

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

Mme ZAOUI Yamina

Filière: Physique

Spécialité: Physique des Milieux Condensés

Intitulée

Étude *ab-initio* des propriétés magnétiques
des structures tunnel magnétiques à base de
MgO et des éléments de transition

Soutenue le 17/09/2020

Devant le jury composé de :

Président :	ABBAR Boucif	Professeur, Univ. Sidi Bel-Abbès
Examineurs:	FERHAT Mohammed	Professeur, USTO-MB d'Oran
	MADOURI Djamel	Professeur, Univ. Oran 1
Directeur de thèse :	BOUHAFS Bachir	Professeur, Univ. Sidi Bel-Abbès

Année universitaire 2019-2020

Dédicace

A mes chers parents.

A mes chers frères et sœur.

A mes petits anges Inès et Abderrahmane.

A toutes mes chères amies.

Remerciements

En tout premier lieu, je remercie le Bon Dieu, Tout Puissant, de m'avoir accordé la force et la volonté pour réaliser ce travail.

Le travail présenté ici a été effectué dans le laboratoire de Modélisation et Simulation en Science des Matériaux (LMSSM) de l'Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès dans le cadre de la préparation du diplôme de doctorat 3^{ème} cycle, option « Physique des Milieux Condensés ».

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur ABBAR Boucif de l'Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès, qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de cette soutenance.

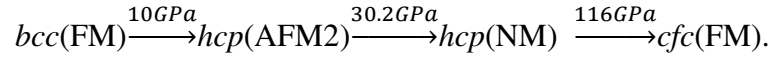
Je tiens à saluer courtoisement Monsieur le Professeur FERHAT Mohammed de l'USTO-MB d'Oran, et Monsieur le Professeur MADOURI Djamel de l'Université Oran 1 Ahmed Ben Bella d'avoir accepté d'examiner cette thèse de doctorat, et de participer au jury de cette soutenance. Qu'ils trouvent ici l'expression de mon profond respect.

Je suis infiniment reconnaissante envers mon directeur de thèse Monsieur le Professeur BOUHAFS Bachir de l'université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès pour m'avoir guidée avec efficacité, tout en me laissant une part d'autonomie. Ses conseils et l'aide qu'il m'a apportée tout au long de ce travail ont été toujours très avisés. Je reconnais son entière disponibilité, sa rigueur scientifique et sa faculté à inculquer connaissances et compétences. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Enfin, un très grand Merci à mes parents, ma famille et toutes mes amies, qui m'ont apporté leur soutien moral pendant ces années d'études. Je leur adresse toutes ma gratitude du fond du cœur.

الملخص (بالعربية):

الجزء الأول: تمت دراسة الخصائص الهيكلية، الإلكترونية، الميكانيكية، الديناميكية الحرارية، والمغناطيسية لمركب الحديد في أطوار مختلفة باستخدام حسابات المبادئ الأولية القائمة على نظرية الكثافة الوظيفية ذات السبين المستقطب ضمن تقريب تدرج معمم وتقريب المعدل للطاقة وحملون التبادل والارتباط. قمنا بدراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية لمركب الحديد. يتم حساب مركب الحديد في مراحل بلورية مختلفة bcc ، fcc و hcp للحالات غير المغناطيسية (NM)، والمغناطيسية الحديدية (FM) والمضادات المغناطيسية (AFM) وكذلك تأثير الضغط من المحتوى الحراري المحتسب كدالة للضغط. نتوقع مسار انتقال لطور الحديد عند $T = 0K$ على النحو التالي:



تم الحصول على مرحلة بلورية جديدة hcp (AFM2). يشير المحتوى الحراري الناتج عن كل مرحلة إلى أن طور hcp (AFM2) أكثر ملائمة من طور hcp (NM). لذلك نقترح وجود انتقال جديد تحت الضغط من bcc (FM) إلى طور hcp (AFM2) حوالي 10 جيجا باسكال. أظهرت الخصائص المرنة المحسوبة C_{ij} لمرحلة الانتقال الناجم عن الضغط بمعايير الثبات أنها من الناحية المرنة مستقرة. أظهرت الخصائص الديناميكية الحرارية المحسوبة للأطوار المحسوبة نظراً لعدم وجود نمط تذبذبي في تشتت الفونونات تكون هذه المراحل مستقرة ديناميكياً.

الجزء الثاني: يتم تطبيق نظرية الكثافة الوظيفية لحساب الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية لتقاطع الأنفاق المغناطيسية (JTM) $Fe/MgO/Fe(001)$. بالإضافة إلى تأثير طبقة الأكسجين أحادية الطبقة بواسطة إضافة ذرات الأكسجين في واجهة Fe/MgO . لوحظ تشكيل رابطة $Fe-O$. وكذلك التغيرات في استقطاب الدوران حول مستوى فيرمي لميكل $Fe/MgO/Fe(001)$ مع طبقة FeO أحادي كثافة حالات الاستقطاب الدوراني المحسوبة لميكل $Fe/MgO/Fe$ مع طبقة واجهة $Fe-O$. أظهرت كثافة استقطاب الدوران المحسوبة لحالات $Fe/MgO/Fe$ مع طبقة واجهة $Fe-O$ أن قيم حالات $O 2s$ و $O 2p$ و $Fe 3d$ يتم إزاحتها بسبب الاقتران بينهما ذرات الأكسجين و طبقة الحديد. يُظهر هيكل $Fe/MgO/Fe$ سلوكاً معدنياً بسبب موضع ذرة كثافة الحالات عند مستوى فيرمي للأغلبية والأقلية. استقطاب الدوران المحسوب هو 7٪ فقط للميكل المعدني $Fe/MgO/Fe$. في حين أن الميكل المعدني $Fe/MgO/Fe$ مع طبقة بينية FeO له استقطاب بنسبة 24٪. وبالتالي تبين أن الاستقطاب حساس للغاية لطبيعة طبقة الواجهة. وبالمثل، وُجد أن طبيعة نقل السبين في بنيتي JTM المدروستين مختلفة في واجهة Fe/MgO بسبب التفاعل بين الذرات المحيطة بالأكسجين وطبقة الحديد كما قمنا بحساب الخصائص الهيكلية والمغناطيسية والإلكترونية لميكل $Fe/MgO/Fe$ بطبقة FeO بأحجام مختلفة من التقاطع عن طريق تغيير عدد طبقات MgO . بسمك محدد لطبقة الحديد عند 5 طبقات أحادية.

الكلمات المفتاحية: نظرية الكثافة الوظيفية؛ استقرار الطور؛ الفونون؛ الديناميكا الحرارية. فرومغناطيسية، مضاد الانجذاب المغناطيسي، العناصر الانتقالية، تقاطع النفق المغناطيسي، مقاومة النفق.

Résumé (en Français) :

Partie 1 : La théorie fonctionnelle de la densité est appliquée pour étudier la stabilité relative du Fe dans différentes phases (*cc*, *cfc* et *hcp*) pour les états non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM) ainsi que l'effet de la pression. A partir de l'enthalpie calculée en fonction de la pression, nous avons prédit le chemin de transition de phase pour Fe à $T = 0$ K comme suit:

$cc \text{ (FM)} \xrightarrow{10\text{GPa}} hcp \text{ (AFM2)} \xrightarrow{30.2\text{GPa}} hcp \text{ (NM)} \xrightarrow{116\text{GPa}} cfc \text{ (FM)}$. Une nouvelle phase intermédiaire, qui est la phase *hcp* (AFM2), a été obtenue. L'enthalpie résultante de chaque phase indique que la phase *hcp* (AFM2) est plus favorable que la phase *hcp* (NM) ; nous suggérons donc l'existence d'une nouvelle transition de phase sous pression de la phase *cc* (FM) à la phase *hcp* (AFM2) autour de 10 GPa. Les constantes élastiques calculées C_{ij} pour les transitions de phases induites par la pression préférées satisfont aux critères de stabilité élastique. De plus, ces phases sont dynamiquement stables en se basant sur les considérations de la dispersion des phonons et de la densité d'états totale des phonons.

Partie 2 : La théorie de la fonctionnelle de la densité est appliquée pour calculer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des jonctions tunnel magnétiques (JTM) Fe/MgO/ Fe (001) ainsi que l'influence d'une monocouche d'oxygène interfaciale par l'ajout d'atomes d'oxygène à l'interface Fe/MgO. La formation de la liaison Fe-O, ainsi que les changements de polarisation de spin autour du niveau de Fermi de la structure Fe/MgO/Fe (001) avec une couche interfaciale FeO a été observée. La densité d'états polarisés en spin calculée pour la structure Fe/MgO/Fe avec une couche d'interface Fe-O a montré que les pics des états O $2s$, O $2p$, et Fe $3d$ sont décalés en raison du couplage entre les atomes d'oxygène et la couche du Fer. La structure Fe/MgO/Fe présente un comportement métallique en raison de la position du pic de la densité d'états (DOS) au niveau de Fermi pour les spins majoritaires et minoritaires. La polarisation de spin (P) calculée n'est que de 7% pour la structure métallique Fe/MgO/Fe, alors que la structure métallique Fe/MgO/Fe avec une couche interfaciale FeO présente une polarisation P de 24%. Ainsi, la polarisation s'avère extrêmement sensible à la nature de la couche d'interface. De même, la nature du transfert de spin dans les deux structures JTM étudiées s'est avérée différente à l'interface Fe/MgO en raison de l'interaction entre les atomes environnants Fe et O. Nous avons également calculé les propriétés structurales, magnétiques et électroniques de la structure Fe/MgO/Fe avec une couche FeO avec différentes tailles de la jonction en faisant varier le nombre de couches de MgO, avec une épaisseur de Fe fixée à 5 monocouches.

Les mots clés : Théorie fonctionnelle de la densité; Transition de phase; Ferromagnétisme; Phonon; Thermodynamique; Éléments de transition; Magnétorésistance Tunnel; Jonction Tunnel Magnétique.

Abstract (en Anglais):

Part 1: Density functional theory is applied to investigate the relative stability of Fe in different phases (*bcc*, *fcc* and *hcp*) for both the nonmagnetic (NM), ferromagnetic (FM) and anti-ferromagnetic (AFM) states as well as the effect of pressure. From the calculated enthalpy as a function of pressure, we predict the phase transition pathway for Fe at $T = 0$ K as: *bcc* (FM) $\xrightarrow{10\text{GPa}}$ *hcp* (AFM2) $\xrightarrow{30.2\text{GPa}}$ *hcp* (NM) $\xrightarrow{116\text{GPa}}$ *fcc* (FM). A new intermediate, which is the *hcp* (AFM2) phase, was obtained. The resulting enthalpy of each phase indicates that the *hcp* (AFM2) phase is more favorable than the *hcp* (NM) phase, thus we suggest the existence of novel transition under pressure from *bcc* (FM) to *hcp* (AFM2) phase around 10 GPa. The calculated elastic constants C_{ij} for the preferred pressure induced transition phases satisfy the criteria for elastic stability. Also, these phases are dynamically stable based on the phonon dispersion and phonon total density of states considerations.

