique (ASA)

Un modèle simplifié (ASA) a été introduit il y a une trentaine d'année, [20, 21, 22, 23], très populaire dans le calcul de structure électronique.

L'essence de l'ASA réside dans (i) l'usage des potentiels à symétrie sphérique $\mathscr{V}_{\vec{R}}(r)$, à l'intérieur des sphères de rayon \mathscr{S} centrée sur les sites atomiques du réseau appelées sphères Muffin-Tin, se recouvrant légèrement et s'identifiant aux sphères atomiques de Wigner-Seitz qui remplissent tout l'espace, et (ii) néglige totalement l'énergie cinétique électronique $E - V^{MT}$ dans la zone interstitielle. D'un point de vue numérique, l'ASA supprime la région intersticielle gênante et remplace le traitement de l'espace entier par une somme sur les sphères de Wigner-Seitz qui peuvent-être considérées comme des approximations aux vraies cellules de Wigner-Seitz.

D'un point de vue théorique, le recouvrement des sphères atomiques est négligé dans l'approximation ASA et le problème est traité comme dans l'approche Muffin-Tin avec une zone interstitielle entre les sphères. L'équation de Kohn-Sham devient alors

$$\begin{cases} \left[-\Delta + V^{KS}(\vec{r}) - \varepsilon\right]\psi = 0 \quad r \in A \\ -\Delta\psi = 0 \quad r \in I \end{cases}$$
(1.7.5)

où A représente la zone occupée par l'ensemble des sphères Muffin-Tin et I la zone interstitielle. On constate que la fonction d'onde ψ satisfait l'équation de Laplace dans la zone interstitielle, suite à la compensation de l'énergie cinétique avec le potentiel dans cette région.

1.7.3 Approximation des liaisons fortes (TB)

L'approximation des liaisons fortes (TB) suppose que l'interaction électronique entre atomes dans les solides est relativement faible et que les électrons sont suffisament localisés autour de l'atome auquel ils appartiennent. Il est alors intéressant de considérer les fonctions d'onde électroniques comme combinaisons linéaires de certaines orbitales localisées, centrées sur chaque site atomique.

1.7.4 Solutions dans la zone interstitielle

En l'absence de sphères atomiques, l'équation de Laplace est valide dans l'espace entier. Etant donné que cette équation est invariante par rotation du système de coordonnées, ses solutions sont de la forme $\psi(\vec{r}) = a_l(r)Y_L(\hat{\vec{r}})$, où $\hat{\vec{r}} = \vec{r}/r$ est un vecteur unitaire parallèle à \vec{r} et L = (l, m) est l'indexe du moment angulaire composé du nombre quantique orbital l(l = 0, 1, ...) et du nombre quantique magnétique m ($|m| \leq l$). La fonction $Y_L(\hat{\vec{r}})$ est une harmonique sphérique et $a_l(r)$, une amplitude radiale. L'amplitude radiale obéit à l'équation différentielle

$$\left[-\frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{l(l+1)}{r^2}\right]a_l(r) = 0$$
(1.7.6)

On obtient ainsi les solutions régulières

$$J_L(\vec{r}) = J_l(r)Y_L(\hat{\vec{r}}), \qquad J_l(r) = \frac{1}{2(2l+1)} \left(\frac{r}{w}\right)^l$$
(1.7.7)

et les solutions irrégulières

$$H_L(\vec{r}) = H_l(r)Y_L(\hat{\vec{r}}), \qquad H_l(r) = \left(\frac{w}{r}\right)^{l+1}$$
 (1.7.8)

de l'équation de Laplace. La quantité w est introduite pour obtenir des solutions sans dimensions et le préfacteur dans la solution régulière vient de la convention dans les références [21, 22]. Les fonctions $J_L(\vec{r})$ sont des polynômes homogènes des coordonnées cartésiennes de \vec{r} , d'ordre l. Le comportement asymptotique en $r \longrightarrow \infty$ confère aux fonctions $J_L(\vec{r})$ et $H_L(\vec{r})$ respectivement la nature irrégulière et régulière. Les harmoniques sphériques $Y_L(\hat{r})$ satisfont les conditions d'orthogonalité

$$\int d^2 \, \hat{\vec{r}} Y_L(\hat{\vec{r}}) \, Y_{L'}(\hat{\vec{r}}) = \delta_{LL'} \tag{1.7.9}$$

Les solutions de l'équation de Laplace par rapport aux origines des différentes sphères atomiques, à savoir $J_L(\vec{r}_{\vec{R}})$ et $H_L(\vec{r}_{\vec{R}})$, sont reliées l'une à l'autre par le théorème dans les références [21, 22, 23] : une solution irrégulière $H_L(\vec{r}_{\vec{R}})$ centrée en \vec{R} est développée en une somme des solutions régulières $J_{L'}(\vec{r}_{\vec{R'}})$ centrées aux sites $\vec{R'}$ $(\vec{R'} \neq \vec{R})$ selon

$$H_L(\vec{r}_{\vec{R}}) = -\sum_{L'} S_{\vec{R}L,\vec{R'}L'} J_{L'}(\vec{r}_{\vec{R'}})$$
(1.7.10)

Les quantités $S_{\vec{R}L,\vec{R}'L'}$ sont appelées constantes de structure canoniques et ont pour expression [23]

$$S_{\vec{R}'L',\vec{R}''L''} = \sum_{L} (-1)^{l''+1} \frac{8\pi (2l-1)!! C_{LL'L''}}{(2l'-1)!! (2l''-1)!!} H_L(\vec{R}''-\vec{R}')$$
(1.7.11)

La somme dans (1.7.11) est restreinte à la condition l = l' + l''. (2l + 1)!! = (2l + 1)(2l - 1)!!, (-1)!! = 1. Les quantités $C_{LL'L''}$ sont appelées coefficients de Gaunt et sont définies par

$$C_{LL'L''} = \int d^2 \hat{\vec{r}} Y_L(\hat{\vec{r}}) Y_{L'}(\hat{\vec{r}}) Y_{L''}(\hat{\vec{r}})$$
(1.7.12)

Le développement dans l'équation (1.7.10) est vrai pour $r_{\vec{R}'} < |\vec{R} - \vec{R}'|$. Les constantes de structure sont symétriques par rapport aux indices $\vec{R}L$ et $\vec{R}'L'$, c'est à dire,

$$S_{\vec{R}L,\vec{R}'L'} = S_{\vec{R}'L',\vec{R}L} \tag{1.7.13}$$

et dépendent de la distance $|\vec{R}-\vec{R'}|$ suivant la loi de puissance inverse

$$S_{\vec{R}L,\vec{R}'L'} \propto \left(\frac{w}{|\vec{R}-\vec{R'}|}\right)^{l+l'+1}$$
 (1.7.14)

1.7.5 Solutions sur un site atomique

Considérons maintenant les équations de Kohn-Sham dans l'approximation ASA (1.7.5) en présence d'un potentiel à symétrie sphérique $\mathscr{V}_{\vec{R}}(r)$ défini pour $r < \mathscr{S}_{\vec{R}}$. Dans ce cas, le vecteur \vec{r} denote la position d'un point par rapport au centre \vec{R} de la sphère atomique. Les solutions de l'équation (1.7.5) à l'intérieur de la sphère ($r < \mathscr{S}_{\vec{R}}$) pour une énergie donnée ε sont de la forme

$$\varphi_{\vec{R}L}(\vec{r},\varepsilon) = \varphi_{\vec{R}L}(r,\varepsilon) Y_L(\vec{r})$$
(1.7.15)

L'équation de Kohn-Sham correspondante

$$\left[-\Delta + \mathscr{V}_{\vec{R}}(r)\right] \varphi_{\vec{R}L}(\vec{r},\varepsilon) = 0 \qquad (1.7.16)$$

conduit à l'équation de l'amplitude radiale $\varphi_{\vec{R}L}(r,\varepsilon)$,

$$\left[-\frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{l(l+1)}{r^2} + \mathscr{V}_{\vec{R}}(r) - \varepsilon\right]\varphi_{\vec{R}l}(r,\varepsilon) = 0 \qquad (1.7.17)$$

Le comportement asymptotique des amplitudes radiales en $r \to 0$ permet de distinguer les solutions régulières $\varphi_{\vec{R}l}(r,\varepsilon) \propto r^{-l-1}$ des solutions irrégulières $\varphi_{\vec{R}l}(r,\varepsilon) \propto r^l$. Les solutions de l'équation de Laplace hors de la sphère $(r > \mathscr{S}_{\vec{R}})$, d'indexe L de moment angulaire et indépendantes de l'énergie, sont égales à une superposition linéaire des fonctions $J_L(\vec{r})$ et $H_L(\vec{r})$. Les solutions dans l'espace entier sont construites à partir de celles de l'intérieur et de l'extérieur de la sphère de telle façon que la fonction résultante et sa première dérivée soient continues à la surface de la sphère $(r = \mathscr{S}_{\vec{R}})$. Le traitement de l'équation de Kohn-Sham, dans le cadre d'un problème aux valeurs propres en ASA, impose des conditions appropriées à la surface de la sphère.

La condition d'un prolongement par continuité entre les solutions à l'intérieur et à l'extérieur de la sphère est assurée par l'égalité des dérivées logarithmiques des amplitudes radiales correspondantes en $r = \mathscr{S}_{\vec{R}}$. Ainsi la dérivée logarithmique D[f(r)] d'une fonction radiale f(r) est définie par

$$D[f(r)] = \frac{\partial \ln f(r)}{\partial \ln r} = r \frac{f'(r)}{f(r)}$$
(1.7.18)

où f'(r) est la dérivée de f(r) par rapport à r. Les dérivées logarithmiques des fonctions $J_l(r)$ et $H_l(r)$ sont respectivement indépendantes de r et égales à

$$D[J_l(r)] = l$$
 (1.7.19)

$$D[H_l(r)] = -l - 1 (1.7.20)$$

Si l'on note la dérivée logarithmique de la solution régulière d'amplitude radiale $\varphi_{\vec{R}l}(r,\varepsilon)$ en $r = \mathscr{S}_{\vec{R}}$ par

$$D_{\vec{R}l}(\varepsilon) = D[H_l(r)] = -l - 1,$$
 (1.7.21)

ainsi la dérivée logarithmique $D_{\vec{R}l}(\varepsilon)$ est une fonction cotangente de l'énergie ε avec des asymptotes verticales [21, 23]. Chaque branche de la fonction $D_{\vec{R}l}(\varepsilon)$ correspond au nombre n_r des nœuds de l'amplitude radiale $\varphi_{\vec{R}l}(r,\varepsilon)$ dans l'intervalle $0 < r < \mathscr{S}_{\vec{R}}$.

Avant de procéder au cas de plusieurs sphères atomiques, introduisons le concept de Wronskrien de deux fonctions, souvent utilisé pour assurer la continuité d'une fonction avec une conbinaison linéaire de deux autres fonctions. On définit le Wronskrien de deux fonctions radiales $f_1(r)$ et $f_2(r)$ par [24]

$$\{f_1(r), f_2(r)\} = r^2 [f_1(r) f'_2(r) - f'_1(r) f_2(r)]$$
(1.7.22)

$$= r f_1(r) f_2(r) \left(D \left[f_2(r) \right] - D \left[f_2(r) \right] \right)$$
(1.7.23)

Cette définition implique des propiétés suivantes (l'argument r est omis)

$$\{f_1, f_2\} = -\{f_2, f_1\}$$
(1.7.24)

 et

$$\{f_1, f_2\} \{f_3, f_4\} = \{f_1, f_3\} \{f_2, f_4\} - \{f_1, f_4\} \{f_2, f_3\}$$
(1.7.25)

Si une fonction f(r) est continûment prolongeable en $r = r_o$ à une combinaison linéaire de deux autres fonctions $f_1(r)$ et $f_2(r)$, la condition de raccordement est de la forme

$$f(r) \longrightarrow \frac{\{f, f_2\} f_1(r) - \{f, f_1\} f_2(r)}{\{f_1, f_2\}}$$
(1.7.26)

Les Wronskriens sont évalués en $r = r_o$. Mentionnons aussi une autre propriété utile du Wronskrien (1.7.22) [24] : si deux fonctions $f_1(r)$ et $f_2(r)$ satisfont la même équation différentielle radiale (c'est à dire, l'équation (1.7.17) avec le même potentiel, la même énergie ε , et le même nombre quantique orbital l), alors leur Wronskrien $\{f_1(r), f_2(r)\}$ est indépendant de r. Le Wronskrien entre les fonctions $J_l(r)$, Eq. (1.7.7), et $H_l(r)$, Eq. (1.7.8), à savoir

$$\{J_l(r), H_l(r)\} = -\frac{w}{2}$$
(1.7.27)

est un example de cette propriété générale.

Considérons maintenant un raccordement par continuité de l'amplitude radiale régulière $\varphi_{\vec{R}l}(r,\varepsilon)$ définie à l'intérieur de la $R^{i\rm{ème}}$ sphère $(0 \leq r \leq \mathscr{S}_{\vec{R}})$, à une combinaison linéaire de $J_l(r)$ et $H_l(r)$. La condition de raccordement à la surface de la sphère $(r = \mathscr{S}_{\vec{R}})$ obtenue à partir des équations (1.7.26, 1.7.27) est

$$\varphi_{\vec{R}l}(r,\varepsilon) \longrightarrow \frac{2}{w} \left[\left\{ \varphi_{\vec{R}l}(r,\varepsilon), J_l(r) \right\} \Big|_{r=\mathscr{S}_{\vec{R}}} H_l(r) - \left\{ \varphi_{\vec{R}l}(r,\varepsilon), H_l(r) \right\} \Big|_{r=\mathscr{S}_{\vec{R}}} J_l(r) \right]$$
(1.7.28)

Définissons la fonction potentielle $P_{\vec{R}l}(\varepsilon)$ [20, 21, 22, 23] de la R^{ieme} sphère, de nombre quantique orbital l, par

$$P_{\vec{R}l}(\varepsilon) = \frac{\{H_l(r), \varphi_{\vec{R}l}(r, \varepsilon)\}}{\{J_l(r), \varphi_{\vec{R}l}(r, \varepsilon)\}}|_{r=\mathscr{S}_{\vec{R}}}$$
$$= 2(2l+1)\left(\frac{w}{\mathscr{S}_{\vec{R}}}\right)^{2l+1}\frac{D_{\vec{R}l}(\varepsilon)+l+1}{D_{\vec{R}l}(\varepsilon)-l}$$
(1.7.29)

Ensuite, introduisons la fonction de normalisation $N_{\vec{R}l}(\varepsilon)$, d'expression

$$N_{\vec{R}l}(\varepsilon) = \frac{w}{2} \frac{1}{\{\varphi_{\vec{R}l}(r,\varepsilon), J_l(r)\}}|_{r=\mathscr{S}_{\vec{R}}}$$
$$= 2(2l+1) \left(\frac{w}{\mathscr{S}_{\vec{R}}}\right)^{l+1} \frac{1}{\varphi_{\vec{R}l}(\mathscr{S}_{\vec{R}},\varepsilon)} \frac{1}{l-D_{\vec{R}l}(\varepsilon)}$$
(1.7.30)

Ainsi la condition de raccordement par continuité (1.7.28) à la surface de la sphère s'écrit finalement

$$N_{\vec{R}l}(\varepsilon)\varphi_{\vec{R}l}(r,\varepsilon) \longrightarrow H_l(r) - P_{\vec{R}l}(\varepsilon) J_l(r)$$
 (1.7.31)

Notons que la fonction de normalisation (1.7.30) dépend d'un facteur multiplicatif de l'amplitude radiale $\varphi_{\vec{R}l}(r, \varepsilon)$

1.7.6 Orbitales Muffin-Tin et annulation de la queue

Revenons à notre problème de départ, à savoir la résolution de l'équation (1.7.5) dans le cas de plusieurs sphères atomiques (cristal). Ainsi $\psi(\vec{r})$ est une superposition linéaire telle que

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}L} a_{\vec{R}L} \chi_{\vec{R}L}(\vec{r},\varepsilon) \qquad (1.7.32)$$

Les fonctions $\chi_{\vec{R}L}(\vec{r},\varepsilon)$ sont des orbitales Muffin-Tin définies telles que [22, 23]

$$\begin{split} \chi_{\vec{R}L}(\vec{r},\varepsilon) &= N_{\vec{R}l}(\varepsilon)\varphi_{\vec{R}L}(\vec{r}_{\vec{R}},\varepsilon) \\ &+ P_{\vec{R}l}(\varepsilon)J_L(\vec{r}_{\vec{R}}) \quad \text{pour} \quad r_{\vec{R}} \leqslant \mathscr{S}_{\vec{R}} \end{split}$$

$$= H_L(\vec{r}_{\vec{R}}) \qquad \text{pour} \quad r_{\vec{R}} \geqslant \mathscr{S}_{\vec{R}} \qquad (1.7.33)$$

Les solutions interne et externe $\chi_{\vec{R}L}(\vec{r},\varepsilon)$ de la \vec{R}^{ieme} sphère sont désignées respectivement par tête et queue de l'orbitale Muffin-Tin (1.7.33). Par contre la fonction $H_L(\vec{r}_{\vec{R}})$, définie dans l'espace entier, est appelée fonction enveloppe.

Afin de déterminer la condition qui assure la superposition linéaire des solutions de l'équation de Kohn-Sham à l'intérieur et à l'extérieur de la sphère, on écrit l'orbitale Muffin-Tin centrée en \vec{R} , partant de l'expression (1.7.8) de sa queue $H_L(\vec{r}_{\vec{R}})$ pour des points à l'intérieur d'une autre $\vec{R'}^{ieme}$ sphère atomique, en terme des fonctions $J_L(\vec{r}_{\vec{R'}})$

$$\begin{split} \chi_{\vec{R}L}(\vec{r},\varepsilon) &= N_{\vec{R}l}(\varepsilon) \,\varphi_{\vec{R}L}(\vec{r}_{\vec{R}},\varepsilon) \\ &+ P_{\vec{R}l}(\varepsilon) \,J_L(\vec{r}_{\vec{R}}) \qquad r_{\vec{R}} \leqslant \mathscr{S}_{\vec{R}} \end{split}$$

$$= -\sum_{L'} S_{\vec{R}L,\vec{R'}L'} J_{L'}(\vec{r}_{\vec{R'}}) \qquad r_{\vec{R'}} \leqslant \mathscr{S}_{\vec{R'}} (\vec{R'} \neq \vec{R})$$
$$= H_L(\vec{r}_{\vec{R}}) \qquad \vec{r} \in I \qquad (1.7.34)$$

Après substitution de l'équation (1.7.34) dans la superposition linéaire (1.7.32), l'on s'aperçoit que l'équation de Kohn-Sham à l'intérieur de la $\vec{R}^{i\rm eme}$ sphère atomique ne sera satisfaite que si les coefficients de la fonction $J_{L'}(\vec{r}_{\vec{R}'})$ s'annulent. Cette condition dite d'annulation de la que se traduit par

$$\sum_{\vec{R}L} a_{\vec{R}L} \left[P_{\vec{R}l}(\varepsilon) \,\delta_{\vec{R}L,\vec{R}'L'} - S_{\vec{R}L,\vec{R}'L'} \right] = 0 \tag{1.7.35}$$

On définit trivialement les constantes de structure canoniques entre deux sites telles que

$$S_{\vec{R}L,\vec{R}'L'} = 0 \tag{1.7.36}$$

Les solutions non-triviales de l'ensemble des équations linéaires (1.7.35) des coefficients $a_{\vec{R}L}$ existent, si et seulement si le déterminant de l'équation séculaire s'annule [20, 21, 22, 23]

$$det\left[P_{\vec{R}l}(\varepsilon)\delta_{\vec{R}L,\vec{R}'L'} - S_{\vec{R}L,\vec{R}'L'}\right] = 0 \qquad (1.7.37)$$

En retour ce déterminant donne le spectre de l'énergie de l'équation de Kohn-Sham dans la ASA.

Cette équation séculaire (1.7.37) montre clairement que la résolution du problème algébrique aux valeurs propres se fait en deux étapes : (i) la détermination des fonctions potentielles $P_{\vec{R}l}(\varepsilon)$, décrivant les propriétés des sphères atomiques et (ii) la détermination des constantes de structure $S_{\vec{R}L,\vec{R'}L'}$, contenant l'information sur les positions des sphères atomiques. Le plus grand avantage de l'équation séculaire dans la ASA (1.7.37) se trouve probablement dans une description très simpliste de cette information géométrique. Dans le cas d'un solide de volume infini, la quantité w est usuellement égale à la moyenne du rayon de Wigner-Seitz du réseau

$$w = \left(\frac{3}{4\pi}\Omega_0\right)^{1/3} \tag{1.7.38}$$

 Ω_0 désigne la moyenne volumique d'une sphère atomique. L'inconvénient de l'équation séculaire (1.7.37), d'un point de vue numérique, est dû à la dépendance non linéaire en énergie des fonctions potentielles $P_{\vec{R}l}(\varepsilon)$, faisant en sorte que l'équation (1.7.37) ne peut-être réduit à un problème standard de matrice aux valeurs propres.

1.7.7 Linéarisation de l'énergie

La linéarisation de l'énergie dans l'équation séculaire (1.7.37) correspond au développement en série de l'amplitude radiale $\varphi_{\vec{R}l}(r,\varepsilon)$ autour d'une énergie $\varepsilon = \varepsilon_{\nu,\vec{R}l}$, choisie convenablement pour le problème étudié. Par exemple, dans l'investigation des propriétés de l'état fondamental, $\varepsilon_{\nu,\vec{R}l}$ est pris au centre de la partie occupée de la densité des états projetée de valence $\vec{R}l$ [22, 23]. Un développement de Taylor autour de $\varepsilon = \varepsilon_{\nu,\vec{R}l}$ de l'amplitude radiale $\varphi_{\vec{R}l}(r,\varepsilon)$ a pour expression

$$\varphi_{\vec{R}l}(r,\varepsilon) = \phi_{\vec{R}l}(r) + \phi_{\vec{R}l}(r)(\varepsilon - \varepsilon_{\nu,\vec{R}l})$$
(1.7.39)

où l'on introduit les fonction $\phi_{\vec{R}l}(r)$ et $\dot{\phi}_{\vec{R}l}(r)$, telles que

$$\phi_{\vec{R}l}(r) = \varphi_{\vec{R}l}(r, \varepsilon_{\nu, \vec{R}l}), \qquad \dot{\phi}_{\vec{R}l}(r) = \dot{\varphi}_{\vec{R}l}(r, \varepsilon_{\nu, \vec{R}l})$$
(1.7.40)

Ces fonctions satisfont clairement toutes les relations remplies par $\varphi_{\vec{R}l}$ et $\dot{\varphi}_{\vec{R}l}$. Par exemple, la condition de normalisation

$$\int_{0}^{\mathscr{S}_{\vec{R}}} \phi_{\vec{R}l}^{2}(r)r^{2} dr = 1, \qquad (1.7.41)$$

la relation d'orthogonalité

$$\int_{0}^{\mathscr{S}_{\vec{R}}} \phi_{\vec{R}l}(r) \dot{\phi}_{\vec{R}l}(r) r^{2} dr = 0, \qquad (1.7.42)$$

et la relation Wronskrienne

$$\left\{\phi_{\vec{R}l}(r), \dot{\phi}_{\vec{R}l}(r)\right\}|_{r=\mathscr{S}_{\vec{R}}} = -1 \tag{1.7.43}$$

En associant la dépendance angulaire, l'on obtient les fonctions

$$\phi_{\vec{R}L}(\vec{r}) = \phi_{\vec{R}l}(r) Y_L(\hat{\vec{r}}), \qquad \dot{\phi}_{\vec{R}L}(\vec{r}) = \dot{\phi}_{\vec{R}l}(r) Y_L(\hat{\vec{r}})$$
(1.7.44)

qui satisfont les relations

$$\begin{bmatrix} -\Delta + V_{\vec{R}}(r) - \varepsilon_{\nu,\vec{R}l} \end{bmatrix} \phi_{\vec{R}L}(\vec{r}) = 0$$
$$\begin{bmatrix} -\Delta + V_{\vec{R}}(r) - \varepsilon_{\nu,\vec{R}l} \end{bmatrix} \dot{\phi}_{\vec{R}L}(\vec{r}) = \phi_{\vec{R}L}(\vec{r})$$
(1.7.45)

1.7.8 Orbitales Muffin-Tin linéarisées

Construisons maintenant les orbitales Muffin-Tin linéarisées $\chi_{\vec{R}L}(\vec{r})$, à utiliser dans le principe variationnel. Le point de départ est la solution décroissante $H_L(\vec{r}_{\vec{R}})$ de l'équation de Laplace centrée au site atomique \vec{R} . En utilisant le théorème (1.7.10), cette solution peut-être écrite comme

$$\begin{aligned} H_{L}(\vec{r}_{\vec{R}}) &= H_{L}(\vec{r}_{\vec{R}}) & r_{\vec{R}} \leqslant \mathscr{S}_{\vec{R}} \\ &= -\sum_{L'} S_{\vec{R}L,\vec{R'}L'} J_{L'}(\vec{r}_{\vec{R'}}) & r_{\vec{R'}} \leqslant \mathscr{S}_{\vec{R'}} \ (\vec{R'} \neq \vec{R}) \\ &= H_{L}(\vec{r}_{\vec{R}}) & \vec{r} \in I \end{aligned}$$
(1.7.46)

Pour une sphère atomique, considérons maintenant un prolongement par continuité des fonctions $H_l(r)$ et $J_l(r)$ respectivement à la combinaison linéaire des fonctions $\phi_{\vec{R}l}(r)$ et $\dot{\phi}_{\vec{R}l}(r)$. En se servant des équations (1.7.26,1.7.43), l'on obtient

$$H_{l}(r) \longrightarrow -\{H, \dot{\phi}\}_{\vec{R}l} \phi_{\vec{R}l}(r) + \{H, \phi\}_{\vec{R}l} \dot{\phi}_{\vec{R}l}(r)$$

$$J_{l}(r) \longrightarrow -\{J, \dot{\phi}\}_{\vec{R}l} \phi_{\vec{R}l}(r) + \{J, \phi\}_{\vec{R}l} \dot{\phi}_{\vec{R}l}(r) \qquad (1.7.47)$$

où on utilise la notation

$$\{H,\phi\}_{\vec{R}l} = \{H_{\vec{R}l}(r),\phi_{\vec{R}l}(r)\}|_{r=\mathscr{S}_{\vec{R}}}$$
(1.7.48)

(et une notation similaire pour $\{J, \phi\}_{\vec{R}l}$, etc.) comme une abréviation du Wronskrien en $r = \mathscr{S}_{\vec{R}}$. Notons que les quatre (4) Wronskriens apparaissant dans l'équations (1.7.47) ne sont pas indépendants, mais satisfont la rélation Wronskrienne

$$\frac{w}{2} = \{J,\phi\}_{\vec{R}l} \{H,\dot{\phi}\}_{\vec{R}l} - \{J,\dot{\phi}\}_{\vec{R}l} \{H,\phi\}_{\vec{R}l}$$
(1.7.49)

provenant des équations (1.7.27, 1.7.43) et de l'indentité (1.7.25).

Les orbitales Muffin-Tin linéarisées sont maintenant construites à partir des fonctions enveloppes $H_L(\vec{r}_{\vec{R}})$ (1.7.46), en remplaçant les amplitudes radiales $H_l(r)$ et $J_l(r)$ à l'intérieur de l'ensemble des sphères atomiques par les combinaisons linéaires des fonctions $\phi_{\vec{R}l}(r)$ et $\dot{\phi}_{\vec{R}l}(r)$, d'après les conditions de régularités (1.7.47). Explicitement, une orbitale Muffin-Tin linéarisée $\chi_{\vec{R}L}(\vec{r})$ aura alors pour expression

$$\begin{split} \chi_{\vec{R}L}(\vec{r}) &= -\{H, \dot{\phi}\}_{\vec{R}l} \ \phi_{\vec{R}L}(\vec{r}_{\vec{R}}) \\ &+ \{H, \phi\}_{\vec{R}l} \ \dot{\phi}_{\vec{R}L}(\vec{r}_{\vec{R}}) \qquad \qquad r_{\vec{R}} \leqslant \mathscr{S}_{\vec{R}} \end{split}$$

$$= \sum_{L'} S_{\vec{R}L,\vec{R'}L'} \left[\{J, \dot{\phi}\}_{\vec{R'}L'} \phi_{\vec{R'}L'}(\vec{r}_{\vec{R'}}) - \{J, \phi\}_{\vec{R'}L'} \phi_{\vec{R'}L'}(\vec{r}_{\vec{R'}}) \right] \qquad r_{\vec{R'}} \leqslant \mathscr{S}_{\vec{R'}} \ (\vec{R'} \neq \vec{R})$$

$$= H_L(\vec{r}_{\vec{R}}) \qquad \qquad \vec{r} \in I \qquad (1.7.50)$$

1.7.9 Matrices Hamiltonienne et de recouvrement

Les élements de matrice de recouvrement $O_{\vec{R'}L',\vec{R''}L''}$ correspondants aux orbitales Muffin-Tin linéarisées sont déterminés à partir de

$$O_{\vec{R}'L',\vec{R}''L''} = \int d\vec{r} \,\chi_{\vec{R}'L'}(\vec{r}) \,\chi_{\vec{R}'L''}(\vec{r}) \tag{1.7.51}$$

En remplaçant l'expression des orbitales Muffin-Tin linéarisées (1.7.50) dans l'élement de matrice de recouvrement (1.7.51), après développement et simplification, on obtient

$$O_{\vec{R}'L',\vec{R}''L''} = \{H, \dot{\phi}\}_{\vec{R}'l'}^{2} \delta_{\vec{R}'L',\vec{R}''L''} - \{H, \dot{\phi}\}_{\vec{R}'l'} \{J, \dot{\phi}\}_{\vec{R}'l'} S_{\vec{R}'L',\vec{R}''L''} - S_{\vec{R}'L',\vec{R}''L''} \{J, \dot{\phi}\}_{\vec{R}''l''} \{H, \dot{\phi}\}_{\vec{R}''l''} + \sum_{\vec{R}L} S_{\vec{R}'L',\vec{R}L} \{J, \dot{\phi}\}_{\vec{R}l}^{2} S_{\vec{R}L,\vec{R}''L''} + O_{\vec{R}'L',\vec{R}''L''}^{(p)}$$
(1.7.52)

Le dernier terme $O^{(p)}_{\vec{R'}L',\vec{R''}L''}$ contient toutes les contributions de la quantités $p_{\vec{R}l}$, définie par

$$p_{\vec{R}l} = \int_0^{\mathscr{S}_{\vec{R}}} \dot{\phi}_{\vec{R}l}^2 r^2 dr \qquad (1.7.53)$$

Notons que

$$\int_{(\vec{R})} \phi_{\vec{R}L}(\vec{r}) \phi_{\vec{R}L'}(\vec{r}) d\vec{r} = \delta_{LL'},$$

$$\int_{(\vec{R})} \phi_{\vec{R}L}(\vec{r}) \dot{\phi}_{\vec{R}L'}(\vec{r}) d\vec{r} = 0,$$

$$\int_{(\vec{R})} \dot{\phi}_{\vec{R}L}(\vec{r}) \dot{\phi}_{\vec{R}L'}(\vec{r}) d\vec{r} = p_{\vec{R}l} \delta_{LL'}$$
(1.7.54)

En terme matriciel, la matrice de recouvrement est donnée par l'expression

$$O = \left(\{H, \dot{\phi}\} - S\{J, \dot{\phi}\}\right) \left(\{H, \dot{\phi}\} - \{J, \dot{\phi}\}S\right) + O^{(p)}$$
$$O^{(p)} = \left(\{H, \phi\} - S\{J, \phi\}\right) p\left(\{H, \phi\} - \{J, \phi\}S\right)$$
(1.7.55)

En opérant de la même façon, pour ce qui concerne la matrice Hamiltonienne, on obtient

$$\mathcal{H} = \left(\{H, \dot{\phi}\} - S\{J, \dot{\phi}\} \right) \varepsilon_{\nu} \left(\{H, \dot{\phi}\} - \{J, \dot{\phi}\} S \right) - \left(\{H, \dot{\phi}\} - S\{J, \dot{\phi}\} \right) \left(\{H, \phi\} - \{J, \phi\} S \right) + \mathcal{H}^{(p)} \mathcal{H}^{(p)} = \left(\{H, \phi\} - S\{J, \phi\} \right) \varepsilon_{\nu} p \left(\{H, \phi\} - \{J, \phi\} S \right)$$
(1.7.56)

En sachant que

$$\int_{(\vec{R})} \phi_{\vec{R}L}(\vec{r}) \left[-\Delta + \mathscr{V}_{\vec{R}}(r) \right] \phi_{\vec{R}L'}(\vec{r}) d\vec{r} = \varepsilon_{\nu,\vec{R}l} \,\delta_{LL'},
\int_{(\vec{R})} \dot{\phi}_{\vec{R}L}(\vec{r}) \left[-\Delta + \mathscr{V}_{\vec{R}}(r) \right] \phi_{\vec{R}L'}(\vec{r}) d\vec{r} = 0,
\int_{(\vec{R})} \phi_{\vec{R}L}(\vec{r}) \left[-\Delta + \mathscr{V}_{\vec{R}}(r) \right] \dot{\phi}_{\vec{R}L'}(\vec{r}) d\vec{r} = \delta_{LL'},
\int_{(\vec{R})} \dot{\phi}_{\vec{R}L}(\vec{r}) \left[-\Delta + \mathscr{V}_{\vec{R}}(r) \right] \dot{\phi}_{\vec{R}L'}(\vec{r}) d\vec{r} = \varepsilon_{\nu,\vec{R}l} \, p_{\vec{R}l} \,\delta_{LL'}$$
(1.7.57)

Il est à noter que les matrices \mathscr{H} et O obtenues (1.7.55,1.7.56) représentent le fondement de la méthode LMTO-ASA standard pour des solides cristallins [23].

Une simplification des matrices \mathscr{H} et O peut-être obtenue en négligeant la quantité $p_{\vec{R}l}$, équation (1.7.53). Si l'on introduit une matrice auxiliaire

$$M = \{H, \dot{\phi}\} - \{J, \dot{\phi}\}S \tag{1.7.58}$$

et en notant sa transposée par $M^T,$ pour $p_{\vec{R}l}=0$ les matrices $\mathscr H$ et O s'écriront

$$O = M^T M$$

$$\mathscr{H} = M^T \varepsilon_{\nu} M - M^T (\{H, \phi\} - \{J, \phi\} S)$$
(1.7.59)

Cette forme particulière de la matrice de recouvrement implique que la base de départ des orbitales (1.7.50), peut-être transformée en une autre base orthogonale en se servant de la matrice M. Par conséquent, on aboutit à un problème standard aux valeurs propres de type

$$det\left(\varepsilon\,\delta_{\vec{R}L,\vec{R}'L'} - \mathscr{H}^{orth}_{\vec{R}L,\vec{R}'L'}\right) = 0 \tag{1.7.60}$$

où l'Hamiltonien \mathscr{H}^{orth} correspond à la nouvelle base orthogonale, c'est à dire

$$\mathcal{H}^{orth} = (M^T)^{-1} \mathcal{H} M^{-1}$$
$$= \varepsilon_{\nu} - \left(\{H, \phi\} - \{J, \phi\} S \right) \left(\{H, \dot{\phi}\} - \{J, \dot{\phi}\} S \right)^{-1}$$
(1.7.61)

La base LMTO est bien adaptée à la description de fonctions d'onde et est de ce fait de taille restreinte mais par contre les algorithmes sont plus complexes. Actuellement les méthodes d'ondes planes de type pseudopotentiel semblent prendre l'avantage sur les approches « tous électrons » (TB-LMTO par exemple). Cela est principalement du au fait que le calcul des forces y est plus facile et qu'il est ainsi possible de faire de la dynamique moléculaire.

1.8 Méthode d'ondes planes de type pseudopotentiel

La méthode d'ondes planes de type pseudopotentiel est implémenté dans le code Plane Waves self-consistente (PWscf). Ce code est l'émanation du "Quantum-ESPRESSO package" [25]. Ce dernier regroupe un ensemble de programmes de calculs de structure électronique basés sur la théorie de pertubation de la fonctionnelle densité (DFPT, *Density Functional Pertubation Theory*) et de la DFT.

Cette section est consacrée à la description, de la DFPT qui est à la base de l'optimisation de la géométrie, de l'implémentation d'ondes planes et du pseudopotentiel qui sont au fondement de la résolution des équations de Kohn-Sham, et enfin le calcul de l'aimantation.

1.8.1 Théorie de pertubation de la fonctionnelle densité (DFPT) Dynamique du réseau à partir de la théorie de structure électronique

L'approximation de Born-Oppenheimer découple la vibration du réseau aux degrés de liberté électronique dans le solide. Les propriétés dynamiques du réseau sont déterminées à partir de l'équation de Schrödinger (1.3.2), réécrite ici par [26]

$$\left(-\sum_{I}\frac{\hbar^2}{2M_I}\frac{\partial^2}{\partial\vec{R_I}^2} + E_m(\vec{R})\right)\Phi_m(\vec{R}) = E_m^{cris}\Phi_m(\vec{R})$$
(1.8.1)

où \vec{R} représente l'ensemble de tous les vecteurs positions $\vec{R_I}$ des noyaux et M_I leur masse respective. $E_m(\vec{R})$ est la surface énergie de Born-Oppenheimer dans une configuration "m" des noyaux qui composent le système. En pratique, $E_m(\vec{R})$ est l'énergie dans l'état fondamental d'un système d'électrons en interaction, se mouvant dans un champ des noyaux fixés. Son Hamiltonien s'applique sur les variables électroniques et dépend des paramètres \vec{R} : ayant pour expression en unité atomique de Rydberg ($\hbar = 2m = 1, e^2 = 2$)

$$\mathscr{H}_{BO}(\vec{R}) = -\sum_{i} \frac{\partial^{2}}{\partial \vec{r_{i}}^{2}} + \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r_{i}} - \vec{r_{j}}|} - 2\sum_{i,I} \frac{Z_{I}}{|\vec{r_{i}} - \vec{R_{I}}|} + U_{ions}(\vec{R})$$
(1.8.2)

où Z_I est la charge du $I^{\text{ième}}$ noyau, et $U_{ions}(\vec{R})$ la somme des interactions électrostatiques entre deux noyaux différents, traduit par la relation

$$U_{ions}(\vec{R}) = \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R_I} - \vec{R_J}|}$$
(1.8.3)

La géométrie d'équilibre du système est obtenue lorsque la résultante des forces $\vec{F_I}$ s'excerçant sur le $I^{\text{ième}}$ noyau s'annule, c'est à dire

$$\vec{F}_I \equiv -\frac{\partial E_m(\vec{R})}{\partial \vec{R}_I} = 0 \tag{1.8.4}$$

Le détermination de la géométrie d'équilibre dépend du calcul de la première dérivée de la surface énergie de Born-Openheimer par rapport aux positions nucléaires. Le principal outil pour accomplir cette tâche est le théorème de Hellmann-Feynman [27], qui stipule que *la* première dérivée des valeurs propres E_{λ} d'un Hamiltonien \mathscr{H}_{λ} , qui dépend d'un paramètre λ est donnée par la valeur moyenne de la dérivée de l'Hamiltonien

$$\frac{\partial E_{\lambda}}{\partial \lambda} = \langle \Psi_{\lambda} | \frac{\partial \mathscr{H}_{\lambda}}{\partial \lambda} | \Psi_{\lambda} \rangle \tag{1.8.5}$$

où Ψ_{λ} est la fonction propre de \mathscr{H}_{λ} , correspondant à la valeur propre $E_{\lambda} : \mathscr{H}_{\lambda}\Psi_{\lambda} = E_{\lambda}\Psi_{\lambda}$. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, les coordonnées des noyaux tiennent lieux de paramètres dans l'Hamiltonien électronique (Eq. (1.8.2)). La force résultante dans l'état fondamental, agissant sur le $I^{i\text{ème}}$ noyau, s'obtient par

$$\vec{F}_{I} = -\frac{\partial E_{m}(\vec{R})}{\partial \vec{R}_{I}} = -\langle \Theta(\vec{r}, \vec{R}) | \frac{\partial \mathscr{H}_{BO}}{\partial \vec{R}_{I}} | \Theta(\vec{r}, \vec{R}) \rangle$$
(1.8.6)

où $\Theta(\vec{r}, \vec{R})$ est la fonction d'onde électronique dans l'état fondamental de l'Hamiltonien de Born-Oppenheimer. Cet Hamiltonien dépend des positions \vec{R} via l'interaction électron-ion, qui se couple aux degrés de liberté électronique par la densité électronique.

En substituant l'expression de l'Hamiltonien de Born-Oppenheimer, (Eq. (1.8.2)), dans l'équation (1.8.6), le théorème de Hellmann-Feynman prévoit que :

$$\vec{F}_{I} = -\langle \Theta(\vec{r}, \vec{R}) | \frac{\partial}{\partial \vec{R}_{I}} \left(-\sum_{i} \frac{\partial^{2}}{\partial \vec{r}_{i}^{2}} + \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_{i} - \vec{r}_{j}|} - 2\sum_{i,I} \frac{Z_{I}}{|\vec{r}_{i} - \vec{R}_{I}|} + U_{ions}(\vec{R}) \right) |\Theta(\vec{r}, \vec{R})\rangle$$

$$(1.8.7)$$

$$\vec{F}_{I} = -\langle \Theta(\vec{r}, \vec{R}) | V_{\vec{R}}(\vec{r}) + U_{ions}(\vec{R}) | \Theta(\vec{r}, \vec{R}) \rangle$$
(1.8.8)

Les dérivées du premier et deuxième termes au membre de droite de l'égalité (1.8.7) sont nulles, puisqu'elles ne dépendent pas de $\vec{R_I}$, $\forall I$. $V_{\vec{R}}$ est l'interaction noyau-électron définie par,

$$V_{\vec{R}}(\vec{r}) = -2\sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\vec{r_i} - \vec{R_I}|}$$
(1.8.9)

Ainsi,

$$\vec{F}_{I} = -\int \varrho_{\vec{R}}(\vec{r}) \frac{\partial V_{\vec{R}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_{I}} d\vec{r} - \frac{\partial U_{ions}(\vec{R})}{\partial \vec{R}_{I}}$$
(1.8.10)

où $\rho_{\vec{R}}(\vec{r})$ est la densité électronique dans l'état fondamental, correspondant à la configuration des noyaux. Elle est définie par

$$\varrho_{\vec{R}}(\vec{r}) = |\langle \Theta(\vec{r}, \vec{R}) | \vec{r} \rangle|^2 \qquad (1.8.11)$$

La force résultante agissant sur le I^{ime} noyau (équation (1.8.10)) exige la connaissance de la densité de charge électronique dans l'état fondamental.

1.8.2 Résolution des équations de Kohn-Sham dans la base d'ondes planes

Le théorème de Bloch stipule que les fonctions d'onde électroniques $\psi_i(\vec{r})$ peuvent-être développées comme une combinaison linéaire d'une base d'ondes planes,

$$\psi_j(\vec{k};\vec{r}) = \exp\left[i\vec{k}\cdot\vec{r}\right] f_{j\vec{k}}(\vec{r}) \qquad (1.8.12)$$

où $f_{j\vec{k}}(\vec{r})$ est une fonction développée sur la base d'ondes planes dont les vecteurs d'onde sont des vecteurs du réseau réciproque du cristal,

$$f_{j\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_j(\vec{G}) \cdot \exp\left[i\vec{G}\cdot\vec{r}\right]$$
(1.8.13)

où les vecteurs du réseau réciproque \vec{G} sont définis tels que $\vec{G} \cdot \vec{u} = 2\pi m$ pour tout \vec{u} , où \vec{u} est un vecteur du cristal et m est un entier. Ainsi chaque fonction d'onde électronique peut-être écrite comme une somme d'ondes planes,

$$\psi_j(\vec{k};\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_j(\vec{k}+\vec{G}) \cdot \exp\left[i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}\right]$$
(1.8.14)

En principe, une base infinie d'ondes planes est exigée pour développer les fonctions d'onde électroniques. Cependant, les coefficients $c_j(\vec{k} + \vec{G})$ d'ondes planes ayant une petite énergie cinétique $|\vec{k} + \vec{G}|^2$ (en unité atomique de Rydberg, $\hbar = 2m = 1$, $e^2 = 2$) par rapport à une certaine énergie cinétique E_{cut} dite de coupure, ont une contribution très significative comparée à celle dont l'énergie cinétique est supérieure à E_{cut} . En effet, au delà de \vec{G}_c , le potentiel provenant des ondes planes est négligeable par rapport à l'énergie cinétique issue de ces ondes. La matrice de l'énergie cinétique est diagonale dans l'espace réciproque mais pas celle de l'énergie potentielle. Ainsi la base des ondes planes peut-être tronquée afin d'inclure seulement les ondes planes dont les énergies cinétiques sont plus petites que l'énergie de coupure $E_{cut} = |\vec{k} + \vec{G}_c|^2$, \vec{G}_c étant le vecteur d'onde de coupure.

Les équations de Kohn-Sham prennent une forme simplifiée lorsque les fonctions solutions de ces équations sont développées dans la base d'ondes planes. La substitution de l'équation (1.8.14) dans (1.5.23), et une intégration suivant \vec{r} donne l'équation séculaire des coefficients de développement

$$\sum_{\vec{G'}} \left[|\vec{k} + \vec{G}|^2 \delta_{\vec{G}\vec{G'}} + V_{ext}(\vec{G} - \vec{G'}) + V_H(\vec{G} - \vec{G'}) + V_{xc}(\vec{G} - \vec{G'}) \right] c_j(\vec{k} + \vec{G'}) = \varepsilon_j c_j(\vec{k} + \vec{G})$$
(1.8.15)

Dans cette base d'ondes planes, le terme d'énergie cinétique est diagonale, et les divers potentiels sont décrits en termes de leur transformation de Fourier. La solution de l'équation (1.8.15) est obtenue par diagonalisation de l'Hamiltonien dont les élements de matrice $H_{\vec{k}+\vec{G},\vec{k}+\vec{G}'}$ sont donnés par le terme entre crochet, dans l'équation (1.8.15). La taille de la matrice est déterminée par le choix de l'énergie de coupure E_{cut} . Pour des système prenant en compte les électrons de cœur et de valence, le nombre d'ondes planes nécessaires pour calculer l'énergie totale avec une bonne précision numérique peut-être très grands et le coût numérique prohibitif. Ceci est un gros problème, mais peut-être surmonté par l'approche de type pseudopotentiel.

Une base d'ondes planes seule n'est pas optimale pour développer les fonctions d'onde électroniques parce qu'elle exige un très large nombre d'ondes planes pour prétendre décrire les électrons de cœur ou les oscillations des fonctions d'onde de valence dans la région de cœur. Une base d'ondes planes extrêmement large serait alors nécessaire pour effectuer un calcul de l'ensemble des électrons, et un temps de calcul gigantesque serait requis pour la détermination des fonctions d'onde électroniques. De ce fait l'approximation du pseudopotentiel [28, 29] permet aux fonctions d'onde électroniques d'être développées en se limitant à un petit nombre d'ondes planes.

Il est bien connu que la plupart des propriétés physiques des solides sont dépendantes des électrons de valence mais pas ceux de cœur. L'approximation du pseudopotentiel exploite ce fait en retirant du traitement, les électrons de cœur et en remplaçant le potentiel ionique fort par un pseudopotentiel plus "doux" (qui ne présente pas de divergence). Les fonctions d'onde de valence sont représentées par des pseudo-fonctions d'onde qui n'oscillent pas dans la région de cœur (voir figure 1.1).

La description des fonctions d'ondes peut alors se faire sur une base d'ondes planes de taille limitée.



FIG. 1.1 – Allure générale du potentiel (courbe bleue), de la fonction d'onde tous électrons (courbe bleue verte), du pseudopotentiel (courbe rouge) et de la pseudo fonction (courbe rouge violacé), [30].

Un pseudopotentiel a trois caractéristiques :

- la précision : la pseudo-densité doit reproduire la vrai densité de façon la plus précise possible;
- 2. la dureté : plus un pseudopotentiel est dur plus il nécessite une grande base pour développer la pseudo-fonction d'onde;
- 3. la transférabilité : un pseudopotentiel est généré pour une configuration atomique donnée, La transférabilité est liée à la précision avec laquelle il reproduit les vecteurs et valeurs propres d'autres configurations.

Ces trois points sont contradictoires et il est nécessaire de rechercher un compromis entre la précision, la dureté et la transférabilité.

Nous utilisons dans ce travail les pseudopotentiels « ultradoux » de Vanderbilt.

1.8.3 Pseudopotentiels « ultradoux » de Vanderbilt [31]

La génération standard des pseudopotentiels à norme conservée assure l'égalité des dérivées logarithmiques du potentiel « tous électrons » et du pseudopotentiel autour de l'énergie propre du niveau considéré (s, p, ...). C'est ainsi que le pseudopotentiel reproduit bien les propriétés du vrai potentiel. L'amélioration de la transférabilité du potentiel requiert que les dérivées logarithmiques doivent-être égales autour de plusieurs énergies, pour chaque moment orbital (s, p, ...).

Une équation de Schrödinger admet des fonctions solutions pour toutes les énergies. Ainsi pour toutes les énergies ε_i et potentiel V_{AE} il existe (pour l et m donnés) une unique fonction ψ_{ilm} telle que :

$$\left(-\nabla^2 + V_{AE}\right)|\psi_{ilm}\rangle = \varepsilon_i|\psi_{ilm}\rangle \qquad (1.8.16)$$

Ces solutions ne sont normalisées que pour les énergies propres. Mais pour les autres énergies, elles ne sont pas normées et divergent à l'infini. On peut cependant conserver une notation braket en considérant que les intégrations se font autour d'une sphère de rayon fini r_i^c (supérieur à tous les rayons de coupure du problème),

$$\langle \psi_{ilm} | \psi_{ilm} \rangle = \int_0^{r_i^c} \psi_{ilm}^*(\vec{r}) \, \psi_{ilm}(\vec{r}) d\vec{r}$$
(1.8.17)

Pour une même énergie, la fonction obtenue varie suivant le moment orbital l du fait de la dépendance du terme d'énergie cinétique en l.

Une pseudo-fonction ϕ_i est construite sous la contrainte qu'elle soit égale à $\psi_i(\vec{r})$ au delà de r_i^c et soit continûment dérivable deux fois :

$$\phi_i(\vec{r})^{(n)}|_{r \ge r_i^c} = \psi_i(\vec{r})^{(n)}|_{r \ge r_i^c}, \qquad n = 0, 1, 2$$
(1.8.18)

Elle doit de plus avoir la même norme que ψ_i à l'intérieur de la sphère de rayon r_i^c

$$\int_{0}^{r_{i}^{c}} \phi_{i}(\vec{r})^{2} d\vec{r} = \int_{0}^{r_{i}^{c}} \psi_{i}(\vec{r})^{2} d\vec{r}, \qquad (1.8.19)$$

en notation bra-ket

$$\langle \phi_i | \phi_i \rangle = \langle \psi_i | \psi_i \rangle \tag{1.8.20}$$

Etant donné que,

$$\left(-\nabla^2 + V_{loc} + V_{NL} - \varepsilon_i\right) |\phi_i\rangle = 0, \qquad (1.8.21)$$

on a

$$\left(-\nabla^2 + V_{loc} - \varepsilon_i\right) |\phi_i\rangle + V_{NL} |\phi_i\rangle = 0, \qquad (1.8.22)$$

et en posant

$$|\chi_i\rangle = -\left(-\nabla^2 + V_{loc} - \varepsilon_i\right)|\phi_i\rangle, \qquad (1.8.23)$$

nous obtenons

$$|\chi_i\rangle = V_{NL} |\phi_i\rangle \tag{1.8.24}$$

où V_{loc} et V_{NL} sont respectivement des parties locale et non-locale du pseudopotentiel V^{PP} (ce pseudopotentiel est écranté par les électrons de valence). $|\chi_i\rangle$ est une fonction locale, car elle s'annule pour $r > r_i^c$, puisque $V_{loc} = V_{AE}$ et $\phi_i = \psi_i$. Ainsi, l'opérateur non-local est défini par :

$$V_{NL} = \frac{|\chi_i\rangle\langle\chi_i|}{\langle\chi_i|\phi_i\rangle}$$
(1.8.25)

Cette construction est effectuée pour plusieurs énergies ($\varepsilon_i, \varepsilon_j, \ldots$), et pour chaque moment orbital *l*. On peut alors définir un ensemble de fonctions β_i duales de ϕ_i , c'est à dire vérifiant

$$\langle \beta_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \tag{1.8.26}$$

et la matrice B_{ij}

$$B_{ij} = \langle \phi_i | \chi_j \rangle \tag{1.8.27}$$

Ainsi les fonctions β_i sont égales à

$$|\beta_i\rangle = \sum_j (B^{-1})_{ij} |\chi_i\rangle \qquad (1.8.28)$$

Ce pseudopotentiel n'est à priori pas hermitien. Pour qu'il le soit, il faut que les pseudofonctions d'onde vérifient une condition de conservation de la norme généralisée :

$$q_{ij} = \langle \psi_i | \psi_j \rangle - \langle \phi_i | \phi_j \rangle = 0 \tag{1.8.29}$$

Cette condition contient la conservation de la norme (1.8.20).

L'intérêt d'une telle construction multiprojecteurs est d'assurer, pour chaque moment orbital l, l'égalité des dérivées logarithmiques du potentiel « tous électrons » et du pseudopotentiel pour toutes les énergies ε_i , ε_j , ... au lieu d'une pour les pseudopotentiels standards.

On dispose alors de pseudopotentiels à norme conservée multiprojecteurs, ce qui renforce la transférabilité des pseudopotentiels au prix d'un alourdissement des calculs. Pour ce faire, les fonctions ϕ_i sont maintenant construites avec la seule contrainte de continuité au rayon de coupure (1.8.18), afin de réduire le nombre d'ondes planes. Les contraintes (1.8.20) et (1.8.29) de normalisation n'existent plus. Il est alors possible de construire des pseudo-fonctions d'onde extrêmement douces.

Etant donné que l'équation (1.8.18) n'est plus vérifée, la densité n'est plus égale au produit des pseudo-fonctions d'onde. Il faut alors utiliser un opérateur de recouvrement qui sert à reconstruire la densité. L'opérateur est construit de façon à ce que chaque pseudo-fonction ϕ_i d'onde redonne exactement la densité associée à la vraie fonction d'onde « tous électrons » Pour cela, on redéfinit les fonctions \mathcal{Q}_{ij} et q_{ij} telles que

$$\mathscr{Q}_{mn}(\vec{r}) = \psi_m^*(\vec{r}) \psi_n(\vec{r}) - \phi_m^*(\vec{r}) \phi_n(\vec{r}), \qquad (1.8.30)$$

$$q_{mn} = \int_0^{r_i^c} \mathscr{Q}_{mn}(\vec{r}) \, d\vec{r} \qquad (1.8.31)$$

La densité électronique de l'ensemble des pseudo-fonctions d'onde ϕ_i d'un solide, dont les positions atomiques sont répérées par l'indice "I", est donnée par

$$\varrho^{v}(\vec{r}) = \sum_{u} \left[|\phi_{u}(\vec{r})|^{2} + \sum_{m\,n,I} \mathscr{Q}^{I}_{m\,n}(\vec{r}) \langle \phi_{u} | \beta^{I}_{m} \rangle \langle \beta^{I}_{n} | \phi_{u} \rangle \right]$$
(1.8.32)

Les fonctions $\phi_u(\vec{r})$ ne sont pas orthonormées, mais elles vérifient

$$\langle \phi_m | S | \phi_n \rangle = \delta_{mn} \tag{1.8.33}$$

avec

$$S = 1 + \sum_{mn} q_{mn} |\beta_m\rangle \langle \beta_n| \qquad (1.8.34)$$

1.8.4 Energie totale, Hamiltonien et Force sur chaque atome

Le pseudopotentiel « ultradoux » de Vanderbilt pour une espèce atomique est défini par la connaissance des quantités suivantes : le potentiel ionique $V_{loc}^{ions,I}$ non-écranté par les électrons de valence, les élements de matrice \mathscr{Q}_{mn}^{I} et non-écrantée $D_{mn}^{(0)I}$, et les fonctions $\beta_{m}^{I}(\vec{r})$.

L'expression de l'énergie totale en fonction de la densité électronique dans le formalisme « ultradoux » est donnée par :

$$E_{tot}\left[\{\phi_u\},\{\vec{R}_I\}\right] = \sum_u \langle \phi_u | \left(-\bigtriangledown^2 + V_{loc}^{ion}(\vec{r}) + \sum_{m\,n,\,I} D_{m\,n}^{(0)\,I} |\beta_m^I\rangle\langle\beta_n^I|\right) |\phi_u\rangle + \int d\,\vec{r}\,\varrho^v(\vec{r})\,V_H^{\varrho^v}(\vec{r}) + E_{xc}\left[\varrho^v\right] + U_{ions}(\vec{R})$$
(1.8.35)

Le potentiel ionique non-écranté $V_{loc}^{ion}(\vec{r})$ est la somme de l'ensemble des potentiels ioniques non-écrantés $V_{loc}^{ions,I}$ sur chaque site atomique.

Cependant, l'expression particulière de la densité et celle des pseudopotentiels non locaux modifient profondement l'équation mono-électronique que doivent vérifier les fonctions d'onde de Kohn-Sham. Cette équation s'obtient en minimisant l'énergie totale par rapport à $\phi_u(\vec{r})$ sous la contrainte d'orthogonalisation généralisée (1.8.33),

$$\frac{\delta E_{tot}}{\delta \phi_u^*(\vec{r})} = \varepsilon_u S \phi_u(\vec{r}) \tag{1.8.36}$$

où les ε_u ont été introduits comme des multiplicateurs de Lagrange. Etant donné que la partie augmentée de la densité électronique (1.8.32) dépend des fonctions d'ondes,

$$\frac{\delta\varrho^{v}(r')}{\delta\phi_{u}^{*}(\vec{r})} = \phi_{u}(\vec{r'})\,\delta(\vec{r'}-\vec{r}) + \sum_{m\,n,\,I}\,\mathscr{Q}_{m\,n}^{I}(\vec{r'})\beta_{m}^{I}(\vec{r})\langle\beta_{n}^{I}|\phi_{u}\rangle \tag{1.8.37}$$

aussi,

$$\frac{\delta E_{xc} \left[\varrho^{v} \right]}{\delta \phi_{u}^{*}(\vec{r})} = \int d\vec{r'} \frac{\delta E_{xc} \left[\varrho^{v} \right]}{\delta \varrho^{v}(\vec{r'})} \frac{\delta \varrho^{v}(\vec{r'})}{\delta \phi_{u}^{*}(\vec{r})} \\
= V_{xc}(\vec{r}) \phi_{u}(\vec{r}) + \sum_{mn,I} \beta_{m}^{I}(\vec{r}) \langle \beta_{n}^{I} | \phi_{u} \rangle \int d\vec{r'} V_{xc}(\vec{r'}) \mathcal{Q}_{mn}^{I} \qquad (1.8.38)$$

En définissant,

$$V_{loc}(\vec{r}) = V_{loc}^{ions}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r})$$
(1.8.39)

la partie locale du pseudopotentiel écranté, et

 \rightarrow

$$V_{NL}(\vec{r}) = \sum_{m\,n,I} \left(D_{m\,n}^{(0)\,I} + \int d\vec{r'} \, V_{loc}(\vec{r}) \, \mathcal{Q}_{m\,n} \right) |\beta_m^I\rangle\langle\beta_n^I| \qquad (1.8.40)$$

la partie non-locale du pseudopotentiel écranté, on obtient finalement

$$\left(-\nabla^2 + V_{loc}(\vec{r}) + V_{NL}(\vec{r}) - \varepsilon_u S\right)\phi_u(\vec{r}) = 0 \qquad (1.8.41)$$

L'équation mono-électronique obtenue n'est pas exactement une équation aux valeurs propres du fait de la présence du terme de recouvrement S.

L'expression des forces s'appliquant sur chaque atome, suivant le théorème de Hellmann-Feynman, s'obtient ainsi

$$\vec{F}_{I} = -\frac{\partial E_{tot}}{\partial \vec{R}_{I}}$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \vec{R}_{I}} \left\{ \sum_{u} \langle \phi_{u} | \left(-\nabla^{2} + V_{loc}^{ion}(\vec{r}) + \sum_{mn,I} D_{mn}^{(0)I} | \beta_{m}^{I} \rangle \langle \beta_{n}^{I} | \right) | \phi_{u} \rangle \right\}$$

$$-\frac{\partial}{\partial \vec{R}_{I}} \left\{ \int d\vec{r} \varrho^{v}(\vec{r}) V_{H}^{\varrho^{v}}(\vec{r}) + E_{xc} [\varrho^{v}] + U_{ions}(\vec{R}) \right\}$$

$$= -\sum_{u} \langle \phi_{u} | \frac{\partial V_{loc}^{ion}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_{I}} | \phi_{u} \rangle - \frac{\partial}{\partial \vec{R}_{I}} \left(\sum_{mn,I} D_{mn}^{(0)I} | \beta_{m}^{I} \rangle \langle \beta_{n}^{I} | \right) - \frac{\partial U_{ions}(\vec{R})}{\partial \vec{R}_{I}} (1.8.42)$$

Les dérivées de $-\nabla^2$, $\int d\vec{r} \varrho^v(\vec{r}) V_H^{\varrho^v}(\vec{r})$, $E_{xc} [\varrho^v]$ et $D_{mn}^{(0)I}$ par rapport à \vec{R}_I sont toutes nulles. Ainsi l'expression de \vec{F}_I est donnée par

$$\vec{F}_{I} = -\int d\vec{r} \,\varrho^{v}(\vec{r}) \,\frac{\partial V_{loc}^{ion}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_{I}} - \sum_{mn} D_{mn}^{(0)\,I} \,\frac{\partial \varrho^{I}_{mn}(\vec{R})}{\partial \vec{R}_{I}} \,\frac{\partial U_{ions}(\vec{R})}{\partial \vec{R}_{I}} \tag{1.8.43}$$

avec

$$\frac{\partial \varrho_{m\,n}^{I}(\vec{R})}{\partial \vec{R}_{I}} = \sum_{u} \left[\langle \phi_{u} | \frac{\partial \beta_{n}^{I}}{\partial \vec{R}_{I}} \rangle \langle \beta_{m}^{I} | \phi_{u} \rangle + \langle \phi_{u} | \beta_{n}^{I} \rangle \langle \frac{\partial \beta_{m}^{I}}{\partial \vec{R}_{I}} | \phi_{u} \rangle \right]$$
(1.8.44)

1.8.5 Calculs de la polarisation magnétique

La méthode d'ondes planes de type pseudopotentiel implémentée dans le code "espresso" [25] permet d'obtenir les densités d'états (DOS) projetées par état de spin. Par une intégration de celles-ci par rapport à l'énergie (de $-\infty$ à E_F , l'énergie de Fermi), on obtient le nombre de charge projetée $(n_{\sigma,l,\vec{R}})$, où $\sigma = \uparrow, \downarrow$ décrivant les états de spin, l = s, p, d, ... des orbitales de valence et \vec{R} les positions atomiques. La polarisation par site atomique se détermine simplement par

$$m_{\vec{R}} = \sum_{l} \left(n_{\uparrow,l,\vec{R}} - n_{\downarrow,l,\vec{R}} \right)$$
(1.8.45)

La méthode des trapèzes est utilisée pour intégrer les densités d'état jusqu'aux niveau de Fermi. A ce sujet, nous avons écrit un programme en Fortran permettant d'effectuer ce calcul magnétique. Pour se rendre compte de la fiabilité de nos résultats, la somme

$$\sum_{\sigma,l,\vec{R}} n_{\sigma,l,\vec{R}} = N_v \tag{1.8.46}$$

a été estimée. N_v est le nombre total des électrons de valence du système. La valeur de N_v s'obtient avec une marge d'erreur de 0.4%.

1.8.6 Données essentielles du code « espresso »

Les données essentielles de ce code, utilisées dans ce travail, peuvent-être résumées comme suit :

1. Données de calcul des fonctions d'onde

- base d'ondes planes pour la description des états mono-électroniques de Kohn-Sham;
- interactions ions-électrons de valence simulées par un pseudopotentiel « ultradoux » de Vanderbilt [31].

2. Calcul périodique

- technique de la supercellule;
- modèle de « slab ».

3. Optimisation de la géométrie

- calcul des forces par le théorème de Hellmann-Feynman [27];
- optimisation de la géométrie par la méthode BFGS (Brayden-Fletcher-Goldfard-Shanno) [32].

4. Données de la fonctionnelle

– fonctionelle d'échange-corrélation (GGA) paramétrisée par Perdew-Wang (PW91) [14].

5. Grille des points-k

 $-12 \times 12 \times 2$

6. Critère de convergence

– par gradient des forces, $\frac{\partial \vec{F}_I}{\partial \vec{R}_I} \leqslant 1.89 \times 10^{-4} \text{eV}/\text{\AA}$

1.8.7 Procédure d'autocohérence

Les propriétés de l'état fondamental d'un système se déterminent à partir de la connaissance des orbitales de Kohn-Sham qui minimisent l'énergie totale. La procédure générale d'autocohérence, intégrant aussi bien le calcul de la structure électronique et la détermination des forces sur chaque atome du solide, consiste à partir d'un jeu de fonctions initiales (par conséquent la densité électronique intiale) pour une configuration atomique donnée du système étudié, à construire l'Hamiltonien de Kohn-Sham correspondant, afin d'obtenir les états propres et les énergies propres. Ces états propres serviront à construire une nouvelle densité ou un nouvel Hamiltonien et ainsi de suite jusqu'à la convergence électronique (minimisation de l'énergie totale). Puis un calcul de force est relayé, suivi par la détermination des nouvelles positions atomiques par simple annulation des forces s'applicant sur chaque atomes. Ce cycle



FIG. 1.2 – Procédure d'autocohérence

est repris jusqu'à obtention de la géométrie d'équilibre. Le schéma qui vient d'être décrit est représenté par la figure 1.2.

Chapitre 2

Magnétisme des films minces de l'alliage Ni-Mn sur le substrat Co par TB-LMTO

2.1 Introduction

La superposition de matériaux antiferromagnétiques (AF) sur de matériaux ferromagnétiques (FM) engendre en général une structure magnétique complexe à l'interface. Cette jonction de matériaux présente un grand intérêt dans les applications magnétoélectroniques, du fait de l'émanation du phénomène de l'"exchange-bias" (EB) [35]. Après avoir défini l'EB et décrit les tentatives d'explications de ce phénomène, nous introduirons les motivations de ce travail, puis la description du modèle numérique utilisé et enfin les résultats obtenus sur le système NiMn sur le Co.

2.2 L'exchange bias et les modèles proposés

Le phénomène d'EB a été observé pour la première fois, il y a 50 ans par Meiklejohn et Bean [35] sur un système de particules Co oxydées. Après un refroidissement de ce système CoO à partir d'une température supérieure à celle de Néel, une anisotropie unidirectionnelle était apparue sur les échantillons, induisant le déplacement de la courbe d'hysteresis sur la direction du champ appliqué. Ce déplacement est appelé *champ EB* (H_{eb}) . Si nous notons par H_+ et H_- les champs coercitifs, H_{eb} est déterminé par : $H_{eb} = (H_+ + H_-)/2$.

Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer les caractéristiques spécifiques de ce



FIG. 2.1 – Structure de spin FM/AF. \boxtimes les spins AF orientés vers le bas (down), \square les spins AF orientés vers le haut (up), \bigcirc les spins FM orientés vers le haut (up), par Negulescu et al. [39].

phénomène dans ces systèmes couplés [36]. Les modèles initiaux, qualitatifs, expliquent l'anisotropie unidirectionnelle comme le résultat des interactions d'échange entre les spins AF et FM à l'interface. Une interface plate et homogène est généralement supposée. D'autres modèles se focalisent sur l'influence de la configuration des spins AF dans l'EB. La principale caractéristique discutée est l'interface AF compensée contre celle non compensée. Une interface compensée a une magnétisation de surface nulle, car les deux sous réseaux AF sont présents à l'interface. Lorsque l'arrangement de spin AF induit une magnétisation interfaciale non nulle, l'interface est considérée non compensée.

Récemment des modèles micromagnétiques, prenant en compte la rugosité et les défauts à l'interface, ont été proposés, tels que le modèle de Schulthess et Butler [37], ou celui de Kiwi [36]. Le modèle de Stiles et McMichael [38] est focalisé sur l'interface AF polycristalline.

Plus récemment Negulescu *et al.* [39] ont proposé un modèle d'Ising à anisotropie aléatoire (RAIM, *Random Anisotropy Ising Model*) décrivant l'EB dans un système FM/AF. Leur modèle est en fait une amélioration du modèle d'Ising à champ aléatoire à température nulle [41]. Une distribution aléatoire des spins interfaciaux a été considérée dans le modèle initial. Les spins FM et AF sont rangés dans un réseau carré de telle manière que l'on puisse avoir un meilleur contrôle de l'interface entre les deux couches (Fig. 2.1). Le matériau AF est constitué de deux sous réseaux qui se compensent parfaitement, tandis que le matériau FM a des spins couplés ferromagnétiquement. Les spins de deux couches différentes sont couplés par l'interaction d'échange intercouches. L'Hamiltonien du système a pour expression :

$$\mathscr{H} = \mathscr{H}_{AF} + \mathscr{H}_{FM} + \mathscr{H}_C \tag{2.2.1}$$

où \mathscr{H}_{AF} , \mathscr{H}_{FM} et \mathscr{H}_{C} sont respectivement, les Hamiltoniens d'interaction dans la couche AF, dans la couche FM et le couplage interfacial entre les spins FM et AF. Toutes ces énergies sont supposées être du modèle d'Ising pour simplifier les calculs. L'Hamiltonien du système AF est défini par :

$$\mathscr{H}_{AF} = -\frac{1}{2} J_{AF} \sum_{i=1}^{N_{AF}} \sum_{j=1}^{N_{aF}} \sigma_i \sigma_j - H_{AF}^{anis} \sum_{i=1}^{N_{AF}} \sigma_i - H \sum_{i=1}^{N_{AF}} \sigma_i$$
(2.2.2)

où σ_i représente le spin sur le site *i* du matériau AF. Le spin de chaque atome n'interagit qu'avec les spins des atomes plus proches voisins suivant une constante d'échange $J_{AF} \leq 0$. N_n^{AF} est le nombre de spins plus proches voisins dans le matériau AF, N_{AF} le nombre de spins AF dans le système, H_{AF}^{anis} l'anisotropie locale uniaxiale dans le matériau AF et *H* le champ extérieur.

L'Hamiltonien de la couche FM est calculé d'après :

$$\mathscr{H}_{FM} = -\frac{1}{2} J_{FM} \sum_{i=1}^{N_{FM}} \sum_{j=1}^{N_{FM}} S_i S_j - \sum_{i=1}^{N_{FM}} H_{Fi}^{anis} S_i - H \sum_{i=1}^{N_{FM}} S_i - \sum_{i=1}^{N_{FM}} h_i S_i \qquad (2.2.3)$$

où S_i représente le $i^{\text{ième}}$ spin sur la couche FM, Il interagit avec les N_n^{FM} spins plus proches voisins à travers la constante d'échange J_{FM} . N_{FM} est le nombre total de spins FM. H_{Fi}^{anis} est le champ local uniaxial présent dans la couche FM. Ce champ local est supposé être distribué selon une densité de probabilité gaussienne. Le désordre présent dans tout système ferromagnétique est introduit dans le modèle par le champ aléatoire d'une distribution gaussienne h_i .