Part 2: Density functional theory is applied to calculate the structural, electronic, and magnetic properties of the Fe/MgO/Fe (001) magnetic tunnel junctions (JTMs) as well as the influence of an interfacial oxygen monolayer by the addition of oxygen atoms at the Fe/MgO interface. The formation of Fe-O bonded atoms, as well as the changes in the spin polarization around the Fermi level of the Fe/MgO/Fe (001) with an interfacial FeO layer, is observed. The calculated spin-polarized density of states of the Fe/MgO/Fe with a Fe-O interface layer showed that the peaks of the O 2s, O 2p, and Fe 3d states are shifted due to the coupling between the O atoms and Fe layer. The Fe/MgO/Fe structure exhibits metallic behavior due to the position of the density of states (DOS) peak at the Fermi level with both majority and minority spins. The calculated spin polarization (P) is only 7 % for the metallic Fe/MgO/Fe structure, whereas the metallic Fe/MgO/Fe structure with FeO interfacial layer has P of 24%. Thus, the polarization is found to be extremely sensitive to the nature of the interface layer. Likewise, the nature of spin-charge transfer in both investigated JTM structures was found to be different at the Fe/MgO interface due to the hybridization interaction between Fe and O. We have also calculated the structural, magnetic, and electronic properties of Fe/MgO/Fe with FeO layer with different sizes of the junction by varying the number of MgO layers, with Fe thickness fixed at 5 ML.

Keywords: Density functional theory; Phase transition; Ferromagnetism; Phonon; Thermodynamics; Transition elements. Tunneling Magnetoresistance; Magnetic Tunnel Junctions.

Sommaire

Liste des figures	ix
Liste des tableaux	xii
Introduction générale	1
Chapitre I : Théorie et méthodes de calculs	7
I.1 Introduction	8
II.1 Le problème à N corps	8
II.1.1 L'approximation de Born-Oppenheimer	9
II.2 L'approximation du champ auto-cohérent	10
II.2.1 L'approximation de Hartree	10
II.2.2 L'approximation de Hartree-Fock	12
III.1 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	13
III.1.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	14
III.2 Le principe de Kohn et Sham	16
III.3 Le terme d'échange-corrélation	22
III.4 L'approximation de la densité locale (LDA)	23
III.5 L'approximation du gradient généralisé (GGA)	24
III.6 Les approximations LSDA et GGA avec polarisation de spin	25
IV.1 L'implémentation pratique de la DFT	25
IV.1.1 Les principaux choix d'implémentation	26
IV.2 La résolution des équations de Kohn-Sham	27
Chapitre II : La méthode FP-LAPW	29
I. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	30
II. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	30
III. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)	33
III.1 Le rôle des énergies de linéarisation (E_l)	35

III.2. La construction des fonctions radiales	35
III.3. La détermination des potentiels	36
III.3.1. La résolution de l'équation de Poisson	36
III.4. Le potentiel d'échange et de corrélation	38
III.5. L'amélioration de la méthode FP-LAPW	39
III.5.1. Les fenêtres d'énergie multiples	39
III.5.2. Le développement en orbitales locales	40
IV. La méthode LAPW+LO	40
V. La méthode APW+lo	41
V.1. La méthode APW+lo (+LO)	42
VI. Le code WIEN2K	42
Chapitre III : Les transitions de phases cristallines et magnétiques du Fer	47
I. Détails de calcul	48
II. Les propriétés structurales	49
III. Les propriétés mécaniques	56
IV. Les propriétés dynamiques	58
V. Les propriétés thermiques	63
V.1 L'énergie interne	63
V.2 L'énergie libre de vibration	64
V.3 L'entropie	66
V.4 La capacité calorifique	67
Chapitre IV : Les jonctions tunnel magnétiques Fe/MgO/Fe (001)	71
I. Détails de calcul	72
II. Les propriétés structurales et magnétiques	75
III. La densité d'états électronique	81
IV. La densité de charge électronique	84
V. Etude de l'effet de la taille de la jonction sur l'interface Fe/MgO	88

Conclusion générale	94
Les références bibliographiques	97

Liste des figures

Fig. I.1 : Schéma de résolution auto-cohérente du système des équations de Kohn-Sham[97].	21
Fig. II.1: Schéma de la répartition de la maille élémentaire selon la méthode APW en sphères atomiques (sphère Muffin-Tin) et en région interstitielle.	33
Fig. II.2 : Exemple de flux de calcul d'un cycle auto-cohérent (SCF) du code WIEN2K [153] en utilisant une machine parallèle.	44
Fig. II.3 : Cycle auto-cohérent (SCF) en utilisant le code WIEN2K [153].	46
Fig. III.1 : Les configurations de spin antiferromagnétiques du Fe dans les phases (a) hcp AFM1 et (b) hcp AFM2 produites par VESTA [170].	50
Fig. III.2: Calcul de l'énergie totale en fonction du volume du Fe dans différentes phases (cc, cfc et hcp) pour les états non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM) en utilisant GGA-PBE.	52
Fig. III.3: Variation de l'enthalpie en fonction de la pression du Fe dans les phases cc (NM, FM, AFM), fcc (NM, FM, AFM), et hcp (NM, FM, AFM1, AFM2) en utilisant GGA-PBE.	55
Fig. III.4: Le spectre de phonons et la densité d'états de phonons totale du Fe dans la phase cc FM calculés en utilisant GGA-PBE.	59
Fig. III.5: Le spectre de phonons et la densité d'états de phonons totale du Fe dans la phase hcp AFM2 calculés en utilisant GGA-PBE.	60
Fig. III.6: Le spectre de phonons et la densité d'états de phonons totale du Fe dans la phase hcp NM calculés en utilisant GGA-PBE.	61
Fig. III.7: Le spectre de phonons et la densité d'états de phonons totale du Fe dans la phase cfc FM calculés en utilisant GGA-PBE.	62
Fig. III.8: Les dépendances thermiques de l'énergie interne U , à volume constant du Fe dans les phases cc FM, hcp AFM2, hcp NM, et cfc FM.	64
Fig. III.9: Les dépendances thermiques de l'énergie libre d'Helmholtz F du Fe dans les phases cc FM, hcp AFM2, hcp NM, et cfc FM.	65
Fig. III.10: Les dépendances thermiques de l'entropie S du Fe dans les phases cc FM, hcp AFM2, hcp NM, et cfc FM.	67
Fig. III.11: Les dépendances thermiques de la capacité calorifique à volume constant C_v du Fe dans les phases cc FM, hcp AFM2, hcp NM, et cfc FM.	69

Fig. IV.1: Les structures cristallines de la structure Fe/MgO/Fe dans les configurations de spin (a) FM et (b) AFM en utilisant VESTA [170].	73
Fig. IV.2: Les structures cristallines de la structure Fe/MgO/Fe avec des couches d'interfaces FeO dans les configurations de spin (a) FM et (b) AFM en utilisant VESTA [170].	74
Fig. IV.3: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la structure Fe/MgO/Fe dans les configurations de spin FM et AFM en utilisant GGA-PBE.	76
Fig. IV.4: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la structure Fe/MgO/Fe avec des couches d'interfaces FeO dans les configurations de spin FM et AFM en utilisant GGA-PBE.	77
Fig. IV.5: La densité d'états totale (DOS) et celle partielle (PDOS) de la structure Fe/MgO/Fe dans la configuration de spin FM en utilisant GGA-PBE. La ligne verticale (ligne à tiret) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-majoritaires et spin-minoritaires, respectivement.	82
Fig. IV.6: La densité d'états totale (DOS) et partielle (PDOS) de la structure Fe/MgO/Fe avec des couches d'interfaces FeO dans la configuration de spin FM en utilisant GGA-PBE. La ligne verticale (ligne à tiret) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-majoritaires et spin-minoritaires, respectivement.	83
Fig. IV.7: Présentation en contour du calcul de la densité de charge totale dans le plan (001) de la structure Fe/MgO/Fe dans les deux directions de spins (a) majoritaires et (b) minoritaires et (c) la densité de charge de spin ($\rho^\uparrow - \rho^\downarrow$), en utilisant GGA-PBE.	86
Fig. IV.8: Présentation en contour du calcul de la densité de charge totale dans le plan (001) de la structure Fe/MgO/Fe avec des couches d'interfaces FeO dans les deux directions de spins (a) majoritaires et (b) minoritaires et (c) la densité de charge de spin ($\rho^\uparrow - \rho^\downarrow$), en utilisant GGA-PBE.	87
Fig. IV.9: Les distances entre les couches calculées pour différentes épaisseurs de MgO dans le système relaxé Fe/MgO/Fe avec des couches FeO dans la configuration de spin FM.	90
Fig. IV.10: Les valeurs du moment magnétique local μ_{Fe} des atomes Fe calculés pour différentes épaisseurs de MgO dans le système relaxé Fe/MgO/Fe avec des couches FeO dans la configuration de spin FM.	91
Fig. IV.11: La densité d'états totale (DOS) et partielle (PDOS) calculées en utilisant GGA-PBE pour différentes épaisseurs de MgO dans le système relaxé Fe/MgO/Fe avec des couches FeO dans la configuration de spin FM. La ligne verticale (ligne à tiret) montre le niveau de l'énergie	

de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-majoritaires et spin-minoritaires, respectivement. 92

Liste des tableaux

Tableau III.1: Les valeurs des calculs non spin-polarisé (NSP) et spin-polarisé (SP), en utilisant GGA-PBE, des paramètres de réseau d'équilibre (a (Å), b/a , c/a), modules de compressibilité B (GPa) et leurs dérivés (B'), et du moment magnétique total μ_{tot} ($\mu_B/\text{molécule}$), du Fe dans les différentes phases cc et cfc (FM, NM, et AFM), hcp (FM, NM, AFM1, et AFM2), et comparées à d'autres résultats expérimentaux et théoriques disponibles.	53
Tableau III.2: Les constantes élastiques C_{ij} (en GPa), module de compressibilité (B en GPa), modules de cisaillement (G en GPa), module d'Young (E en GPa), coefficient de Poisson ν , et le rapport G_H/B du Fe dans les phases cc (FM), cfc (FM), hcp (AFM2), et hcp (NM), calculés en utilisant GGA-PBE, et comparés à d'autres résultats théoriques disponibles.	57
Tableau III.3: Les valeurs des calculs de l'énergie libre d'Helmholtz F (KJ/mole), l'énergie interne U (KJ/mole), la capacité calorifique à volume constant C_v ($\text{J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et l'entropie S ($\text{J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$) à 0 K, 300 K et à la température de Debye θ_D du Fe dans les phases cc (FM), cfc (FM), hcp (AFM2), et hcp (NM).	70
Tableau IV.1: Les valeurs des calculs spin-polarisé en utilisant GGA-PBE, des paramètres de réseau d'équilibre a (Å), du module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' dans les deux configurations de spin FM et AFM, et la différence d'énergie $\Delta E = E^A - E^{\text{FM}}$ (meV/f. u) entre les configurations de spin FM et AFM des structures Fe/MgO/Fe et Fe/MgO/Fe avec des couches d'interfaces FeO.	75
Tableau IV.2: Les valeurs calculées des distances intercouches $d_{\text{Fe1-O1}}$, $d_{\text{Fe1-Fe2}}$ et $d_{\text{Fe2-Fe3}}$ (en Å) en utilisant GGA-PBE, de la structure Fe/MgO/Fe relaxée sans couche interfaciale FeO dans les deux configurations de spin FM et AFM.	78
Tableau IV.3: Les valeurs calculées des distances intercouches $d_{\text{Fe1-O1}}$, $d_{\text{Fe1-Fe2}}$ et $d_{\text{Fe2-Fe3}}$ (en Å) en utilisant GGA-PBE, de la structure Fe/MgO/Fe avec des couches d'interfaces FeO relaxée dans les deux configurations de spin FM et AFM.	79
Tableau IV.4: Les valeurs calculées du moment magnétique total μ_{tot} ($\mu_B/\text{cellule}$) et du moment magnétique par atome μ_{Fe} (in μ_B/atome) de l'atome Fe en utilisant GGA-PBE dans les deux configurations de spin FM et AFM des structures Fe/MgO/Fe et Fe/MgO/Fe avec des couches d'interfaces FeO.	80
Tableau IV.5: Les valeurs des calculs spin-polarisé en utilisant GGA-PBE, des paramètres structurales (volume d'équilibre V (Å ³), paramètre de réseau d'équilibre a (Å), et le rapport c/a),	

du module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' , et la polarisation P (en%) dans la configuration de spin FM de la structures relaxée Fe/MgO/Fe avec des couches d'interfaces FeO pour différentes épaisseurs de MgO. L'épaisseur du Fe est fixée à 5 monocouches. 89

Introduction générale

Le fer est l'un des métaux les plus importants connus de l'humanité et sa métallurgie demeura un secret jusqu'au XII^e siècle av. J.-C., époque qui marque, précisément, le début de « l'Âge du fer ». Les diverses propriétés du fer ont influencé le sort des guerres et de la civilisation humaine ainsi que son développement.