L'énergie d'interaction d'échange intercouches est alors :

$$\mathscr{H}_C = -J_C \sum_{i=1}^{N_C} S_i \sigma_i \tag{2.2.4}$$

où J_C est la constante couplage d'échange et, N_C le nombre de spins à l'interface. La rugosité est introduite dans le modèle par un changement aléatoire d'un certain nombre de spins interfaciaux du matériau FM avec les spins correspondants du matériau AF.

Le modèle de Negulescu *et al.* [39] a pu reproduire le champ EB pour un échantillon ayant une interface AF non-compensée. Mais de nombreuses questions restent inexpliquées dans les systèmes EB, notamment : l'origine de la dépendance en température, l'origine de la grande coercitivité, l'origine de la structure magnétique à l'interface, ...

Plus récemment Radu *et al.* [40] ont fait un résumé sur l'effet d'exchange bias dans les hétérostructures ferro-/antiferromagnétique.

2.3 Motivations

En 2003, Groudeva *et al.* [42] ont exploré les caractéristiques magnétiques et structurales du bi-alliage *exchange bias* MnNi-Co en fonction des paramètres de dépôt, de recuit post-dépôt et des procédures de refroidissement du film antiferromagnétique. Cette investigation a conduit à l'optimisation des conditions de dépôt et a permis d'établir les procédures efficaces de recuit et de refroidissement. Les meilleurs systèmes EB obtenus révèlent des champs cohercitifs de $H_c \ge 35O_e$ et d'EB de $H_{EB} \le 95O_e$ avec un film de Co de 5 nm, présentant une bonne stabilité à l'air. Les caractéristiques magnétiques obtenues ont été étroitement corrélées à la structure cristalline des échantillons co-déposés et aux effets de transformation de phase. Les échantillons co-déposés étaient un mélange d'une phase cubique à faces centrées (fcc) nonéquilibrée de NiMn et une quantité variable de la phase tétragonale à faces centrées (fct) équililibrée.

Aussi, de nombreuses données ont été publiées sur le système NiMn, présentant relativement des grandes valeurs du champ d'EB [43, 44]. Dès lors, le NiMn/Co paraît comme un système prototype d'EB. Une étude théorique a été faite précédemment sur le système EB Co/FeMn par M'Passi-Mabiala *et al.* [5] conduisant à un comportement complexe de la polarisation de Mn. A notre connaissance, aucun calcul ab-initio n'avait été fait avant nous sur le système NiMn/Co. Nous nous sommes intéressés à l'investigation de la carte magnétique de ce système, par le biais de la méthode TB-LMTO [16]. Mais, plus récemment, Jisang Hong [46] a exploré les propriétés magnétiques de l'alliage de surface MnNi poussé sur le substrat Co(001) fcc à partir de la méthode FLAPW. La monocouche de l'alliage $Mn_{0.5}Ni_{0.5}$ sur la surface Co(001) a présentée un état fondamental ferromagnétique. Il a été suggeré que le couplage d'échange direct existant entre le Mn et Ni joue un rôle essentiel dans la formation du ferromagnétisme. Il a été obtenu une ondulation structurale où la position verticale des atomes Mn est plus haute que celle des atomes Ni de 0.26 Å.

Tieg et al. [47] ont réalisé une étude expérimentale sur la croissance et la structure des films de Ni_xMn_{100-x} pour des concentrations de $x \ge 13$ et des épaisseurs de 0–15 monocouches (ML). Les courbes provenant des mesures de diffraction des électrons d'énergies moyennes (MEED), ont montré que la croissance des films de cet alliage à la température T = 300Kdu substrat Cu(001) est couche après couche pour des concentration de $40 < x \le 100$, jusqu'à 14 MLs. Une surstructure $c(2 \times 2)$ est observée à partir des mesures de diffraction des électrons lents (LEED), obtenue pour une composition équiatomique de l'alliage NiMn. Cette surstructure $c(2 \times 2)$ NiMn/Cu(001) est assimilée à une structure cristalline massive du type $L1_0$, caractérisée par une orientation dans le plan de l'axe c du massif. Ils montrent aussi que le Cobalt croît couche après couche sur cette surstructure équiatomique $c(2 \times 2)$ NiMn/Cu(001), avec une structure $p(1 \times 1)$. Par la suite, en se servant d'un substrat Co/Cu(001), la croissance des films de l'alliage ordonné NiMn n'est plus couche après couche. Les mesures de LEED sur ce dernier système montre un faible signal de la structure $c(2 \times 2)$. Leur mesures de l'effet Kerr magnéto-optique (MOKE) indiquent une présence d'un ordre antiferromagnétique dans les films de Ni_xMn_{100-x} pour des concentrations x proche de la composition équiatomique.

2.4 Modèle numérique

La méthode TB-LMTO utilisée ici est basée sur la théorie de la fonctionnelle densité (DFT) [45] dans l'approximation de la sphère atomique (ASA), développée avec les orbitales muffintin linéarisées en liaisons fortes. Ce code [16] utilise la version scalaire relativiste dans l'espace des points k (espace réciproque). Il comprend trois options de fonctionnelles : l'approximation



FIG. 2.2 – Schéma d'un slab constitué, d'un film de 4 monocouches de l'alliage ordonné Ni_{0.50} $Mn_{0.50}$ de chaque côté d'un film de 7 plans du substrat Co(001). De part et d'autre du slab sont repartis 5 plans de sphères vides. La Supercellule = Slab + vide se reproduit à l'infini.

de la densité de spin locale [12]; la correction de gradient de Langreth *et al.* (GGA-LMH) [13]; et la correction de gradient de Perdew-Wang (GGA-PW91) [15].

Le choix de la fonctionnelle densité s'est porté sur l'option GGA-PW91 pour la simple raison que M'Passi-Mabiala *et al.* [48, 49] ont montré que la seule fonctionnelle de la densité



FIG. 2.3 – Schéma d'un slab constitué, d'une monocouche de l'alliage $Ni_{0.66}Mn_{0.33}$ de chaque côté d'un film de 8 plans du substrat Co(111). On note une séquence des plans ... BCABCAB...

avec correction de gradient qui reproduit les propriétés ferromagnétiques entre les atomes Mn et Co à l'interface de Mn/Co(001) est la GGA-PW91. Le paramètre de maille était obtenu par la minimisation de l'énergie totale de la phase ferromagnétique du Co fcc en volume, en fonction de ce paramètre [49].

Les supercellules sont modelées, en utilisant la géométrie de slab (couches) répétées [3] (figures 2.2 et 2.3). Le slab est constitué d'un film de l'alliage NiMn de chaque côté du substrat Co. Le nombre des plans "n" du film de l'alliage varie de 1 à 4. Le substrat Co est approché par 7 ou 8 plans selon les faces (001) et (111) fcc afin de garantir les propriétés de volume du substrat au centre du slab. La symétrie du slab impose d'avoir un nombre pair de plans, pour la face (111). Ceci assure une symétrie des sites atomiques de la séquence des couches ...BCABCA... par rapport à un élément de symétrie situé au centre du slab. Deux atomes inéquivalents par plan sont prévus pour les systèmes $(Ni_{0.50}Mn_{0.50})_n/Co(001)$ et $Ni_{0.50}Mn_{0.50}/Co(111)$ fcc, et (iii) trois atomes inéquivalents par plan pour les systèmes $Ni_{1-x}Mn_x/Co(111)$ fcc avec x = 0.33 et 0.66. Par la suite, nous répartissons de part et d'autre du slab 5 plans de sphères vides (matérialisant effectivement le vide), afin de se prévenir des interactions.

Deux paramètres sont importants pour aboutir à la convergence du système : le nombre de points k que l'on augmente afin d'améliorer la précision sur les calculs et le mixing (Beta) que l'on diminue afin d'accélérer la convergence. Le critère de convergence de l'énergie totale est fixé à 10^{-5} eV. Ceci est détaillé dans la thèse de Meza-Aguilar [50].

Nous étudions la carte magnétique dans l'approche collinéaire : (i) des films minces de l'alliage ordonné $(Ni_{0.50}Mn_{0.50})_n$ sur le substrat Co(001) en fonction de l'épaisseur, où n représente le nombre de plans (n = 1, 2, 3, et 4); (ii) d'une mono couche de l'alliage $Ni_{1-x}Mn_x$ sur le substrat Co(111) en fonction de la concentration x du Manganèse (x = 0.33, 0.50, et0.66). L'état magnétique du substrat Co est ferromagnétique. La flèche \uparrow (\downarrow) indique que le moment magnétique du Ni ou du Mn est parallèle (anti parallèle) à celui du Co.

$2.5 (Ni_{0.50}Mn_{0.50})/Co(001) fcc$

2.5.1 Non relaxé

Dans l'étude du système Ni_{0.50}Mn_{0.50}/Co(001) fcc (ici n = 1), la monocouche de l'alliage NiMn adopte les positions atomiques du Co dans un slab de direction [001], une simple continuation du réseau des atomes Co avec des positions gelées. Bien que naturellement le Co cristallise en hexagonal compact, la phase tétragonale à faces centrées a été obtenue par croissance de Co sur Cu(001) d'après Groudeva *et al.* [42]. Toutes les configurations magnétiques collinéaires "inputs" ont été prises en compte. Nous avons distingué 4 configurations possibles



FIG. 2.4 – Positions atomiques (en Å) dans les cas non relaxé (a) et relaxé (b), du système consistant en une monocouche de l'alliage ordonné $Ni_{0.50}Mn_{0.50}$ sur Co(001). Il y a deux atomes inéquivalents sur chaque couche. "S-4" est le centre du film de Co ayant 7 plans. "S" est le plan de surface contenant l'alliage $Ni_{0.50}Mn_{0.50}$. Les distances interplans sont données en Å, à la droite de chaque figure.

d'inputs (le substrat était toujours dans l'état ferromagnétique) de l'alliage Ni-Mn sur le substrat Co(001) fcc : $Mn\downarrow Ni\downarrow$, $Mn\downarrow Ni\uparrow$, $Mn\uparrow Ni\downarrow$ et $Mn\uparrow Ni\uparrow$. De ces 4 configurations d'inputs, seule la configuration $Mn\uparrow Ni\downarrow$ ne converge pas, certainement pour des raisons d'instabilité de ce système.

Le Tableau 2.1 présente les résultats de calculs de la difference d'énergie totale (DET) de chaque configuration avec l'état fondamental, la magnétisation de chaque atome et les configurations inputs (de départ). Nous remarquons que le Ni et le Mn ont tendance à adopter le même état magnétique, c'est à dire qu'ils se couplent ferromagnétiquement à la surface dans l'ensemble des configurations inputs qui ont effectivement convergées. Les configurations d'inputs de Ni-Mn qui avaient des directions de spin antiparallèles se sont retournées pour adopter le même état magnétique (ferromagnétique). L'état fondamental (DET = 0.0 mRy/cell) est obtenu avec la configuration magnétique $Mn\uparrow Ni\uparrow$: les directions de spins des atomes Mn et Ni sont totalement alignées au substrat Co. Le Mn est dans un état de spin élevé ($3.75 \ \mu_B$). Le moment magnétique de Ni ($0.65 \ \mu_B$) est proche de celui du massif Ni. Un résultat similaire a été déjà observé par M'Passi-Mabiala *et al.* [5] dans le cas de l'alliage FeMn sur le substrat Co(001). Quant à la seconde solution (DET = $32 \ mRy/cell$), un couplage ferromagnétique est observé entre les atomes de Mn et de Ni, mais avec des polarisations opposées à celles des

	Configurations inputs		
	Mn↑Ni↑	$Mn\downarrow Ni\downarrow et Mn\downarrow Ni\uparrow$	Mn↑Ni↓
DET	0.0	32	Non conv.
Atomes		Polarisation μ (μ_B)	
Mn	3.76	-3.85	
Ni	0.65	-0.15	
Co4b	1.54	1.27	
Co4a	1.54	1.27	
Co3b	1.75	1.76	
Co3a	1.73	1.71	
Co2b	1.73	1.74	
Co2a	1.73	1.74	
Co1b	1.73	1.70	
Co1a	1.71	1.73	

TAB. 2.1 – Moments magnétiques (μ_B) et Différence d'énergie totale avec la configuration du fondamental (DET, en mRy/cell), du système $Mn_{0.50}Ni_{0.50}/Co(001)$. Les configurations magnétiques inputs \downarrow et \uparrow représentent respectivement le couplage antiferromagnétique et ferromagnétique avec le substrat Co. La DET de l'état fondamental est fixée à 0.0 mRy/cell.

atomes Co du substrat. Le moment magnétique du Ni est faible (-0.15 μ_B) et celui de Mn est élevé (-3.85 μ_B).

2.5.2 Relaxé

Les propriétés magnétiques pouvant dépendre de la distance, nous avons réalisé un calcul de la carte magnétique sur le système Ni_{0.50}Mn_{0.50}/Co(001) fcc constitué de la monocouche de l'alliage ordonné MnNi sur le substrat Co, en prenant en compte la distance effective entre le plan MnNi et le plan adjacent Co. La distance entre le premier plan de Co et celui de l'alliage MnNi est déterminée à partir de la formule $c_{MnNi/Co}/2 = (c_{MnNi} + a_{Co})/4$, où $c_{MnNi} = 3.81$ Å et $a_{Co} = 3.60$ Å sont respectivement la distance interplans dans l'alliage MnNi fct et le paramètre de maille [49] de Co fcc de la phase ferromagnétique.

Le paramètre c_{MnNi} est obtenu comme suit :

 Nous avons tout d'abord reproduit le calcul effectué par Akimasa Sakuma [51] sur l'alliage ordonné MnNi de type CuAu à partir du paramètre de maille expérimental [52]. La Fig. 2.5a montre la structure cristalline de type CuAu où les cercles en blancs sont les atomes de Mn et les cercles noirs représentent les atomes Ni. Dans ce travail



FIG. 2.5 – (a) Structure cristalline de l'alliage Mn de type CuAu. Les cercles blancs représentent le Mn et les noirs le Ni. La structure anti-ferromagnétique définie par AF1 obéit à la relation $M_1 = -M_2 = M_3 = -M_4$, où M_i représente le moment de Mn sur le site i indiqué sur la figure, et le type AF2 est définie par $M_1 = -M_2 = -M_3 = M_4$. (b) La structure de la supercellule adoptée dans ces deux calculs, par Akimasa Sakuma [51].

tout comme celui de Akimasa Sakuma [51], la structure de la supercellule présente dans la Fig. 2.5b a été adoptée comme une cellule unitaire dans le but de réaliser le calcul systématique des structures ferromagnétique et antiferromagnétique de la même façon. Deux types de structure antiferromagnétique sont pris en compte : notées AF1 et AF2 dont les structures magnétiques sont indiquées sur la légende de la Fig. 2.5a. Akimasa Sakuma [51] a obtenu un état fondamental de type AF1 avec un moment magnétique de Mn de 3.29 μ_B . Nos calculs ont donné lieu au même état fondamental avec des moments magnétiques du Mn de 3.27 μ_B pour la LDA et 3.41 μ_B pour la GGA.

2. Nous avons effectué par la suite la minimisation de l'énergie totale par rapport aux paramètres a et c des phases paramagnétique, ferromagétique, AF1 et AF2 respectivement. La Fig. 2.6 montre la différence de l'énergie totale (meV) en fonction du paramètre c, avec $a_{MnNi} = 6.81 \ u.a \ (3.60 \ \text{\AA})$ et $c_{MnNi} = 7.20 \ u.a \ (3.81 \ \text{\AA})$. La phase la plus


FIG. 2.6 – Différence de l'énergie totale en (meV) en fonction du paramètre c avec a = 6.81u.a. La phase la plus stable est la structure AF1.

stable est la structure AF1, avec un moment magnétique de 3.39 μ_B pour l'atome Mn. Mentionnons que les autres solutions ont leur minimum pour d'autres valeurs de c_{MnNi} .

Avec la distance interplans $c_{MnNi/Co}/2 = 1.85$ Å nous avons déterminé la magnétisation par site atomique. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau 2.2. Une comparaison entre ces valeurs nous permet de conclure que les effets de la relaxation restent marginaux et que l'état métastable reste le même dans les deux cas (relaxé et non relaxé).

Au regard de ce qui précède, dans toute la suite, les calculs se feront avec $a_{Co}/2 = 1.80$ Å comme distance interplans, obtenue par la minimisation de l'énergie totale de la phase ferromagnétique du Co fcc en volume [49].

		C	Configurations in	nputs	
	Mı	n↑Ni↑	Mn↓Ni↓ et Mi	n↓Ni↑	Mn↑Ni↓
DET	(0.0)	0.0	(37.5)	32	Non conv.
Atomes			Polarisation μ ((μ_B)	
Mn	(3.79)	3.76	(-3.88)	-3.85	
Ni	(0.65)	0.65	(-0.19)	-0.15	
Co4b	(1.59)	1.54	(1.37)	1.27	
Co4a	(1.59)	1.54	(1.37)	1.27	
Co3b	(1.74)	1.75	(1.73)	1.76	
Co3a	(1.76)	1.73	(1.78)	1.71	
Co2b	(1.73)	1.73	(1.74)	1.74	
Co2a	(1.73)	1.73	(1.74)	1.74	
Co1b	(1.71)	1.73	(1.72)	1.70	
Co1a	(1.73)	1.71	(1.71)	1.73	

TAB. 2.2 – Moments magnétiques (μ_B) et différence d'énergie totale avec la configuration du fondamental (DET, en mRy/cell), du système $Mn_{0.50}Ni_{0.50}/Co(001)$. Les configurations magnétiques inputs \downarrow et \uparrow représentent respectivement le couplage antiferromagnétique et ferromagnétique avec le substrat Co. La DET de l'état fondamental est fixée à 0.0 mRy/cell. L'état fondamental à la même configuration magnétique $Mn\uparrow Ni\uparrow$ pour les deux cas relaxé et non relaxé. La distance entre le premier plan de Co et le plan MnNi est de $d_{12} = 1.85$ Å dans le cas relaxé tandis qu'elle est de $d_{12} = a_{C0}/2 = 1.80$ Å dans le cas non relaxé. Les valeurs entre parenthèses sont celles obtenues dans le cas relaxé.

$2.6 \quad (\mathrm{Ni}_{0.50}\mathrm{Mn}_{0.50})_2/\mathrm{Co}(001) \,\,\mathrm{fcc}$

Il ressort de la lecture du Tableau 2.3, qu'il y a 4 solutions outputs. La première solution (DET=0.0 mRy/cell) est l'état fondamental. On note un couplage ferromagnétique entre les atomes Mn et Ni par plan de la bicouche de l'alliage ordonné Ni_{0.50}Mn_{0.50}, associé aux moments élevés de l'atome Mn en surface et en subsurface. Les deux plans de l'alliage se couplent antiferromagnétiquement, avec un alignement des moments magnétiques des atomes de l'alliage de la subsurface avec le substrat Co. La seconde solution avec la DET de 17 mRy/cell se caractérise par un couplage antiferromagnétique entre les atomes Mn appartenant aux différents plans (surface et subsurface). Les moments du Mn sont élevés et ceux de Ni sont faibles. L'atome Mn de subsurface se couple antiferromagnétiquement aux atomes du substrat Co. Quant à la troisième solution (38 mRy/cell), on observe un couplage ferromagnétique entre les atomes de l'alliage ordonné NiMn et ceux du substrat Co, associé aux moments élevés de satomes Mn. Par contre la dernière solution (71 mRy/cell) présente un état ferromagnétice.

		Configurat	ions inputs								
	Mn1↑Mn2↓	Mn1↓Mn2↑	$Mn1\uparrow Mn2\uparrow$	Mn1↓Mn2↓							
DET	0.0	17	38	71							
Atomes		Polarisation μ (μ_B)									
Mn2	-3.69	3.63	3.78	-3.80							
Ni2	-0.12	0.12	0.64	-0.63							
Mn1	2.90	-3.07	3.01	-3.01							
Ni1	0.28	0.09	0.56	-0.32							
Co4b	1.62	1.33	1.62	1.28							
Co4a	1.55	1.34	1.62	1.38							
Co3b	1.75	1.80	1.78	1.78							
Co3a	1.71	1.70	1.72	1.69							
Co2b	1.78	1.83	1.82	1.82							
Co2a	1.83	1.83	1.82	1.83							
Co1b	1.78	1.81	1.81	1.80							
Co1a	1.76	1.78	1.77	1.77							

TAB. 2.3 – Moments magnétiques par atome (μ_B) et différence d'énergie totale avec la configuration du fondamental (DET, en mRy/cell), du système ($Mn_{0.50}Ni_{0.50}$)₂/Co(001). Les configurations magnétiques inputs \downarrow et \uparrow représentent respectivement le couplage antiferromagnétique et ferromagnétique avec le substrat Co. La DET de l'état fondamental est fixée à 0.0 mRy/cell.

tique dans l'alliage avec des moment élevés de Mn. Mais la polarisation de l'alliage se couple antiparallèment à celle des atomes Co du substrat.

$2.7 \quad (\rm Ni_{0.50}Mn_{0.50})_3/\rm Co(001) \,\, fcc$

Au regard du tableau 2.4, l'on note 8 solutions magnétiques outputs. La première solution $(DET=0.0 \ mRy/cell$) est l'état fondamental. Elle se distingue par une alternance positive et négative de la polarisation de Mn sur chaque plan de l'alliage ordonné Ni_{0.50}Mn_{0.50}, avec sur le plan du centre un moment négatif de Mn. Les atomes Ni du film de l'alliage Ni_{0.50}Mn_{0.50} sont couplés ferromagnétiquement à ceux du substrat Co. Quant à la seconde solution, avec une DET de 14 mRy/cell, elle se caractérise toujours par une alternance positive et négative de la polarisation de Mn sur chaque plan de l'alliage ordonné Ni_{0.50}Mn_{0.50}, mais avec sur le plan du centre un moment positif de Mn. Les moments des atomes Mn des plans de surface et d'interface sont négatifs et se couplent parallèlement à la polarisation des atomes du substrat Co. Les atomes Ni de l'interface sont polarisés positivement, par contre au centre et à la

			Con	figurati	ons inp	outs		
Atomes								
Mn3	\uparrow	\downarrow	\downarrow	\downarrow	1	↑	↑	\downarrow
Mn2	\downarrow	1	\downarrow	1	1	\downarrow	↑	\downarrow
Mn1	\uparrow	\downarrow	↑	↑	\downarrow	\downarrow	↑	\downarrow
DET	0.0	14	61	70	71	96	118	144
Atomes			Po	larisatio	on μ (μ	$_B)$		
Mn3	3.76	-3.76	-3.89	-3.72	3.92	3.71	3.85	-3.82
Ni3	0.20	-0.18	-0.56	-0.12	0.63	0.11	0.67	-0.66
Mn2	-3.03	3.03	-3.03	3.02	3.07	-3.09	3.09	-2.94
Ni2	0.10	-0.07	-0.31	0.29	0.35	-0.29	0.55	-0.45
Mn1	3.01	-3.13	2.91	3.11	-3.00	-3.15	3.01	-2.94
Ni1	0.35	0.09	0.34	0.53	0.19	-0.23	0.59	-0.23
Co4b	1.69	1.46	1.68	1.66	1.50	1.39	1.67	1.44
Co4a	1.58	1.45	1.59	1.64	1.47	1.45	1.66	1.50
Co3b	1.73	1.78	1.73	1.74	1.78	1.75	1.74	1.75
Co3a	1.69	1.68	1.69	1.71	1.68	1.67	1.70	1.67
Co2b	1.68	1.72	1.68	1.71	1.72	1.72	1.71	1.71
Co2a	1.72	1.72	1.72	1.71	1.72	1.72	1.71	1.71
Co1b	1.70	1.72	1.70	1.71	1.72	1.71	1.72	1.70
Co1a	1.68	1.69	1.67	1.69	1.69	1.70	1.69	1.69

TAB. 2.4 – Moments magnétiques par atome (μ_B) et différence d'énergie totale avec la configuration du fondamental (DET, en mRy/cell), du système ($Mn_{0.50}Ni_{0.50}$)₃/Co(001). Les configurations magnétiques inputs \downarrow et \uparrow représentent respectivement le couplage antiferromagnétique et ferromagnétique avec le substrat Co. La DET de l'état fondamental est fixée à 0.0 mRy/cell.

surface la polarisation des atomes Ni de l'allige est négative. La troisième solution (DET=61 mRy/cell) présente un couplage ferromagnétique entre les atomes de Mn et Ni dans le plan d'interface du film de l'alliage ordonné. La polarisation de ces atomes du plan d'interface se couplent parallèment à celle du substrat Co. Les atomes (Mn et Ni) des plans du centre et de surface ont une même orientation de la polarisation, mais opposée à celle des atomes du substrat Co. Le Mn montre toujours un état magnétique élevé. Les autres solutions ont une configuration magnétique complexe, avec l'atome de Mn présentant un état de spin élevé, dans l'ensemble des solutions et sur chaque plan du film de l'alliage ordonné Ni_{0.50}Mn_{0.50}.

$2.8 \quad (\rm Ni_{0.50}Mn_{0.50})_4/\rm Co(001) \,\, fcc$

Conf. inputs	DET	Mn4	Ni4	Mn3	Ni3	Mn2	Ni2	Mn1	Ni1	Co4b	Co4a	•••	Co1b	Co1a
$\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$	0.0	-3.74	-0.17	3.07	-0.03	-3.07	0.09	3.08	0.39	1.70	1.60	• • •	1.71	1.68
$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$	10	3.75	0.18	-3.08	0.03	3.09	-0.04	-3.15	0.07	1.49	1.46	•••	1.74	1.71
$\uparrow \uparrow \downarrow \uparrow$	50	3.93	0.63	3.15	0.38	-2.99	0.19	3.07	0.38	1.70	1.59	•••	1.69	1.68
$\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow$	56	3.77	0.21	-3.00	0.11	3.07	0.31	3.13	0.46	1.68	1.65	•••	1.72	1.71
$\downarrow \downarrow \uparrow \downarrow$	69	-3.92	-0.60	-3.15	-0.37	3.01	-0.12	-3.15	0.08	1.48	1.47	•••	1.74	1.71
$\uparrow \downarrow \downarrow \uparrow$	72	3.72	0.15	-3.12	-0.24	-3.12	-0.27	2.96	0.34	1.69	1.61	• • •	1.72	1.70
$\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow$	84	-3.74	-0.16	3.02	-0.10	-3.15	-0.31	-3.19	-0.18	1.36	1.45	•••	1.72	1.70
$\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow$	92	-3.69	-0.08	3.12	0.25	3.12	0.33	-3.03	0.18	1.50	1.45	• • •	1.73	1.70
$\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow$	114	-3.91	-0.58	-3.02	-0.30	2.91	0.30	3.08	0.45	1.67	1.65	•••	1.72	1.70
$\downarrow \downarrow \downarrow \uparrow$	139	-3.88	-0.69	-3.24	-0.49	-3.07	-0.36	2.97	0.33	1.67	1.58	•••	1.71	1.69
$\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow$	142	-3.70	-0.09	3.02	0.28	3.14	0.56	3.02	0.57	1.67	1.71	• • •	1.72	1.69
$\uparrow \uparrow \downarrow \downarrow$	144	3.92	0.62	3.00	0.35	-3.00	-0.26	-3.16	-0.17	1.39	1.47	•••	1.72	1.71
$\uparrow \uparrow \uparrow \downarrow$	148	3.86	0.67	3.15	0.44	3.00	0.35	-3.07	0.16	1.49	1.44	• • •	1.75	1.71
$\uparrow \downarrow \downarrow \downarrow$	161	3.70	0.11	-2.98	-0.30	-3.10	-0.49	-3.03	-0.30	1.40	1.48	•••	1.74	1.71
$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	187	3.84	0.69	3.08	0.56	2.99	0.62	2.98	0.55	1.68	1.67	•••	1.71	1.69
$\downarrow \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow$	210	-3.82	-0.65	-3.05	-0.56	-3.01	-0.55	-3.02	-0.27	1.40	1.47	•••	1.72	1.70

TAB. 2.5 – Moments magnétiques par atome (μ_B) et différence d'énergie totale avec la configuration du fondamental (DET, en mRy/cell), du système ($Mn_{0.50}Ni_{0.50}$)₄/Co(001). Les configurations magnétiques inputs \downarrow et \uparrow représentent respectivement le couplage antiferromagnétique et ferromagnétique de Mn avec le substrat Co. La DET de l'état fondamental est fixée à 0.0 mRy/cell.

Le Tableau 2.5 laisse apparaître 16 solutions outputs du film de l'alliage ordonné $Mn_{0.50}Ni_{0.50}$ (constitué de 4 plans) sur le substrat Co. La première solution (DET= 0.0 mRy/cell) est l'état fondamental, caractérisée par un couplage antiferromagnétique des atomes Mn des plans successifs avec des moments élevés. La polarisation des atomes Mn et Ni du plan d'interface est parallèle à celle des atomes Co du substrat. L'atome de Ni présente des moments magnétiques petits sur l'ensemble des plans du film de l'alliage ordonné $Mn_{0.50}Ni_{0.50}$. La seconde solution (DET=10 mRy/cell) adopte le même couplage entre les atomes de Mn sur différents plans, mais se distingue de l'état fondamental par une polarisation négative des atomes Mn à l'interface avec le Co. Le couplage magnétique sur les autres solutions est complexe. On note que le Mn est dans un état de spin élevé dans l'ensemble des solutions.

Le couplage ferromagnétique à l'interface entre le NiMn et le Co, dans l'état fondamental, demeure quelque soit l'épaisseur de l'alliage NiMn étudié dans ce travail, alors que pour les couches de NiMn qui ne sont pas au contact avec le Co, des configurations non ferromagnétiques sont observées. Plus précisément un couplage antiferromagnétique entre les atomes Mn est clairement celui de la structure du massif de l'alliage MnNi, où la configuration AF-1 est l'état fondamental.

Le moment magnétique moyen par atome de Ni, dans l'état fondamental, décroît de 0.65 à 0.07 μ_B alors que celui de l'atome de Mn présente un comportement oscillatoire avec l'augmentation de l'épaisseur du film mince. La Figure 2.7 montre une décroissance drastique du moment magnétique moyen par atome de Mn en fonction de l'épaisseur de l'alliage MnNi. L'évidence d'un ferromagnétisme à courte portée est clairement montré pour le Mn, comme trouvé dans les calculs précédents [5] et [49]. L'ordre ferromagnétique entre les atomes de Mn et de Ni en surface tend à disparaître lorsque l'épaisseur de l'alliage ordonné NiMn augmente. Aussi il apparaît que la forte interaction antiferromagnétique entre les atomes de Mn tend à éteindre les moments magnétiques de Ni. Ceci est quelque peu en accord avec les résultats XMCD [55] dans le cas de FeMn/Co où le signal de Mn est faible.

Les mesures MOKE faites par Tieg *et al.* [47] indiquent une présence d'un ordre antiferromagnétique dans les films de Ni_x Mn_{100-x} pour des concentrations x proche de la composition



FIG. 2.7 – Moments magnétiques moyens par atome (μ_B) des multicouches de l'alliage $(Ni_{0.50}Mn_{0.50})_n$ sur le substrat Co(001) en fonction de n (le nombre de couches), pour les atomes de Ni et Mn, dans l'état fondamental. La courbe avec les cercles (respectivement les triangles) représente les moments magnétiques des atomes Mn (respectivement Ni).

équiatomique. La tendance antiferromagnétique observée pour $n \ge 2$ est en accord avec les mesures par MOKE [47].

2.9 Monocouche de l'alliage $Ni_{1-x}Mn_x$ sur le substrat Co(111) fcc, x = 0.33; 0.50; 0.66



FIG. 2.8 – Schéma représentant les configurations géométriques étudiées de la monocouche de l'alliage Mn_xNi_{1-x} sur le substrat Co(111) pour (a) x=0.33, (b) x=0.50 et (c) x=0.66. "x" est la concentration de Mn dans l'alliage NiMn. Les lignes en pointillées délimitent la cellule unitaire géométrique et les lignes pleines représentent la maille hexagonale. Dans (a) l'atome de Mn est entouré par des atomes Ni; dans (b) les atomes de Mn et de Ni sont respectivement alignés et dans (c) l'atome de Ni est entouré par les atomes de Mn.

Groudeva *et al.* ont déterminé par des mesures de diffraction des rayons X (XRD), de microscopie électronique à transmission (TEM) et d'effet Kerr magnéto-optique (MOKE), la structure et le magnétisme de l'alliage NiMn sur le substrat Co(111). Cette investigation expérimentale nous a permis d'effectuer des calculs sur ce système Ni_{1-x}Mn_x en fonction de la concentration "x" de Mn dans l'alliage NiMn. Les solutions convergées pour x = 0.33; 0.50; 0.66 % sont résumées dans le Tableau 2.6, avec les configurations géométriques et magnétiques inputs correspondantes illustrées dans les figures 2.8 et 2.9. Plusieurs configurations inputs n'ont pas convergées. Mais chaque configuration convergée reste, en général, similaire à la configuration "input" c'est-à-dire, il n'y a aucune modification des directions de spin des atomes de Mn ou de Ni, exceptée dans le cas de la configuration magnétique Mn↑Ni↓ sur la figure 2.9b où la



FIG. 2.9 – Configurations magnétiques étudiées de la monocouche de l'alliage $Mn_x Ni_{1-x}$ sur Co(111), (a) x=0.33, (b) x=0.50 and (c) x=0.66. Les cercles vides (remplis) désignent l'atome de Ni (Mn). La flèche up (down) représente le couplage ferromagnétique (antiferromagnétique) avec les atomes Co du substrat. Les lignes en pointillées matérialisent la cellule unitaire magnétique et les lignes pleines représentent la maille hexagonale.

direction de spin du Ni change de direction "up" à la direction "down". Dans les configurations du fondamental les moments magnétiques, par atome, sont pour le Mn (Ni) égaux à 3.58 (0.54); 3.52 (0.58) et [3.29; -3.48] (0.18) μ_B , correspondant respectivement aux concentrations x = 0.33; 0.50 et 0.66. Pour x = 0.33 et 0.50, les états du fondamental sont clairement du type ferromagnétique. Comme l'on voit dans le Tableau 2.6 une configuration antiferromagnétique métastable est obtenu pour x = 0.50. Cette configuration antiferromagnétique devient stable pour x = 0.66. Les moments magnétiques moyens de Mn et de Ni en fonction de la concentration de Mn (Ni) sont donnés dans la figure 2.10, pour l'état fondamental de chaque concentration.

	Mn _{0.33} N	$Vi_{0.66}$ (a)	Mn _{0.50} N	$i_{0.50}$ (b)	Mn _{0.66} N	i _{0.33} (c)
Configurations	Mn↓Ni↑Ni↑	Mn↑Ni↑Ni↑	Mn↑Ni↑	Mn↓Ni↑	Mn↓Mn↓	Mn↓Mn↑
inputs					$Mn\uparrow Mn\uparrow$	
DET	Non conv.	0.0	0.0	43	Non conv.	0.0
Atomes		F	olarisation	$\mu (\mu_B)$		
Mn		3.58	3.52	-3.48		3.29
Mn (Ni)		(0.54)				-3.48
Ni		0.54	0.58	-0.09		0.18
Co4a		1.63	1.70	1.53		1.49
Co4b		1.63	1.64	1.38		1.49
Co4c		1.63				1.49
Co3a		1.73	1.73	1.73		1.72
Co3b		1.73	1.72	1.71		1.72
Co3c		1.73				1.72
Co2a		1.73	1.70	1.70		1.69
Co2b		1.73	1.70	1.71		1.72
Co2c		1.73				1.70
Co1a		1.72	1.71	1.71		1.71
Co1b		1.72	1.70	1.71		1.71
Co1c		1.72				1.71

TAB. 2.6 – Moments magnétiques par atome (μ_B) du Mn, du Ni (entre parenthèse) et du Co, pour les différentes configurations magnétiques (Figure 2.9) pour (a) $Mn_{0.33}Ni_{0.66}$, (b) $Mn_{0.50}Ni_{0.50}$ et (c) $Mn_{0.66}Ni_{0.33}$. Les atomes Co4 sont situés à l'interface et les Co1 sont positionnés au centre du slab. La DET de l'état fondamental est fixée à 0.0 mRy/cell.

M'Passi-Mabiala *et al.* [49] ont montré qu'une monocouche de Mn sur le substrat Co(001) présente un couplage ferromagnétique. Ceci est différent dans la monocouche de Ni_{1-x}Mn_x sur le substrat Co(111) où le couplage entre les atomes de Mn est du type antiferromagnétique pour x = 0.66. Cependant pour x=0.50, la carte magnétique demeure très similaire. Dans le cas de la surface (001), moins compacte, le moment magnétique de Mn dans la monocouche de l'alliage ordonné NiMn sur le substrat Co(001) est $3.76\mu_B$ pendant qu'il est de $3.52\mu_B$ dans la monocouche de l'alliage ordonné NiMn sur le substrat Co(111). Cette décroissance peut-être directement reliée au nombre de coordination élevé dans les réseaux triangulaires; généralement le moment magnétique d'un atome de la série des métaux de transition est directement lié au nombre de ces proches voisins : un plus grand moment pour un plus petit nombre de voisins. Peu de travaux ont considéré des monocouches triangulaire des surfaces cubiques à faces centrées (111). Ceci est quelque peu surprenant dans la mesure que l'on peut s'attendre aux conditions de croissance tout à fait bonne pour les deux surfaces et d'une stabilité plus grande dans les multicouches triangulaires à cause de leur coordination maximale de 6. Du point de vue théorique, l'investigation de l'état ferromagnétique ne pose pas de problème. Mais le type antiferromagnétique est à l'origine de la frustration magnétique, d'où la prise en compte de la non-collinéarité du couplage magnétique, complexe à élaborer.



FIG. 2.10 – Moments magnétiques moyens (μ_B) des atomes de Mn et de Ni dans la monocouche de l'alliage Mn_xNi_{1-x} sur le substrat Co(111), en fonction de la concentration de Mn (où x=0.33, 0.50 et 0.66), dans l'état fondamental. La ligne avec des carrés (diamants) représente les moments magnétiques moyens de Mn (Ni).

Les éléments de transition du milieu V, Cr, Mn tendent vers un couplage des proches voisins antiferromagnétique, complètement frustré dans un réseau triangulaire [56]. Par conséquent l'ordre de spins non-collinéaire peut survenir et la détermination de l'ordre de spin au fondamental peut alors être un problème non trivial [57, 58]. Ces deux calculs ont considéré une monocouche de Mn sur le substrat Cu(111) et un état fondamental non-collinéaire a été obtenu dans ces deux calculs. Dans le présent travail nous avons clairement restreint notre objectif aux configurations collinéaires : ceci est probablement une bonne approche dès lors que la concentration du Mn dans la monocouche de l'alliage MnNi restera faible. Ceci ne reste pas vrai dans le cas de l'alliage $Mn_{0.66}Ni_{0.33}$ où un état non -collinéaire peut-être attendu et devra-être considéré dans le futur.

2.10 Conclusion

Le but de cette investigation était de chercher à retrouver la tendance des résultats des travaux 1) expérimental (XRD, TEM et MOKE) de Groudeva *et al.* [42] et 2) théorique du prototype FeMn/Co(001) de M'Passi-Mabiala *et al.* [5]. Pour cette raison nous avons étudié la carte magnétique des systèmes constitués de "n" monocouches (n = 1 à 4) de l'alliage ordonné (Ni_{0.50}Mn_{0.50})_n sur le substrat Co(001) fcc et de la mono couche d'alliage Ni_{1-x}Mn_x sur le Co(111) fcc, avec x = 0.33, 0.50, et 0.66, au moyen des calculs ab initio par la méthode TB-LMTO avec correction de gradient de Perdew-Wang [15]. Nous obtenons un couplage ferromagnétique à l'interface NiMn/Co(001) et une forte magnétisation à la surface de Mn, en accord qualitatif avec les résultats antérieurs de M'Passi-Mabiala *et al.* [5] sur le prototype FeMn/Co(001). Le couplage ferromagnétique obtenu dans la monocouche de l'alliage NiMn sur Co, vient d'être récemment confirmer par Hong à partir de la méthode FLAPW. Il a été suggeré que ce ferromagnétisme est dû à un échange direct entre le Mn et le Ni. L'ordre magnétique observé dans l'alliage pour $n \ge 2$ est en accord avec Tieg *et al.* [47], affirmant une présence d'un couplage antiferromagnétique dans les films de Ni_xMn_{100-x} pour des concentrations x proches de la composition équiatomique.

Chapitre 3

Interaction d'échange entre les films $Fe_{0.50}Mn_{0.50}$ au travers de Cu par TB-LMTO

3.1 Introduction

L'électronique de spin, ou spintronique, est le domaine émergent qui projette d'utiliser le spin des électrons de conduction comme degré de liberté supplémentaire pour générer des fonctionalités nouvelles. Ceci est manifeste dans les multicouches magnétiques présentant le phénomène de la magnétorésistance géante. Dès lors, il est intéressant d'étudier les différentes interactions magnétiques qui peuvent exister au sein d'une multicouche. Après avoir donné l'historique et défini la magnétorésistance géante, nous introduirons les motivations de ce travail sur l'interaction des multicouches de FeMn séparés par le spaceur Cu, puis nous ferons la revue de la littérature sur l'alliage FeMn, ainsi que la description du modèle numérique utilisé et enfin, nous présenterons les résultats obtenus sur le couplage d'échange des couches de FeMn séparées par le spaceur Cu.

3.2 La magnétorésistance et l'historique

Depuis l'invention du transistor au milieu du 20^e siècle, l'électronique repose sur la manipulation de porteurs de charge électrique dans des assemblages de matériaux semiconducteurs sur lesquels on applique des champs électriques. En fait l'électron porte non seulement une charge mais aussi un spin et un moment magnétique associé : ce moment magnétique est sensible à l'application d'un champ magnétique, mais les énergies mises en jeu sont faibles devant les fluctuations thermiques à la température ambiante. Le spin n'intervient donc pas en électronique.



FIG. 3.1 – Schéma d'une multicouche composée de couches de fer et de chrome en alternance. Cette multicouche est semblable à celle de la découverte de la magnétorésistance géante en 1988. Chaque couche est constituée de trois plans d'atomes (représentés par des boules) dans un réseau cubique cristallin centré. Les flèches indiquent l'orientation de l'aimantation des couches de fer avant application d'un champ magnétique, Ref. [59].

Dans un matériau ferromagnétique, l'interaction entre les spins individuels permet de les associer dans des domaines magnétiques stables à basse température. Les propriétés magnétiques de tels matériaux sont utilisées depuis longtemps comme support pour le stockage de l'information (disques magnétiques par exemple). Plus récemment, la découverte d'assemblages artificiels de matériaux présentant des propriétés de magnéto-résistance géante (GMR)—forte variation de la résistance électrique sous application d'un champ magnétique a suscité le développement d'une électronique de spin à base de métaux magnétiques. Ainsi, des têtes de lecture compactes et sensibles sont déjà commercialisées et un nouveau type de mémoire vive d'ordinateur est attendu, la mémoire magnétique résistive à accès aléatoire (M-RAM), qui combinerait les avantages des mémoires vives actuelles (rapidité d'accès des composantes à semiconducteurs) et des mémoires de masse magnétiques (mémoire non volatile et insensible aux rayonnements).

Cette électronique de spin reste cependant difficile à intégrer dans l'électronique traditionnelle : pour celà, il faut fabriquer des structures et des composants hybrides, associant métaux magnétiques et semiconducteurs et cela pose des difficultés à la fois techniques et de principe.



FIG. 3.2 - (A) Variation de la résistance électrique de multicouches fer/chrome en fonction du champ magnétique appliqué (première observation de GMR). Un kiloOersted correspond à un dixième de Tesla. Les schémas en dessous de la courbe représentent la configuration des aimantations de couches de fer successives à diverses valeurs du champ. Dans le cas de la multicouche où l'épaisseur de fer est de 30 Å, et celle du chrome de 9 Å, la variation relative de résistance (magnétorésistance) s'élève à 80%. (B) Illustration du mécanisme de la GMR. Les grandes flèches horizontales représentent les aimantations de deux couches ferromagnétiques successives. Les lignes obliques représentent des trajectoires d'électrons. On suppose que ces derniers se propagent plus facilement à l'intérieur d'une couche quand leur spin est parallèle à l'aimantation. Dans la configuration (a) où les couches ferromagnétiques ont des aimantations parallèles, la moitié des électrons se propagent facilement partout, ce qui se traduit par un effet de court-circuit par un canal de conduction de faible résistance électrique. Dans la configuration (b) d'aimantation " antiparallèle ", les électrons des deux directions de spin sont ralentis dans une couche ferromagnétique sur deux, l'effet de court-circuit n'existe plus et la résistance est beaucoup plus élevée, Ref. [59].

Le premier phénomène de la spintronique a été la Magnétorésistance Géante des multicouches magnétiques, découverte en 1988 [60]. Une multicouche magnétique est un empilement alterné de couches ultrafines—quelques couches atomiques seulement— de métaux comme le fer et le chrome. Dans le phénomène de magnétorésistance géante, par exemple, le courant d'électrons est « filtré » par deux couches ferromagnétiques successives. Si ces deux couches ont des aimantations opposées, l'une arrête les électrons d'une certaine orientation de spin et l'autre arrête les électrons de l'autre orientation. Le courant ne passe pas ou presque pas. En revanche, en présence d'un champ magnétique, les aimantations des deux couches s'alignent dans la direction du champ, tous les électrons dont le spin est dans cette direction traversent sans problème les deux couches, et le courant passe. Un petit champ magnétique qui ouvre la porte au courant électrique, c'est le principe de la GMR. Ce petit champ sera, par exemple, celui généré par les inscriptions magnétiques sur le disque dur d'un ordinateur dans l'application de la GMR aux têtes de lecture. En fait, le mécanisme de la GMR est bien sûr un peu plus compliqué. Pour que « ça marche », il faut que les épaisseurs des couches et leur espacement ne dépasse pas quelques nanomètres, quelques millionièmes de millimètre. Ceci permet de comprendre pourquoi l'électronique de spin a dû attendre l'arrivée des nanotechnologies pour se mettre en place.

3.3 Motivations

La découverte du couplage d'échange existant entre les films de Fe séparés par un spaceur de Cr [61] a déclenché un grand nombre d'investigations expérimentales et théoriques sur les multicouches constituées des matériaux ferromagnétiques (FM) de différents métaux de transition et des spaceurs non magnétiques (NM). Ces films de Fe séparés par le Cr ont montré un comportement oscillatoire en fonction de la variation de l'épaisseur de Cr [62], en rapport avec la magnétorésistance géante [60]. A ce jour, il est bien connu que les couches ferromagnétiques de Fe, Co, Ni et leur alliage séparées pour la plupart des spaceurs non magnétiques de la série des métaux de transitions 3d, 4d ou 5d [63, 64, 65, 66, 67, 68] exhibent un couplage d'échange qui oscille en fonction de l'épaisseur du spaceur avec une période approximative de 10 Å. L'antiferromagnétisme, comme l'équivalent du ferromagnétisme, présente le même mécanisme fondamental, c'est-à-dire, l'interaction d'échange quantique [69]. D'un point de vue physique, il n'y a aucun doute sur l'existence d'une interaction d'échange pouvant se propager entre matériaux de type antiferromagnétiques (AF) séparés par un spaceur métallique non magnétique (AF/NM/AF), comme dans les systèmes métalliques du type FM/NM/FM. L'anisotropie unidirectionnelle d'une couche ferromagnétique adjacente à une couche antiferromagnétique, à savoir, l'exchange bias [35], est facilement mesurée et a été utilisée pour sonder indirectement les propriétés des matériaux antiferromagnétiques, incluant la détermination de l'anisotropie antiferromagnétique [70], le paramètre d'ordre dans les surfaces antiferromagnétiques [72], et les domaines antiferromagnétiques [73].

Cai et al. [74] ont proposé récemment que l'exchange bias peut-être utilisé comme un outil pour sonder l'interaction d'échange intercouches entre matériaux antiferromagnétiques dans les multicouches élaborées de FM/AF/NM/AF. L'interaction d'échange entre les couches de l'alliage antiferromagnétique FeMn de part et d'autre du spaceur Cu a été étudiée en se servant de l'exchange bias comme une sonde dans les multicouches de "NiFe/mince FeMn/Cu/épais FeMn". L'évidence expérimentale d'un comportement oscillatoire de l'interaction d'échange entre les couches de l'alliage FeMn de type antiferromagnétique séparée par le spaceur Cu est manifeste, avec une période de 18–20 Å, approximativement deux fois plus grande que celle trouvée dans les multicouches ferromagnétiques. Ce résultat montre que l'oscillation à longue-portée de l'interaction d'échange est une caractéristique fondamentale et universelle présente dans les matériaux métalliques FM/NM/FM et AF/NM/AF.

Un grand nombre d'études théoriques a été réalisé, se basant essentiellement sur le caractère oscillatoire du couplage. Bruno [66], décrit le couplage d'échange intercouches en termes d'interférences quantiques dûe au confinement des couches ultraminces.

Le but de ce travail est de faire une investigation théorique de la structure magnétique de $(\text{FeMn})_n/\text{Cu}/(\text{FeMn})_n$ au moyen de la théorie de la DFT. La phase γ de l'alliage FeMn, matériau antiferromagnétique typiquement utilisé dans l'*exchange-bias*, a été étudiée extensivement depuis qu'elle a été utilisée comme un stabiliseur de domaine il y a 20 ans.

3.4 Revue de la littérature sur les films d'alliage FeMn

Diverses observations expérimentales [75, 76, 77, 78, 79, 80, 81] sur les films ultra-minces de FeMn ont été reportées récemment. Kuo *et al.* [75] ont montré que l'alliage Fe-Mn peutêtre poussé sur le substrat Cu(001) couche par couche, pour une composition de Fe_xMn_{1-x} fixée à $x \sim 50$ %, et le Fe peut-être déposé sur l'alliage avec une structure fcc stable. Les oscillations des signaux provenant de la diffaction d'électrons d'énergies moyennes (MEED) et du « Coherent Stress » indiquent que les films d'alliage FeMn (au dessus de 5 couches) sur le substrat Cu(001) croit dans le mode couche par couche [76]. Kuch *et al.* [77] ont étudié la croissance et la morphologie des films ultra-minces de l'alliage Fe_{0.5}Mn_{0.5}, déposés par co-évaporation thermique de Fe et Mn sur Cu(001) à la température ambiante. Les images obtenues par STM confirment un mode de croissance presque parfaitement couche par couche, en accord avec les oscillations du signal provenant de la Diffraction des électrons de haute énergie en géométrie de réflexion (RHEED) observées pendant la croissance.

Des films de l'alliage FeMn sont obtenus sur le substrat Cu suite à une différence très faible du paramètre de maille entre le FeMn et le Cu (≈ 0.4 %), sans indication de l'ordre chimique [78]. Thamankar *et al.* [79] ont conclu que les films d'alliage Fe_xMn_{1-x} sur Cu(100) sont des bons systèmes épitaxiés. Wang *et al.* [80] ont reporté sur les films de l'alliage ordonné Fe_{0.5}Mn_{0.5}, obtenus par co-évaporation de Fe et de Mn. Récemment, Won *et al.* [81] ont montré que l'ordre antiferromagnétique (AF) dans le film d'alliage FeMn s'établissait à ~ 9 monocouches et que cet état AF de l'alliage FeMn bascule l'aimantation de Cu sur la direction cristallographique [100]. Plus récemment, Pan *et al.* [82] ont confirmé le mode de croissance couche par couche des films de l'alliage FeMn sur Cu(001) dans une composition équiatomique. De plus Kuch *et al.* [78] ont montré qu'un ordre magnétique non-collinéaire dans les films de FeMn est consistent avec l'absence de l'absorption L_3 de Fe dans le signal XMLD (Dichroïsme linéaire magnétique des rayons X) sur FeMn/Co.

D'un point de vue théorique, Kübler *et al.* [83], Fujii *et al.* [84] et, Spišàk et Hafner [85] ont rapporté, en utilisant la DFT, que la structure 2Q est énergétiquement plus stable que les deux autres structures 1Q et 3Q lorsque l'on se restreint à la structure $L1_o$. Récemment Nakamura *et al.* [87] ont proposé que la présence du magnétisme non-collinéaire intra-atomique renforce la stabilité de la structure magnétique non-collinéaire 3Q dans laquelle les moments magnétiques sont orientés vers le centre de la cellule de 4 atomes, faisant de telle sorte qu'elle devient l'état le plus bas en énergie des structures considérées. M'Passi-Mabiala *et al.* [5] ont effectué un calcul DFT-GGA sur (Fe_{0.5}Mn_{0.5})_n/Co(001) pour *n* variant de 1 à 3 couches. La monocouche de FeMn sur Co(001) adopte un couplage ferromagnétique entre les atomes de Fe et de Mn dans l'état fondamental. Cependant, pour la monocouche de l'alliage enterré c'est à dire Co/FeMn/Co(001), le moment magnétique de Mn est opposé au Fe et au Co.

Récemment, par une investigation ab initio, Hafner and Spišák [86] ont rapporté que la monocouche de Mn sur Fe(001) présente une solution non-collinéaire plus stable, avec une énergie plus basse de 75 meV par atome de Mn comparée à la solution antiferromagnétique dans le plan. De ce fait, la plupart de calculs effectués dans l'approche magnétique collinéaire doivent être refaits dans un formalisme magnétique non-collinéaire.

3.5 Modèle numérique

La méthode TB-LMTO utilisée ici, est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [45] dans l'approximation de la sphère atomique (ASA), développée avec les orbitales muffin-tin linéarisées en liaisons fortes. Ce code [16] utilise la version scalaire relativiste dans l'espace k (espace réciproque). Il comprend trois options de fonctionnelles : l'approximation de la densité de spin locale [12]; la correction de gradient de Langreth *et al.* (GGA-LMH) [13]; et la correction de gradient de Perdew-Wang (GGA-PW91) [15].

Le choix de la fonctionnelle densité a été porté sur l'option GGA-PW91 pour la simple raison que, M'Passi-Mabiala *et al.* [48, 49] ont montré que la seule fonctionnelle densité avec correction de gradient qui reproduit les propriétés ferromagnétiques entre les atomes Mn et Co à l'interface de Mn/Co(001) est la GGA-PW91.

Les supercellules sont modelées, en utilisant la géométrie de slab (couches) répétées [3] (figures 3.3 et 3.4). Le slab est constitué d'un film de l'alliage FeMn de chaque côté du substrat Cu. Le nombre de plans "n" du film de l'alliage varie de 1 à 3. Le substrat Cu est



FIG. 3.3 – Schéma d'un slab constitué, d'un film de 3 monocouches de l'alliage ordonné $Fe_{0.50}Mn_{0.50}$ de chaque côté d'un film de 5 plans du spaceur Cu(001). De part et d'autre du slab sont repartis 5 plans de sphères vides.

approché par 5 ou 6 plans selon les faces (001) et (111) fcc afin de garantir les propriétés de volume du substrat au centre du slab. La symétrie du slab impose d'avoir un nombre pair de plans, pour la face (111). Ceci assure une symétrie des sites atomiques de la séquence des couches ...BCABCA... par rapport à un élément de symétrie situé au centre du slab. Deux atomes inéquivalents par plan sont prévus pour la description magnétique. Toutes les configurations magnétiques inputs ont été prises en compte pour les deux films de l'alliage ordonné Fe_{0.50}Mn_{0.50} séparés par Cu. Les configurations magnétiques des deux films adjacents



FIG. 3.4 – Schéma d'un slab constitué, d'une monocouche de l'alliage FeMn de chaque côté d'un film de 6 plans du substrat Cu(111). On note une séquence des plans ...BCABCA...

au cuivre sont choisies indépendamment. Le cuivre est non magnétique. Par la suite, nous répartissons de part et d'autre du slab 5 plans de sphères vides (matérialisant effectivement le vide), afin de prévenir les interactions entre les "slabs" qui se répètent périodiquement. Nous utilisons le paramètre de maille expérimental de Cu ($a_{Cu} = 3.61$ Å) de la phase cubique à faces centrées (fcc).

Deux paramètres sont importants pour aboutir à la convergence du système : le nombre de points k que l'on augmente afin d'avoir une bonne précision sur les calculs et le mixing (Beta) que l'on diminue afin d'accélérer la convergence. Le critère de convergence de l'énergie totale est fixé à 10⁻⁵ eV. Ceci est détaillé dans la thèse de Meza-Aguilar [50].

3.6 Résultats et discussion

3.6.1 Face cristallographique (001) avec 5 plans de Cu

Les moments magnétiques et la différence de l'énergie totale (DET) entre un état métastable et l'état fondamental du système $n(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})/\text{Cu}_5/n(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})$, avec n = 1-3, sont présentés dans cette section. Toutes les configurations magnétiques possibles sont prises en compte comme configurations de départ (Inputs). Les flèches \uparrow (up) et \downarrow (down) indiquent que les moments des atomes Mn et de Fe sont respectivement orientés vers "up" et "down". L'origine des énergies est fixée à 0.00 mRy/cell.

TAB. 3.1 – Etat fondamental (DET = 0.00), configurations magnétiques métastables et moments magnétiques par atome en μ_B du système $1(Fe_{0.5}Mn_{0.5})/Cu_5(001)/1(Fe_{0.5}Mn_{0.5})$. Les configurations de sorties (outputs) obtenues a-e correspondent respectivement aux ensembles des configurations inputs suivantes { $\uparrow /Cu/\uparrow \uparrow$, $\downarrow /Cu/\downarrow \downarrow$ }, { $\downarrow /Cu/\uparrow \uparrow$, $\uparrow /Cu/\downarrow \downarrow$ }, { $\downarrow /Cu/\downarrow \uparrow$, $\uparrow \uparrow /Cu/\uparrow \downarrow$ }, { $\downarrow \uparrow /Cu/\uparrow \downarrow$, $\uparrow \downarrow /Cu/\downarrow \uparrow$ } et { $\uparrow \downarrow /Cu/\uparrow \downarrow$, $\uparrow \uparrow /Cu/\downarrow \uparrow$ }. Il y a 5 plans de Cu. Les moments magnétiques de Cu sont nuls, en dehors de ceux de l'interface qui sont donnés dans cette table. L'origine des énergies est fixée à 0.00 mRy/cell.

Conf. outputs	a	b	с	d	е					
DET	0.00	1.29	20.17	41.26	41.79					
		Polarisation μ (μ_B)								
Fe1	2.76	-2.75	-2.77	-2.40	2.33					
Mn1	3.64	-3.63	-3.64	3.67	-3.69					
Cu1a(b)	0.02	-0.01	-0.02	0.02	-0.02					
÷										
Cu5a(b)	0.02	0.01	0.01	-0.02	-0.02					
Fe4	2.76	2.75	-2.77	2.40	2.33					
Mn4	3.64	3.63	3.64	-3.67	-3.69					

Dans le cas d'une couche de l'alliage ordonné FeMn adjacente de part et d'autre de 5 plans du spaceur Cu, les moments magnétiques et la DET sont consignés dans le Tableau 3.1. Il y a 5 solutions magnétiques. La première est l'état fondamental avec un couplage ferromagnétique entre le Fe et le Mn sur chaque couche adjacente au spaceur Cu. Le couplage entre les deux plans de l'alliage FeMn séparés par le spaceur est ferromagnétique. Un résultat similaire a été déjà obtenu par M'Passi-Mabiala *et al.* [5] dans le cas de l'alliage FeMn sur le substrat Co(001). La seconde solution est métastable avec une DET de seulement 1.29 mRyd/cell, plus petite que la variation thermique k_BT . Il est à souligner que les calculs sont faits à température T = 0 K. Etant donné que la DET est dépendante de l'énergie thermique dans les conditions normales de température et de pression, il est très délicat de prétendre laquelle de ces deux premières solutions est réellement l'état fondamental. Dans cette seconde solution, on observe un couplage antiferromagnétique entre les deux plans de l'alliage FeMn adjacents au spaceur Cu, le Fe et le Mn étant toujours couplés ferromagnétiquement sur chaque plan. La troisième solution montre un comportement magnétique complexe avec un couplage ferromagnétique entre les atomes de Fe et de Mn sur l'un des plans de l'alliage FeMn, et un couplage antiferromagnétique sur l'autre plan séparé par le spaceur Cu. Les quatrième et cinquième solutions exhibent une configuration antiferromagnétique entre les atomes Fe et Mn sur chaque plan de l'alliage adjacent à Cu.

Conf. outputs	f	g	h	i	j	k	1	m	n				
DET	0.00	1.36	7.10	8.47	9.19	9.58	9.84	25.14	62.46				
		Polarisation μ ($\mu_{\scriptscriptstyle B}$)											
Fe2	2.20	2.19	2.36	2.38	2.36	2.20	2.20	2.36	-2.33				
Mn2	-3.54	-3.52	3.26	3.27	3.26	-3.54	-3.52	3.26	-3.30				
Fe1	2.07	2.07	1.56	1.63	1.59	2.09	2.08	1.61	1.88				
Mn1	2.66	2.66	-3.26	-3.24	-3.24	2.69	2.63	-3.21	2.77				
Cu1a(b)	0.02	0.03	-0.03	-0.01	-0.03	0.04	0.02	-0.01	0.03				
:													
Cu5a(b)	-0.02	0.03	0.03	0.04	-0.02	-0.01	0.03	-0.01	-0.03				
Fe4	-2.07	2.07	-1.56	2.09	-2.08	1.63	-1.59	1.62	-1.86				
Mn4	-2.66	2.66	3.26	2.69	-2.63	-3.24	3.24	-3.21	-2.77				
Fe5	-2.20	2.19	-2.36	2.20	-2.19	2.38	-2.36	2.37	2.33				
Mn5	3.54	-3.52	-3.26	-3.54	3.53	3.28	-3.26	3.27	3.30				

Pour n = 2 les solutions convergées sont reportées dans le Tableau 3.2. La configuration magnétique de l'état fondamental (DET=0.00 mRyd/cell) est constituée d'un couplage ferromagnétique entre les atomes de Fe et de Mn sur les deux plans adjacents au Cu avec un

couplage antiferromagnétique entre ces plans d'interface de FeMn séparés par le Cu. On note un couplage antiferromagnétique entre les atomes Mn et Fe sur les plans de surface. Ces deux plans de surface se couplent antiferromagnétique au travers du spaceur Cu. L'interaction d'échange entre ces films de la bi-couches de l'alliage ordonné FeMn est un couplage antiferromagnétique. La solution métastable (DET=1.36 mRyd/cell) présente un couplage ferromagnétique entre les atomes de Fe et de Mn sur les deux couches adjacentes au spaceur Cu associé à un couplage ferromagnétique entre ces deux plans de FeMn. Les atomes de Fe et de Mn sont antiferromagnétiquement alignés sur les couches de surface de l'alliage FeMn dans l'état fondamental et le premier état métastable. L'interaction d'échange entre ces films de la bi-couches de l'alliage ordonné FeMn est un couplage ferromagnétique. La troisième solution (DET = 7.10 mRyd/cell) montre un couplage antiferromagnétique entre les atomes de Fe et de Mn sur les plans d'interface adjacents au Cu, avec un couplage antiferromagnétique entre ces plans d'interface au travers de Cu. On note que les atomes de Fe et de Mn se couplent ferromagnétiquement sur les plans de surface. Ces plans de surface présentent un couplage d'échange antiferromagnétique au travers du Cu. L'interaction d'échange entre ces films de la bi-couches de l'alliage ordonné FeMn est un couplage antiferromagnétique. Soulignons qu'il existe plusieurs solutions métastables et certaines ont une DET voisine, à savoir : 8.47; 9.19; 9.58 et 9.84 mRyd/cell. Concernant leur comportement magnétique, nous ne pouvons rien dire à cause du manque de symétrie entre ces différentes configurations. Les deux dernières solutions (25.14 et 62.35 mRyd/cell) montrent un comportement magnétique complexe.

Pour n = 3 les solutions obtenues sont présentées dans le Tableau 3.3. L'état fondamental montre un couplage ferromagnétique entre les atomes de Fe et de Mn sur les deux plans de FeMn adjacents à Cu avec un couplage antiferromagnétique entre ces deux plans de FeMn. Les atomes de Fe et de Mn sont ferromagnétiquement alignés sur les deux couches de subsurface de FeMn pendant qu'elles se couplent antiferromagnétiquement au travers de Cu. Quant aux plans de surface, un couplage antiferromagnétique est observé entre les atomes de Fe et Mn. L'interaction d'échange entre ces films de la bi-couches de l'alliage ordonné FeMn est un couplage antiferromagnétique. La seconde solution (DET=15.57 mRyd/cell) affiche le même

TAB. 3.3 – Etat fondamental (DET = 0.00), configurations magnétiques métastables et moments magnétiques par atome en μ_B du système $3(Fe_{0.5}Mn_{0.5})/Cu_5(001)/3(Fe_{0.5}Mn_{0.5})$. Les configurations de sorties (outputs) obtenues o-u correspondent respectivement aux ensembles des configurations inputs suivantes $\{\downarrow \uparrow/\uparrow \downarrow/\uparrow \uparrow/Cu/\downarrow \downarrow/\downarrow \uparrow/\uparrow \downarrow\}$, $\{\uparrow \uparrow/\uparrow \downarrow/\uparrow \uparrow/Cu/\downarrow \downarrow/\downarrow$ $\uparrow/\downarrow \downarrow\}$, $\{\downarrow \uparrow/\uparrow \downarrow/\uparrow \uparrow/Cu/\downarrow \downarrow/\downarrow \uparrow/\downarrow \uparrow, \uparrow \downarrow/\uparrow \uparrow/Cu/\downarrow \downarrow/\downarrow \uparrow/\uparrow \downarrow\}$, $\{\uparrow \downarrow/\uparrow \downarrow/\uparrow \uparrow/Cu/\downarrow \downarrow/\downarrow$ $\uparrow/\downarrow \uparrow\}$, $\{\uparrow \uparrow/\uparrow \downarrow/\uparrow \uparrow/Cu/\downarrow \downarrow/\downarrow \uparrow/\uparrow \uparrow\}$, $\{\downarrow \downarrow/\uparrow \downarrow/\uparrow \uparrow/Cu/\downarrow \downarrow/\downarrow \uparrow/\uparrow \uparrow/Cu/\downarrow \downarrow/\downarrow \uparrow/\uparrow \uparrow/Cu/\downarrow \downarrow/\downarrow$ $\uparrow/\downarrow \uparrow\}$, $\{\uparrow \uparrow/\uparrow \downarrow/\uparrow \uparrow/Cu/\downarrow \downarrow/\downarrow \uparrow/\uparrow \uparrow\}$, $\{\downarrow \downarrow/\uparrow \downarrow/\uparrow \uparrow/Cu/\downarrow \downarrow/\downarrow \uparrow/\uparrow \uparrow/Cu/\downarrow \downarrow/\downarrow \uparrow/\uparrow \uparrow/Cu/\downarrow \downarrow/\downarrow$ $\downarrow/\downarrow \uparrow/\uparrow \uparrow\}$. Il y a 5 plans de Cu. Les moments magnétiques de Cu sont nuls, en dehors de ceux de l'interface qui sont donnés dans cette table. (001)

Conf. outputs	0	р	q	r	S	t	u				
DET	0.00	15.57	18.14	35.89	50.02	50.26	85.47				
		Polarisation μ (μ_B)									
Fe3	-2.29	2.54	-2.28	2.59	2.53	-2.23	-2.24				
Mn3	3.58	3.34	3.59	-3.30	3.32	-3.24	-3.24				
Fe2	-1.58	1.59	-1.58	-1.02	1.58	1.72	1.69				
Mn2	-2.11	-2.85	-2.12	-1.83	-2.87	-2.21	-2.22				
Fe1	2.15	2.20	2.16	2.06	2.17	2.09	2.07				
Mn1	2.57	2.70	2.57	2.72	2.67	2.61	2.60				
Cu1a(b)	0.07	0.07	0.07	0.07	0.06	0.08	0.08				
•											
Cu5a(b)	-0.07	-0.07	-0.07	-0.07	-0.08	-0.06	-0.08				
Fe4	-2.15	-2.20	-2.06	-2.06	-2.10	-2.17	-2.07				
Mn4	-2.57	-2.70	-2.71	-2.72	-2.61	-2.67	-2.60				
Fe5	1.58	-1.59	1.04	1.02	-1.72	-1.58	-1.69				
Mn5	2.11	2.85	1.81	1.83	2.22	2.87	2.22				
Fe6	2.29	-2.54	-2.59	-2.59	2.23	-2.53	2.24				
Mn6	-3.58	-3.34	3.30	3.30	3.24	-3.32	3.24				

comportement magnétique avec la solution de l'état fondamental, sur et entre les deux couches adjacentes au Cu. Mais les atomes de Fe et de Mn sont antiferromagnétiquement alignés sur les deux couches de subsurface (interne) de FeMn pendant que le couplage est ferromagnétique sur les deux plans FeMn de surface. L'interaction d'échange entre ces films de la bi-couches de l'alliage ordonné FeMn est toujours un couplage antiferromagnétique. A 18.14 mRyd/cell un couplage ferromagnétique entre les atomes de Fe et de Mn sur les deux couches adjacentes au Cu avec un couplage antiferromagnétique entre ces deux couches de FeMn sont observés. Les atomes de Fe et de Mn sont ferromagnétiquement alignés sur les deux couches internes pendant que le couplage est antiferromagnétique sur les plans de surface FeMn. Les autres solutions montrent un comportement magnétique complexe.

Au regard des états fondamentaux trouvés respectivement pour n = 1, 2 et 3, le couplage d'échange entre les films de FeMn au travers du spaceur Cu semble osciller en fonction de l'épaisseur de FeMn. Comme l'ont montré Cai *et al.*, il y a deux différents types d'alignement de spins sur les deux interfaces des systèmes AF/NM/AF, c'est-à-dire $\uparrow \downarrow/NM/\uparrow \downarrow$ et $\uparrow \downarrow/NM/\downarrow \uparrow$. La différence en énergie entre ces deux configurations conduit à l'oscillation de l'interaction d'échange intercouches. Les configurations fondamentales obtenues avec différentes épaisseurs de l'alliage sont en accord qualitatifs avec les résulats expérimentaux de Cai *et al.*, où l'oscillation de l'interaction d'échange entre les couches antiferromagnétiques de FeMn au travers du Cu à été mise en évidence.

3.6.2 Face cristallographique (111) avec 6 plans de Cu

Les moments magnétiques et la DET du système $n(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})/\text{Cu}/n(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})(111)$, avec n = 1-2, sont discutés dans cette section. Nous utilisons six (6) plans de Cu sur l'orientation (111) afin de garantir une symétrie à la séquence ...BCABCA... L'énergie de l'état fondamental est toujours fixée à 0.00 mRy/cell.

TAB. 3.4 – Etat fondamental (DET = 0.00), configurations magnétiques métastables et moments magnétiques par atome (μ_B) du système 1($Fe_{0.5}Mn_{0.5}$)/ $Cu_6(111)/1(Fe_{0.5}Mn_{0.5})$. Les configurations de sorties (outputs) obtenues a-c correspondent respectivement aux ensembles des configurations inputs suivantes { $\downarrow \uparrow/Cu/\uparrow \downarrow, \uparrow \downarrow/Cu/\uparrow \downarrow, \uparrow \downarrow/Cu/\downarrow \uparrow$ },{ $\uparrow \uparrow/Cu/\downarrow \uparrow, \downarrow$ $\downarrow/Cu/\downarrow \uparrow, \uparrow \uparrow/Cu/\uparrow \downarrow$ } et { $\downarrow \downarrow/Cu/\uparrow \uparrow, \uparrow \uparrow/Cu/\uparrow \uparrow$ }. La configuration input { $\uparrow \uparrow/Cu/\downarrow \downarrow$ } n'a pas convergée. Il y a 6 plans de Cu. Les moments magnétiques de Cu sont nuls, en dehors de ceux de l'interface qui sont donnés dans cette table. L'origine des énergies est fixée à 0.00 mRy/cell.