Le fer reste l'objet de recherches expérimentales et théoriques approfondies [1-4], en raison de son magnétisme, ses diverses applications industrielles et sa large présence dans le noyau du manteau inférieur de la Terre [5], *etc.* De nombreuses études sur le fer ont permis de mieux comprendre son comportement magnétique et structural où la pression et la température varient de 135 à 364 GPa et de 4000 à 6000 K [6], respectivement.

Le fer est la composante principale du noyau de la Terre (le noyau interne solide sous le noyau externe, qui est liquide) [7-9]. Donc, la compréhension des phénomènes physiques relatifs à la Terre reste jusqu'à présent un sujet de grand intérêt scientifique en géophysique.

La nature de la phase la plus stable du fer dans le noyau interne solide de la Terre est encore très controversée. De nombreuses études expérimentales suggèrent la possibilité d'une autre transformation de phase du fer sous conditions de base. Des observations expérimentales [10, 11] ont indiqué la présence possible de couches complexes du noyau interne.

D'autre part, les études théoriques [12, 13] suggèrent que la phase *hcp* du fer est stable à des pressions de celle du cœur de la Terre et que la phase cubique centré (*cc*) du fer devient élastiquement instable sous haute pression [14].

Par ailleurs, la conductivité thermique et électrique du fer aux conditions du cœur de la Terre a été étudiée par Pozzo *et coll.* [15] et plus récemment par Pozzo *et Alfè* [16] utilisant les simulations de dynamique moléculaire quantique à base de pseudo-potentiels. Gomit *coll.* [17] ont mesuré la résistivité électrique du Fe pendant la transition de phase *cc* à *hcp* sous haute pression. En utilisant la diffraction des rayons X rapide (XRD) basée sur le synchrotron, l'évolution structurale du Fe pendant le chauffage a été rapportée par Anzellini *et coll.* [18].

Les conductivités électriques et thermiques du Fe aux conditions du noyau interne de la Terre ont été étudiées par Pozzo *et coll.* [19]. Récemment, Davies *et coll.* [20] ont publié une étude sur la dynamique et l'évolution du cœur de la Terre basée sur les propriétés pertinentes des

alliages de fer aux conditions du cœur de la Terre. Une étude expérimentale récente sur la résistivité électrique du fer, sous des conditions de pression et de température extrêmes utilisant une cellule à enclume de diamant chauffée au laser (DAC), a été rapportée par Ohta *et coll.* [8].

Une étude récente sur les transitions de phases structurales dans le fer magnétique a été rapportée par Ma et Dudarev [21] en utilisant des simulations par la méthode de dynamique de spin atomique où la liaison des spins avec le réseau est assurée par un potentiel magnétique dépendant des positions des atomes. Le diagramme de phases et les équations d'état du Fe dans différentes phases ont été étudiés par Dewaele *et coll.* [22] en utilisant la diffraction des rayons X dans des conditions proches du point triple.

Il existe différentes phases du Fe, telles que les phases cubique centrée (*cc*), cubique à faces centrées (*cfc*) et hexagonale compacte (*hcp*). La présence du Fe dans sa phase *cc* dans le noyau interne de la Terre [23, 24] a également stimulé les études expérimentales et théoriques [25, 26]. L'apparition du ferromagnétisme dans le Fe *cc* est une question fondamentale en physique du solide [27]. Aussi, la stabilité de l'état ferromagnétique est une question essentielle pour comprendre l'apparition du ferromagnétisme dans Fe. Plusieurs des études expérimentales et théoriques [14, 28-43] ont été menées pour mieux comprendre la nature du magnétisme dans ce métal [44, 45].

Une des propriétés les plus intéressantes du Fe est sa forte liaison directionnelle et son ferromagnétisme [36]. Moruzzi *et coll.* [46, 47] ont exploré la stabilité du ferromagnétisme ainsi que les états magnétiques possibles du Fe en utilisant la théorie des bandes d'énergie avec l'approximation de la densité locale (LSDA). Il est connu qu'aux conditions ambiantes, Fe est ferromagnétique et cristallise dans une structure cubique centrée (*cc*) [28, 31, 34, 48, 49] appelée structure α -Fe avec une température de Curie élevée ($T_C=1043$ K) [50].

Sous haute température ($T \approx 1185$ K) et pression ambiante, la phase α -Fe se transforme en phase *cfc* (γ -Fe), puis en une nouvelle phase *cc* (δ -Fe) au-delà de $T \approx 1670$ K [25, 51]. De nombreuses études ont montré qu'à température ambiante, la phase *cc* du Fe subit une transition de phase induite par la pression vers la phase *hcp* dans l'intervalle de pression de 10 à 15 GPa [34, 52, 53]. La phase *hcp* reste stable sous pression dans le noyau interne de la Terre [26]. Ekman *et coll.* [54] ont rapporté que Fe dans la phase *cc* ferromagnétique (FM) peut présenter une transition vers la phase *hcp* non magnétique (NM) sous pression.

L'ordre antiferromagnétique et la transition de phase structurale du Fe ont été rapportés par Steinle-Neumann *et coll.* [38]. La possibilité que Fe adopte la phase *cfc* sous haute pression a également été signalée par Vočadlo *et coll.* [55]. Les caractéristiques du Fe dans des conditions de haute pression et de haute température sont essentielles étant donnée son importance dans diverses applications industrielles, ainsi que pour développer une compréhension fondamentale des caractéristiques géophysiques [56]. Il a été démontré que l'état fondamental ferromagnétique du Fe *cc* est stable sous pression ambiante, l'état fondamental non magnétique du *hcp* étant stable sous pression [27]. Plusieurs études, comme mentionné ci-dessus, ont évalué diverses phases du Fe sous pression; cependant, le chemin de transition le plus favorable du Fe sous pression et l'effet de la haute pression sont inconnus.

L'ingénierie des jonctions tunnel magnétiques (JTM), qui se composent de deux films ferromagnétiques métalliques (FM) séparés par une barrière isolante, est d'un intérêt significatif dans la magnétorésistance tunnel (TMR) [57-61]. La compréhension fondamentale et l'amélioration des systèmes JTM pourraient conduire à des cellules de stockage non volatiles améliorées et à de nouvelles technologies de mémoire. Des systèmes apparentés aux JTM ont actuellement émergé dans les têtes de lecture de lecteur de disque dur de nouvelle génération et les dispositifs de mémoire vive magnétique (MRAM) de hautes performances [62-73]. D'importantes études théoriques et expérimentales ont été menées avec un accent particulier sur la JTM Fe/MgO/Fe [74-86].

Un certain nombre d'études de croissance et de caractérisation avaient été menées sur le système combinant Fe (*cc*) et MgO (NaCl) selon la direction de croissance [001]. Tous approuvés pour démontrer sa haute qualité cristallographique et ont fait allusion au potentiel d'application de ce système dans les dispositifs JTM. Ces résultats expérimentaux ont stimulé de nombreux efforts théoriques et la modélisation du transport tunnel [77, 80].

Il n'y a pas si longtemps, l'effet TMR aux alentours de 600 % [87] a été confirmé expérimentalement à température ambiante [62, 63, 68, 88]. Les JTM de type Fe/MgO/Fe (001) restent un système modèle incontestable et une base solide pour une compréhension approfondie des mécanismes de transport tunnel polarisé en spin. À l'heure actuelle, un grand intérêt scientifique est consacré à l'effet tunnel dépendant du spin entre des électrodes ferromagnétiques séparées par une barrière semi-conductrice ou isolante comme dans le système Fe/MgO/Fe.

Ce système peut être produit avec une facilité relative et est très prometteur pour les applications technologiques. Le développement réalisé au cours de la dernière décennie est le résultat de l'étude non seulement des propriétés de transport, mais d'une tentative constante de caractérisation de la barrière cristalline MgO, de la composition chimique de l'interface et de sa structure électronique.

Les jonctions tunnel dans lesquelles leurs propriétés sont déterminées par une combinaison de magnétisme et de couplage interfacial sont des systèmes très compliqués. L'interface dans ces systèmes a été largement examinée en raison de la simplicité relative de ses composants, deux matériaux bien connus qui peuvent être relativement facilement élaborés.

Il existe plusieurs études sur la croissance du MgO sur Fe (100) [83-86] et de l'interface entre le fer et le MgO. En utilisant la diffraction des rayons X de surface, Meyerheim *et coll.* [78] ont trouvé une couche interfaciale de FeO à l'interface Fe/MgO dans la structure Fe/MgO/Fe (001). Expérimentalement, Bonell *et coll.* [89] ont montré comment la couche FeO à l'interface Fe/MgO affectait les propriétés de magnéto-transport.

En utilisant les spectres des électrons tunnel inélastiques (*The inelastic electron tunneling (IET)*), la conductance des films de MgO, et la magnétorésistance à effet tunnel (TMR) ont été évalués par Tamoni *et coll.* [90] pour obtenir des détails sur l'interface ferromagnétique et la couche barrière. Velev *et coll.* [91] en utilisant les calculs *ab-initio* ont montré que les lacunes d'oxygène réduisaient considérablement la TMR des JTM Fe/MgO/Fe (001). Ainsi, la réduction de la concentration des lacunes en O dans les JTM Fe/MgO/Fe (001) améliorerait son TMR.

En utilisant les calculs des premiers-principes, Zhang *et coll.* [92] ont comparé la structure électronique et la magnéto-conductance tunnel des JTM Fe/FeO/MgO/Fe avec les JTM Fe/MgO/Fe. Ils ont montré qu'une couche atomique de Fe-O à l'interface entre le substrat de Fe et la couche de MgO réduisait considérablement la magnéto-conductance tunnel. De même, Mavropoulos *et coll.* [93] en utilisant la méthode du pseudopotentiel empirique à base des ondes planes prédit des effets tunnel dans le système Fe/ZnSe/Fe.

Yang *et coll.* [75] utilisant une approche *ab-initio* ont montré que la relaxation structurale et l'oxydation jouaient un rôle crucial dans le couplage d'échange intercouche (IEC) dans les JTM Fe/MgO/Fe. Heiliger *et coll.* [94] ont utilisé une méthode *ab-initio* pour évaluer les

propriétés électroniques et magnétiques des jonctions tunnel Fe/MgO/Fe. En outre, des calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité ont été utilisés par Feng *et coll.* [76] pour étudier la relaxation de la structure interfaciale des JTM Fe/MgO (100) en utilisant les approches LSDA et GGA pour la fonctionnelle d'échange et de corrélation. L'effet de la distribution des défauts sur la structure électronique des JTM à base de MgO a été réalisé par Seike *et coll.* [95] en utilisant les calculs de premiers-principes.

Comme mentionné ci-dessus, plusieurs études ont évalué les JTM Fe/MgO/Fe en présence d'oxygène supplémentaire à l'interface Fe/MgO et ont montré que la présence d'oxygène à l'interface améliorait fortement les propriétés magnétiques. Cependant, à notre connaissance, la structure, le magnétisme et l'effet de la polarisation dans les JTM Fe/MgO/Fe avec couche de FeO par l'ajout d'atomes d'oxygène à l'interface Fe/MgO sont inconnus.

Ainsi, dans cette étude en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) nous avons évalué les différentes propriétés structurales, magnétiques et électroniques, ainsi que l'effet de la polarisation de spin et le transfert de charge de spin dans la JTM Fe/MgO/Fe sans et avec une couche FeO à l'interface Fe/MgO dans les deux configurations ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM).

Le manuscrit est scindé en parties distinctes. Dans le chapitre I, nous présentons le cadre théorique des calculs *ab-initio* dans lequel sera effectué ce travail. Nous rappelons le développement des méthodes de calculs de structure électronique et nous exposons les fondements de la DFT. Ensuite, à travers le chapitre II, nous rappelons les principes de base de la méthode utilisée qui est la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-APW+*lo*). Le troisième chapitre réservé pour la présentation des résultats sur l'étude de la stabilité structurale et magnétique du Fer dans différentes phases (*cc*, *cfc* et *hcp*) pour les états non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM) ainsi que l'effet de la pression. Le quatrième chapitre est consacré à l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des jonctions tunnel magnétiques (JTM) Fe/MgO/Fe (001). Nous rapportons également dans ce chapitre l'influence d'une couche de FeO par l'addition d'atomes d'oxygène au niveau de l'interface Fe/MgO sur la liaison FeO et la polarisation au niveau de Fermi des JTM Fe/MgO/Fe (001). Enfin, la conclusion permettra de mettre en avant les nouveautés présentées par ce travail dans l'étude du magnétisme dans ces matériaux magnétiques à base du Fe.

Chapitre I : Théorie et méthodes de calculs

I.1 Introduction

La physique des matériaux consiste à la compréhension et l'exploitation des phénomènes régissant les différentes interactions entre les constituants de la matière (atome, électrons et noyaux). Naturellement toutes les propriétés des matériaux peuvent être connues si l'on dispose d'outils efficaces pour l'exploration de la matière sans passer par l'analyse expérimentale.

Les méthodes *ab-initio* se révèlent être des outils de choix, permettant de modéliser les matériaux de manière fiable et quantitative dans le cadre de la physique quantique, qui consiste à résoudre l'équation de Schrödinger.

Résoudre l'équation de Schrödinger à N particules, s'est avéré une tâche ardue pour tous les scientifiques. Néanmoins, plusieurs approximations ont été proposées afin d'approcher au mieux les solutions de l'équation. Partant de l'approximation de Born Oppenheimer, passant par celles de Hartree et Hartree-Fock et enfin la théorie de la Fonctionnelle de la densité, qui est incontestablement l'outil quantique le plus pointu pour la description et l'analyse des propriétés physiques et chimiques des systèmes à N corps [96-98].

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) [96-100] permet la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, associée à l'ensemble des particules qui constituent le solide. Elle permet ainsi de déterminer toutes les propriétés de l'état fondamental. Développée au milieu des années 60, la densité électronique $\rho(r)$ y occupe la place centrale au lieu de la fonction d'onde à N corps $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$, comme c'est le cas pour la méthode Hartree-Fock. Dans ce chapitre, on exposera les fondements de la DFT et nous détaillons ensuite les différentes approximations qui interviennent dans sa mise en œuvre pratique.

II.1 Le problème à N corps

La caractérisation des propriétés d'un matériau (un solide en ce qui nous concerne) est une conséquence directe des fonctions d'ondes, états quantiques et niveaux d'énergie que peuvent occuper les électrons d'un système. L'étude quantique d'un solide soumis à un potentiel indépendant du temps est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger stationnaire, associée à l'ensemble des particules (N électrons et M noyaux) qui constituent le solide. Cette équation, découverte en 1926 porte le nom de son père Erwin Schrödinger, est donnée par :

$$H\psi = E\psi \quad (\text{I.1})$$

où H désigne l'Hamiltonien du système et où ψ et E sont respectivement le vecteur et la valeur propre du système, soit la fonction d'onde d'un état stationnaire et son énergie. L'Hamiltonien du solide dans sa globalité, est donné par :

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{NN} + V_{Ne} \quad (\text{I.2})$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{r_i}^2}{m_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_\alpha \frac{\nabla_{R_\alpha}^2}{M_\alpha} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|r_\alpha - r_\beta|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \quad (\text{I.3})$$

T_e : l'énergie cinétique des électrons,

T_N : l'énergie cinétique des noyaux,

V_{N-N} : l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux,

V_{N-e} : l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons,

V_{e-e} : l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

∇^2 : L'opérateur Laplacien, $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

$\hbar$: La constante de Planck réduite ($\hbar = h/2\pi$)

La solution de l'équation (I.1) conduit à la résolution d'un problème à N corps. La résolution de cette équation, également appelée équation aux valeurs propres, permet d'obtenir l'énergie d'un système mais aussi beaucoup d'autres propriétés. En théorie, résoudre cette équation permet de tout connaître du système. Citation de Schrödinger: Si nous pouvons résoudre cette équation, nous connaissons tout sur le système (*if we can solve this equation we know everything about the system*). Il n'est cependant pas possible de résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps (sauf pour des systèmes mono-électroniques, dits hydrogénoïdes) que de façon approchée. Il est nécessaire d'introduire des approximations principalement à deux niveaux : la fonction d'onde et l'Hamiltonien. Par chance, la masse des noyaux et des électrons va nous permettre de justifier une approximation très utile, l'approximation de Born-Oppenheimer.

II.1. L'approximation de Born-Oppenheimer

La première étape dans la simplification de l'équation (I.3) est l'approximation de Born et Oppenheimer [101] qui consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, compte tenu de la grande différence de masse entre noyaux et électrons (rapport supérieur ou

égal à 1836), le temps de réponse des électrons est ainsi "instantané" par rapport à celui des noyaux, ce qui va nous permettre d'écrire la fonction d'onde totale comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les noyaux et d'une autre fonction d'onde décrivant les électrons et ne dépendant que de façon paramétrique des positions ioniques (c'est-à-dire ne dépend que de la position instantanée des noyaux et pas de leur dynamique) :

$$\Psi(r, R) = \Psi_N(R)\Psi_e(r, R) \quad (\text{I.4})$$

où $\Psi_N(R)$ est la fonction d'onde associée aux noyaux et $\Psi_e(r, R)$ est la fonction d'onde associée aux électrons avec les noyaux fixés dans la position R .

On néglige ainsi l'énergie cinétique T_N des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. L'Hamiltonien de l'équation (I.1) dans l'approximation de Born-Oppenheimer [101] peut donc se réduire à un Hamiltonien électronique :

$$H = T_e + V_{ee} + V_{Ne} \quad (\text{I.5})$$

Si on remplace les équations (I.4) et (I.5) dans l'équation (I.1), on obtient:

$$H\Psi_e(r, R) = E\Psi_e(r, R) \quad (\text{I.6})$$

Bien que l'énergie cinétique et les interactions électrons-noyaux ne couplent pas les coordonnées des différents électrons, le potentiel d'interaction électron-électron rend impossible la résolution de l'équation de Schrödinger pour un nombre d'électrons supérieur à un. Afin de contourner ce problème, Hartree [102] puis Fock [103] ont considéré que chaque électron est soumis à un champ moyen créé par tous les autres électrons. Le problème passe d'un système à plusieurs électrons en interaction au problème d'une particule plongée dans un champ moyen : approximation des électrons indépendants.

II.2. L'approximation du champ auto-cohérent

II.2.1. L'approximation de Hartree

La tentative prise par Hartree [102] exprime la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions mono-électroniques (spin-orbitales). Cette approximation est basée sur

l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. La fonction d'onde électronique s'écrit :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi(r_1)\psi(r_2) \dots \psi(r_N) \quad (\text{I.7})$$

Les équations de Schrödinger mono-électroniques dans l'approche de Hartree s'écrivent :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla^2 \psi_i(r) + V_{eff}(r) = \varepsilon_i \psi_i \quad (\text{I.8})$$

Dans l'équation (I.8) le premier terme correspond à l'énergie cinétique et $V_{eff}(r)$ est le potentiel que subit l'électron, dit effectif. Le choix de ce potentiel est tel que l'équation (I.8) a une solution. Celle-ci est basée sur le principe variationnel. En outre, ce potentiel doit tenir compte de l'interaction électron-noyau :

$$V_N = \sum -\frac{Ze^2}{|r-R|} \quad (\text{I.9})$$

et de l'action des autres électrons. Ce dernier effet est plus délicat à prendre en compte et dans l'approximation de Hartree on considère que les autres électrons forment une distribution de charge négative $\rho(\mathbf{r}')$. En outre, l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen $V_H(r)$ provenant de l'ensemble des électrons voisins exprimé par :

$$V_H = \int -e \frac{\rho(r') dr}{|r-r'|} \quad (\text{I.10})$$

Enfin on exprime le potentiel effectif comme la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff}(r) = V_H(r) + V_N(r) \quad (\text{I.11})$$

Les fonctions propres résultant de la solution de l'équation (I.8) permettent de calculer une nouvelle densité électronique :

$$\rho(r) = \sum_i \psi_i(r) \psi_i^*(r) \quad (\text{I.12})$$

La relation densité-potentiel est obtenue par l'équation de Poisson: $\Delta V_H = -\frac{\rho}{\epsilon_0}$ où $V_H(\mathbf{r})$ est le potentiel de Hartree en r et $\rho(r)$ est la densité électronique ϵ_0 est la constante diélectrique du vide. Ceci sous-tend bien le cycle auto-cohérent, puisque la fonction d'onde et la densité électronique (et donc le potentiel) sont interdépendantes. Un grand mérite de cette approche est donc d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique.

La fonction d'onde représentée par l'équation (I.7) n'est cependant pas encore complète, car elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons, ni le principe d'exclusion de Pauli. Celui-ci a montré que pour les fermions (particules à spin 1/2), un spin-orbitale doit être antisymétrique par rapport à la permutation impaire des coordonnées d'espace et de spin.

II.2.2. L'approximation de Hartree-Fock

La fonction d'onde d'un système multiélectronique doit être antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées d'espace et de spin de deux électrons :

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_j, \dots, r_N) = -\psi(x_1, x_2, \dots, x_j, x_i, \dots, r_N) \quad (\text{I.13})$$

Cette propriété découle du principe d'indiscernabilité des électrons. La probabilité de trouver le système électronique dans une configuration donnée reste inchangée si on intervertit les coordonnées spatiales et de spin de deux électrons :

$$|\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_j, \dots, r_N)|^2 = |\psi(x_1, x_2, \dots, x_j, x_i, \dots, r_N)|^2$$

Le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde poly électronique respecte en même temps le principe d'exclusion de Wolfgang Ernest Pauli (prix Nobel de physique en 1945).

Celui-ci interdit à deux électrons d'occuper le même espace quand ils ont le même spin :

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_i, \dots, r_N) = -\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_i, \dots, r_N).$$

Cette égalité n'est possible que si $\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_i, \dots, r_N) = 0$. L'écriture la plus simple et la plus utilisée de la fonction d'onde qui tient compte de cette propriété est celle de l'approximation de Hartree-Fock (HF), élaborée dans les années 1930 [103] et a été introduite pour remédier et généraliser le concept de l'approximation de Hartree en montrant que le principe d'exclusion de Pauli est respecté si on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant de John Clark Slater construit à partir de n -spin orbitales donné par :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_1(r_1)\psi_2(r_1) & \cdots & \psi_N(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_N)\psi_2(r_N) & \cdots & \psi_N(r_N) \end{bmatrix} \quad (\text{I.14})$$

Cette façon d'écrire la fonction d'onde ψ (l'équation (I.7)) sous la forme d'un déterminant est très astucieuse. On tient implicitement compte plus finement de toutes les interactions. Cette approximation donne de bons résultats en physique moléculaire mais pour les solides, elle est non fiable. Dans le cas des métaux l'approche HF conduit à des contradictions avec l'expérience puisqu'elle trouve une densité d'état nulle au niveau de Fermi. Ceci met une évidence, les effets de corrélation entre électrons sont absents dans cette approximation.