Conf. outputs.	a	b	с				
DET	0.00	15.40	33.86				
	Polarisation μ (μ_B)						
Fe1	-2.44	2.59	-2.58				
Mn1	3.28	3.43	-3.42				
Cu1a(b)	0.01	0.01	-0.00				
÷							
Cu6a(a)	-0.01	0.02	0.00				
Fe4	2.44	-2.42	2.58				
Mn4	-3.28	3.30	3.42				

Pour n = 1 les moments magnétiques et la DET de la monocouche de FeMn placée de part et d'autre du spaceur Cu(111) sont résumés dans le Tableau 3.4. La première (DFT = 0.0 mRy/cell) est la configuration fondamentale, exhibant un couplage antiferromagnétique entre les atomes de Fe et de Mn sur les deux plans adjacents au Cu, pendant que l'interaction d'échange entre ces plans de FeMn est du type antiferromagnétique. La seconde solution présente un comportement magnétique avec un couplage ferromagnétique entre l'atome de Fe et celui de Mn sur l'un des plans FeMn, et un couplage antiferromagnétique entre l'atome de Fe et celui de Mn sur le second plan, séparés par le spaceur Cu. La troisième solution montre un couplage ferromagnétique entre l'atome de Fe et celui de Mn sur les deux plans adjacents au spaceur Cu. Il existe un couplage antiferromagnétique entre ces deux couches de FeMn séparées par le Cu. La configuration magnétique $\uparrow /Cu/\downarrow \downarrow$ n'as pas convergée.

TAB. 3.5 – Etat fondamental (DET = 0.00), configurations magnétiques métastables et moments magnétiques par atome en μ_B du système $1(Fe_{0.5}Mn_{0.5})/Cu/1(Fe_{0.5}Mn_{0.5})(111)$. Les configurations de sorties (outputs) obtenues d-k correspondent respectivement aux ensembles des configurations inputs suivantes $\{\uparrow \downarrow /\uparrow \uparrow /Cu/\uparrow \uparrow /\uparrow \downarrow\}, \{\uparrow \downarrow /\uparrow \downarrow /Cu/\downarrow \uparrow /\downarrow \uparrow\}, \{\downarrow \uparrow /\uparrow \downarrow /Cu/\downarrow \uparrow /\uparrow \downarrow\}, \{\downarrow \uparrow /\uparrow \downarrow /Cu/\downarrow \uparrow /\downarrow \uparrow\}, \{\downarrow \downarrow /\uparrow \downarrow /Cu/\downarrow \uparrow /\uparrow \uparrow\}, \{/\uparrow \downarrow /Cu/\downarrow \uparrow /\downarrow \uparrow\}, \{\downarrow \downarrow /\uparrow \downarrow /Cu/\downarrow \uparrow /\downarrow \downarrow\}, \{\downarrow \downarrow /\uparrow \downarrow /Cu/\downarrow \uparrow /\downarrow \downarrow\}, \{\downarrow \downarrow \uparrow \uparrow \downarrow /Cu/\downarrow \uparrow /\downarrow \uparrow\}.$ Les configurations inputs $\{\uparrow \uparrow /\uparrow \downarrow /Cu/\downarrow \uparrow /\uparrow \uparrow\}$ et $\{\uparrow \uparrow /\uparrow \downarrow /Cu/\downarrow \uparrow /\downarrow \downarrow\}$ n'ont pas convergé. Il y a 6 plans de Cu. Les moments magnétiques de Cu sont nuls, en dehors de ceux de l'interface qui sont donnés dans cette table. L'origine des énergies est fixée à 0.00 mRy/cell.

Conf. outputs	d	е	f	g	h	i	j	k				
DET	0.00	0.39	1.69	1.85	2.24	11.96	16.88	21.72				
		Polarisation μ (μ_B)										
Fe2	2.13	2.22	-2.05	-2.08	-2.07	-1.91	-1.93	2.29				
Mn2	-3.07	-2.73	2.87	2.86	2.87	-2.62	-2.61	2.85				
Fe1	1.83	2.09	1.52	1.48	1.44	1.87	1.83	1.95				
Mn1	2.10	-2.07	-2.39	-2.42	-2.40	2.32	2.31	-2.62				
Cu1a(b)	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01				
Cu6a(b)	0.01	- 0.00	-0.00	-0.00	0.00	-0.01	-0.01	-0.01				
Fe4	1.83	-2.09	-2.08	-1.48	1.44	-1.87	-1.95	-1.95				
Mn4	2.10	2.07	2.08	2.42	-2.40	-2.32	2.60	2.62				
Fe5	2.13	2.22	-2.21	2.08	-2.07	1.91	-2.29	-2.29				
Mn5	-3.07	2.73	2.74	-2.86	2.87	2.62	-2.82	-2.85				

Pour n = 2 les moments magnétiques et la DET de la bicouche de FeMn placée de part et d'autre du spaceur Cu(111) sont donnés dans la table 3.5. La configuration magnétique à l'état fondamental (DET=0.00 mRyd/cell) est constituée d'un couplage ferromagnétique entre les atomes de Fe et ceux de Mn sur les couches adjacentes au spaceur Cu avec un couplage ferromagnétique entre ces deux plans séparées par le Cu. Les atomes de Fe et de Mn sont antiferromagnétiquement alignés sur les deux plans de surface FeMn. L'interaction d'échange entre ces films de la bi-couches de l'alliage ordonné FeMn est toujours un couplage ferromagnétique. La seconde et la troisième solutions sont des états métastables avec la DET respective 0.39 et 1.69 mRyd/cell. Ces deux solutions métastables montrent un couplage antiferromagnétique entre les atomes de Fe et de Mn sur les plans adjacents au Cu avec une interaction d'échange antiferromagnétique entre ces couches. Sur les plans de surface, le couplage antiferromagnétique prédomine entre l'atome de Fe et celui de Mn.

La quatrième solution (DET=1.85 mRvd/cell) présente un couplage antiferromagnétique entre les atomes de Fe et ceux de Mn sur les plans adjacents au Cu avec un couplage d'échange antiferromagnétique entre ces plans. Les atomes de Fe et de Mn s'alignent antiferromagnétiquement sur les deux plans à la surface mais avec un couplage d'échange antiferromagnétique entre ces plans. L'interaction d'échange entre ces films de la bi-couches de l'alliage ordonné FeMn est toujours un couplage antiferromagnétique. La cinquième solution (DET=2.24 mRyd/cell) exhibe un couplage antiferromagnétique entre l'atome de Fe et celui de Mn sur les deux plans adjacents au Cu avec un couplage ferromagnétique entre ces deux plans séparés par le Cu. Les atomes de Fe et de Mn sont alignés antiferromagnétiquement sur les plans de FeMn à la surface avec un couplage d'échange ferromagnétique entre ces plans de surface. L'interaction d'échange entre ces films de la bi-couches de l'alliage ordonné FeMn est un couplage ferromagnétique. La sixième solution (DET=11.96 mRyd/cell) montre un couplage ferromagnétique entre le Fe et le Mn sur les plans adjacents au Cu avec un couplage antiferromagnétique entre ces deux plans séparés par le Cu. Les atomes de Fe et de Mn sont ferromagnétiquement alignés sur les deux plans de surface mais le couplage d'échange entre ces deux plans est du type antiferromagnétique. L'interaction d'échange entre ces films de la bi-couches de l'alliage ordonné FeMn est toujours un couplage antiferromagnétique.

La septième solution (DET= 16.88 mRyd/cell) montre des atomes de Fe et de Mn à la surface ferromagnétiquement alignés. Enfin la huitième solution (DET= 21.72 mRyd/cell) présente un couplage antiferromagnétique entre le Fe et le Mn sur les plans adjacents au Cu avec un couplage d'échange antiferromagnétique entre ces deux plans séparés par le Cu. Les atomes de Fe et de Mn sont ferromagnétiquement alignés sur les deux plans de surface avec un couplage d'échange antiferromagnétique entre ces deux plans de surface. L'interaction d'échange entre ces films de la bi-couches de l'alliage ordonné FeMn est toujours un couplage antiferromagnétique.

Au regard de ces deux états fondamentaux trouvés respectivement pour n = 1 et 2, le couplage d'échange entre les films de FeMn au travers du spaceur Cu a aussi cette tendance à osciller en fonction de l'épaisseur de FeMn, dans la direction cristallographique (111).

3.6.3 Face cristallographique (001) avec 6 plans de Cu

Les états fondamentaux obtenus sont différents dans les systèmes respectifs $Fe_{0.5}Mn_{0.5}/-Cu_5(001)/Fe_{0.5}Mn_{0.5}$ avec 5 plans de Cu, et $Fe_{0.5}Mn_{0.5}/Cu_6(111)/Fe_{0.5}Mn_{0.5}$ avec 6 plans de Cu, sont différents. Il se peut que les configurations magnétiques du fondamental dépendent de la direction cristallographique. Afin de vérifier ce fait, nous avons effectué des calculs avec 6 plans de Cu pour $Fe_{0.5}Mn_{0.5}/Cu/Fe_{0.5}Mn_{0.5}$ dans la direction cristallographique (001). Nous présentons dans le Tableau 3.6 les solutions obtenues pour 6 plans de Cu dans la direction (001), en les comparant à celles obtenues pour 5 plans de Cu (voir Tableau 3.1).

TAB. 3.6 – Etat fondamental (DET = 0.00), configurations magnétiques métastables et moments magnétiques par atome en μ_B du système $Fe_{0.5}Mn_{0.5}/Cu_{5,6}(001)/Fe_{0.5}Mn_{0.5}$. Les configurations de sorties (outputs) obtenues a-b correspondent respectivement aux ensembles des configurations inputs suivantes { $\uparrow \downarrow/Cu/\downarrow \uparrow, \downarrow \uparrow/Cu/\uparrow \downarrow$ }, { $\uparrow \downarrow/Cu/\uparrow \downarrow$ }, { $\downarrow \uparrow/Cu/\downarrow \uparrow$ et \uparrow $\uparrow/Cu/\uparrow \uparrow$ }. Les configurations inputs { $\uparrow \uparrow/Cu/\downarrow \downarrow$ }, { $\downarrow \downarrow/Cu/\uparrow \uparrow$ } n'ont pas convergé. Il y a 6 plans de Cu. Les moments magnétiques de Cu sont nuls, en dehors de ceux de l'interface qui sont donnés dans cette table. Les valeurs accompagnées de * sont celles obtenues pour 5 plans de Cu(001), Tableau 3.1.

Conf. inputs		a		b				
DET	0.00	0.00*	1.79	1.29^{\star}				
	P	Polarisation μ (μ_B)						
Fe1	2.24	2.76^{\star}	2.28	-2.75^{\star}				
Mn1	-3.72	3.64^{\star}	-3.70	-3.63*				
Cu1a(b)	-0.02	0.02*	-0.03	-0.01*				
•								
Cu6a(b)	0.02	0.02*	-0.03	0.01^{*}				
Fe4	-2.24	2.76^{\star}	2.28	2.75^{\star}				
Mn4	3.72	3.64^{\star}	-3.70	3.63^{\star}				

La première solution (DET=0.00 mRyd/cell) est la configuration fondamentale, montrant

un couplage antiferromagnétique entre les atomes de Fe et de Mn sur les plans adjacents au Cu associé à un couplage d'échange type antiferromagnétique entre ces plans au travers du Cu. La deuxième solution (DET= 1.79 mRyd/cell) est métastable, exhibant un coupage ferromagnétique respectivement entre les atomes Mn et Fe sur les plans de surface, et entre ces plans au travers du spaceur Cu. Une comparaison entre les états fondamentaux obtenus pour 5 et 6 plans de Cu, nous permet d'affirmer que le couplage d'échange entre les plans de surface au travers du Cu diffère lorsque le nombre de plans de Cu varie, c'est à dire antiferromagnétique (respectivement ferromagnétique) au travers de 6 plans (respectivement 5 plans).

La configuration de l'état fondamental montre un couplage antiferromagnétique entre les deux plans de FeMn séparés par le spaceur Cu avec un couplage antiferromagnétique entre les atomes de Fe et de Mn sur les deux plans de FeMn. Cette configuration magnétique du fondamental diffère de celle obtenue dans le cas de la monocouches alliage ordonné FeMn au travers de 5 plans de Cu dans la même direction cristallographique (001) (cf. Tableau 3.1). De ce fait, il peut être conclu que l'interaction d'échange intercouches dépend de l'épaiseur du spaceur Cu.

3.7 Conclusion

Nous avons réalisé une investigation sur le comportement magnétique des films d'alliage ordonné FeMn au travers d'un spaceur Cu pour des différents épaisseurs du film FeMn et du spaceur Cu, à partir des calculs de DFT avec correction de gradient GGA. Dans le Tableau 3.7 nous reportons les configurations des états fondamentaux obtenus sur les faces cristallographiques (001) et (111), pour des "slabs" du Cu constitués de 5 et 6 couches. Au regard de ce Tableau 3.7, il apparait que : i) pour la face cristallographique (001) le film de FeMn constitué d'une monocouche présente un couplage d'échange interplans ferromagnétique au travers de 5 plans de Cu. Cependant ce couplage d'échange interplans bascule en un couplage antiferromagnétique lorsque l'on ajoute un plan de Cu. En plus un couplage ferromagnétique dans le plan entre les atomes de Fe et de Mn existe pour 5 plans de Cu, par contre un couplage antiferromagnétique dans le plan entre les atomes de Fe et Mn est présent lorsque le "slab" est constitué de 6 plans de Cu; ii) le couplage d'échange interplans entre les films de l'alliage FeMn au travers de Cu(001) avec 5 plans change de ferromagnétique à antiferromagnétique lorsque le nombre de couches dans le film de FeMn passe de 1 à 2 couches; iii) un comportement similaire est présent dans les films de FeMn au travers de Cu(111) avec 6 plans. Cependant, ici ce couplage d'échange interplans change d'un comportement antiferromagnétique, pour un film de FeMn constitué d'une couche, à un couplage ferromagnétique pour des films de FeMn constitués de 2 plans.

TAB. 3.7 – Moments magnétique (en μ_B) des états fondamentaux pour les films suivants : $(Fe_{0.5}Mn_{0.5})_n/Cu_5(001)/(Fe_{0.5}Mn_{0.5})_n$ avec n = 1 - 3, $Fe_{0.5}Mn_{0.5}/Cu_6(001)/Fe_{0.5}Mn_{0.5}$ et $(Fe_{0.5}Mn_{0.5})_n/Cu_6(111)/(Fe_{0.5}Mn_{0.5})_n$ avec n = 1 - 3. Ces films sont annotés respectivement (α) , (β) et (γ) . Cu1ab et Cu5ab ou Cu6ab sont les atomes situés aux interfaces avec l'alliage FeMn. Le moment magnétique de tous les atomes Cu au centre sont 0.00 μ_B .

		(00)1)		(11	11)
Systemes	$1(\text{FeMn})^{(\alpha)}$	$2(\text{FeMn})^{(\alpha)}$	$3(\text{FeMn})^{(\alpha)}$	$1(\text{FeMn})^{(\beta)}$	$1(\text{FeMn})^{(\gamma)}$	$2(\text{FeMn})^{(\gamma)}$
_					1	
Fe3			-2.29			
Mn3			3.58			
Fe2		2.20	-1.58			2.13
Mn2		-3.54	-2.11			-3.07
Fe1	2.76	2.07	2.15	2.24	-2.44	1.83
Mn1	3.64	2.66	2.57	-3.72	3.28	2.10
Cu1ab	0.02	0.02	0.06	-0.02	0.01	0.01
Cu2,3,4,(5)						
Cu5ab (Cu6ab)	0.02	-0.02	-0.06	(0.02)	(-0.01)	(0.01)
Fe4	2.76	-2.07	-2.15	-2.24	2.44	1.83
Mn4	3.64	-2.66	-2.57	3.72	-3.28	2.10
Fe5		-2.20	1.58			2.13
Mn5		3.54	2.11			-3.07
Fe6			2.29			
Mn6			-3.58			

Chapitre 4

Magnétisme des nanostructures Mn et MnNi sur Ni/Cu par PWscf

4.1 Introduction

Les propriétés magnétiques sont très importantes dans la stabilisation des alliages magnétiques ordonnés bidimensionnels où l'ordre existant dans le massif est rompu. Le cas des alliages de surface à base de Mn est très intéressant dans la mesure où le Mn présente un grand moment magnétique de l'ordre de 5 μ_B à l'état atomique en sus il est polymorphe dans sa croissance en volume. La question principale concernant la croissance des films ultraminces de Mn sur les substrats ferromagnétique X (X= Fe, Co et Ni) est celle de la nature du couplage magnétique entre Mn et X? Ferromagnétique ou antiferromagnétique!

Des travaux expérimentaux sur la croissance des films de Mn sur un substrat ont été l'objet d'investigations nombreuses [89, 90, 91, 92, 93, 94]. Wuttig et al. [89] ont mené des investigations sur la structure des films de l'alliage ordonné Mn-Ni poussé épitaxialement sur le Ni(001) par déposition de 3 à 4 mono-couches de Mn à la température de 550 K. La méthode de la diffraction des électrons lents (LEED, *Low Energy Electron Diffraction*) a été utilisée pour caractériser ces échantillons. Une structure tétragonale a été observée sur le film de MnNi. Un déplacement vers l'extérieur de 0.30 ± 0.02 Å des atomes de Mn à la surface du film a été obtenu, (figure 4.1). O'Brien et Tonner [90], en utilisant de la combinaison de la spectroscopie d'absorption des rayons-X (soft XAS) et du dichroïsme circulaire magnétique des rayons-X (XMCD), ont réalisé une investigation comparative des films de Mn poussés sur les cristaux de Cu(001) et Ni(001). Une ondulation considérable à la surface de ces deux



FIG. 4.1 – Modèle structural pour le massif de l'alliage MnNi. (a) Vue de dessus, où la cellule unitaire est schématisée par le carré en pointillé. (b) Coupe donnant les distances interplans (Å), par Wuttig et al. [89].

substrats a été observée. Cependant, l'alignement ferromagnétique a été observé uniquement sur le film de Mn sur le Ni, indiquant ainsi que le grand changement structural ne peutêtre attribué à cet alignement ferromagnétique. Ils ont fait pousser l'alliage de surface MnNi respectivement sur le massif Ni(001) et sur les films ultra-minces pour obtenir une aimantation parallèle et perpendiculaire à la surface. Dans les deux cas l'alliage de surface MnNi est ferromagnétiquement aligné au substrat. Le moment magnétique de Mn est élevé dans les deux systèmes Mn/Cu et Mn/Ni. Récemment, l'analyse quantitative de la diffraction des rayons-X a été faite par Santis et al. [94]. Ils trouvent que, la phase $c(2\times 2)$ obtenue en déposant une mono-couche de Mn sur Ni(110) à la température de 440 K est bien l'alliage ordonné Mn-Ni bidimensionel avec une ondulation structurale à la surface. En effet les atomes Mn sont déplacés vers l'extérieur de 0.3 Å corrélé à un état de spin élevé de Mn. Plus récemment, Schiller et al. [95] ont étudié 0.5 mono-couche de la superstructure manganèse $c(2\times2)$ sur les surfaces fcc-(001) de Fe, Co, Ni et Cu par la spectroscopie à photoémission résolue en angle (ARPS). Ils ont complété cette étude par des calculs de structures de bandes dans la méthode des orbitales linéarisés de muffin-tin pour identifier les contributions des atomes en surface à la densité d'état, afin de permettre une comparaison. Pour les élements de transition les moments magnétiques calculés varient entre 2.2 et 2.9 μ_B , et sont plus petits que ceux du $c(2\times2)$ MnCu/Cu(001) (3.8 μ_B).

En général, il est expérimentalement très difficile de réaliser intégralement les conditions de croissance pseudomorphique. Souvent, le film est affecté par : (i) la diffusion de surface des atomes du film à travers la surface, pouvant conduire à la formation des amas, et (ii) l'interdiffusion entre les atomes du film et du substrat, qui peut mener à la formation des alliages massifs ou bien des films d'amas couverts par les atomes du substrat.

Théoriquement, Spišàk et Hafner [96] ont effectué des calculs ab-initio en LSDA (Approximation de la Densité de Spin Locale), incluant la correction de gradient généralisé (GGC) sur le film d'alliage ordonné de surface Mn-Ni (1-4 mono-couches) sur le Ni(001). Seul l'alliage Mn_{0.50}Ni_{0.50} a été considéré. Un alignement ferromagnétique est assumé entre le substrat Ni et la mono-couche de l'alliage Mn-Ni, associé aux moments magnétiques élevé pour le Mn (3.9 μ_B) et légèrement réduit pour le Ni (0.46 μ_B) comparé à celui du massif Ni fcc. Pour plusieurs couches de l'alliage, la séquence de plans antiferromagnétiques est énergétiquement favorable en contraste avec les résultats des mesures XMCD de O'Brien et Tonner [90], où l'ordre ferromagnétique est présent. D'autres calculs ab initio TB-LMTO réalisés par M'Passi-Mabiala [97] sur les films très minces de Mn sur Ni(001) et MnNi sur Ni(001), ont montré un couplage ferrimagnétique c(2×2) entre le Mn et Ni pour la mono-couche de l'alliage, en accord avec les résultats expérimentaux. La bi-couche de l'alliage Mn-Ni sur le Ni présente une séquence de plans antiferromagnétiques en accord avec les calculs précédents de Spišàk et Hafner [96], mais en contradiction avec les resultats expérimentaux de O'Brien et al. [90]. Ce apparent désaccord pourrait il provenir de la non prise en compte de la morphologie du film ?
Dans ce chapitre nous allons présenter l'investigation du magnétisme des nanostructures Mn et Mn-Ni sur Ni/Cu au moyen du code PWscf [25], dans la géométrie optimisée.



4.2 Méthode utilisée

FIG. 4.2 – Schémas représentant les vecteurs de base (a et b de la supercellule dans le plan x - y. (a) face (001) avec $a = a_{Cu}$, (b) face (111) avec $a = a_{Cu}/\sqrt{2}$ et $b = a_{Cu}\sqrt{3}$, (c) face (011) avec $a = a_{Cu}$ et $b = a_{Cu}\sqrt{2}$. Les cercles vides sont les atomes appartenant au plan de surface et les cercles pleins sont ceux appartenant à la subsurface.

Les calculs de spin polarisé sont effectués sur le système Mn/Ni poussé épitaxialement sur Cu, dans les trois directions cristallographiques, en se servant du code PWscf [25]. l'alliage NiMn et la monocouche de Mn étudiés sont à l'echelle nanoscopique. Dans le plan x-y les paramètres du Ni sont ceux du Cu $(a_{Ni}^{x-y} = a_{Cu} = 3.61 \text{ Å})$ car, expérimentalement, le Ni croît sur un support de Cu. Le Cu n'étant pas magnétique, il n'intervient pas dans le calcul magnétique de Ni. Nous avons fait abstraction du Cu dans ces calculs pour ne pas les alourdir : seul le paramètre de maille de Cu a été utilisé dans le plan x-y. Le système étudié a un plan central, qui est fixé durant le processus de relaxation des plans. Dans la direction z, les plans sont relaxés par annulation des forces.

La géométrie des slabs répétés [3] a été utilisée pour modéliser la surface propre de Ni, la mono-couche de Mn sur Ni, la mono-couche de l'alliage ordonné Mn-Ni sur Ni et la bi-couche de l'alliage ordonné Mn-Ni sur Ni. Tous ces systèmes sont constitués d'un slab de 13 plans : (i) 13 plans d'un film de la surface propre de Ni; (ii) un plan de Mn de chaque côté d'un film de



FIG. 4.3 – Energie totale du Ni en volume en fonction de l'énergie cinétique de coupure.

Ni de 11 plans; (iii) un plan de l'alliage ordonné Mn-Ni de chaque côté d'un film de Ni de 11 plans et (iv) deux plans de l'alliage ordonné Mn-Ni de chaque côté d'un film de Ni de 9 plans. Les conditions aux limites périodiques sont utilisées dans la géométrie de slab : les surfaces des films sont séparées par un espace d'épaisseur 9.03 Å (soit 17.06 u.a.), matérialisant le vide. Ce vide est suffisant pour prévenir les interactions entre les slabs. Les calculs sont effectués avec deux atomes inéquivalents par plan pour le Mn et l'alliage Mn-Ni sur le Ni. Les vecteurs de base de la supercellule dans le plan x - y sont donnés par les figures 4.2(a), 4.2(b), 4.2(c), respectivement pour les faces cristallographiques (001), (111) et (011).

Dans ces calculs les équations de Kohn-Sham sont résolues par auto-cohérence. Ces équations décrivent l'électron de valence plongé dans un potentiel créé par le réseau périodique des pseudo-noyaux (décrits par les pseudopotentiels ultramous) et par les autres électrons de valence, et par la suite les forces s'exerçant sur chaque atome sont déterminées. Le tenseur des contraintes et les forces qui s'appliquent sur chaque atome sont obtenus à partir du théorème de Hellmann-Feynman. La géométrie d'équilibre du système est atteinte par annulation des forces sur chaque atome. Ce cycle auto-cohérent est répété jusqu'à annulation complète des forces, en pratique jusqu'à ce que la somme de toutes les forces soit plus petite que 10^{-4} eV/u.a. Les intégrations dans la zone de Brillouin sont effectuées avec la grille de points k de $12 \times 12 \times 2$.

L'ensemble des fonctions d'onde obtenues sont des pseudo-orbitales atomiques. Les électrons de cœurs sont remplacés par un pseudopotentiel ultramou de Vanderbilt [31]. La base d'ondes planes est déterminée à partir de l'énergie cinétique de coupure de 35 Ry. La figure 4.3 illustre le calcul test de l'énergie totale en fonction de l'énergie cinétique de coupure, effectué sur le Ni dans la phase cubique à faces centrées (fcc) en volume. Nous utilisons le gradient généralisé de la fonctionnelle GGA-PW-91 [33]. Un calcul magnétique du Ni en volume dans sa phase fcc donne un moment magnétique de 0.66 μ_B avec le paramètre de maille $a_0 = 6.7028 \ u.a$, obtenu par minimisation de l'énergie de Ni en volume. Le paramètre de maille expérimental est de $a_0 = 6.6596 \ u.a$

Ce code nous génère les densités d'état projetées (PDOS) up et down. Pour déterminer la polarisation, un programme en Fortran sur l'intégration par la règle de trapèze a été écrit. Pour chaque état de spin, nous avons intégré les PDOS jusqu'au niveau de Fermi. La polarisation sur chaque atome est obtenue par la différence $PDOS(\uparrow) - PDOS(\downarrow)$. La somme $PDOS(\uparrow) + PDOS(\downarrow)$ donne la contribution de chaque atome à la densité d'état des électrons de valence. En sommant les contributions à la densité des électrons de valence de l'ensemble des atomes, nous trouvons avec une marge d'erreur de 0.4 %, le nombre total des électrons de la supercellule.

Nous définissons le taux de compression ou de dilation d'un plan ou d'un atome avec un plan plus proche, suivant que τ est négatif ou positif respectivement, par la formule suivante :

$$\tau = 100 \times \frac{d_{i,j} - d_v}{d_v} \tag{4.2.1}$$

où $d_{i,j}$ est la distance séparant les plans "i" et "j" (i, j = S, S-1, S-2, S-3, S-4, S-5, S-6). d_v est la distance interplans en volume de Ni. Ce paramètre τ est calculé pour l'ensemble des systèmes étudiés dans ce chapitre.

4.3 Structure électronique et magnétique de la surface propre du Ni déposée sur Cu

Nous montrons sur les figures 4.4, 4.5 et 4.6, les moments magnétiques (en μ_B) et les positions atomiques après relaxation des plans du système Ni/Cu dans les trois faces cristallographiques (001), (111) et (011). Ce système est constitué d'un film de 13 plans de Ni. L'ensemble du système est symétrique par rapport au plan central "S-6". Ce plan est fixe et les autres plans ont été relaxés. En fait ce que nous calculons ici c'est le moment magnétique et la position de 13 plans de Ni ayant dans le plan x-y le paramètre de maille de Cu.

4.3.1 Ni/Cu(001)

Les plans "S" et "S-1" (respectivement, "S-1" et "S-2") sont séparés d'une distance de 1.64 Å (respectivement, 1.73 Å) plus petite (légèrement plus grande) que la distance de 1.71 Å présente dans le volume de Ni (figure 4.4). Le ferromagnétisme intrinsèque de Ni est observé dans ce film. Les atomes de Ni en surface (en subsurface) ont un moment magnétique de 0.75 μ_B (de 0.67 μ_B), légèrement supérieur à celui observé en volume de Ni, c'est à dire 0.66 μ_B .

4.3.2 Ni/Cu(111)

Les plans "S" et "S-1" (respectivement, "S-1" et "S-2") sont séparés d'une distance de 1.97 Å (respectivement, 2.00 Å) légèrement plus petite que la distance de 2.01 Å présente dans le volume de Ni (figure 4.5). Les atomes de Ni en surface (en subsurface) ont un moment magnétique de 0.71 μ_B (de 0.70 μ_B), légèrement supérieur à celui observé en volume de Ni, c'est à dire 0.66 μ_B .

4.3.3 Ni/Cu(011)

Les plans "S" et "S-1" (respectivement, "S-1" et "S-2") sont séparés d'une distance de 1.07 Å (respectivement, 1.29 Å) plus petite (respectivement, plus grande) que la distance de 1.23 Å présente dans le volume de Ni (figure 4.6). Les atomes de Ni en surface (en subsurface) ont un moment magnétique élevé de 0.81 μ_B (0.69 μ_B), légèrement supérieur à celui observé en volume de Ni, c'est à dire 0.66 μ_B .



FIG. 4.4 – Moments magnétiques (en μ_B) et positions atomiques après relaxation des plans de la surface propre de Ni/Cu(001). "S-6" est le centre du film de Ni ayant 13 plans. "S" est le plan de surface. Les moments magnétiques des atomes de Ni sont inscrits dans les cercles en lignes pleines. Les distances interplans sont données en Å, à la droite de la figure.

Au regard du tableau 4.1, il ressort que l'ensemble des plans de surface "S" du Ni propre sur les faces (001), (111) et (011) est comprimé lorsque l'on compare la distance entre les plans de Ni "S" et "S-1" à la distance interplans présente dans le volume de Ni respectivement dans chaque face, c'est à dire : 1.64 et 1.71 Å pour la face (001); 1.97 et 2.01 Å pour la face (111) et ; 1.07 et 1.23 Å pour la face (011). Cette compression du plan de surface contenant les atomes Ni est plus significative sur la face (011) avec $\tau = -13.01\%$, moindre sur la face (001) avec $\tau = -4.09\%$ et , marginale sur la face (111) $\tau = -1.99\%$. Ceci peut se comprendre par le fait que les atomes se réorganisent en surface et se placent sur des positions d'équilibre.



FIG. 4.5 – Moments magnétiques (en μ_B) et positions atomiques après relaxation des plans de la surface propre de Ni/Cu(111). "S-6" est le centre du film de Ni ayant 13 plans. "S" est le plan de surface. Les moments magnétiques des atomes de Ni sont inscrits dans les cercles en lignes pleines. Les distances interplans sont données en Å, à la droite de la figure.

4.4 Structure électronique et magnétique de la monocouche de Mn sur Ni/Cu

Nous présentons sur les figures 4.7, 4.8 et 4.9, les moments magnétiques (en μ_B) et les positions atomiques après relaxation des plans du système, la mono-couche de Mn sur le Ni/Cu dans les trois faces cristallographiques (001), (111) et (011). Ce système est constitué



FIG. 4.6 – Moments magnétiques (en μ_B) et positions atomiques après relaxation des plans de la surface propre de Ni/Cu(011). "S-6" est le centre du film de Ni ayant 13 plans. "S" est le plan de surface. Les moments magnétiques des atomes de Ni sont inscrits dans les cercles en lignes pleines. Les distances interplans sont données en Å, à la droite de la figure.

d'un film de 11 plans de Ni pris en sandwich de part et d'autre par une mono-couche de Mn. L'ensemble du système est symétrique par rapport au plan central "S-6" contenant le Ni. Ce plan central est fixe et les autres plans ont été relaxés. Le plan de surface "S" contient les atomes de Mn . Nous calculons le moment magnétique et la position des plans du film de 11 plans de Ni pris en sandwich de part et d'autre par une mono-couche de Mn, ayant dans le plan x-y le paramètre du Cu.

(a)		(001)		(111)		(011)	
		$\mu \ (\mu_B)$	τ (%)	$\mu \ (\mu_B)$	τ (%)	$\mu \ (\mu_B)$	τ (%)
S	Ni	0.75	-4.09	0.71	-1.99	0.81	-13.01
S-1	Ni	0.67	1.17	0.70	0.50	0.69	4.88
S-6	Ni	0.65	0.00	0.66	0.00	0.64	0.00
(b)		d (Å)		d (Å)		d (Å)	
$d_{S,S-1}$		1.64		1.97		1.07	
$d_{S-1,S-2}$		1.73		2.00		1.29	
d_v		1.71		2.01		1.23	

TAB. 4.1 – Moments magnétiques μ (μ_B) et taux de relaxation τ (en %) pour les plans de Ni de surface "S", de subsurface "S-1" et de volume "S-6" (a) et distances interplans $d_{i,j}$ (i, j = S, S - 1, S - 2) en Å (b) pour les différentes faces cristallographiques (001), (111) et (011).

4.4.1 Mn/Ni/Cu(001)

Les deux atomes de Mn (Mn1 et Mn2 sur la figure 4.7) appartenant aux sites premiers voisins dans le plan de surface sont séparés d'une distance de 0.12 Å dans la face (001). En surface, il y a une réorganisation de la structure électronique du Mn . On note un couplage ferromagnétique entre les atomes de Mn ainsi qu'entre les atomes de Mn et les atomes de Ni. L'un des atomes Mn a un moment magnétique de 3.38 μ_B , matérialisant l'effet de surface où la coordination est réduite. L'autre atome de Mn a une polarisation de 0.58 μ_B certainement due à la tendance des atomes Mn de se coupler antiferromagnétiquement en volume, mais ici elle est brisée et cette valeur est maintenue positive à cause du nouvel environnement que constitue les atomes Ni.

Le plan "S-1" contient des atomes Ni équivalents c'est à dire qu'ils ont le même environnement et par conséquent le même moment magnétique de 0.26 μ_B , sensiblement diminué par rapport à l'atome Ni en volume.

Les plans de Ni "S-1" et "S-2" sont séparés par une distance de 1.77 Å, légèrement plus grande que la distance de 1.73 Å présente dans le volume de Ni. Par contre, les plans de Ni "S-2" et "S-3" sont distants de 1.70 Å légèrement plus petite que 1.73 Å.



FIG. 4.7 – Moments magnétiques (en μ_B) et positions atomiques après relaxation du système consistant en une mono-couche de Mn sur le Ni/Cu(001). Il y a deux atomes inéquivalents sur chaque couche. "S-6" est le centre du film de Ni ayant 11 plans. "S" est le plan de surface contenant le Mn. Les moments magnétiques de chaque atome sont inscrits dans les cercles et dans les carrés, en pointillés et en lignes pleines. Les distances interplans sont données en Å, à la droite de la figure.