Ces limitations ont été Contournées en partie par l'approximation de la fonctionnelle de densité (DFT), où c'est à Partir de la densité électronique et non des fonctions d'onde que l'équation de Schrödinger est résolue. La DFT traite les effets d'échange et de corrélation de façon approximative au moyen de la définition d'une fonctionnelle d'échange-corrélation et permet aussi d'intégrer à son formalisme le traitement de l'énergie de corrélation électronique.

III.1 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Avant d'aborder la théorie de la fonctionnelle de la densité, il paraît évident de définir son élément central : la densité électronique.

La densité électronique notée $\rho(r)$, est une fonction positive qui dépend de trois variables seulement, les coordonnées d'espace. Cette quantité, intégrée sur tout l'espace est égale au nombre total des électrons et s'annule à l'infini :

$$\begin{cases} \lim_{r \rightarrow \infty} \rho(r) = 0 \\ \int \rho(r) dr = N \end{cases}$$

$\rho(r)$ détermine la probabilité de présence d'un électron dans un élément de volume dr et représente ainsi une observable qui peut être mesurée expérimentalement par diffraction de rayon-x.

Elle permet la description d'un système chimique et la détermination complète de ses propriétés contrairement à la fonction d'onde; c'est pour cette raison que plusieurs recherches ont été entreprises pour la mise en place d'un formalisme se basant sur cette quantité et qui ont abouti à la théorie de la fonctionnelle de la densité.

La Théorie de la Fonctionnelle Densité (DFT) est une alternative au traitement de la corrélation électronique par les méthodes *ab initio* dont ces origines date depuis la fin des années 1920 dans le modèle développé par Thomas-Fermi [104, 105]. Développée en deux temps, par Hohenberg et Kohn dès 1964 et par Kohn et Sham en 1965, la DFT est une reformulation du problème à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique, consiste à déterminer à partir de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre donné d'électrons en interaction coulombienne avec des noyaux fixes. Cette théorie repose également sur :

- Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [96];
- Le principe de résolution de Kohn-Sham [97].

III.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

En se basant sur la théorie de Thomas-Fermi, Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie fondamentale d'un système poly électronique ainsi que toutes les autres propriétés sont complètement déterminées par la connaissance de la densité électronique en chaque point de l'espace. Explicitons tout d'abord les deux théorèmes fondateurs [96, 97] de cette technique de résolution de l'équation de Schrödinger :

Théorème 1 : L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité de particules $\rho(r)$ pour un potentiel extérieur $V_{\text{ext}}(r)$ donné.

Ce théorème repose uniquement sur le principe de minimisation de l'énergie du niveau fondamental. On se propose de le démontrer dans le cas limite où l'état fondamental n'est pas dégénéré (mais la démonstration s'étend au cas dégénéré [106]), en raisonnant par l'absurde : Considérons deux potentiels externes $V_{\text{ext}1}$ et $V_{\text{ext}2}$ provenant de la même densité électronique $\rho(r)$. Nous avons deux Hamiltoniens H_1 et H_2 avec la même densité électronique pour l'état fondamental mais avec des fonctions d'ondes différentes ψ_1 et ψ_2 . Le théorème variationnel nous donne :

$$\langle \psi_1 | H_1 | \psi_1 \rangle < \langle \psi_2 | H_1 | \psi_2 \rangle$$

$$E_1^0 < \langle \psi_2 | H_2 | \psi_2 \rangle + \langle \psi_2 | H_1 - H_2 | \psi_2 \rangle$$

$$E_1^0 < E_2^0 + \int \rho(r) [V_{\text{ext}1} - V_{\text{ext}2}] dr \quad (\text{I.15})$$

où E_1^0 et E_2^0 sont les énergies des états fondamentaux des Hamiltoniens H_1 et H_2 . Effectuons le même raisonnement sur l'application de H_2 sur ψ_1 et ψ_2 .

$$\begin{aligned}\langle \psi_2 | H_2 | \psi_2 \rangle &< \langle \psi_1 | H_2 | \psi_1 \rangle \\ E_1^0 &< \langle \psi_1 | H_1 | \psi_1 \rangle + \langle \psi_1 | H_2 - H_1 | \psi_1 \rangle \\ E_2^0 &< E_1^0 + \int \rho(r) [V_{ext2} - V_{ext1}] dr\end{aligned}\tag{I.16}$$

En sommant les deux relations (I.15) et (I.16), nous trouvons l'inégalité :

$$E_1^0 + E_2^0 < E_2^0 + E_1^0\tag{I.17}$$

Cette relation (I.17) est impossible et donc nous avons une relation univoque entre le potentiel externe et la densité.

Théorème 2 : La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental.

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn [96] est un principe variationnel analogue à celui proposé dans l'approche Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique. Ce théorème stipule que la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn qui permet d'accéder à l'énergie de l'état fondamental, donne la plus basse énergie si et seulement si la densité électronique entrée est la véritable densité électronique de l'état fondamental, ce qui revient au principe variationnel :

$$E_0 \leq E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + E_{NE}[\rho(r)] + E_{ee}[\rho(r)]\tag{I.18}$$

En d'autres termes, pour une densité $\rho(r)$ associée un potentiel V_{ext} , l'énergie résultante est une borne supérieure de la valeur de l'énergie à l'état fondamental. Ce deuxième théorème assure l'unicité d'une densité électronique pour n'importe quel système à l'état fondamental. Le traitement de systèmes dans un état excité n'est quant à lui pas garanti par cette technique. Ces deux théorèmes indiquent qu'il y a une correspondance univoque entre l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental.

Attendu que $\rho(r)$ détermine N et $V_{ext}(r)$ et par conséquent toutes les autres propriétés de l'état fondamental comme l'énergie cinétique $T[\rho]$, l'énergie potentielle $V[\rho]$ et l'énergie totale $E[\rho]$ on peut désormais écrire cette dernière comme :

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

avec

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] + \int V_{ext} \rho(r) dr \quad (I.19)$$

La fonctionnelle $F[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho]$ est universelle (valable quel que soit le système étudié) en ce sens qu'elle ne dépend pas du potentiel externe $V_{ext}(r)$. Elle contient une composante d'énergie cinétique des électrons et une composante d'interaction de Coulomb mutuelle des électrons. La minimisation de cette fonctionnelle fournit directement l'énergie totale du système et la densité de charge de l'état fondamental, à partir de laquelle toutes les autres propriétés physiques peuvent être extraites. Malheureusement, la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn n'est pas connue en pratique et, de manière à transformer cette relation en un outil utile. A ce stade, Kohn et Sham [107] se sont intervenues par l'introduction d'un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le problème interactif originel en un auxiliaire, non interactif dont le but d'avoir une résolution a ce problème.

III.2. Le principe de Kohn et Sham

La densité électronique de l'état fondamental d'un système de particules en interaction peut être calculée comme la densité électronique de l'état fondamental d'un système auxiliaire sans interaction. Comme nous l'avons dit précédemment, l'idée d'utiliser la densité électronique en tant que fonction fondamentale dans la théorie quantique des atomes, molécules et solides a pour origine les débuts de la mécanique quantique avec les travaux de Thomas et Fermi, basés sur l'hypothèse du gaz d'électrons homogène selon laquelle la densité en un point r n'est pas influencée par la densité au point $(r + dr)$. Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique, Thomas et Fermi avaient en effet déjà essayé d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique [104, 105] en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. La faiblesse de cette démarche résidait cependant dans le terme d'énergie cinétique en absence d'orbitales et qui c'est opposé a atteindre une précision satisfaisante. Quarante ans plus tard, l'approche proposée par Kohn et Sham [97] s'est imposée, étant donné que le seul terme qu'elle laisse indéterminé constitue la plus faible

contribution à l'énergie totale du système : le terme d'échange-corrélation et dont elle fournit une approximation. Cette approche est composée de deux approximations Permettant de transformer les théorèmes de Hohenberg et Kohn en une théorie exploitable d'un point de vue pratique :

- (i) le système réel étudié est redéfini comme un système de fermions fictifs sans interaction et de même densité que celle caractérisant le système réel, de façon à faire apparaître les termes d'interaction inter-électronique comme des "corrections" aux autres termes ;
- (ii) des orbitales mono-particules sont introduites afin de traiter le terme d'énergie cinétique des électrons de façon plus précise qu'elle ne l'était dans le cadre de la théorie de Thomas-Fermi.

Le principe de Kohn-Sham[97] a permis de faire un grand progrès dans la théorie de la fonctionnelle de la densité. L'idée géniale est de remplacer le système de particules réelles par un système équivalent à particules indépendantes, tel que dans l'état fondamental de ces deux systèmes aient la même densité. Ainsi le système de départ est remplacé par un système fictif de particules indépendantes plongées dans un potentiel extérieur $V_{\text{eff}}(r)$. Le minimum d'énergie du système fictif de Kohn-Sham correspond à l'état fondamental souhaité pour lequel on obtient la densité associée.

L'approche de Kohn-Sham réalise en effet une correspondance exacte entre la densité électronique et l'énergie de l'état fondamental d'un système fictif et le système réel de sorte que la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système.

La densité de Kohn-Sham s'écrit en fonction des N fonctions d'ondes des particules libres. Le système d'électrons non interagissant a une fonction d'onde exprimée par un unique déterminant de Slater :

$$|\psi_{KS}\rangle = |\prod_{i=1}^N \psi_i\rangle \quad (\text{I.20})$$

Ce déterminant de Slater va permettre de décrire le système d'électrons sans interactions. La densité de Kohn-Sham du système, que ce soit celui réel ou fictif, s'écrit en fonction des N fonctions d'ondes des particules libres :

$$\rho^{KS}(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2 \quad (\text{I.21})$$

La fonctionnelle universelle $F[\rho]$ est ensuite décomposée en plusieurs parties, une partie représentant l'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction et une partie modélisant les échanges et la corrélation dans le système :

$$\begin{aligned}
 F[\rho] &= T + V_{ee} \\
 &= T + V_{ee} + T_s - T_s \\
 &= T_s + V_{ee} + \underbrace{(T - T_s)}_{V_c} \\
 &= T_s + V_{ee} + V_c + V_H - V_H \\
 &= T_s + V_H + V_c + \underbrace{(V_{ee} - V_H)}_{V_x} \\
 &= T_s + V_H + \underbrace{(V_c + V_x)}_{V_{xc}}
 \end{aligned} \tag{I.22}$$

Dans l'expression de l'équation (I.22), T_s est le terme cinétique d'un système fictif d'électrons non interagissant qui baignent dans un potentiel effectif qui est celui du système réel soit :

$$V_{eff} = V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho], \tag{I.23}$$

dont il est possible de déterminer l'expression non comme une fonctionnelle de la densité mais comme l'énergie cinétique du déterminant de Slater associé :

$$T_s = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | -\nabla^2 | \psi_i \rangle \tag{I.24}$$

E_H ou énergie de Hartree est associée à l'auto-interaction de chaque électron et définie par :

$$E_H = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \tag{I.25}$$

Le terme d'échange-corrélation E_{xc} comprend la différence entre l'énergie cinétique du système réel et celle du système fictif (électrons non interagissant) et les corrections au terme de Hartree, toutes deux dues à la corrélation entre électrons. Le terme d'échange corrélation contient donc toute la difficulté de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ce terme est inconnu, rendant impossible la connaissance de la fonctionnelle $F[\rho]$ et donc la résolution du problème.

Nous allons maintenant remplacer la résolution de l'équation de Schrödinger pour le système de N électrons par la résolution de l'équation associée à un système de N électrons sans interaction menant à la même densité et à la même énergie de l'état fondamental. Déterminer l'état

fondamental du système revient alors à résoudre, de manière itérative, un ensemble d'équations aux valeurs propres appelées équations de Kohn-Sham :

$$\underbrace{\left[\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_H(r) + V_{ext}(r) + V_{xc}(r) \right]}_{H^{KS}} |\psi_i\rangle = \varepsilon_i |\psi_i\rangle, \quad i = 1, \dots, N \quad (I.26)$$

$$\text{avec } V_H = \frac{\partial E_H}{\partial \rho(r)}$$

$$V_{ext} = \frac{\partial E_{ext}}{\partial \rho(r)}$$

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho(r)}$$

Dans l'équation (I.26), ε_i représente l'énergie propre associée à l'orbitale ψ_i .

Les équations de Kohn-Sham sont résolues en respectant l'ortho-normalisation des fonctions d'onde : $\int dr \psi_i^* \psi_j(r) = \delta_{ij}$ ' (I.27)

δ_{ij} : est le symbole de Kronecker standard.

L'introduction du système de N électrons sans interaction permet de résoudre le problème électronique d'un système de N électrons réels en considérant la fonction d'onde comme un unique déterminant de Slater. Néanmoins, toute la difficulté du problème se retrouve cachée dans le potentiel d'échange et corrélation. En effet, il n'existe aucune méthode permettant d'approcher ce potentiel de manière systématique. Ainsi si ce potentiel d'échange et de corrélation était connu et que la densité du problème à N corps pouvait être obtenue en résolvant les équations de Kohn-Sham pour des systèmes indépendants, alors l'énergie de l'état fondamental serait connue exactement. Différents travaux ont été effectués pour trouver des fonctionnelles approchées permettant de résoudre l'équation donnée par l'Hamiltonien mono-électronique. Nous expliciterons en détails les plus populaires d'entre elles dans le paragraphe suivant. Tout revient donc à résoudre un système d'équations de Schrödinger à un corps de manière auto-cohérente (self-consistent field SCF, Fig. I.1), c'est-à-dire en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel V_{eff} est obtenu pour lequel l'équation (I.26) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif "amélioré" peut être calculé. Ce processus est réitéré jusqu'à ce que la convergence soit

atteinte, c'est-à-dire jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente. La méthode de Kohn et Sham permettrait de déterminer la densité électronique si le potentiel d'échange-corrélation était connu. A l'heure actuelle, aucune forme analytique exacte n'existe pour le terme d'échange-corrélation. La détermination de l'état fondamental se fait par le biais d'algorithmes numériques classiques de minimisation.

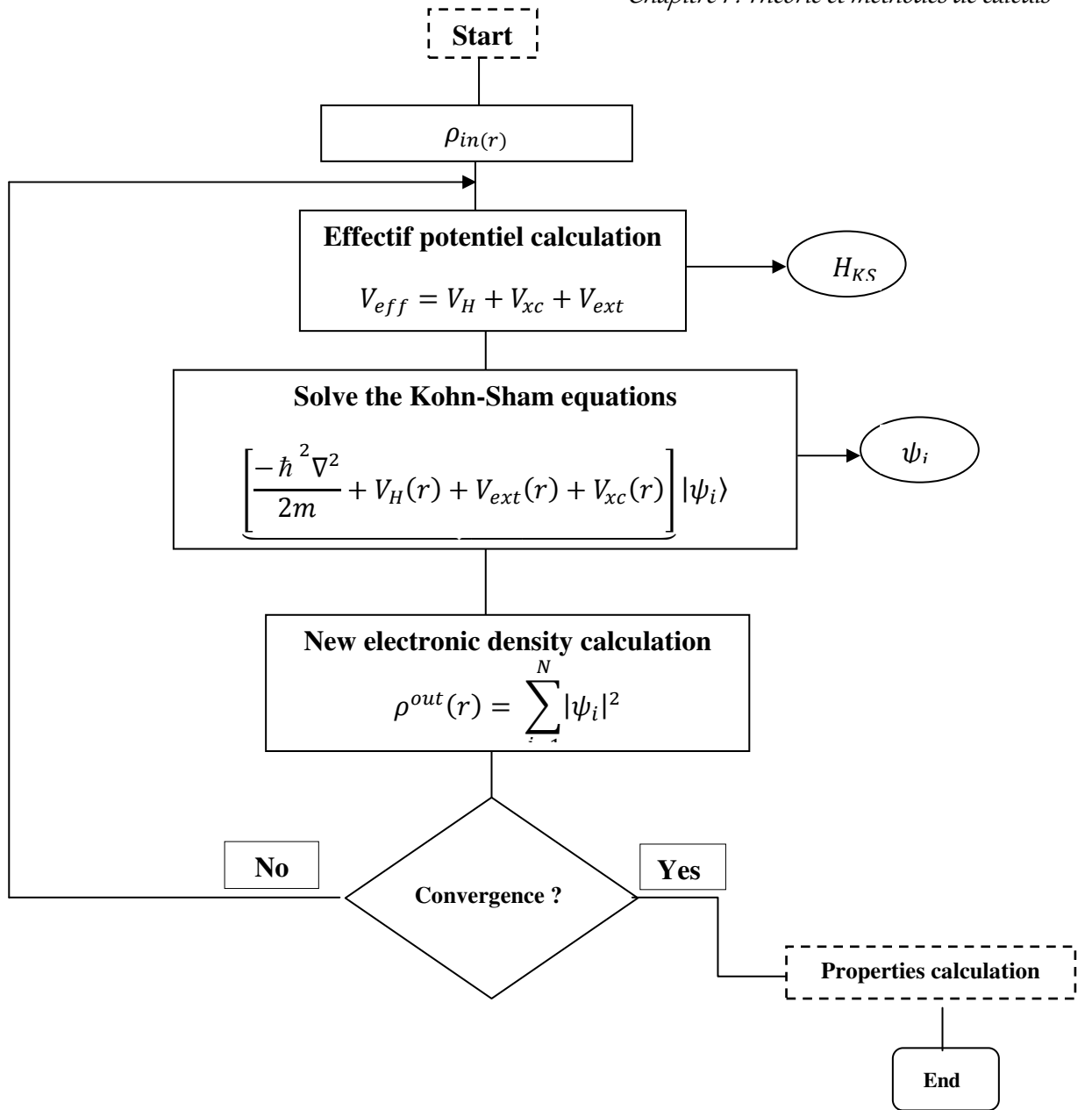


Fig. I.1 : Schéma de résolution auto-cohérente du système des équations de Kohn-Sham[97].

III.3. Le terme d'échange-corrélation

Il faut signaler que l'approche de Kohn et Sham permettrait de déterminer la densité électronique si la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}(\rho)$ était connue. Cependant, l'expression explicite de la fonctionnelle n'étant pas connue, il est alors nécessaire dans la pratique de se contenter d'approximations pour évaluer cette contribution à l'énergie. Historiquement, la première fonctionnelle proposée correspond à celle basée sur l'approximation de la densité locale (LDA) [96, 97] qui considère le système électronique comme un gaz d'électrons localement uniforme. D'autres fonctionnelles ont par la suite été élaborées dans l'objectif d'améliorer le traitement de l'échange et de la corrélation proposé au niveau LDA. Ces fonctionnelles constituent des tentatives de prise en compte de la non-homogénéité et du caractère non-local de la distribution électronique.

La méthode de Kohn-Sham a permis de séparer les contributions à longue portée d'origine coulombienne des autres effets. Il est donc raisonnable de pouvoir écrire E_{xc} comme une fonctionnelle locale ou proche local de la densité et introduire une énergie par électron ε_{xc} , ceci dit que l'énergie E_{xc} peut être exprimée comme une interaction entre la densité électronique et une "densité d'énergie" dépendante de la densité électronique, écrite sous la forme :

$$E_{xc} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}([\rho], r) dr \quad (\text{I.28})$$

Dans cette expression, la densité électronique est une densité par unité de volume tandis que la densité d'énergie est formulée par particule. Cette densité d'énergie ε_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation par électron au point r , elle ne dépend que de la densité $\rho(r)$ dans un voisinage de r ce qui confirme la qualification locale de la fonctionnelle, est traitée comme une somme des contributions d'échange et de corrélation, c'est-à-dire :

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = \varepsilon_x[\rho] + \varepsilon_c[\rho] \quad (\text{I.29})$$

$$\text{Soit } E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (\text{I.30})$$

Ces approximations ont suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques et enregistré d'énormes progrès en la matière. Nous allons aborder quelques définitions des plus répandues d'entre elles.

III.4. L'approximation de la densité locale (LDA)

Dans leur article original, Kohn et Sham ont souligné le fait que l'on peut considérer les solides très proches d'un gaz d'électrons homogène. Dans cette limite, il est soutenu que les effets d'échange-corrélation ont un caractère local. Les deux auteurs ont proposé l'utilisation de l'approximation de la densité locale LDA [107] on s'appuyant sur les deux hypothèses :

- Les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point $\vec{r}$;
- La densité $\rho(\vec{r})$ est une fonction variant lentement vis-à-vis de $\vec{r}$.

Ainsi, l'hypothèse fondamentale contenue dans le formalisme de la LDA consiste à considérer que la contribution de $E_{xc}[\rho]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme. La fonctionnelle d'échange-corrélation LDA suppose que la partie d'échange-corrélation de l'énergie totale de l'état fondamentale du système électronique peut être écrite selon l'expression:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}([\rho(r)], r) dr \quad (I.31)$$

Dans laquelle ε_{xc}^{hom} représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité uniforme $\rho(r)$. Dans ce cas et puisque la fonctionnelle d'échange et de corrélation est divisée en un terme relatif à l'échange et un terme relatif à la corrélation, Le terme d'échange par particule est connu et se déduit de la fonctionnelle énergie d'échange de Dirac [108]. Le terme de corrélation n'est cependant pas connu analytiquement et nécessite d'être approché. Il est estimé à partir d'un calcul d'énergie de type Monte-Carlo quantique [109] pour un gaz d'électrons libres. L'énergie d'échange par électron dans l'approximation de la densité locale est connue et dérive du modèle de Thomas Fermi. Son expression est donnée par la fonctionnelle de Thomas Fermi Dirac :

$$\varepsilon_x(r_s) = \frac{-3}{4\pi r_s} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} \quad (\text{en Hartree}) \quad (I.32)$$

avec

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{1/3} \frac{1}{a_0} \quad (I.33)$$

a_0 est le rayon de bohr et ρ la densité du gaz d'électrons homogène (1 Hartree = 27.211 eV).

L'énergie de corrélation, plus complexe, est évaluée de différentes façons par exemple à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques. Des valeurs numériques pour des gaz d'électrons homogène sont été obtenues grâce à des simulations de type Monte-Carlo. Pour les calculs LDA, nous utiliserons l'équation analytique proposée par Perdew et Wang [110] qui réalise l'interpolation des simulations Monte-Carlo de Cerperley et Alder [109].

Bien qu'elle est très performante et donne de bons résultats sur les systèmes ayant une densité électronique qui varie faiblement dans l'espace, elle ne convient pas pour décrire des systèmes contenant de fortes délocalisations électroniques. De plus certaines erreurs, du fait que les densités électroniques ne sont généralement pas localement uniformes, sont systématiques ; par exemple dans le cas des cristaux, la LDA a tendance à sous-estimer les longueurs de liaison et à conduire à des énergies de cohésion trop importantes. Les améliorations apportées à l'approche LDA doivent considérer le gaz d'électrons sous sa forme réelle, c'est-à-dire non uniforme et non locale. Les fonctionnelles de type GGA, meta-GGA et hybrides permettent de s'approcher progressivement de la prise en considération de ces deux effets.