4.4.2 Mn/Ni/Cu(111)

Les deux atomes de Mn (Mn1 et Mn2 sur la figure 4.8) appartenant aux sites premiers voisins dans le plan de surface sont séparés d'une distance de 0.06 Å dans la face (111). Cette distance est réduite de moitié en comparaison à celle obtenue sur la face (001) : l'organisation structurale des atomes en surface est dépendante de la face étudiée. On note un couplage antiferromagnétique entre les atomes de Mn. L'un des atomes Mn a un moment magnétique positif (3.49 μ_B) et l'autre atome de Mn, un moment magnétique négatif (-3.42 μ_B). Ces moments élevés traduisent l'effet de surface où la coordination est réduite. La tendance antiferromagnétique du Mn en volume n'est pas brisée. Ceci est certainement due au fait que



FIG. 4.8 – Moments magnétiques (en μ_B) et positions atomiques après relaxation du système consistant en une mono-couche de Mn sur le Ni/Cu(111). Il y a deux atomes inéquivalents sur chaque couche. "S-6" est le centre du film de Ni ayant 11 plans. "S" est le plan de surface contenant le Mn. Les moments magnétiques de chaque atome sont inscrits dans les cercles et dans les carrés, en pointillés et en lignes pleines. Les distances interplans sont données en Å, à la droite de la figure.

le nouvel environnement des atomes Ni interagit peu avec la mono-couche de Mn. Ces deux atomes de Mn sont respectivement distants du plan "S-1" contenant les atomes Ni de 1.99 et 2.05 Å.

Le plan "S-1" contient des atomes Ni équivalents c'est à dire qu'ils ont le même environnement et par conséquent le même moment magnétique de 0.26 μ_B , sensiblement diminué par rapport à l'atome Ni en volume.

Les plans de Ni "S-1" et "S-2" sont séparés par une distance de 2.02 Å, légèrement plus grande que la distance de 2.00 Å présente dans le volume de Ni. Par contre, les plans de Ni "S-1" et "S-2" ("S-3" et "S-4") sont distants respectivement de 2.02 Å (1.99 Å) légèrement plus grande (petite) que 2.00 Å en volume.

4.4.3 Mn/Ni/Cu(011)



FIG. 4.9 – Moments magnétiques (en μ_B) et positions atomiques après relaxation du système consistant en une mono-couche de Mn sur le Ni/Cu(011). Il y a deux atomes inéquivalents sur chaque couche. "S-6" est le centre du film de Ni ayant 11 plans. "S" est le plan de surface contenant le Mn. Les moments magnétiques de chaque atome sont inscrits dans les cercles et dans les carrés, en pointillés et en lignes pleines. Les distances interplans sont données en Å, à la droite de la figure.

Les deux atomes de Mn (Mn1 et Mn2 sur la figure 4.9) appartenant aux sites premiers voisins dans le plan de surface sont séparés d'une distance de 0.10 Å dans la face (011). Cette distance est légèrement plus petite en comparaison à celle obtenue sur la face (001), c'est à dire 0.12 Å : l'organisation structurale des atomes en surface est dépendante de l'orientation de la face étudiée. On note un couplage antiferromagnétique entre les atomes de Mn. L'un des atomes Mn a un moment magnétique positif (3.99 μ_B) et l'autre atome de Mn, un moment magnétique négatif (-3.98 μ_B). Ces moments sont élevés en valeur absolue, traduisant l'effet de surface où la coordination est réduite. On note aussi que les valeurs de ces moments diffèrent suivant les faces : elles sont plus grandes sur cette face (011) comparées aux autres faces. La tendance antiferromagnétique du Mn en volume n'est pas brisée. Ceci est certainement due au fait que le nouvel environnement des atomes Ni interagit moins avec la mono-couche de Mn. Ces deux atomes de Mn sont respectivement distants du plan "S-1" contenant les atomes Ni de 1.07 et 1.17 Å.

Le plan "S-1" contient des atomes Ni équivalents c'est à dire qu'ils ont le même environnement et par conséquent le même moment magnétique de 0.09 μ_B , drastiquement diminué par rapport à l'atome Ni en volume.

Les plans de Ni "S-1" et "S-2" sont séparés par une distance de 1.28 Å, légèrement plus grande que la distance de 1.22 Å présente dans le volume de Ni. Par contre, les plans de Ni "S-2", "S-3" sont distants de 1.19 Å légèrement plus petite que 1.22 Å. Le moment moyen de Ni sur le plan "S-2" (0.415 μ_B) est légèrement inférieur à celui présent en volume.

On constate sur le tableau 4.2 que la contribution magnétique des orbitales d est préponderante (voir le pourcentage (%) de Mn et de Ni) sur celle des orbitales p (voir le pourcentage (%) de Mn et de Ni) et orbitales s (voir le pourcentage (%) de Mn et de Ni) pour toutes les faces cristallographiques.

La polarisation des états d est opposée à la polarisation des états s et p dans l'ensemble des atomes Ni (subsurface et volume) pour toutes les faces cristallographiques. Les atomes Ni de subsurface sont moins magnétiques que les atomes Ni de volume, quelque soit la face cristallographique considérée.

On observe deux cas de figure sur la surface "S" contenant les atomes Mn1 et Mn2, selon qu'il s'agisse de la face (001) ou des faces (111) et (011). (i) Dans le cas de la face (001), les électrons de spin up pour les atomes Mn1 et Mn2 sont majoritaires sur la bande. Pour l'atome Mn2, le moment magnétique a une valeur faible (0.58 μ_B). L'atome Mn1 montre une grande valeur de moment magnétique (3.39 μ_B). Le couplage magnétique entre ces deux atomes Mn1 et Mn2 est ferromagnétique. (ii) Par contre dans le cas des faces (111) et (011) les électrons de spin up de l'atome Mn1 sont majoritaires sur la bande d, faisant que l'atome Mn1 est

face (001)		Cor	tributio	on magnétique des orbita			ales	Polarisation μ
		S		p)	0	l	Totale
Plans	Atomes	en μ_B	en $\%$	en μ_B	en $\%$	en μ_B	en $\%$	en μ_B
	Mn1	0.05	1.48	0.05	1.48	3.29	97.04	3.39
S	Mn2	0.00	0.00	-0.01	1.67	0.59	98.33	0.58
	Ni1	-0.02	5.26	-0.04	10.53	0.32	84.21	0.26
S-1	Ni2	-0.02	5.26	-0.04	10.53	0.32	84.21	0.26
	Ni1	-0.01	1.23	-0.04	4.94	0.76	93.83	0.71
S-6	Ni2	-0.01	1.32	-0.04	5.26	0.71	93.42	0.66
face	(111)	Con	tributio	on magn	étique d	les orbita	ales	Polarisation μ
		S		p		d		Totale
Plans	Atomes	en μ_B	en $\%$	en μ_B	en $\%$	en μ_B	en $\%$	en μ_B
	Mn1	0.06	1.72	0.10	2.86	3.33	95.42	3.49
S	Mn2	-0.06	1.74	-0.11	3.20	-3.27	95.06	-3.44
	Ni1	-0.01	3.12	-0.02	6.25	0.29	90.63	0.26
S-1	Ni2	-0.01	3.12	-0.02	6.25	0.29	90.63	0.26
	Ni1	-0.01	1.30	-0.04	5.19	0.72	93.51	0.67
S-6	Ni2	-0.01	1.30	-0.04	5.19	0.71	93.51	0.66
face	(011)	Con	tributio	on magnétique d		es orbitales		Polarisation μ
× /		8		p		d		Totale
Plans	Atomes	en μ_B	en $\%$	en μ_B	en $\%$	en μ_B	en $\%$	en μ_B
	Mn1	0.07	1.75	0.09	2.26	3.83	95.99	3.99
S	Mn2	-0.07	1.76	-0.11	2.76	-3.80	95.48	-3.98
	Ni1	0.00	0.00	-0.02	15.38	0.11	84.62	0.09
S-1	Ni2	0.00	0.00	-0.02	15.38	0.11	84.62	0.09
	Ni1	-0.01	1.33	-0.04	5.33	0.71	93.33	0.66
S-6	Ni2	-0.01	1.22	-0.05	6.10	0.77	92.68	0.71

TAB. 4.2 – Contribution des orbitales s, p et d à la valeur du moment magnetique sur chaque site atomique du système contenant une mono-couche de Mn sur Ni/Cu pour les faces (001), (111) et (011).

polarisé positivement. Quant à l'atome Mn2, les électrons de spin down sont majoritaires sur la bande d, d'où une polarisation négative. Le couplage magnétique entre ces deux atomes est antiferromagnétique, avec des moments magnétiques élevés en valeur absolue.

Les figures 4.10, 4.12 et 4.14 montrent les densités d'états projetées des orbitales s, p et d de spins up et down de l'atome Mn1 appartenant au plan de surface "S" du système comprenant une mono-couche de Mn déposée sur Ni pour les faces (001), (111) et (011). Et les figures 4.11, 4.13, et 4.15 présentent les densités d'états locales de spins up et down des atomes Mn1 et Mn2 sur le plan "S", Ni1 et Ni2 sur le plan "S-1", et Ni1 et Ni2 sur le plan



FIG. 4.10 – Densité d'états projetée des orbitales s, p et d de spin up et down de l'atome Mn1 appartenant au plan de surface "S" du système comprenant une mono-couche de Mn déposée sur Ni(001), (voir figure 4.7). Le niveau de Fermi (E_F) se trouve à 0. Notons la différence d'échelle entre les états "sp" et "d".

"S-6") du même système pour l'ensemble des faces (001), (111) et (011). L'analyse de ces figures montre que la bande des états s et p est négligeable pour tous les atomes pour toutes



FIG. 4.11 – Densité d'états locale de spin up et down des atomes Mn1 et Mn2 sur le plan "S", Ni1 et Ni2 sur le plan "S-1", et Ni1 et Ni2 sur le plan "S-6", du système comprenant une mono-couche de Mn déposée sur Ni(001), (voir figure 4.7). Le niveau de Fermi (E_F) se trouve à 0.

les faces cristallographiques par rapport à celle des états d. Les densités d'états de spin up sont reportées dans la partie supérieure des figures alors que celles de spin down sont dans la partie inférieure.

Pour toutes les faces, on remarque un décalage important entre les bandes up et down de l'atome Mn1. La bande up est presque pleine tandis que la bande down est presque vide, faisant que le moment magnétique de Mn1 est positif et élevé. On observe un grand pic à + 2 eV au delà de l'energie de Fermi (E_F) . En dessous du niveau de Fermi, les pics sont bien



FIG. 4.12 – Densité d'états projetée des orbitales s, p et d de spin up et down de l'atome Mn1 appartenant au plan de surface "S" du système comprenant une mono-couche de Mn déposée sur Ni(111), (voir figure 4.8). Le niveau de Fermi (E_F) se trouve à 0. Notons la différence d'échelle entre les états "sp" et "d".

définis pour les faces (001) et (011), alors que pour la face (111) on note peu de structures.

Deux cas de figure pour l'atome Mn2 sont observés : (i) les bandes up et down sont presque



FIG. 4.13 – Densité d'états locale de spin up et down des atomes Mn1 et Mn2 sur le plan "S", Ni1 et Ni2 sur le plan "S-1", et Ni1 et Ni2 sur le plan "S-6", du système comprenant une mono-couche de Mn déposée sur Ni(111), (voir figure 4.8). Le niveau de Fermi (E_F) se trouve à 0.

équivalentes avec un léger décalage pour la face (001), faisant que le moment magnétique est faible; (ii) les bandes up et down ont un décalage important traduisant un grand moment magnétique pour (111) et (011).

Pour le Ni, il y a une différence entre les atomes Ni de subsurface et les atomes Ni de volume. Les atomes de Ni de volume présentent un pic légèrement en dessous de E_F pour la bande de spin up et un pic légèrement au dessus de E_F pour la bande de spin down. Par contre pour les atomes Ni de subsurface, ces deux pics ont disparu par hybridation avec les



FIG. 4.14 – Densité d'états projetée des orbitales s, p et d de spin up et down de l'atome Mn1 appartenant au plan de surface "S" du système comprenant une mono-couche de Mn déposée sur Ni(011)., (voir figure 4.9) Le niveau de Fermi (E_F) se trouve à 0. Notons la différence d'échelle entre les états "sp" et "d".



FIG. 4.15 – Densité d'états locale de spin up et down des atomes Mn1 et Mn2 sur le plan "S", Ni1 et Ni2 sur le plan "S-1", et Ni1 et Ni2 sur le plan "S-6", du système comprenant une mono-couche de Mn déposée sur Ni(011), (voir figure 4.9). Le niveau de Fermi (E_F) se trouve à 0.

états du Mn de surface.

		(001)		(111)		(011)	
((a)	μ (μ_B)	τ (%)	$\mu \ (\mu_B)$	τ (%)	$\mu \ (\mu_B)$	τ (%)
	Mn1	3.38	2.89	3.49	2.50	3.99	-4.10
S	Mn2	0.58	-4.05	-3.42	-0.50	-3.98	-12.30
	Ni1	0.26	2.31	0.26	1.00	0.09	4.92
S-1	Ni2	0.26	2.31	0.26	1.00	0.09	4.92
	Ni1	0.71	0.00	0.66	0.00	0.66	0.00
S-6	Ni2	0.66	0.00	0.67	0.00	0.71	0.00
(b)		d (Å)		d (.	Å)	d (Å)
$d_{S(Mn1),S-1}$		1.78		2.05		1.17	
$d_{S(Mn2),S-1}$		1.66		1.99		1.07	
$d_{S-1,S-2}$		1.77		2.02		1.28	
d_v		1.7	73	2.00		1.22	

TAB. 4.3 – Moments magnétiques μ (μ_B) et taux de relaxation τ (en %) de la mono-couche de Mn de surface "S", de Ni d'interface "S-1" et de volume "S-6" (a) et distances interplans en Å (b) pour les différentes faces cristallographiques (001), (111) et (011). Notons que les atomes du plan de Mn de surface "S" se séparent en 2 sous ensembles de type Mn1 et Mn2.

Dans le Tableau 4.3, il est observé que l'un des atomes de manganèse (Mn1) de la surface "S" de la mono-couche de Mn sur Ni est (i) dilaté de 2.89 % avec un moment magnétique de 3.38 μ_B sur la face (001); (ii) aussi dilaté de 2.50 % avec un moment magnétique de 3.49 μ_B sur la face (111) et; (iii) comprimé de -4.10 % avec un moment magnétique de 3.99 μ_B sur la face (011). Quant à Mn2, on note une compression respectivement (i) de -4.05 % sur la face (001); (ii) de -0.5 % sur la face (111) et (iii) de -12.30 % sur la face (011), avec des moments respectifs 0.58; -3.42 et -3.98 μ_B . Le couplage entre les deux atomes de Mn est respectivement, antiferromagnétique sur les faces (111) et (011), et ferromagnétique sur la face (001).

4.5 Structure électronique et magnétique de la monocouche de l'alliage ordonné Mn-Ni sur Ni/Cu

Les figures 4.16, 4.17 et 4.18 montrent les moments magnétiques (en μ_B) et les positions atomiques après relaxation des plans du système, dans le cas d'une mono-couche de l'alliage ordonné Mn-Ni sur le Ni/Cu dans les trois faces cristallographiques (001), (111) et (011). Ce système est constitué d'un film de 11 plans de Ni pris en sandwich de part et d'autre par une mono-couche de Mn-Ni. L'ensemble du système est symétrique par rapport au plan central "S-6" contenant le Ni. Ce plan est fixe et les autres plans ont été relaxés. Le plan de surface "S" contient les atomes de l'alliage Mn-Ni, avec deux sites atomiques inéquivalents. Nous calculons le moment magnétique et la position des plans du film de 11 plans de Ni pris en sandwich de part et d'autre par une mono-couche de l'alliage ordonné Mn-Ni, ayant dans le plan x-y le paramètre du Cu.

4.5.1 Mn-Ni/Ni/Cu(001)



FIG. 4.16 – Moments magnétiques (en μ_B) et positions atomiques après relaxation du système consistant en une mono-couche de l'alliage ordonné Mn-Ni sur le Ni/Cu(001). Il y a deux atomes inéquivalents sur chaque couche. "S-6" est le centre du film de Ni ayant 11 plans. "S" est le plan de surface contenant les atomes de l'alliage ordonné Mn-Ni. Les moments magnétiques de chaque atome sont inscrits dans les cercles et dans les carrés, en pointillés et en lignes pleines. Les distances interplans sont données en Å, à la droite de la figure.

Les deux espèces d'atomes (Mn et Ni) de la mono-couche de l'alliage ordonné sont séparées d'une distance de 0.26 Å dans la face (001), (figure 4.16). Les atomes de Mn appartenant à la surface (plan "S") sont séparés du plan des Ni "S-1" d'une distance de 1.96 Å, par contre ceux de Ni de l'alliage appartenant à surface (plan "S") sont distants à ce même plan de 1.70 Å. On note un couplage ferromagnétique entre les atomes de Mn et de Ni ainsi qu'entre les atomes de Mn et les atomes de Ni du substrat. L'atome de Mn a un grand moment magnétique de $4.11 \ \mu_B$ traduisant l'effet de surface où la coordination est réduite. L'atome de Ni de l'alliage Mn-Ni a une polarisation de 0.54 μ_B , légèrement diminuée par rapport à celle obtenue dans le volume de Ni.

Le plan "S-1" contient des atomes Ni équivalents c'est à dire qu'ils ont le même environnement et par conséquent le même moment magnétique de 0.58 μ_B , légèrement diminué par rapport aux atomes de Ni en volume.

Les plans de Ni "S-1" et "S-2" sont séparés par une distance de 1.63 Å, légèrement plus petite que la distance de 1.70 Å présente dans le volume de Ni. Par contre, les plans de Ni "S-2" et "S-3" sont distants de 1.77 Å légèrement plus grande que 1.70 Å.

4.5.2 Mn-Ni/Ni/Cu(111)

Les deux espèces d'atomes (Mn et Ni) de la mono-couche de l'alliage ordonné sont séparées d'une distance de 0.14 Å dans la face (111), (figure 4.17). Les atomes de Mn appartenant à la surface (plan "S") sont séparés du plan des Ni "S-1" d'une distance de 2.10 Å, par contre ceux de Ni de l'alliage appartenant à surface (plan "S") sont distants à ce même plan de 1.96 Å. On note un couplage ferromagnétique entre les atomes de Mn et de Ni ainsi qu'entre les atomes de Mn et les atomes de Ni du substrat. L'atome de Mn a un grand moment magnétique de $3.84 \mu_B$ traduisant l'effet de surface où la coordination est réduite. L'atome de Ni de l'alliage Mn-Ni a une polarisation de 0.50 μ_B , légèrement diminuée par rapport à celle obtenue dans le volume de Ni.

Le plan "S-1" contient des atomes Ni équivalents c'est à dire qu'ils ont le même environnement et un moment magnétique moyen de 0.66 μ_B , sensiblement égal à celui des atomes de Ni en volume.

Les plans de Ni "S-1" et "S-2" sont séparés par une distance de 2.01 Å, légèrement plus grande que la distance de 2.00 Å présente dans le volume de Ni.



FIG. 4.17 – Moments magnétiques (en μ_B) et positions atomiques après relaxation du système consistant en une mono-couche de l'alliage ordonné Mn-Ni sur le Ni/Cu(111). Il y a deux atomes inéquivalents sur chaque couche. "S-6" est le centre du film de Ni ayant 11 plans. "S" est le plan de surface contenant les atomes de l'alliage ordonné Mn-Ni. Les moments magnétiques de chaque atome sont inscrits dans les cercles et dans les carrés, en pointillés et en lignes pleines. Les distances interplans sont données en Å, à la droite de la figure.

4.5.3 Mn-Ni/Ni/Cu(011)

Les deux espèces d'atomes (Mn et Ni) de la mono-couche de l'alliage ordonné sont séparées d'une distance de 0.25 Å dans la face (011), (figure 4.18). Les atomes de Mn appartenant à la surface (plan "S") sont séparés du plan des Ni "S-1" d'une distance de 1.33 Å, par contre ceux de Ni de l'alliage appartenant à surface (plan "S") sont distants à ce même plan de 1.08 Å. On note un couplage ferromagnétique entre les atomes de Mn et de Ni ainsi qu'entre les atomes de Mn et les atomes de Ni du substrat. L'atome de Mn a un grand moment magnétique de 4.14 μ_B traduisant l'effet de surface où la coordination est réduite. L'atome de Ni de l'alliage a une polarisation de 0.66 μ_B , très proche du moment magnétique de volume de Ni.



FIG. 4.18 – Moments magnétiques (en μ_B) et positions atomiques après relaxation du système consistant en une mono-couche de l'alliage ordonné Mn-Ni sur le Ni/Cu(111). Il y a deux atomes inéquivalents sur chaque couche. "S-6" est le centre du film de Ni ayant 11 plans. "S" est le plan de surface contenant les atomes de l'alliage ordonné Mn-Ni. Les moments magnétiques de chaque atome sont inscrits dans les cercles et dans les carrés, en pointillés et en lignes pleines. Les distances interplans sont données en Å, à la droite de la figure.

Le plan "S-1" contient des atomes Ni équivalents c'est à dire qu'ils ont le même environnement et par conséquent le même moment magnétique de 0.55 μ_B , légèrement diminué par rapport aux atomes de Ni en volume.

Les plans de Ni "S-1" et "S-2" sont séparés par une distance de 1.25 Å, légèrement plus grande que la distance de 1.23 Å présente dans le volume de Ni.

La lecture des élements présents dans le tableau 4.4, laisse voir la dilation de l'un des constituants Mn_S de la mono-couche de l'alliage ordonné Mn-Ni dans les faces usuelles (001), (111) et (011), avec respectivement des taux de dilatation de 15.29 %, 5.00 % et 7.69 %. Cependant, les atomes Ni constituants de l'alliage, sont comprimés sur les faces (111) et (011)

(a)		(001)		(111)		(011)	
		$\mu (\mu_B)$	τ (%)	$\mu \ (\mu_B)$	τ (%)	μ (μ_B)	τ (%)
	Mn_S	4.11	15.29	3.84	5.00	4.14	7.69
S	Ni_S	0.54	0.00	0.50	-2.00	0.66	-12.20
	Ni1	0.58	-4.12	0.66	0.50	0.55	1.63
S-1	Ni2	0.58	-4.12	0.66	0.50	0.55	1.63
	Ni1	0.68	0.00	0.66	0.00	0.68	0.00
S-6	Ni2	0.66	0.00	0.67	0.00	0.63	0.00
(b)		d (Å)		d (.	Å)	d (Å)
$d_{S(Mn_S),S-1}$		1.96		2.10		1.18	
$d_{S(Ni_S),S-1}$		1.70		1.96		1.08	
$d_{S-1,S-2}$		1.63		2.01		1.25	
d_v		1.7	70	2.00		1.23	

TAB. 4.4 – Moments magnétiques μ (μ_B) et taux de relaxation τ (en %) pour la mono-couche de l'alliage ordonné Mn-Ni de surface "S", de Ni d'interface "S-1" et de volume "S-6" (a) et distances interplans en Å (b) pour les différentes faces cristallographiques (001), (111) et (011). Notons que la mono-couche d'alliage ordonné Mn-Ni se sépare en 2 sous ensembles de type Mn_S et Ni_S.

respectivement de -2 % et -12.20 %. L'alliage Mn-Ni présente un couplage ferromagnétique entre les atomes Mn_S et Ni_S, et se couplent parallèlement au substrat Ni, dans les trois faces (001), (111) et (011). Les moments magnétiques de Mn_S sont élevés (4.11, 3.84 et 4.14 μ_B), respectivement pour (001), (111) et (011), et ceux de Ni_S sont relativement petit pour (001)et (111), c'est à dire 0.54 et 0.50 μ_B respectivement.

La subsurface "S-1" contenant les atomes Ni est respectivement comprimé avec un taux de -4.12 % dans la face (001), et dilaté avec un taux de 0.50 % et 1.63 % dans les faces (111) et (011).

4.6 Structure électronique et magnétique de la bi-couche de l'alliage ordonné Mn-Ni sur Ni/Cu

Les figures 4.19, 4.20 et 4.21 présentent les moments magnétiques (en μ_B) et les positions atomiques, après relaxation des plans du système, comprenant la bi-couche de l'alliage ordonné Mn-Ni sur le Ni/Cu dans les trois faces cristallographiques (001), (111) et (011). Ce système est constitué d'un film de 9 plans de Ni pris en sandwich de part et d'autre par une bi-couche de Mn-Ni. L'ensemble du système est symétrique par rapport au plan central "S-6" contenant le Ni. Ce plan est fixe et les autres plans ont été relaxés. Le plan de surface "S" et d'interface "S-1" contiennent les atomes de l'alliage Mn-Ni, avec deux sites atomiques inéquivalents. Nous calculons le moment magnétique et la position des plans du film de 9 plans de Ni pris en sandwich de part et d'autre par une bi-couche de Mn, ayant dans le plan x-y le paramètre du Cu.

4.6.1 $(Mn-Ni)_2/Ni/Cu(001)$



FIG. 4.19 – Moments magnétiques (en μ_B) et positions atomiques après relaxation du système consistant en une bi-couche de l'alliage ordonné Mn-Ni sur le Ni/Cu(001). Il y a deux atomes inéquivalents sur chaque couche. "S-6" est le centre du film de Ni ayant 9 plans. "S" et "S-1" sont respectivement des plans de surface et d'interface contenant les atomes de l'alliage ordonné Mn-Ni. Les moments magnétiques de chaque atome sont inscrits dans les cercles, les carrés et les rectangles, en pointillés et en lignes pleines. Les distances interplans sont données en Å, à la droite de la figure.

Les deux espèces d'atomes (Mn et Ni) de l'alliage ordonné sont respectivement séparées en surface ("S") d'une distance de 0.14 Å et en interface ("S-1") d'une distance de 0.03 Å dans la face (001). La distance entre les atomes de Ni de surface et de subsurface est de 1.68 A, qui est légèrement plus petite que la distance interplans observée dans le volume de Ni, c'est à dire 1.71 Å. Quant aux atomes de Mn de surface et de subsurface, ils sont distants de 1.85 Å. On note un couplage ferromagnétique entre les atomes de Mn et de Ni, respectivement en surface et en subsurface. Le couplage magnétique entre ces deux plans de surface et de subsurface est antiferromagnétique. Cette tendance de couplage magnétique entre les plans de l'alliage Mn-Ni est dictée par le comportement magnétique de Mn en volume. Le Mn préfère se coupler antiferromagnétiquement avec le plus proche voisin Mn. Les atomes Mn et Ni de l'alliage à la subsurface (respectivement à la surface) se couplent parallèlement (respectivement antiparallèlement) à ceux du substrat Ni. Le moment magnétique des atomes de Mn en surface est négatif (-4.00 μ_B), mais plus grand que celui des Mn obtenu en subsurface (3.43 μ_B). Quant aux atomes de Ni, les polarisations en surface et en interface sont respectivement -0.04 et 0.23 μ_B , complètement diminuées par rapport aux valeurs obtenues en volume de Ni.

La distance entre les atomes Mn (Ni) de subsurface et le plan des Ni "S-2" est de 1.75 Å (1.78 Å). Ces deux distances sont légèrement supérieures à celle observée dans le Ni en volume (c'est à dire 1.71 Å). Les moments magnétiques des atomes Ni dans le plan "S-2" sont légèrement plus petits que ceux rencontrés en volume.

4.6.2 $(Mn-Ni)_2/Ni/Cu(111)$

Les deux espèces d'atomes (Mn et Ni) de l'alliage ordonné Mn-Ni sont respectivement séparées en surface ("S") d'une distance de 0.14 Å et en subsurface ("S-1") d'une distance de 0.02 Å sur la face (111). La distance entre les atomes de Ni de surface et de subsurface est de 2.06 Å, légèrement plus grande que la distance interplans observée dans le volume de Ni, c'est à dire 2.01 Å. Quant aux atomes de Mn de surface et d'interface, ils sont distants de 2.22 Å. On note un couplage ferromagnétique entre les atomes de Mn et de Ni, respectivement en surface et en interface. Le couplage magnétique entre ces deux plans de surface et de subsurface est aussi ferromagnétique. La tendance des atomes de Mn de se coupler antiferromagnétiquement avec son proche voisin Mn en volume est brisée. Les polarisations des atomes Mn et Ni de l'alliage à la surface et à la subsurface se couplent parallèlement à celles du substrat Ni. Le



FIG. 4.20 – Moments magnétiques (en μ_B) et positions atomiques après relaxation du système consistant en une bi-couche de l'alliage ordonné Mn-Ni sur le Ni/Cu(111). Il y a deux atomes inéquivalents sur chaque couche. "S-6" est le centre du film de Ni ayant 9 plans. "S" et "S-1" sont respectivement des plans de surface et de subsurface contenant les atomes de l'alliage ordonné Mn-Ni. Les moments magnétiques de chaque atome sont inscrits dans les cercles, les carrés et les rectangles, en pointillés et en lignes pleines. Les distances interplans sont données en Å, à la droite de la figure.

moment magnétique des atomes Mn en surface est positif (3.90 μ_B), et plus grand que celui des atomes Mn obtenu en subsurface (3.48 μ_B). Quant aux atomes de Ni, les polarisations en surface et en subsurface sont respectivement de 0.48 et 0.58 μ_B .

La distance entre les atomes Mn de subsurface "S-1" et le plan des Ni "S-2" est de 2.06 Å, pendant qu'elle est de 2.08 Å entre les atomes Ni de subsurface et le plan des Ni "S-2". Ces deux distances sont légèrement supérieures à celle observée dans le Ni en volume (c'est à dire 2.01 Å). Les moments magnétiques des atomes Ni dans le plan "S-2" (0.64 μ_B) sont presque identiques à ceux rencontrés en volume.



FIG. 4.21 – Moments magnétiques (en μ_B) et positions atomiques après relaxation du système consistant en une bi-couche de l'alliage ordonné Mn-Ni sur le Ni/Cu(011). Il y a deux atomes inéquivalents sur chaque couche. "S-6" est le centre du film de Ni ayant 9 plans. "S" et "S-1" sont respectivement des plans de surface et d'interface contenant les atomes de l'alliage ordonné Mn-Ni. Les moments magnétiques de chaque atome sont inscrits dans les cercles, les carrés et les rectangles, en pointillés et en lignes pleines. Les distances interplans sont données en Å, à la droite de la figure.

Les deux espèces d'atomes (Mn et Ni) de l'alliage ordonné sont respectivement séparées en surface ("S") d'une distance de 0.25 Å et en subsurface ("S-1") d'une distance de 0.05 Å dans la face (011). La distance entre les atomes de Ni de surface et de subsurface est de 1.13 Å, qui est plus petite que la distance interplans observée dans le volume de Ni, c'est à dire 1.23 Å. Quant aux atomes de Mn de surface et de subsurface, ils sont distants de 1.43 Å. On note un couplage ferromagnétique entre les atomes de Mn et de Ni en subsurface. Par contre en surface, le couplage magnétique est ces atomes (Ni et Mn) de l'alliage est antiferromagnétique. Cette tendance de couplage magnétique au sein de la bi-couche de l'alliage Mn-Ni est dictée par le comportement magnétique de Mn en volume. Le Mn préfère se coupler antiferromagnétiquement avec le plus proche voisin Mn. Les atomes Mn et Ni de l'alliage à l'interface (subsurface) se couplent parallèlement à ceux du substrat Ni. Cependant, sur le plan de surface, le Mn et le Ni se couplént antiferromagnétiquement et ferromagnétiquement aux Ni du substrat. Le moment magnétique des atomes de Mn en surface est négatif (-4.30 μ_B), mais plus grand que celui des Mn obtenu en interface (3.53 μ_B). Quant aux atomes de Ni, les polarisations en surface et en subsurface sont respectivement 0.30 et 0.10 μ_B , complètement diminuées par rapport aux valeurs obtenues en volume de Ni.

La distance entre les atomes Mn (Ni) de la subsurface et le plan des Ni "S-2" est de 1.19 Å (1.24 Å). Ces deux distances sont respectivement inférieure et légèrement supérieure à celle observée dans le Ni en volume (c'est à dire 1.23 Å). Les moments magnétiques des atomes Ni dans le plan "S-2" (0.41 et 0.55 μ_B) sont plus petits que ceux rencontrés en volume.

(a)		(00	1)	(111)		(01	1)
		μ (μ_B)	τ (%)	μ (μ_B)	τ (%)	μ (μ_B)	τ (%)
	Mn_S	-4.00	8.19	3.90	10.45	-4.30	16.26
S	Ni_S	-0.04	0.00	0.48	3.48	0.30	- 4.06
	Mn_{S-1}	3.43	2.34	3.48	2.49	3.53	- 3.25
S-1	Ni_{S-1}	0.23	4.09	0.58	3.48	0.10	0.81
	Ni1	0.67	0.00	0.67	0.00	0.00	0.68
S-6	Ni2	0.65	0.00	0.66	0.00	0.00	0.61
(b)		d (Å)		d (Å)		d (Å)	
$d_{S(Mn_S),S-1(Mn_{S-1})}$		1.85		2.22		1.43	
$d_{S(Ni_S),S-1(Mn_{S-1})}$		1.71		2.08		1.18	
$d_{S-1(Ni_{S-1}),S-2}$		1.78		2.08		1.24	
d_{S-1}	$(Mn_{S-1}), S-2$	1.75		2.06		1.19	
d_v		1.71		2.01		1.23	

TAB. 4.5 – Moments magnétiques μ (μ_B) et taux de relaxation τ (en %) pour la bi-couche de l'alliage ordonné Mn-Ni de surface "S", de subsurface "S-1" et de volume "S-6" (a) et distances interplans en Å (b) pour les différentes faces cristallographiques (001), (111) et (011). Notons que les atomes du plan de surface "S" (respectivement de subsurface "S-1") de la bi-couche d'alliage ordonné Mn-Ni se séparent en 2 sous ensembles de type Mn_S et Ni_S (respectivement Mn_{S-1} et Ni_{S-1}).

Il apparaît dans le tableau 4.5 que les atomes Mn_S du plan "S" sont dilatés d'un taux de 8.19, 10.45 et 16.26 % respectivement dans les faces (001), (111) et (011). Cependant les

atomes Ni_S du même plan "S" dans la face (001) sont séparés des atomes Mn_{S-1} du plan "S-1" de 1.71 Å, une distance observée dans le volume de Ni. Par contre le Ni_S dans les faces (111) et (011) est respectivement dilaté (3.48 %) et comprimé (-4.06 %). Le couplage magnétique des atomes de Mn_S et Ni_S sur le plan "S" aux atomes Ni du substrat est antiferromagnétique (respectivement ferromagnétique) pour la face (001) (respectivement pour la face (111)). L'on note que le moment magnétique des atomes Ni_S est complètement diminué et presque nul respectivement sur la face (001) comparé à celui obtenu en volume Ni. Le Mn_S porte un moment magnétique grand sur les deux faces (001) et (111), respectivement -4.00 et 3.90 μ_B . Sur la face (011), les atomes de Mn_S se couplent antiferromagnétiquement aux atomes Ni du plan "S" et du substrat.

4.7 Discussion et conclusion

L'analyse structurale de nos calculs montre que, le Ni propre présente une contraction du plan de surface après relaxation pour l'ensemble des faces cristallographiques étudiées, à savoir -4.09, -1.99 et -13.01 % respectivement pour (001), (111) et (011). Le ferromagnétique intrinsèque du Ni est observé sur toutes les faces. La face (011) en surface est plus magnétique que les deux autres en surface. Ces résultats sont comparés à ceux de Alden et al. [98] pour

Métal	Surface	Moments magnétiques (μ_B)					
		Massif	S-3	S-2	S-1	\mathbf{S}	
Ni	(111) fcc	0.63	0.63	0.65	0.67	0.62	
		0.65^{*}	0.64^{*}	0.66^{*}	0.67^{*}	0.75^{*}	
	(001) fcc	0.64	0.64	0.66	0.64	0.69	
		0.66^{*}	0.65^{*}	0.66^{*}	0.70^{*}	0.71^{*}	

TAB. 4.6 – Moments magnétiques calculés par Alden et al. [98] sur Ni fcc propre dans les faces (001) et (111), avec la méthode TB-LMTO (tight-binding linear muffin-tin orbitals) basée sur les fonctions de Green dans l'approximation des sphères atomiques. Toutes les valeurs accompagnées de *, sont nos calculs sur le Ni propre.

les faces (001) et (111) (tableau 4.6) : les moments calculés ici sont plus élevés en surface dans nos calculs. Cet écart entre nos valeurs et les leurs est dû probablement au fait que nous faisons un calcul avec l'*approximation de gradient généralisé* (GGA) et eux l'*approximation* de la densité locale (LDA);

La mono-couche de Mn sur Ni présente un séparation des atomes de Mn dans le plan de surface "S" en deux sous ensembles de type Mn1 et Mn2. Le couplage magnétique entre ces atomes de Mn (c'est à dire Mn1 et Mn2) est antiferromagnétique (pour les faces (111) et (011)) et ferromagnétique (pour la face (001)).