III.5. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Comme amélioration des calculs obtenus par la LDA, on trouve l'approximation qui tient compte des variations locales de la densité $\rho(r)$ à travers son $\nabla\rho(r)$. Cette approche s'appelle l'approximation du gradient de la densité (GGA) [111, 112]. Grace à cette modification, la fonctionnelle rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons. La fonctionnelle dans le formalisme de la GGA s'écrit alors :

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}([\rho(r)], |\nabla\rho(r)|, r) dr \quad (I.34)$$

La contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme, dans laquelle $\varepsilon_{xc}([\rho(\vec{r})])$; $\rho(\vec{r})$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme. L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs comparativement à la description LDA, elle permet d'améliorer les énergies totales [113], les barrières énergétiques et les différences d'énergie entre deux structure distinctes, les propriétés magnétiques des composés et à allonger et assouplir les liaisons.

Toutefois, les largeurs de bandes interdites des isolants et des semiconducteurs restent beaucoup trop faibles. Les systèmes à fortes corrélations (bandes d ou f étroites) sont mal décrits. On trouve différentes paramétrisations pour la GGA dont celles de Perdew *et coll.* [114-117] et les versions les plus utilisées sont celles de Perdew *et coll.* (1996) [118, 119].

III.6. Les approximations LSDA et GGA avec polarisation de spin

Pour les systèmes magnétiques, les densités électroniques dépendent de la polarisation de spin ($\rho \uparrow$ est différent de $\rho \downarrow$, qui représentent respectivement les densités électroniques de spins majoritaires et minoritaires). L'énergie d'échange et corrélation est donnée par les expressions suivantes selon que les corrections de gradient sont introduites ou non. L'approximation locale de la densité de spin, LSDA (Local Spin Density Approximation) ou la GGA sont données par ses expressions :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) dr$$

$$E_{xc}^{GGA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow, |\nabla \rho \uparrow|, |\nabla \rho \downarrow|) dr \quad (I.35)$$

Pour les états de spin polarisés il existe d'autre fonctionnelle que celle de Perdew *et coll.* [110] comme celle de von Barth et Hedin [120].

IV.1 L'implémentation pratique de la DFT

En nous plaçant dans l'approximation de Born-Oppenheimer, nous avons vu qu'il était nécessaire d'utiliser une forme approchée de la fonctionnelle d'échange-corrélation afin de pouvoir appliquer la DFT en pratique. L'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation du terme d'échange-corrélation sont de nature fondamentale, tandis que pour pouvoir résoudre en pratique les équations de Kohn et Sham le traitement numérique introduit des approximations supplémentaires, qui sont néanmoins maîtrisées par l'utilisateur d'un code de calcul *ab-initio*.

Dans cette section, nous allons donner une vue globale de principaux choix d'implémentation de la DFT et introduire l'échantillonnage de la zone de Brillouin ou grille de points k .

IV.1. Les principaux choix d'implémentation

Voir la nature des équations de Kohn-Sham, il n'existe pas une implémentation unique de la DFT qui soit applicable de façon identique et efficace pour tous les systèmes à nos jours. Cependant, il existe un certain nombre d'approches distinctes qui ont été mises en pratique pour le traitement des termes apparents dans l'équation de KS. Les choix d'implémentation consistent à définir le traitement de l'énergie cinétique, l'énergie d'échange-corrélation, le potentiel d'interaction électron-noyau V_{ext} ainsi que les vecteurs de base. Quatre principes généraux doivent être retenus concernant la sélection des caractéristiques d'implémentation [121] :

$$\underbrace{\left[\underbrace{\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m}}_{(a)} + V_H(r) + \underbrace{V_{ext}(r)}_{(b)} + \underbrace{V_{xc}(r)}_{(c)} \right]}_{H^{KS}} \underbrace{|\psi_i\rangle}_{(d)} = \varepsilon_i \underbrace{|\psi_i\rangle}_{(d)}, \quad i = 1, \dots, N_e$$

(i) L'énergie cinétique peut être traitée de façon relativiste ou non, dépend du numéro atomique des éléments qui composent les systèmes.

(ii) Potentiel d'interaction V_{ext} . Pour le traitement du potentiel d'interaction électron-noyau, deux types de potentiels ont été adaptés.

(a) Les pseudo-potentiels

(b) Les potentiels tous électrons : type Muffin-tin ou Full Potential

A titre d'exemple, une base d'ondes planes pure n'a de signification que dans le cadre de l'utilisation d'un "pseudo-potentiel". De la même façon, une base "Augmented Plane Wave" est typiquement utilisée dans un traitement "tous électrons" en appliquant les "conditions aux limites périodiques".

(iii) Le terme d'échange-corrélation: Le choix du traitement de l'échange-corrélation est relativement indépendant des conditions aux limites, de la forme du potentiel et de la base choisie. Les deux approximations LDA et GGA sont généralement les plus utilisées

(iv) La base de développement de la fonction d'onde : on retient généralement deux classes

(a) La base numérique de type ondes planes.

(b) La base optimisée : Orbitales linéarisées Muffin Tin (LMTO), Ondes planes augmentées (LAPW).

Quelle que soit l'approche, les états de cœur et de valence sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux électrons de valence, les électrons de cœur sont soit traités par un calcul atomique séparé, soit leur contribution est introduite dans un potentiel effectif.

IV.2. La résolution des équations de Kohn-Sham

Grâce à l'utilisation de la théorie DFT, le problème complexe de la résolution d'équation de Schrödinger à N corps se réduit à celui d'un Hamiltonien mono électronique donné par les équations de Kohn-Sham:

$$\underbrace{\left[\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_H(r) + V_{ext}(r) + V_{xc}(r) \right]}_{H^{KS}} |\psi_i\rangle = \varepsilon_i |\psi_i\rangle, \quad (I.36)$$

Dès lors, la résolution de cette équation différentielle peut-être vu comme un problème aux valeurs propres. Pour cela, on développe les fonctions d'ondes mono-électroniques sur des fonctions de base. La base est choisie comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme:

$$\psi_m = \sum_{p=1}^p C_p^m \varphi_p^b \quad (I.37)$$

Où les φ_p^b sont les fonctions de base et les C_p^m sont les coefficients d'expansion correspondants [122]. Pour un choix de fonctions de base donné, la résolution des équations de Kohn et Sham revient alors à déterminer les coefficients C_p^m pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale.

On substituant (I.37) dans (I.36), on obtient un système à valeur propre :

$$\begin{bmatrix} \vdots & \langle \varphi_i^m | H_{KS} | \varphi_j^b \rangle - \varepsilon_m \langle \varphi_i^b | \varphi_j^b \rangle & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1^m \\ \vdots \\ c_p^m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (I.38)$$

En utilisant quelques techniques matricielles standard, on peut construire l'équation séculaire suivante:

$$(H_{ij} - \varepsilon_m S_{ij}) C_p^m = 0 \quad (I.39)$$

Où $H_{ij} = \langle \varphi_i^b | H | \varphi_j^b \rangle$ et $S_{ij} = \langle \varphi_i^b | \varphi_j^b \rangle$ représentent, respectivement les matrices Hamiltonienne et de recouvrement. Donc le problème d'Hamiltonien du cristal c'est réduit à un problème de valeurs propres qui est simple à résoudre.

Cependant, la décomposition exacte des fonctions d'onde mono-électroniques implique que le nombre de fonctions de base doit être infini. Nous serons donc amenés à limiter le développement en utilisant certains critères pour pouvoir mener le calcul numérique, alors les fonctions d'onde ψ_m doivent être exprimées comme une combinaison linéaire d'un nombre fini de fonctions de base.

Le choix de la base est crucial car à proximité d'un atome les fonctions d'onde ainsi que le potentiel sont de nature atomique, c'est à dire que ces deux grandeurs physiques sont de symétrie sphérique et varient fortement avec la distance radiale. Contrairement, dans la région interstitielle (entre les atomes) ces mêmes quantités sont lentement variables. De plus, toute base doit être qualifiée de certains critères pour atteindre la convergence, cette qualification se concrétise par la simplicité, le biais, l'efficacité et la complétude de la base ou :

- L'efficacité, se réfère au nombre de fonctions de base nécessaires pour atteindre la convergence
- Biais, qui décrit la capacité d'une base à favoriser plus certaines régions de l'espace que d'autres (en étant par exemple plus flexible près des noyaux)
- La simplicité de la base qui correspond à la difficulté d'estimation des éléments de matrice des différents opérateurs
- La complétude de la base, qui correspond à la possibilité d'améliorer ou non la base par l'ajout arbitraire de fonctions du même type.

En regardant tout ça, diverses méthodes ont été adoptées pour la description des systèmes dont on retient : la méthode du pseudo potentiel [123], les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (Linear Combination of Atomic Orbitals ou LCAO) [124-126], la méthode linéaire des orbitales Muffin-Tin(LMTO) [127] et la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) [128].

Dans le cadre de ce travail on s'y appuyé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) introduite par Andersen. Sert, cette méthode est lourde en temps de calcul, mais elle est la plus précise. Ces détails seront développés dans ce qui suit.

Chapitre II : La méthode FP-LAPW

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

Il existe différentes méthodes de calculs de structures électroniques pour la résolution des équations de Kohn-Sham. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. L'utilisation d'une base d'ondes planes combinée à un pseudo potentiel représente une méthode sans doute très utile, cependant elle peut se révéler insuffisante quant à la description des informations contenues dans la région proche des noyaux (ex. les excitations des états du cœur). Dans ces conditions, le recours à une autre base est inévitable, la première alternative est la base APW introduite par Slater [129, 130], cette méthode en soi n'intervient dans aucune application de nos jours, cependant des améliorations apportées à cette dernière l'ont rendue plus intéressante. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) développée par Andersen [128] est l'une des méthodes les plus précises, représente une amélioration de la méthode APW. Cette méthode utilise une base mixte, plus efficace qu'une base d'ondes planes. On note ainsi que dans la méthode LAPW, une nouvelle technique a été ajoutée pour la résolution de l'équation de Poisson [131] et que le potentiel est développé sous la forme:

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II.1})$$

Le potentiel $V(r)$ a alors une dépendance angulaire à l'intérieur par l'intervention d'harmoniques sphériques et de série de Fourier à l'extérieur de la sphère *muffin tin*.

L'introduction d'un potentiel de ce type est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW «*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves*», appelée ainsi car elle prend en compte la dépendance angulaire dans tout l'espace.

II. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Les fonctions d'onde des matériaux réels se comportent très différemment selon qu'elles sont proches ou non de la zone d'influence du noyau. Pour les électrons de valence, responsables des liaisons chimiques, la fonction d'onde a une période relativement grande entre les atomes. En revanche, proche du noyau, la fonction d'onde oscille rapidement en raison du potentiel fortement attractif ce qui permet de maintenir les conditions d'orthogonalisation entre les fonctions d'onde de cœur et de valence. Ces variations rapides sont à l'origine d'une des

difficultés des méthodes de calcul de structure électronique. Le problème consiste en effet à déterminer une base à la fois raisonnable et suffisamment précise pour décrire convenablement les fonctions d'onde des électrons de valence, dans la zone caractéristique de la liaison chimique, tout en prenant en compte ses oscillations rapides proches du noyau.

Dans le cas de solides périodiques, les fonctions d'onde électronique peuvent être décrites grâce au théorème de Bloch [132], une approche qui introduit naturellement les ondes planes comme base pour les fonctions d'ondes dans le cristal [133]:

$$\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}}^{n,\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (\text{II.2})$$

Où $\vec{G}$ et Ω représentent respectivement un vecteur du réseau réciproque et le volume de la maille élémentaire. Il est clair qu'une description exacte de ψ nécessite un nombre infini d'ondes planes.