Le plan de la mono-couche de l'alliage ordonné Mn-Ni sur Ni présente une ondulation très prononcée à la surface avec une séparation entre les atomes Mn et Ni en deux sous ensembles, distants de 0.26, 0.25 et 0.14 Å respectivement pour les faces (001), (011) et (111). Les atomes Mn sont positionnés vers l'extérieur et ceux de Ni vers l'intérieur. Ce changement de structure peut-être causé par l'augmentation du rayon atomique du Mn suite à la réorganisation de la structure électronique. L'atome de Mn se couple ferromagnétiquement aux Ni de l'alliage et du substrat. Le moment magnétique du Mn est très grand, pendant qu'il est petit pour le Ni en comparaison des valeurs obtenues dans le volume Ni. Il a été montré par Wuttig et al. [89] que la corrugation prononcée de 0.30 ± 0.02 Å, trouvée sur l'alliage de surface Ni(001) c(2×2)Mn formé après déposition de 4 mono-couches de Mn, est due au moment magnétique élevé de l'atome Mn.

Les plans de surface "S" et de subsurface "S-1" de la bi-couche de l'alliage ordonné Mn-Ni présentent aussi une ondulation respectivement prononcée et mineure avec une séparation entre les atomes Mn et Ni en deux sous ensembles, distants de : 0.14 et 0.03 Å respectivement en surface et en subsurface pour la face (001); 0.14 et 0.02 Å respectivement en surface et en subsurface pour la face (111) et; 0.25 et 0.05 Å respectivement en surface et en subsurface pour la face (011). Le couplage magnétique entre le Mn et le Ni diffère suivant les faces (001), (111) et (011) : ferromagnétique sur les deux plans de l'alliage Mn-Ni pour les deux faces (001) et (111), avec un couplage magnétique parallèle entre les deux plans pour la face (111), et un couplage magnétique antiparallèle entre les deux plans pour la face (001) ; pour la face (011), un couplage ferromagnétique entre le Mn et le Ni est présent au plan de subsurface, pendant qu'à la surface ces atomes constituants l'alliage MnNi sont antiferromagnétiquement couplés avec le Mn antiparallèle au Ni du substrat. On note que le Mn présente un moment magnétique élevé en accord avec [90], tandis que le Ni de l'alliage est moins magnétisé en comparaison des valeurs obtenues en volume de Ni. La séquence des plans antiferromagnétiques obtenue pour la face (001) est en accord avec les calculs de Spišàk et Hafner [96] puis par M'Passi-Mabiala et al. [97], mais toujours en désaccord avec les résultats expérimentaux de O'Brien [90].

	Différence d'Energie						
	Totale en mryd						
	(001)	(111)	(011)				
Mn sur Ni	250	60	0.00				
$(Mn-Ni)_2$	0.00	0.00	22				

TAB. 4.7 – Différence des énergies totales de la mono-couche de Mn sur Ni et de la bi-couche de l'alliage ordonné Mn-Ni sur Ni, pour les faces cristallographiques (001), (111) et (011). L'énergie la plus basse est fixée à 0.00 mryd.

Le Tableau 4.7 donne les énergies totales de la mono-couche de Mn sur Ni et de la bicouche de l'alliage ordonné Mn-Ni sur Ni, dans les faces cristallographiques (001), (111) et (011). Ces deux systèmes ont le même nombre d'atomes de Mn et de Ni, et donc nous pouvons discuter de leur stabilité à partir de leur énergie totale respective. On observe que l'énergie de bi-couche de l'alliage Mn-Ni sur Ni est inférieure à celle de la mono-couche de Mn sur Ni, sur les faces cristallographiques (001) et (111). Ceci montre que la formation de l'alliage Mn-Ni est plus stable lorsque le Mn est poussé épitaxialement sur Ni dans les faces (001) et (111). Cependant, sur la face (011) la tendance est inversée : La mono-couche de Mn sur le Ni est plus stable que l'alliage Mn-Ni sur Ni.

Les propriétés magnétiques du système Mn/Ni poussé épitaxialement sur le Cu, pour les faces cristallographiques (001), (111) et (011) dans une géométrie optimisée, ont été étudiées à partir de la méthode auto-cohérente d'ondes planes de type pseudopotentiel dans l'approche de la fonctionnelle densité GGA à spin polarisé (PWscf). Le Ni propre présente une compression du plan de surface avec un ferromagnétique intrinsèque et des moments magnétiques élevés. On observe une séparation des atomes Mn de la mono-couche en deux sous ensembles Mn1 et Mn2, avec un couplage respectivement ferromagnétique pour la face (001) et antiferromagnétique pour les faces (111) et (011) : les moments magnétiques de Mn1 et Mn2 sont

élevés pour les faces (111) et (011) tandis que, pour (001) il n'y a que Mn1 qui présente un moment élevé. De même on observe aussi ce comportement dans le cas de la mono- et la bi-couche de l'allaige Mn-Ni, où une séparation est observée entre les atomes Mn et Ni en deux sous ensembles sur chaque plan, avec des moments magnétiques élevés pour l'atome Mn. La corrugation des atomes Mn à la surface est en accord avec les résultats expérimentaux de Wuttig *et al.* [89]. Le couplage entre le Mn et le Ni sur chaque plan est ferromagnétique, à l'exception de la face (011) pour la bicouche où les atomes Mn et Ni se couplent antiferromagnétiquement sur le plan de surface. On note spécialement une séquence de plans couplés antiferromagnétiquement dans le cas de la bi-couche de l'alliage ordonné Mn-Ni pour la face (001) et une bi-couche de l'alliage typiquement ferromagnétique pour la face (111). Pour la face (011), le couplage antiferromagnétique entre les atomes Mn de différents plans, associé au ferromagnétique intrinsèque du Ni, sont présents dans la bi-couche de l'alliage Mn-Ni. La formation de l'alliage ordonné Mn-Ni est plus stable sur la faces (001), en accord avec O'Bien *et al.* [90].

Conclusion générale et perspectives

Le travail de cette thèse a été consacré à l'étude des propriétés électroniques et magnétiques de surfaces et interfaces des films minces d'alliages des métaux de transition à base de manganèse (Mn). Cet élément de transition, du milieu de la série 3*d*, possède la particularité de présenter une grande diversité de structures cristallographiques et magnétiques dans sa phase massive, et est très sensible à son environnement. Il est, donc, inévitable de penser que la structure magnétique de cet élément en composition (alliage) avec les autres métaux 3*d* (Ni, Fe et Co) puisse être stabilisé dans une matrice pour en faire un ferromagnétique fort, en basse dimensionnalité.

Nos investigations ont porté sur la détermination de la carte magnétique : (i) de systèmes de type antiferromagnétique/ferromagnétique, se caractérisant par le phénomène d'« exchange bias » (ii) de films minces d'alliage à base de Mn séparés par un spaceur, manifestant le couplage d'échange et (iii) d'alliages de surface à base de Mn sur un substrat.

Nous avons utilisé deux types de méthodes de calcul de structure électronique basées sur la théorie de la fonctionelle densité (DFT) : TB-LMTO et PWscf. Grâce à ces deux méthodes, nous avons obtenu d'important résultats sur les propriétés électroniques et magnétiques de nanostructure à base de Mn.

Le premier objectif de ce travail de thèse a consisté à explorer la carte magnétique du prototype de système d'exchange bias NiMn/Co, suite aux travaux expérimentaux de Groudeva *et al.* [42] sur NiMn/Co(111) et théoriques de M'Passi-Mabiala *et al.* [5] sur FeMn/Co. Nous obtenons un couplage ferromagnétique à l'interface NiMn/Co et une forte magnétisation à la surface de Mn. L'ordre magnétique observé dans l'alliage pour $n \ge 2$ est en accord avec Tieg *et al.* [47], affirmant une présence d'un couplage antiferromagnétique dans les films de
$Ni_x Mn_{100-x}$ pour des concentrations x proches de la composition équiatomique.

Puis, nous avons déterminé par TB-LMTO le comportement de l'interaction d'échange entre deux films de l'alliage ordonné $Fe_{0,50}Mn_{0,50}$ séparés par le spaceur Cu, suscité par l'étude expérimentale de Cai *et al.* [74]. Il ressort de cette investigation que : i) pour la face cristallographique (001) le film FeMn constitué d'une monocouche présente un couplage d'échange interplans ferromagnétique au travers de 5 plans de Cu. Cependant ce couplage d'échange interplans bascule en un couplage antiferromagnétique lorsque l'on ajoute un plan de Cu. En plus un couplage ferromagnétique dans le plan entre les atomes de Fe et de Mn existe pour 5 plans de Cu, par contre un couplage antiferromagnétique dans le plan entre les atomes de Fe et de Mn est présent lorsque le slab est constitué de 6 plans de Cu ; ii) le couplage d'échange interplans entre les films de FeMn, au travers du Cu(001) avec 5 plans, change de ferromagnétique à antiferromagnétique lorsque le nombre de couches dans le film de FeMn passe de 1 à 2 couches ; iii) un comportement similaire est présent pour les films de FeMn au travers de Cu(111) avec 6 plans. Cependant, dans ce cas, ce couplage d'échange interplans passe d'un comportement antiferromagnétique, pour un film de FeMn constitué d'une monocouche, à un couplage ferromagnétique pour un film de FeMn constitué d'une monocouche, à un

Enfin nous avons réalisé une étude des propriétés magnétiques de nanostructures Mn/Ni et Mn-Ni/Ni poussées épitaxialement sur le Cu, pour les faces cristallographiques (001), (111) et (011), à partir de la méthode auto-cohérente d'ondes planes de type pseudopotentiel (code PWscf) dans l'approche de la fonctionnelle de densité GGA à spin polarisé. En effet, le désaccord constaté entre les résultats expérimentaux et théoriques (dans la géométrie gelée, méthode TB-LMTO) pouvant être lié à la morphologie du système, la méthode d'ondes planes de type pseudopotentiel a été utilisée afin d'obtenir la relaxation des plans atomiques. Le Ni propre présente une compression du plan de surface avec un ferromagnétique intrinsèque et des moments magnétiques élevés. On note cependant une séparation des atomes Mn de la monocouche de surface en deux sous ensembles Mn1 et Mn2, avec un couplage respectivement ferromagnétique pour la face (001) et antiferromagnétique pour les faces (111) et (011) : les atomes Mn1 et Mn2 sont fortement magnétisés pour les faces (111) et (011) tandis que, pour (001) il n'y a que Mn1 qui présente un moment élevé. De même on observe aussi ce comportement dans le cas de la mono- et la bi-couche de l'alliage Mn-Ni, où une séparation est observée entre les atomes Mn et Ni en deux sous ensembles sur chaque plan, avec des moments magnétiques élevés pour l'atome Mn. La corrugation des atomes Mn à la surface est en accord avec les résultats expérimentaux de Wuttig *et al.* [89]. Le couplage entre le Mn et le Ni sur chaque plan est ferromagnétique, à l'exception de la face (011) ou les atomes Mn et Ni se couplent antiferromagnétiquement sur le plan de surface. On note spécialement une séquence de plans couplés antiferromagnétiquement dans le cas de la bi-couche de l'alliage ordonné Mn-Ni pour la face (001) et une bi-couche de l'alliage typiquement ferromagnétique pour la face (111). Pour la face (011), le couplage antiferromagnétique entre les atomes Mn de différents plans, associé au ferromagnétique intrinsèque du Ni, sont présents dans la bi-couche de l'alliage Mn-Ni. La formation de l'alliage ordonné Mn-Ni est plus stable sur la face (001), en accord avec O'Bien *et al.* [90].

Bien que nous ayons obtenus des résultats intéressants, il reste cependant à réaliser dans le cadre des travaux futurs, l'étude de ces systèmes étudiés ci-dessus et d'autres éventuellement, en généralisant la prise en compte de l'optimisation de la géométrie par la méthode des Pseudopotentiels avec le Code d'onde plane self-consistent (PWscf).

Aussi, d'autres effets sont à intégrer dans les investigations futures. L'interaction antiferromagnétique peut donné lieu à l'existence du magnétisme non-collinéaire dans les systèmes présentant des frustrations géométriques, d'où la prise en compte de la structure magnétique non-collinéaire. Nos calculs étant faits à la température zéro absolu, il serait aussi souhaitable de connaitre l'évolution des systèmes étudiés à température finie. De plus on peut penser que la dynamique moléculaire est un champ d'investigation pour une bonne confrontation avec l'expérimentation. Enfin, étant donné que la plupart des alliages se présentent dans une forme désordonné en volume, les effets du désordre dans les systèmes à base de Mn de dimension réduite est un volet à explorer.

Annexe A

Approximation de la densité de spin local (LSDA) de von Barth et Hedin [12]

Dans la limite des faibles variations de la densité électronique, l'énergie E_{xc} et le potentiel $V_{xc,\sigma}$ d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons à spin polarisé, s'écrivent en fonction de l'énergie d'échange-corrélation par particule ε_{xc} comme,

$$E_{xc} = \int \left[\varrho_{\uparrow}(\vec{r}) + \varrho_{\downarrow}(\vec{r}) \right] \varepsilon_{xc}(\varrho_{\uparrow}(\vec{r}), \varrho_{\downarrow}(\vec{r})) d\vec{r}$$
(A.0.1)

et

$$V_{xc,\sigma}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \varrho_{\sigma}(\vec{r})} = \frac{\partial}{\partial \varrho_{\sigma}} \left[\varrho_{\uparrow}(\vec{r}) + \varrho_{\downarrow}(\vec{r}) \right] \varepsilon_{xc}(\varrho_{\uparrow}(\vec{r}), \varrho_{\downarrow}(\vec{r}))$$
(A.0.2)

Autrement dit le potentiel d'échange-corrélation s'écrit,

$$V_{xc,\sigma}(r) = \varepsilon_{xc} \left(\varrho_{\uparrow}(\vec{r}), \varrho_{\downarrow}(\vec{r}) \right) + \left[\varrho_{\uparrow}(\vec{r}) + \varrho_{\downarrow}(\vec{r}) \right] \frac{\partial}{\partial \varrho_{\sigma}} \varepsilon_{xc} \left(\varrho_{\uparrow}(\vec{r}), \varrho_{\downarrow}(\vec{r}) \right)$$
(A.0.3)

Ici, σ désigne l'état de spin up ou down, c'est à dire, $(\sigma = \uparrow, \downarrow)$.

La paramétrisation de l'énergie d'échange-corrélation par particule s'obtient en la séparant en deux contributions : d'échange ε_x et de corrélation ε_c , soit :

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c \tag{A.0.4}$$

L'énergie d'échange ε_x par particule est une contribution ordinaire de Hartree-Fock,

$$\varepsilon_x = -3\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \frac{1}{\varrho(r)} \left[(\varrho_{\uparrow}(\vec{r}))^{4/3} + (\varrho_{\downarrow}(\vec{r}))^{4/3} \right]$$
(A.0.5)

En procèdant par le changement de variables suivant,

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\varrho(\vec{r})}\right)^{1/3}, \quad \xi = \frac{\varrho_{\uparrow}(\vec{r}) - \varrho_{\downarrow}(\vec{r})}{\varrho(\vec{r})}, \quad \varrho(\vec{r}) = \varrho_{\uparrow}(\vec{r}) + \varrho_{\downarrow}(\vec{r}) \tag{A.0.6}$$

nous obtenons,

$$\varepsilon_x(r_s,\xi) = -\frac{k}{r_s} \left\{ \frac{(1+\xi)^{4/3} + (1-\xi)^{4/3}}{2} \right\}, \qquad k = \frac{3}{2\pi} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3}$$
(A.0.7)

ou encore,

$$\varepsilon_x(r_s,\xi) = -\frac{k}{r_s} + \left\{-2^{1/3}\frac{k}{r_s} + \frac{k}{r_s}\right\} \frac{(1+\xi)^{4/3} + (1-\xi)^{4/3} - 2}{2^{4/3} - 2}$$
(A.0.8)

En posant,

$$\varepsilon_x^P(r_s) = -\frac{k}{r_s}, \qquad \qquad \varepsilon_x^F(r_s) = 2^{1/3} \varepsilon_x^P(r_s) \qquad (A.0.9)$$

l'indice P représente le cas paramagnétique (non polarisé, $\xi = 0$) tandis que F désigne le cas ferromagnétique (complètement polarisé, $\xi = 1$), et

$$f(\xi) = \frac{(1+\xi)^{4/3} + (1-\xi) - 2}{2^{4/3} - 2}$$
(A.0.10)

est interpolé entre les valeurs f(0) = 0 et $f(\pm 1) = 1$. D'où,

$$\varepsilon_x(r_s,\xi) = \varepsilon_x^P(r_s) + \left[\varepsilon_x^F(r_s) - \varepsilon_x^P(r_s)\right] f(\xi)$$
(A.0.11)

La forme de $\varepsilon_x(r_s, \xi)$ a été suggérée par von-Barth et Hedin [12] sur la base de l'approximation de la phase aléatoire (RPA, *Random Phase Approximation*). Elle a une forme identique de celle à l'énergie d'échange, telle que :

$$\varepsilon_c(r_s,\xi) = \varepsilon_c^P(r_s) + \left[\varepsilon_c^F(r_s) - \varepsilon_c^P(r_s)\right] f(\xi)$$
 (A.0.12)

avec,

$$\varepsilon_c^P(r_s) = -C^P G(\frac{r_s}{r^P}), \qquad \varepsilon_c^F(r_s) = -C^F G(\frac{r_s}{r^F}) \qquad (A.0.13)$$

où la fonction G(x) est définie par,

$$g(x) = (1+x^3)\ln(1+\frac{1}{x}) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3}$$
 (A.0.14)

sa dérivée $g_x(x) = \frac{\partial g(x)}{\partial x}$ est,

$$g_x(x) = 3x^2 \ln(1+\frac{1}{x}) - \frac{6x^2 - 3x + 2}{2x}$$
 (A.0.15)

Les quatre constantes présentes dans l'équation (A.0.13) sont le plus souvant choisies d'après Moruzzi et al. [100] :

$$C^P = 0.045, \qquad r^P = 21$$
 (A.0.16)

$$C^F = \frac{C^P}{2} = 0.0225, \quad r^F = 2^{3/4} \quad r^p = 52.92$$
 (A.0.17)

En prenant en compte, le changement de variables, Eq.(A.0.6), à partir de l'équation (A.0.3), l'énergie d'échange-corrélation s'écrit en fonction de ces nouvelles variables par :

$$V_{xc,\sigma}(r_s,\xi) = \varepsilon_{xc}(r_s,\xi) - \frac{r_s}{3} \frac{\partial}{\partial r_s} \varepsilon_{xc}(r_s,\xi) + [sgn(\sigma) - \xi] \frac{\partial}{\partial \xi} \varepsilon_{xc}(r_s,\xi) \quad (A.0.18)$$

avec $sgn(\uparrow) = 1$, $sgn(\downarrow) = -1$.

Par construction, la LSDA est correcte pour un gaz d'électrons homogène, et précis pour des densités qui varient peu sur une distance inférieure à l'inverse du vecteur d'onde de Fermi \vec{k}_F . Une étape naturelle au delà de la LSDA serait toutefois de permettre la fonctionnelle énergie de ne plus seulement dépendre de la valeur de la densité locale mais aussi de ces différents gradients.

Annexe B

Approximation du gradient généralisé de Langreth-Mehl-Hu (GGA-LMH) [13]

Afin d'obtenir une formule facilement applicable, basée sur les gradients de densités, Langreth, Mehl et Hu [13] ont suggéré une approximation de l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} , développée comme ce qui suit à partir des résultats de la théorie de la réponse linéaire,

$$E_{xc} = E_{xc}^{LSDA} + \delta E_{grad} + \cdots$$
 (B.0.1)

$$E_{xc} = E_{xc}^{LSDA} + \gamma \int Z_{grad}(k_F) |\nabla k_F|^2 d\vec{r}$$
 (B.0.2)

où k_F est le vecteur d'onde local de Fermi défini par $k_F = (3\pi^2 \varrho)^{1/3}$, avec $\varrho(r)$ la densité électronique et ∇k_F le gradient de k_F , γ est une constante définie par $\gamma = e^2/16\pi^3$, et $Z_{grad}(k_F)$ est défini comme,

$$Z_{grad}(k_F) = \int_0^\infty Z_{grad}(k, k_F) dk$$
 (B.0.3)

La quantité $Z_{grad}(k, k_F)$ est calculée à partir de l'approximation de la phase aléatoire (RPA), et est écrite comme,

$$Z_{grad}(k, k_F) = Z_x(k, k_F) + Z_c(k, k_F)$$
 (B.0.4)

avec

$$2k_F Z_x(k,k_F) - 4\chi\theta(1-\chi) + \frac{11}{9}\delta(\chi-1) + \frac{1}{9}\delta'(\chi-1), \qquad \chi = k/2k_F \quad (B.0.5)$$

$$Z_c(k,k_F) = (4\sqrt{3}/k_{FT})\exp(-2\sqrt{3}k/k_{FT})\theta(k-\xi^{-1})$$
(B.0.6)

où

$$\xi^{-1} = 3f |\nabla k_{FT}/k_{FT}| = f |\nabla \varrho/\varrho|, \quad f = 0.15, \quad k_{FT} = 2\sqrt{k_F/\pi}$$
(B.0.7)

Le deuxième terme de l'équation (B.0.1), δE_{grad} s'écrit,

$$\delta E_{grad} = \gamma \int d\vec{r} |\nabla k_F|^2 \left\{ \int_0^\infty d\chi \left(-4\chi \theta (1-\chi) + \frac{11}{9} \delta(\chi-1) + \frac{1}{9} \delta'(\chi-1) \right) + \int_0^\infty dk \left(4\sqrt{3}/k_{FT} \right) \exp \left(-2\sqrt{3}k/k_{FT} \right) \right\}$$
(B.0.8)

c'est à dire

$$\delta E_{grad} = \gamma \int d\vec{r} |\nabla k_F|^2 \left\{ -4 \int_0^1 \chi d\chi + \frac{11}{9} \int_0^\infty \delta(\chi - 1) d\chi + \frac{1}{9} \int_0^\infty \delta'(\chi - 1) d\chi + \int_{\xi^{-1}}^{+\infty} dk \left(4\sqrt{3}/k_{FT} \right) \exp\left(-2\sqrt{3}k/k_{FT} \right) \right\}$$
(B.0.9)

ou bien

$$\delta E_{grad} = \gamma \int d\vec{r} |\nabla k_F|^2 \left\{ 2 \exp\left(-2\sqrt{3}k/\xi k_{FT}\right) - \frac{7}{9} \right\}$$
(B.0.10)

ou encore

$$\delta E_{grad} = \frac{1}{9} (3\pi^2)^{2/3} \gamma \int \frac{|\nabla \varrho|^2}{\varrho^{4/3}} d\vec{r} \Big\{ 2 \exp\left(-2\sqrt{3}f |\nabla \varrho_{\vec{R}}|/k_{FT}|\varrho|\right) - \frac{7}{9} \Big\}$$
(B.0.11)

soit

$$\delta E_{grad} = a \int d\vec{r} \left[\nabla \varrho\right]^2 \left[\varrho\right]^{-4/3} \left\{ 2 \exp -F - \frac{7}{9} \right\}$$
(B.0.12)

avec,

$$F = b |\nabla \rho(r)| [\rho(r)]^{-7/6}, \quad a = \frac{\pi}{16} (3\pi^2)^{-4/3}, \quad b = (9\pi)^{1/6} f$$
(B.0.13)

Finalement l'énergie d'échange-corrélation s'écrit :

$$E_{xc}[\varrho_{\uparrow}(r), \varrho_{\downarrow}(r)] = E_{xc}^{LSDA}[\varrho_{\uparrow}(r), \varrho_{\downarrow}(r)] + a \int [\varrho(r)]^{-4/3} [\nabla \varrho(r)]^{2} \left\{ 2 \exp -F - \frac{7}{9} \right\} d\vec{r}$$
(B.0.14)

 et

Et le potentiel d'échange-corrélation est déterminé à partir de,

$$V_{xc,\sigma}(r) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \varrho_{\sigma}(r)} \tag{B.0.15}$$

on trouve que (voir dans annexe D),

$$V_{xc,\sigma}(\vec{r}) = V_{xc,\sigma}^{LSDA}(\vec{r}) + 2b\varrho^{-1/3} \left\{ \frac{7}{9} \left(\frac{\nabla \vec{k}}{\varrho} - \frac{2}{3} \cdot \frac{\vec{K}^2}{\varrho^2} \right) -2 \exp(-F) \left[\frac{(1 - F/2)\nabla \vec{K}}{\varrho} - \left(\frac{2}{3} - \frac{2}{3}F + \frac{7}{12}F^2 \right) \frac{\vec{K}^2}{\varrho^2} + \frac{F(F-3)\vec{K} \cdot \nabla |\vec{K}|}{2\varrho \cdot |\vec{K}|} + \frac{7}{6} \cdot \frac{F\vec{K}^2}{\varrho^2} \right] \right\}$$
(B.0.16)

Annexe C

Approximation du gradient généralisé de Perdew-Wang-91 [14, 15]

Dans cette approche [14, 15], l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}^{GGA-PW91}$ est une somme de deux termes :

$$E_{xc}^{GGA-PW91} = E_x^{GGA-PW91} + E_c^{GGA-PW91}$$
(C.0.1)

de l'énergie d'échange $E_x^{GGA-PW91}$ et de l'énergie de corrélation $E_c^{GGA-PW91}$.

L'énergie d'échange $E_x^{GGA-PW91}$ est définie comme suit

$$E_x^{GGA-PW91}\left[\varrho_{\uparrow},\varrho_{\downarrow}\right] = \frac{1}{2} E_x^{GGA-PW91}\left[2\varrho_{\uparrow}\right] + \frac{1}{2} E_x^{GGA-PW91}\left[2\varrho_{\downarrow}\right], \qquad (C.0.2)$$

où

$$E_x^{GGA-PW91}[\varrho] = \int d\vec{r} \varrho \varepsilon_x(r_s, 0) F(s), \qquad (C.0.3)$$

$$\varepsilon_x(r_s, 0) = -3k_F/4\pi. \tag{C.0.4}$$

Ici,

$$k_F = \left(3\pi^2 \varrho\right)^{1/3} = 1.91916/r_s$$
 (C.0.5)

est le vecteur d'onde local de Fermi et

$$s = |\nabla|/2k_F \varrho \tag{C.0.6}$$

est un gradient de densité réduit. La fonction F(s) est donnée par

$$F(s) = \frac{1 + 0.19645s \sinh^{-1}(7.796s) + (0.2743 - 0.1508e^{-100s^2})s^2}{1 + 0.19645s \sinh^{-1}(7.796s) + 0.004s^4}$$
(C.0.7)

Par contre, l'énergie de corrélation $E_x^{GGA-PW91}$ a pour expression

$$E_x^{GGA-PW91}\left[\varrho_{\uparrow},\varrho_{\downarrow}\right] = \int d\vec{r}\varrho\left[\varepsilon_c(r_s,\xi) + G(t,r_s,\xi)\right], \qquad (C.0.8)$$

où

$$t = |\nabla|/2gk_s\varrho \tag{C.0.9}$$

est un autre gradient de densité réduite,

$$g = \left[(1+\xi)^{2/3} + (1-\xi)^{2/3} \right] /2,$$
 (C.0.10)

 et

$$k_s = (4k_F/\pi)^{1/2}$$
 (C.0.11)

est le vecteur d'onde local écranté. La fonction G est égale à $G_0+G_1,$ où

$$G_0 = g^3 \frac{\beta^2}{2\alpha} \ln \left[1 + \frac{2\alpha}{\beta} \frac{t^2 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right], \qquad (C.0.12)$$

$$\alpha = 0.09, \qquad \beta = \nu C_c(0), \qquad \nu = (16/\pi)(3\pi^2)^{1/3}$$

$$C_c(0) = 0.004235, \quad C_x = -0.001667, \quad A = \frac{2\alpha}{\beta} \frac{1}{e^{-2\alpha\varepsilon_c(r_s,\xi)/(g^3\beta^2)} - 1} \qquad (C.0.13)$$

$$G_1 = \nu \left[C_c(r_s) - C_c(0) - 3C_x/7 \right] g^3 t^2 \exp\left[-100g^4 (k_s^2/k_F^2) t^2 \right]$$
(C.0.14)

Les représentations analytiques exactes sont disponibles pour $\varepsilon_c(r_s, \xi)$ (Refs. [14, 9, 33]) et $C_c(r_s)$ [34].

Annexe D

Dérivation du potentiel d'échange-corrélation dans l'approche GGA-LMH [13]

L'énergie d'échange-corrélation s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA-LMH} = E_{xc}^{LDA} + (4.28 \times 10^{-3}) \int d^3r |\nabla \varrho|^2 / \varrho^{4/3} \left\{ 2 \exp(-F) - \frac{7}{9} \right\}$$
(D.0.1)

ou $F = 0.262 |\nabla \varrho| / \varrho^{7/6}$. Nous posons : $\vec{K} = \nabla \varrho$, a = 0.262 et $b = 4.28 \times 10^{-3}$. L'expression (D.0.1) devient

$$E_{xc}^{GGA-LMH} = E_{xc}^{LDA} + b \int d^3r |\vec{K}|^2 / \varrho^{4/3} \left\{ 2 \exp(-a|\vec{K}|/\varrho^{7/6}) - \frac{7}{9} \right\}$$
(D.0.2)

Les énergies et les longueurs sont exprimées respectivement en unités de rydbergs et bohrs. Appliquer la méthode de Kohn-Sham nécessite aussi la connaissance du potentiel $v_{xc}(\vec{r}) = \delta E_{xc}/\delta \varrho(\vec{r})$. Le premier terme de (D.0.2) ainsi que sa dérivée par rapport à ϱ (il s'agit de l'expression du potentiel d'échange-corrélation en LDA) ont été déjà développés dans l'annexe A. Nous allons dans la suite développer la dérivée du second terme $D_{xc}^{GGA-LMH}$ par rapport à la densité de charge ρ . Cette dérivée se calcule comme suit :

$$\begin{split} \frac{\partial D_{xc}^{GGA-LMH}}{\partial \varrho} &= b \Biggl\{ \frac{\partial}{\partial \varrho} \Biggl[|\vec{K}|^2 / \varrho^{4/3} \Biggl\{ 2 \exp(-a|\vec{K}|/\varrho^{7/6}) - \frac{7}{9} \Biggr\} \Biggr] \Biggr\} \\ &- \nabla \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{K}} \Biggl[|\vec{K}|^2 / \varrho^{4/3} \Biggl\{ 2 \exp(-a|\vec{K}|/\varrho^{7/6}) - \frac{7}{9} \Biggr\} \Biggr] \Biggr\} \\ &= b \Biggl\{ -\frac{4}{3} \cdot \frac{|\vec{K}|^2}{\varrho^{7/3}} \Biggl(2 \exp(-F) - \frac{7}{9} \Biggr) - 2a \frac{|\vec{K}|^3}{\varrho^{4/3}} \exp(-F) \cdot \frac{\partial}{\partial \varrho} \Biggl(\frac{1}{\varrho^{7/6}} \Biggr) \\ &- \nabla \cdot \Biggl[2 \frac{|\vec{K}|^2}{\varrho^{4/3}} \Biggl(2 \exp(-F) - \frac{7}{9} \Biggr) - 2a \frac{|\vec{K}|^2}{\varrho^{4/3}} \cdot \frac{1}{\varrho^{7/6}} \cdot \frac{\vec{K}}{|\vec{K}|} \exp(-F) \Biggr] \Biggr\} \\ &= -b \Biggl\{ \frac{4}{3} \cdot \frac{|\vec{K}|^2}{\varrho^{7/3}} \Biggl(2 \exp(-F) - \frac{7}{9} \Biggr) - \frac{7}{3} \cdot \frac{F|\vec{K}|^2}{\varrho^{7/3}} \exp(-F) \\ &+ \nabla \cdot \Biggl[2 \frac{|\vec{K}|^2}{\varrho^{4/3}} \Biggl(2 \exp(-F) - \frac{7}{9} \Biggr) - 2a \frac{\vec{K}|\vec{K}|}{\varrho^{5/2}} \exp(-F) \Biggr] \Biggr\} \\ &= -2b \varrho^{-1/3} \Biggl\{ -\frac{14}{27} \cdot \frac{|\vec{K}|^2}{\varrho^2} + 2 \Biggl(\frac{2}{3} \cdot \frac{|\vec{K}|^2}{\varrho^2} - \frac{7}{12} \cdot \frac{F|\vec{K}|^2}{\varrho^2} \Biggr) \exp(-F) \Biggr\} \\ &- b \nabla \cdot \Biggl\{ 2 \frac{|\vec{K}|^2}{\varrho^{4/3}} \Biggl(2 \exp(-F) - \frac{7}{9} \Biggr) - 2a \frac{\vec{K}|\vec{K}|}{\varrho^{5/2}} \exp(-F) \Biggr\} \end{split}$$
(D.0.3)

ou bien

$$\frac{\partial D_{xc}^{GGA-LMH}}{\partial \varrho} = -2b\varrho^{-1/3} \left\{ -\frac{14}{27} \cdot \frac{|\vec{K}|^2}{\varrho^2} + 2\left(\frac{2}{3} \cdot \frac{|\vec{K}|^2}{\varrho^2} - \frac{7}{12} \cdot \frac{F|\vec{K}|^2}{\varrho^2}\right) \exp(-F) \right\} \\ -b\nabla \cdot \left\{ 2\frac{|\vec{K}|^2}{\varrho^{4/3}} \left(2\exp(-F) - \frac{7}{9}\right) \right\} - b\nabla \cdot \left\{ -2a\frac{\vec{K}|\vec{K}|}{\varrho^{5/2}} \exp(-F) \right\}$$
(D.0.4)

or

1.

$$\nabla \left[2 \frac{|\vec{K}|^2}{\varrho^{4/3}} \left(2 \exp(-F) - \frac{7}{9} \right) \right] = 2 \left\{ \frac{\nabla \vec{K}}{\varrho^{4/3}} \left(2 \exp(-F) - \frac{7}{9} \right) - \frac{4}{3} \cdot \frac{\vec{K} \nabla \varrho}{\varrho^{7/3}} \left(2 \exp(-F) - \frac{7}{9} \right) - \frac{2}{2} \frac{\vec{K}}{\varrho^{4/3}} \exp(-F) \nabla F \right\}$$
(D.0.5)

avec

$$\nabla F = \nabla \left[a \frac{|\vec{K}|}{\varrho^{7/6}} \right]$$
$$= a \left[\frac{\nabla |\vec{K}|}{\varrho^{7/6}} - \frac{7}{6} \cdot \frac{|\vec{K}| \nabla \varrho}{\varrho^{13/6}} \right]$$
$$= \frac{F \nabla |\vec{K}|}{|\vec{K}|} - \frac{7}{6} \cdot \frac{F \vec{K}}{\varrho}$$
(D.0.6)

d'où

$$\nabla \left[2 \frac{|\vec{K}|^2}{\varrho^{4/3}} \left(2 \exp(-F) - \frac{7}{9} \right) \right] = -2\varrho^{-1/3} \left\{ 2 \left(\frac{F\vec{K}\nabla|\vec{K}|}{\varrho|\vec{K}|} - \frac{\nabla\vec{K}}{\varrho} + \frac{4}{3} \cdot \frac{\vec{K}^2}{\varrho^2} - \frac{7}{6} \cdot \frac{F\vec{K}^2}{\varrho^2} \right) \times \exp(-F) + \frac{7}{9} \left(\frac{\nabla\vec{K}}{\varrho} - \frac{4}{3} \cdot \frac{\vec{K}^2}{\varrho^2} \right) \right\}$$
(D.0.7)

 ${\rm et},$

2.

$$\begin{split} \nabla \bigg[-2a \frac{\vec{K} \cdot |\vec{K}|}{\varrho^{5/2}} \exp(-F) \bigg] &= -2a \bigg\{ \frac{\nabla \vec{K} \cdot |\vec{K}|}{\varrho^{5/2}} \exp(-F) + \frac{\vec{K} \cdot |\nabla \vec{K}|}{\varrho^{5/2}} \exp(-F) \\ &\quad -\frac{5}{2} \cdot \frac{\vec{K} \cdot |\vec{K}| \nabla \varrho}{\varrho^{7/2}} \exp(-F) - \frac{\vec{K} \cdot |\vec{K}|}{\varrho^{5/2}} \exp(-F) \cdot \nabla F \bigg\} \\ &= -2 \bigg\{ \frac{F \nabla \vec{K}}{\varrho^{4/3}} \exp(-F) + \frac{F \vec{K} \cdot \nabla |\vec{K}|}{|\vec{K}| \varrho^{4/3}} \exp(-F) \\ &\quad -\frac{5}{2} \cdot \frac{F \vec{K}^2}{\varrho^{7/3}} \exp(-F) \\ &\quad -\frac{F \vec{K}}{\varrho^{4/3}} \bigg(\frac{F \nabla |\vec{K}|}{|\vec{K}|} - \frac{7}{6} \cdot \frac{F \vec{K}}{\varrho} \bigg) \exp(-F) \bigg\} \end{split}$$
(D.0.8)

soit

$$\nabla \left[-2a \frac{\vec{K} \cdot |\vec{K}|}{\varrho^{5/2}} \exp(-F) \right] = -4\varrho^{-1/3} \left\{ \frac{F(1-F)\vec{K} \cdot \nabla |\vec{K}|}{2\varrho \cdot |\vec{K}|} + \left(\frac{7}{12}F^2 - \frac{5}{4}F \right) \frac{\vec{K}^2}{\varrho^2} + \frac{F\nabla \vec{K}}{2\varrho} \right\} \exp(-F)$$
(D.0.9)

En remplaçant les expressions (D.0.7) et (D.0.9) dans (D.0.4), nous obtenons :

$$\frac{\partial D_{xc}^{GGA-LMH}}{\partial \varrho} = -2b\varrho^{-1/3} \left\{ -\frac{14}{27} \cdot \frac{|\vec{K}|^2}{\varrho^2} + 2\left(\frac{2}{3} \cdot \frac{|\vec{K}|^2}{\varrho^2} - \frac{7}{12} \cdot \frac{F|\vec{K}|^2}{\varrho^2}\right) \exp(-F) \right\} \\
+ 2b\varrho^{-1/3} \left\{ 2\left[\frac{F(1-F)\vec{K}\cdot\nabla|\vec{K}|}{2\varrho|\vec{K}|} + \left(\frac{7}{12}F^2 - \frac{5}{4}F\right)\frac{\vec{K}^2}{\varrho^2} + \frac{F\nabla\vec{K}}{2\varrho}\right] \exp(-F) \right\} \\
+ 2b\varrho^{-1/3} \left\{ \frac{7}{9}\left(\frac{\nabla\vec{K}}{\varrho} - \frac{4}{3} \cdot \frac{\vec{K}^2}{\varrho^2}\right) + 2\left(\frac{F\vec{K}\cdot\nabla|\vec{K}|}{\varrho \cdot |\vec{K}|} - \frac{\nabla\vec{K}}{\varrho} + \frac{4}{3} \cdot \frac{\vec{K}^2}{\varrho^2} - \frac{7}{6} \cdot \frac{F\vec{K}^2}{\varrho^2}\right) \right\} \times \exp(-F) \tag{D.0.10}$$

soit

$$\frac{\partial D_{xc}^{GGA-LMH}}{\partial \varrho} = 2b\varrho^{-1/3} \left\{ \frac{7}{9} \left(\frac{\nabla \vec{k}}{\varrho} - \frac{2}{3} \cdot \frac{\vec{K}^2}{\varrho^2} \right) - 2\exp(-F) \left[\frac{(1 - F/2)\nabla \vec{K}}{\varrho} - \left(\frac{2}{3} - \frac{2}{3}F + \frac{7}{12}F^2 \right) \frac{\vec{K}^2}{\varrho^2} + \frac{F(F-3)\vec{K} \cdot \nabla |\vec{K}|}{2\varrho \cdot |\vec{K}|} + \frac{7}{6} \cdot \frac{F\vec{K}^2}{\varrho^2} \right] \right\}$$
(D.0.11)

Annexe E

Applications des nanostructures magnétiques

Les systèmes de faible dimension comme les nanostructures ou les films ultra-minces présentent des caractéristiques structurales et électroniques (symétrie réduite, atomes avec une faible coordination et des densités d'états fortement localisées) tout à fait particulières. Ils offrent la possibilité d'induire des phénomènes nouveaux et exotiques telle qu'une augmentation spéctaculaire du moment magnétique par atome. Le magnétisme de ces systèmes de basse dimensionnalité est d'une importance fondamentale dans les applications technologiques [101].

En effet, les applications de ces nano-objets magnétiques connaissent un essor considérable. Depuis l'automobile et l'avionique, elles concernent aujourd'hui la microélectronique (mémoires non-volatiles, capteurs de champ magnétique, enregistrement haute densité, dispositifs pour l'électronique de spin ou spintronique tels que M-RAM...) mais aussi le biomédical (agents de contrastes en IRM, traitement de tumeur par hyperthermie, vecteurs de molécules therapeutiques ...).

Les composants magnétiques de taille nanométrique interviennent sous diverses formes dans les technologies liées au stockage de l'information : media d'enregistrement de haute densité, têtes de lecture, mémoires magnétiques M-RAM pour les disques durs. Les dispositis utilisés dans ce type d'applications font intervenir des empilements complexes de couches minces magnéntiques, qui interagissent par couplage d'échange.

Trois grands domaines d'applications sont directement concernés par le développement de

l'électronique de spin (spintronique) [102, 103, 104, 105]:

- le domaine de l'enregistrement magnétique avec les têtes de lecture/écriture de disques durs;
- les capteurs magnétiques pour des applications dans l'automobile, professionnelles mais aussi éventuellement domestiques;
- les mémoires électroniques avec l'apparition sur le marché dans les année 2004-2005 des premières générations de MRAM (Magnetic Randam Access Memory).

Enregistrement magnétique

C'est historiquement le premier secteur sur lequel la magnétorésistance géante (GNR) a eu un impact de grande ampleur. A partir de fin 1997, toutes les têtes de lecture de disques durs ont progressivement utilisé la GMR.

Cette transition a permis de doubler la vitesse de croissance de la densité de stockage de 120 % par an entre 1998 et 2002.

Le marché actuel des disques durs représente environ 50 milliards d'euros, la part prise par les têtes de lecture représentant plus de 10 %.

L'enregistrement magnétique [106] se fait à l'aide d'une tête d'écriture constituée d'un petit circuit magnétique bobiné. Parcourue par un courant, la bobine crée un champ d'induction canalisé par le circuit magnétique. Une minuscule fente dans celui-ci (l'entrefer) induit un débordement du champ (tube d'écriture) sous l'action duquel l'aimantation du matériau (ou bien la bande) s'oriente. L'inversion du courant permet de réaliser des zones d'aimantations alternées. Cette séquence constitue la zone écrite, support de l'information image vidéo ou musique.

Capteurs magnétiques

Les premiers capteurs magnétorésistifs utilisant la GMR ont été introduits dès 1994 sur des marchés spécifiques.

Le marché des capteurs magnétorésistifs est complexe. C'est en fait un amalgame de

marchés spécifiques de taille plus ou moins grande.

Les applications peuvent être regroupées en trois grands domaines :

- 1. la détection d'un champ magnétique (boussole, mesure de courant électrique);
- la détection d'un objet via sa signature magnétique (comptage de véhicules, détection de bâtiments maritimes);
- la détection du mouvement d'un objet comportant un aimant (fermeture de portes d'avions, potentiomètre sans contact).

Le volume du marché actuel est de 800–900 millions d'euros. Sa croissance est largement dépendante de la pénétration de marchés de masse comme l'automobile ou les applications domestiques.

Mémoires électroniques

C'est le domaine d'application des MRAM, qui devrait être le premier produit utilisant l'effet tunnel dépendant du spin.

La MRAM est une technologie de mémoire électronique non volatile, dont les performances devraient la rendre compétitive par rapport à l'ensemble des technologies de mémoires actuelles (DRAM, ARAM, Flash). Sa seule concurrente en tant que technologie émergente est la mémoire ferroélectrique. La MRAM a l'avantages de présenter une meilleure capacité d'intégration, un meilleur temps d'accès et une meilleure fiabilité.

La première génération de produits a vue le jour en 2004–2005. Les deux premières lignes de production des acteurs occidentaux (Europe et Etats-Unis) devraient se situer en France à Crolles (consortium ST Microelectronics, Philips, Motorola) et à Corbeil-Essonne (consortium Altis : IBM, Infineon). Il y a d'autres acteurs en Asie (Japon, Corée).

Le marché global des mémoire électroniques en 2002 est d'environ 25 milliards d'euros. Il se décompose en trois secteurs :

1. les mémoires pour appareils nomade, domestique et grand public (agendas électroniques, appareils photos), pour lesquelles le facteur dominant est la recherche d'un composant à faible coût. Ce secteur représente 9 milliards d'euros en 2002. On peut raisonnablement penser que c'est le premier auquel s'attaqueront les produits MRAM;

- les mémoires pour ordinateurs (DRAM, SRAM) qui sont le résultat d'un compromis performance/coût. Ce secteur représente 15 milliards d'euros en 2002;
- 3. les mémoires pour applications militaires et spatiales. Une caractéristique importante dans ce domaine est la tenue aux radiations.

Bibliographie

- [1] D.D. Awschalom, M.E. Flatte, Nat. Phys. 3 (2007) 153.
- [2] A. $Gro\beta$, Surf. Sci. **500** (2002) 347.
- [3] M.A. Khan, J. Phys. Soc. Jpn. **62** (1993) 1682.
- [4] C. Demangeat and J.C. Parlebas, Rep. Prog. Phys. 65 (2002) 1679.
- [5] B. M'Passi-Mabiala, S. Meza-Aguilar, C. Demangeat, Surf. Sci. 547 (2003) 201.
- [6] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. **140** (1965) A1133.
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136** (1964) B864.
- [8] D.M. Ceperley and B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 566.
- [9] S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nussair, Can. J. Phys. 58 (1980) 1200.
- [10] J.P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23 (1981) 5048.
- [11] J.M. Ziman, *Principles of the Theory of Solids* (Cambridge Univ. Press, London, 1972).
- [12] U. von Barth and L. Hedin, J. Phys. C : Solid State Phys. 5 (1972) 1629.
- [13] David C. Langreth and M.J. Mehl, Phys. Rev. Lett. 47 (1981) 446.
- [14] Y. Wang and J.P. Perdew, Phys. Rev. B 44 (1991) 13 298; Y. Wang and J.P. Perdew,
 Phys. Rev. B 43 (1991) 8911; J.P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13 244;
- [15] J.P. Perdew, in *Electronic Structure of Solids '91*, edited by P. Ziesche and H. Eschrig (Akademie Verlag, Berlin, 1991). A preliminary derivation for the high-density limit was given by J.P. Perdew, Physica B **172** (1991) 1.

- [16] O. K. Andersen, O. Jepsen, Phys. Rev. Lett 53 (1984) 2571; O.K. Andersen, Z. Pawlowska, O. Jepsen, Phys. Rev. B 34 (1986) 5253. The standard TB-LMTO-ASA code (version 47) developed by O.K. Andersen et al at M.P.I. Stuttgart, Germany, was used.
- [17] I. Turek, V. Drchal, J. Kudrnovský, M. Šob, P. Weinberger, *Electronic Structure of Disordered Alloys, Surfaces and Interfaces* (Kluwer Academic Publishers, 1997).
- [18] J.F. Janak, V.L. Moruzzi and A.R. Williams, Calculated Electronic Properties of Metals (Pergamon Press, New York, 1978)
- [19] P. Weinberger, Electron Scattering Theory for Ordered and Disordered Matter (Clarendon Press, Oxford, 1990).
- [20] O.K. Andersen, Solid State Commun. **13** (1973) 133.
- [21] O.K. Andersen, Phys. Rev. B **12** (1975) 3060.
- [22] O.K. Andersen, in *The Electronic Structure of Complex Systems*, edited by P. Phariseau and W.M. Temmerman (Plenum, New York, 1984) p. 11.
- [23] H.L. Skriver, *The LMTO Method* (Springer, Berlin, 1984).
- [24] D. Zwillinger, Handbook of Differential Equations (Academic Press, New York, 1989)
- [25] S. Baroni, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, P. Giannozzi, C. Cavazzoni, G. Ballabio, S. Scandolo, G. Chiarotti, P. Focher, A. Pasquarello, K. Laasonen, A. Trave, R. Car, N. Marzari, A. Kokalj, http://www.pwscf.org/.
- [26] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, Rev. Mod. Phys. 73 (2001) 515
- [27] Hellmann, H., 1937, Einführung in die Quantenchemie (Deuticke, Leipzig); R.P. Feynman, Phys. Rev. 56 (1939) 340.
- [28] J.C. Phillips, Phys. Rev. **112** (1958) 685.
- [29] M.T. Yin and M.L. Cohen, Phys. Rev. B 25 (1982) 7403.

- [30] http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/pdh1001/thesis/node19.html
- [31] David Vanderbilt, Phys. Rev. B **41** (1990) 7892.
- [32] C.G. Broyden, Journal of the Institute of Mathematics and Its Applications 6 (1970) 76;
 Fletcher, R. Computer Journal 13 (1970) 317; Goldfarb, D. Mathematics of Computation
 24 (1970) 23; Shanno, D. F. Mathematics of Computation 24 (1970) 647.
- [33] J.P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23 (1981) 5048.
- [34] M. Rasolt and D.J.W. Geldart, Phys. Rev. B **34** (1986) 1325.
- [35] W.H. Meiklejohn, C.P. Bean, Phys. Rev. **102** (1956) 1413.
- [36] M. Kiwi, J. Magn. Magn. Mat. **234** (2001) 584.
- [37] T.C. Schulthess, W.H. Butler, Phys. Rev. Lett. 81 (1989) 4516.
- [38] M.D. Stiles, R.D. McMichael, Phys. Rev. B 59 (1999) 3722.
- [39] B. Negulescu, R. Tanasa, A. Stancu, J. Opt. Adv. Mat. 6 (2004) 991.
- [40] Florin Radu, Hartmut Zabel, arXiv :0705.2055v1 [cond-mat.mtrl-sci] 15 May 2007.
- [41] X. Illa, E. Vives, A. Planes, Phys. Rev. B 66 (2002) 224422.
- [42] S. Groudeva-Zotova, D. Elefant, R. Kaltofen, D. Tietjen, J. Thomas, V. Hoffmann, C.M. Schneider, J. Magn. Magn. Mater. 263 (2003) 57.
- [43] J.P. Nozieres, S. Jaren, Y.B. Zhang, K. Pentek, A. Zeltser, P. Wills, V.P. Speriosu, J. Appl. Phys. 87 (8) (2000) 3920.
- [44] T. Lin, D. Mauri, N. Staud, C. Hwang, J.K. Howards, G.L. Gorman, Appl. Phys. Lett.
 65 (9) (1994) 1183.
- [45] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) B864; W. Kohn and L.J. Sham, ibid.
 140 (1965) A1133.

- [46] Jisang Hong, Surf. Sci. **601** (2007) 2384.
- [47] C. Tieg, W. Kuch, S.G. Wang and J. Kirschner, Phys. Rev. B 74 (2006) 094420.
- [48] B. M'Passi-Mabiala, S. Meza-Aguilar, C. Demangeat, Phys. Rev. B 65 (2002) 012414, and references therein.
- [49] B. M'Passi-Mabiala, S. Meza-Aguilar, C. Demangeat, Surf. Sci. 518 (2002) 104.
- [50] S. Meza-Aguilar, Ph.D Thesis, Strasbourg, France, 2000; unpublished.
- [51] Akimasa Sakuma, J. Magn. Magn. Mat. **187** (1998) 105.
- [52] J.S. Kasper, J.S. Kouvel, J. Phys. Chem. Solids **11** (1959) 23.
- [53] T. A. Carrillo-Cázares, S. Meza-Aguilar, C. Demangeat, Eur. Phys. J. B 48 (2005) 249.
- [54] B. Nonas, K. Wildberger, R. Zeller, P.H. Dederichs, J. Magn. Magn. Mater. 165 (1997) 137.
- [55] F. Matthes, A. Rzhevskii, L.–N.Tong, L. Malkinski, Z. Celinski, C.M. Schneider, J. Appl. Phys. 93 (2003) 6504.
- [56] P. Krüger, M. Taguchi, S. Meza-Aguilar, Phys. Rev. B 61 (2000) 15277.
- [57] D. Hobbs and J. Hafner, J. Phys. : Condens. Matter 12 (2000) 7025.
- [58] Ph. Kurz, G. Bihlmayer, K. Hirai and S. Bluegel, Phys. Rev. Lett. 86 (2001) 1106.
- [59] http://magphy.ujf-grenoble.fr/fabricebg/electro_spin.htm
- [60] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet,A. Friederich, and J. Chazelas, Phys. Rev. Lett. 61 (1988) 2472.
- [61] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M.B. Brodsky, and H. Sowers, Phys. Rev. Lett. 57 (1986) 2442.
- [62] S.S. Parkin, N. More, and K.P. Roche, Phys. Rev. Lett. **64** (1990) 2304.

- [63] For a Survey, see, e.g., Ultrathin Magnetic Structure, edited by B. Heinrich and J. A. C. Bland (Springer, New York, 1994), Vol. II.
- [64] S.S. Parkin, Phys. Rev. Lett. 67 (1991) 3598.
- [65] Q. Leng, V. Cros, R. Schäfer, A. Fuss, P. Grünberg, and W. Zinn, J. Magn. Magn. Mater. 126 (1993) 367.
- [66] P. Bruno, Phys. Rev. B **52** (1995) 411.
- [67] M. D. Stiles, Phys. Rev. B 48 (1993) 7238.
- [68] F. J. Himpsel, J. E. Ortega, G.J. Mankey, and R. F. Willis, Adv. Phys. 47 (1998) 511.
- [69] W. Heisenberg, Z. Phys. **49** (1928) 619.
- [70] D. Mauri, E. Kay, D. Scholl, and J.K. Howard, J. Appl. Phys. 62 (1987) 2929.
- [71] J. Nogués, L. Morellon, C. Leighton, M.R. Ibarra, and I.K. Schuller, Phys. Rev. B 61 (2000) R6455.
- [72] D. Lederman, J. Nogués, and I.K. Schuller, Phys. Rev. B 56 (1997) 2332.
- [73] C.L. Chien, V.S. Gornakov, V.I. Nikitenko, A.J. Shapiro, and R.D. Shull, Phys. Rev. B 68 (2003) 014418.
- [74] J.W. Cai and W.Y. Lai, J. Teng, F. Shen and Z. Zhang, L.M. Mei, Phys. Rev. B 70 (2004) 214428.
- [75] C.C. Kuo, W. Pan, Y.C. Chen, and Minn-Tsong Lin, J. Appl. Phys. **93** (2003) 8743.
- [76] Wei Pan, Dirk Sander, Minn-Tsong Lin, and Jürgen Kirschner, Phys. Rev. B 68 (2003) 224419.
- [77] W. Kuch, L.I. Chelaru, J. Kirschner, Surf. Sci. 566-568 (2004) 221.
- [78] Wolfgang Kuch, Liviu I. Chelaru, Francesco Offi, Jing Wang, Masato Kotsugi, and Jürgen Kirschner, Phys. Rev. Lett. 92 (2004) 017201.

- [79] R. Thamankar, S. Bhagwat, and F.O. Schumann, Phys. Rev. B 69 (2004) 054411.
- [80] J. Wang, K. Kuch, L.I. Chelaru, F. Offi, M. Kotsugi, and J. Kirschner, J. Phys. : Condens. Matter 16 (2004) 9181.
- [81] C. Won, Y.Z. Wu, H.W. Zhao, A. Scholl, A. Doran, W. Kim, T.L. Owens, X.F. Jin, and Z.Q. Qiu, Phys. Rev. B 71 (2005) 024406.
- [82] Wei Pan, Wen-Chin Lin, Nai-Yeou Jih, Cheng-Hau Chuang, Yu-Chun Chen, Chien-Cheng Kuo, Po-Chun Huang, and Minn-Tsong Lin, Phys. Rev. B 74 (2006) 224430.
- [83] J. Kübler, K.-H. Höck, J. Sticht, and A.R. Williams, J. Phys. F : Met. Phys. 18 (1988) 469.
- [84] S. Fujii, S. Ishida, and S. Asano, J. Phys. Soc. Jpn. **60** (1991) 4300.
- [85] D. Spišàk and J. Hafner, Phys. Rev. B **61**(2000) 11 569.
- [86] J. Hafner and D. Spišàk, Phys. Rev. B 72 (2005) 144420.
- [87] Kohji Nakamura and Tomonori Ito, A.J. Freeman, Lieping Zhong and Juan Fernandezde-Castro, Phys. Rev. B 67 (2003) 014405.
- [88] S. Lounis, M. Benakki, C. Demangeat, Phys. Rev. B 67 (2003) 094432.
- [89] M. Wuttig, C.C. Knight, Phys. Rev. B 48 (1993) 12130.
- [90] W.L. O'Brien, B.P. Tonner, Phys. Rev. B 51 (1995) 617.
- [91] D. Schmitz, O. Rader, Phys. Rev B 54 (1996) 15352.
- [92] O. Rader, W. Gudat, C. Carbone, E. Vesoko, S. Blügel, R. Kläges, W. Eberhardt, M. Wuttig, J. Redinger, F. J. Himpsel, Phys. Rev. B 55, 5404 (1997) 5404.
- [93] O. Rader, T. Mizokawa, A. Fujimori, A. Kinamura, Phys. Rev B 64 (2001) 165414.
- [94] M. De Santis, V. Abad-Langlais, Y. Gautier, P. Dolle, Phys. Rev B 69 (2004) 115430

- [95] F. Schiller, S.V. Halilov and C. Laubschat, J. Phys. : Condens. Matter 17 (2005) 3153
- [96] D. Spišàk, J. Hafner, J. Phys. Condens. Matter. 11 (1999) 6359.
- [97] B. M'Passi-Mabiala, P.S. Moussounda, S. Meza-Aguilar, Z. Nabi, K. Benyahia, P. Legaré,
 C. Demangeat, in Contemporary Problems in Mathematical Physics editors Jan Govaerst,
 M. N. Houkonnou, William A. Lester, Jr., World scientific, 294 (2004).
- [98] M. Alden, H.L. Skriver, S. Mirbt and B. Johansson, Surf. Sci. Lett. **315** (1994) 157
- [99] O. Eriksson, A.M. Boring, R.C. Albers, G.W. Fernando and B.R. Cooper, Phys. Rev. B 45 (1992) 2868.
- [100] V.L. Moruzzi, J.F. Janak, and A.R. Williams, Calculated Electronic Properties of Metals(Pergamon Press, New York, 1978).
- [101] I. Chado, Ph.D Thesis, Strasbourg, France, 24 janvier 2002; unpublished.
- [102] http://www2.cnrs.fr/presse/communique/420.htm
- [103] http://www.chem.queensu.ca/people/faculty/Liu/index.htm
- [104] http://fr.wikipedia.org/wiki/M%C3%A9moire_vive
- [105] http://www.dicodunet.com/annuaire/def-472-random-access-memory.htm
- [106] http://www.louisneel-centenaire.inpg.fr/IMG/pdf/6-Fiche_Enregistrement.pdf

Pubilcations

- B.R. Malonda-Boungou, B. M'Passi-Mabiala, S. Meza-Aguilar, C. Demangeat. "The magnetic map of MnNi alloy thin films on Co(001) and Co(111)", Surface Science, 600 (2006) 1763;
- B. M'Passi-Mabiala, B.R. Malonda-Boungou, L. Mouketo, C. Demangeat. "The magnetic structure of FeMn layers across Cu spacer", In Contemporary Problems in Mathematical Physics editors Jan Govaerst, M. N. Houkonnou, William A. Lester, Jr. World scientific (2006) 295-303;
- B.R. Malonda-Boungou, L. Mouketo, B. M'Passi-Mabiala, C. Demangeat. "Interlayer exchange coupling of thin equiatomic magnetic FeMn films through Cu spacer", *European Physical Journal B*, In press (2007);
- B.R. Malonda-Boungou, B. M'Passi-Mabiala, A. Debernardi, S. Meza-Aguilar, C. Demangeat. "The magnetic map of Mn-based thin film alloys on Ni/Cu(001)", Submitted in the African Physical Review, (January 2007);
- L. Mouketo, B.R. Malonda-Boungou, B. M'Passi-Mabiala, C. Demangeat. "The magnetic structure of FeMn layers across Cu spacer in the (001) and (111) crystallographic faces", *Sunmitted in the African Physical Review* (January 2007);
- B.R. Malonda-Boungou, B. M'Passi-Mabiala, A. Debernardi, S. Meza-Aguilar, C. Demangeat. "Crystallographic face dependence of the magnetic properties of Mn-based thin films alloys", *To be submitted in Physical Review B* (2007).

CURRICULUM VITAE

Personal Data

Surname : MALONDA BOUNGOU
First name : Brice Rodrigue
Date of birth : December 10 1972
Place of birth : Pointe-Noire (Congo-Brazzaville)
Citizenship : Congo
Sex : Male
Marital status : Single



Full Name and Addresses

Present Institute :

Centre for Atomic Molecular Physics and Quantum Optics (CEPAMOQ)

Faculty of Science, University of Douala

P.O. Box : 8580 Douala, CAMEROON

E-mail : cepamoq@yahoo.fr

Permanent Institute :

Département de Physique, Faculté des sciences,

Université Marien NGouabi

BP : 69 Brazzaville, CONGO

 $\texttt{Tel.No}\ :\ (242)\ 572\ 54\ 35\ \texttt{Telefax}\ :\ (242)\ 81\ 01\ 41$

Home Address

P.O. Box : 69 Département de Physique (GSMC), Faculté des sciences,

Université Marien NGouabi

Tel.No : (242) 572 54 35

Telefax : (242) 81 01 41

 $\texttt{E-mail} : malonda_brice@yahoo.fr$

Higher Education :

- Ph.D. qualifying, CEPAMOQ/University of Douala, September 2003-Present;
- "Diplôme d'Etudes Approfondies (DEA)" in Physics, CEPAMOQ (2003);
- "Maîtrise" in Physics, University Marien NGouabi (2001);
- "Licence" in Physics, University Marien NGouabi (1999);
- "Diplôme d'Etude Universitaire Générale (DEUG)" in Maths-Physics University Marien NGouabi (1998);
- "Baccalauréat Série C", Lycée E.P. LUMUMBA (1994).

Post scriptum : Social and political crisess in CONGO between 1993 and 2000 have led to unconsummated academic years.

Language

- English :

Reading : Good Writing : Good Speaking : Average

- French :

Reading : Very good

Writing : Very good

Speaking : Very good

Computing Skills

- Unix/Linux and MS Windows platforms and commun description publishing Software;
 Word Perfect, Excel, Scientific Workplace and Latex.
- Fortran 77, 90 and Pascal programming languages;

- Matlab, Maple and Mathematica;
- Codes :
 - 1. Tight-binding linear muffin-tin orbotals (TB-LMTO);
 - 2. Plane Waves self-consistent field (PWscf).

Participation in Seminars, Summer Schools, Conferences etc.

- May 19, May 28, 2003 : ICTP-INFM Spring School on "Magnetic Properties of Condensed Matter Investigated by Neutron Scattering and Synchrotron Radiation", in Trieste;
- July 14, July 19, 2003 : ICTP-INFM Conference on "New Frontiers in Nano-biotechnology : Monitoring Protein function with Single-protein Resolution", in Trieste;
- August 11, August 15, 2003 : Third Stig Lundqvist Conference on Advancing Frontiers of Condensed Matter Physics : Fundamental Interactions and Excitations in Confined Systems, in Trieste;
- March 01, March 05, 2004 : Hands-on Tutorial on the PWscf/FPMD/CPV Package (fwd), in Bologna;
- May 24, -June 11, 2004 : Spring College on Science at the Nanoscale, in Trieste;
- 25 April 2005 to 13 May 2005 : Workshop on Genes, Development and the Emergence of Behavior, in Trieste;
- June 27, July 01, 2005 : Conference on Single Molecule Magnets and Hybrid Magnetic Nanostructures, in Trieste;
- March 06, March 11, 2006 : ICTP/Democritos Joint Workshop on Tools for Computational Physics, in Trieste;
- May 08-26, 2006 : ICTP School on Synchrotron Radiation and Applications in Memory of J. C. Fuggle and L. Fonda, in Trieste;
- December 11-16, 2006 : 2nd COPROMAPH International School, In Cotonou-Benine;
- March 05, March 16, 2007 : ICTP Advanced School for High Performance Computing Tools for e-Science, in Trieste-Italy.

Communications

- Influence of atomic relaxation on the magnetic properties of Mn/Ni(001) system, B. M'Passi-Mabiala, B.R. Malonda-Boungou, L. Mouketo, A. Debernardi, S. Meza-Aguilar, C. Demangeat. Type : poster presentation. Place : München, Germany. Date : 09-11 June 2005.
- Magnetism of Mn nanostructures on Ni(001) fcc : ab initio calculations, B.R.
 Malonda-Boungou, B. M'Passi-Mabiala, A. Debernardi, S. Meza-Aguilar, C. Demangeat. Type : poster presentation. Place : ICTP, Trieste-Italy. Date : 27 June 01 July 2005.
- The magnetic structure of FeMn layers across Cu spacer, B. M'Passi-Mabiala,
 B.R. Malonda-Boungou, L. Mouketo, C. Demangeat. Type : oral presentation. Place :
 Cotonou, Benin. Date : 05-11 November 2005.

Fellowship granted

- Training at the ICTP as Young Collaborator (Associate Scheme), May 16-August 14, 2003;
- IAEA/ICTP STEP-programme fellowship 2004-2007.

Research Field

- Physics of Surfaces and Interfaces (Computational Physics in Condensed Matter)

Scientific Publications

International Journals

- B.R. Malonda-Boungou, B. M'Passi-Mabiala, S. Meza-Aguilar, C. Demangeat, Surface Science, 600 (2006) 1763, "The magnetic map of MnNi alloy thin films on Co(001) and Co(111)";
- B.R. Malonda-Boungou, L. Mouketo, B. M'Passi-Mabiala, C. Demangeat, European

Physical Journal B (submitted), 2007, "Interlayer exchange coupling of thin equiatomic magnetic FeMn films through Cu spacer";

- B.R. Malonda-Boungou, B. M'Passi-Mabiala, A. Debernardi, S. Meza-Aguilar, C. Demangeat, In the African Physical Review (submitted), January 2007, "The magnetic map of Mn-based thin film alloys on Ni/Cu(001)";
- L. Mouketo, B.R. Malonda-Boungou, B. M'Passi-Mabiala, C. Demangeat, In the African Physical Review (submitted), January 2007, "The magnetic structure of FeMn layers across Cu spacer in the (001) and (111) crystallographic faces";

In Books

B. M'Passi-Mabiala, B.R. Malonda-Boungou, L. Mouketo, C. Demangeat, In Contemporary Problems in Mathematical Physics editors Jan Govaerst, M. N. Houkonnou, William A. Lester, Jr., World scientific (295-303), 2006, "The magnetic structure of FeMn layers across Cu spacer";

ICTP-Preprints available at http://www.ictp.it

- B.R. Malonda-Boungou. B. M'Passi-Mabiala, S. Meza-Aguilar, C. Demangeat, *ICTP* preprint, IC/2005/022, "The magnetic map of NiMn alloy thin films on Co(001) and Co(111)";
- B. M'Passi-Mabiala, B.R. Malonda-Boungou, L. Mouketo, C. Demangeat, *ICTP pre-print*, IC/2006/100, "The magnetic structure of FeMn layers across Cu spacers in the (001) and (111) crystallographic faces".

Contacts

Moise Godfroy KWATO NJOCK Coordinateur CEPAMOQ, Faculté des Sciences Université de Douala P.O.Box 8580 Douala, CAMEROON Tel : (237) 77 63 07 65
Bernard M'PASSI-MABIALA

Université Marien Ngouabi

Faculté des sciences-Département de Physique

BP : 69 Brazzaville/Congo

 $\texttt{Tel} : 00 \ 242 \ 6 \ 66 \ 42 \ 03$

 $\texttt{fax} \ : \ 00 \ 242 \ 81 \ 01 \ 41$

E-mail : mpassi_b@yahoo.com

Alberto DEBERNARDI

Laboratorio MDM - INFM, Via C. Olivetti 2,

20041 Agrate Brianza (MI), Italy

Telefax : +39 039 688 1175

 ${\tt E-mail}\ :\ alberto.debernardi@mdm.infm.it$

Claude DEMANGEAT

IPCMS/GEMM, CNRS

23, rue du Loess

Strasbourg, France

 $\texttt{Tel} \ : + \ 33 \ 3 \ 88 \ 10 \ 70 \ 75$

 $\texttt{Telefax} \ : + \ 33 \ 3 \ 88 \ 10 \ 72 \ 49$

E-mail : Claude.Demangeat@ipcms.u-strasbg.fr

Titre

Propriétés électronique et magnétique de Nanostructures à base de Mn

<u>Résumé</u>

Ce travail de thèse comporte, essentiellement, une étude des propriétés électroniques et magnétiques de nanostructures de manganèse (Mn). La carte magnétique et l'interaction d'échange dans ces alliages sont déterminées par des calculs ab initio de structures de bandes.

Le Mn, élément 3d du milieu de la première série des métaux de transition, a pris une part importante dans ce travail. Cet élément, connu pour sa complexité structurelle et magnétique, est étudié, dans un premier temps, en terme de films minces de l'alliage Ni-Mn sur le substrat Co par la méthode TB-LMTO. Plusieurs configurations magnétiques sont prises en compte, afin de tirer plus d'informations sur la structure magnétique de l'alliage Ni-Mn à la lumière des données expérimentales disponibles.

Ensuite, une étude de la carte magnétique de l'alliage ordonné FeMn séparé par le spaceur non magnétique Cu par la méthode TB-LMTO, est présentée. Ce système présente un couplage d'échange entre films de FeMn au travers de Cu.

Enfin, une investigation sur le magnétisme des nanostructures Mn et MnNi sur Ni/Cu par la méthode PWscf est rapportée dans le dernier chapitre de cette thèse, et les résultats sont comparés à ceux des travaux expérimentaux effectués sur ce système.

Title.

Electronic and magnetic properties of Mn-based nanostructures

<u>Abstract</u>

In this work, we focuse on the electronic and magnetic properties of manganese (Mn) nanostructures. Magnetic map and exchage interaction in these alliages are determined by means of ab initio electronic band structure calculations.

Mn, which is a 3d element of the middle of the first transition metal series, took an important part of this work. This element, which is known by its structural and magnetic complexity, is first studied in term of thin films of Ni-Mn alloy on Co substrate by means of TB-LMTO méthod. Several magnetic configurations were taken into account, in order to get out more informations on the magnetic structure of Ni-Mn alloy with respect to available experimental findings.

A study on magnetic map of FeMn ordered alloys separeted by Cu spacer, by means of TB-LMTO method, is presented. These systems show an exchange coupling between FeMn films across Cu spacer.

A magnetic investigation of Mn and MnNi nanostructures on Ni/Cu by the PWscf method is presented in the last chapter of this thesis, and the results are compared to available experimental works.