Toutefois, ce type de développement des fonctions d'onde électronique s'avère inefficace pour la description des électrons de cœur et des oscillations très rapides des fonctions d'onde des électrons de valence dans la région proche du noyau. Il existe plusieurs méthodes permettant de s'affranchir de ces difficultés. Tout d'abord, une représentation des oscillations rapides des fonctions d'onde dans la région proche du noyau est envisageable à partir de l'augmentation de la base d'ondes planes par des fonctions mieux adaptées. Ces dernières peuvent être définies comme le produit d'harmoniques sphériques et de fonctions solutions de l'équation radiale de Schrödinger. Cette méthode permet de prendre en compte tous les électrons, de cœur et de valence et constitue l'approche APW (Augmented Plane Wave) [122, 134].

Cette méthode élaboré par Slater [129] est basée sur le fait qu'au voisinage d'un noyau atomique, les fonctions d'onde et le potentiel sont similaire à ceux dans un atome isolé, ils varient fortement mais présentent une symétrie sphérique à l'intérieur d'une sphère de rayon R_a , tandis qu'entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme lisses (les électrons sont considérés libres et par conséquent leurs comportement sont représentés par des ondes planes), d'une autre façon la solution de l'équation de Schrödinger est une onde plane pour un potentiel constant et une fonction radiale pour un potentiel sphérique et ceci fait intervenir l'approximation Muffin tin pour la description du potentiel cristallin. En conséquence, les fonctions d'ondes sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : fonctions radiales à l'intérieur de la sphère et ondes planes dans la région interstitielle (Fig. II.1). Les fonctions d'ondes alors sont de la forme mathématique suivante:

$$\varphi_{\vec{G}}^k(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}} u_l^\alpha(r, E) Y_{lm}(\hat{r}) & r < R_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.3})$$

où

Ω : Le volume de la maille élémentaire

$u_l^\alpha(r, E)$: La fonction radiale

$Y_{lm}(\hat{r})$: L'harmonique sphérique

$A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}}$: Les coefficients du développement en harmoniques sphériques

R_α : Le rayon de la sphère « Muffin-Tin »

lm : est l'index du moment angulaire

$\vec{k}$: Un vecteur d'onde dans la zone de Brillouin réduite (IBZ)

$\vec{G}$: Un vecteur du réseau réciproque

La fonction $u_l^\alpha(r, E)$ est une solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger pour une énergie E , mathématiquement elle est donnée par l'expression :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(r) - E_l \right\} r u_l^\alpha(r, E) = 0 \quad (\text{II.4})$$

$V^\alpha(r)$ et E_l représentent, respectivement, le potentiel de la sphère Muffin-Tin et l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur [128] cependant cette orthogonalité disparaît en limite de sphère, le chevauchement de ces dernières est bien remarquer dans l'équation de Schrödinger suivante:

$$(E_2 - E_1) r u_1 u_2 = u_2 \frac{d^2 r u_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 r u_2}{dr^2} \quad (\text{II.5})$$

où u_1 et u_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_2 et E_1 , respectivement.

Slater a justifié le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes présentent des solutions de l'équation de Schrödinger si le potentiel est constant, tandis que les fonctions radiales sont des solutions dans un potentiel sphérique lorsque E_l est égale à une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de la symétrie du matériau.

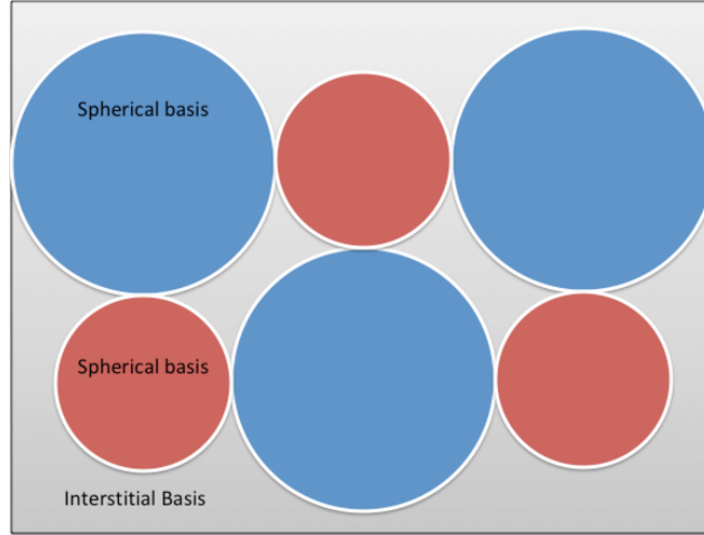


Fig. II.1: Schéma de la répartition de la maille élémentaire selon la méthode APW en sphères atomiques (sphère Muffin-Tin) et en région interstitielle.

Les orbitales de KS sont exprimés comme combinaison linéaire d'onde plane APW. A l'intérieur de la sphère peut être décrite de façon exacte si l'énergie E dans les fonctions de base de APW est égale à l'énergie propre, par conséquent, l'ensemble des différentes énergies indépendantes des fonctions de base de APW doit être trouvé pour chaque valeur propres. Ceci mène à un problème non linéaire de valeur propre qui est imposé en programmation qui exige à son tour de changer l'énergie d'essai pour trouver numériquement les zéros du déterminant $(H_{ij} - \varepsilon_m S_{ij})$, un procédé compliqué par la présence d'asymptotes (à la frontière de la sphère ou se pose le problème de la non continuité de l'énergie cinétique) et cela était l'inconvénient principal de la APW.

III. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) a été proposée par Anderson [128] en 1975, elle fournit une base plus flexible et plus précise pour le calcul de structure de bandes des réseaux cristallins. L'amélioration apportée dans ce formalisme comparativement à celui d'APW concerne le fait que les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $u_l^\alpha(r, E)Y_{lm}(\hat{r})$ et de leurs dérivées $\dot{u}_l^\alpha(r, E)Y_{lm}(\hat{r})$ avec la fixation de l'énergie E_l . Ce choix résout le problème de la méthode APW qui consiste à utiliser un $u_l^\alpha(r, E)$ construit à partir de l'énergie propre que nous cherchons. Or la méthode

LAPW, propose la construction de $u_l^\alpha(r, E)$ à partir des quantités connues. En effet un $u_l^\alpha(r, E)$ est construit à une énergie E_0 puis un développement de Taylor est effectué afin de déterminer sa valeur au voisinage de cette énergie :

$$u_l^\alpha(r, \varepsilon_k^n) = u_l(r, E_i) + (\varepsilon_k^n - E_i) \dot{u}_l(r, E_i) + O[(\varepsilon_k^n - E_i)^2], \quad \dot{u}_l(r, E_i) \left. \frac{\partial u_l(r, E_i)}{\partial E} \right|_{E=E_i} \quad (\text{II.6})$$

Les fonctions $u_l^\alpha(r, E)$ sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $\dot{u}_l^\alpha(r, E) Y_{lm}(\hat{r})$ doit satisfaire la condition suivante [122]:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(r) - E_l \right\} r \dot{u}_l^\alpha(r, E) = r u_l^\alpha(r, E) \quad (\text{II.7})$$

Dans un traitement non-relativiste, les fonctions radiales U_1 et U_2 assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes. Les fonctions d'onde ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode LAPW :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.8})$$

où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés de sorte que chaque fonction de base et sa dérivée soient continues au niveau du passage sphères Muffin-Tin / région interstitielle. Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E une combinaison linéaire de U_l et $\dot{U}_l$ reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale.

La convergence de cette base est contrôlée par les deux paramètres de coupures (cut-off) $(R_\alpha^{min} k_{max})$ et l_{max} où :

R_α^{min} : Représente le plus petit rayon des sphères muffin-tin (MT).

k_{max} : La valeur de coupure des ondes planes dans la région interstitielle.

l_{max} : La valeur de coupure du moment angulaire dans les sphères Muffin-tin.

III.1. Le rôle des énergies de linéarisation (E_l)

Les fonctions U_l et $\dot{U}_l$ sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l et par conséquent, on prend le risque de confondre les états semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande à le même l .

III.2. La construction des fonctions radiales

Dans la zone interstitielle, les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère MT. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie et Les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un outil pour la détermination du cut-off du moment angulaire l_{MAX} et pour la représentation du cut-off G_{MAX} des ondes planes dans la sphère MT. Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces coupures, tels que $R_\alpha^{\text{min}} k_{\text{MAX}} = l_{\text{MAX}}$. En pratique l_{MAX} est fixé à 10 et $R_\alpha^{\text{min}} k_{\text{MAX}}$ appartient à l'intervalle [103, 106].

III.3. La détermination des potentiels

III.3.1. La résolution de l'équation de Poisson

Le potentiel défini dans les équations de KS se compose d'un terme d'échange et de corrélation et d'un terme de Coulomb $V_c(r)$. Le terme coulombien est la somme du potentiel de Hartree $V_H(r)$ et du potentiel nucléaire V_{ei} . $V_c(r)$ est déterminé par la densité de charge (électronique et nucléaire) à partir de l'équation de Poisson, dans le système des unités atomiques ($e^2=1$) :

$$\nabla V_c = 4\pi\rho(r) \quad (\text{II.9})$$

En se basant sur les conditions aux limites, l'intégration de cette équation peut être effectuée dans une petite zone, mais en générale la solution dans l'espace réel n'est pas directe. Cependant, l'équation de Poisson est diagonale dans l'espace réciproque ce qui donne une solution plus aisée, donnée par :

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho}{G^2} \quad (\text{II.10})$$

avec G vecteur du réseau réciproque

Dans la méthode LAPW, la densité $\rho(r)$ est composée de la densité de cœur qui varie rapidement d'où le développement de Fourier pour $\rho(G)$ ne converge pas. Cependant, un comportement à court porté de la densité dans le cœur atomique complique la formulation dans l'espace réciproque, tandis que le caractère à longue portée du potentiel de Coulomb complique l'approche de l'espace réel. A ce stade, Hamann [135] et Weinert [136] se sont intervenus et ont développé une méthode de résolution dite hybride, qui est basée sur les observations :

- La densité de charge est continue et varie lentement dans la région interstitielle et la composante qui varie rapidement est confinée dans les sphères.
- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multi pôle de la charge à l'intérieur de la sphère.

Dans la région interstitielle, la densité de charge est développée en série de Fourier :

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iGr} \quad (\text{II.11})$$

La procédure est connue sous le nom de la méthode du pseudo charge.

Les multi-pôles de la densité de charge interstitielle sont calculés par l'expression:

$$q_{lm} = \sum_v C_{v,m} \int_0^{R_\alpha} r^{l+2} \rho_v(r) \delta_{l,l_v} dr \quad (\text{II.12})$$

$\rho_v(r)$ est l'harmonique du réseau.

Les multi-pôles d'ondes planes, q_{PW} sont calculés à partir de développement de la fonction de Bessel:

$$e^{iGr} = 4\pi e^{iGr_\alpha} \sum_{lm} i^l j_l(|G||r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(r) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad (\text{II.13})$$

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(GR)}{GR} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{II.14})$$

où r est la coordonnée radiale, r_α la position de la sphère α et R_α son rayon.

La pseudo- charge déterminée doit être égale à la charge originale dans la région interstitielle et possède les mêmes multi pôles à l'intérieur de chaque sphère. L'obtention de la pseudo- charge c'est réalisée par l'addition des fonctions lentement variables nulles à l'extérieur des sphères et qui ont des multi pôles égales à la différence entre celles de la charge dans les sphères et celles des ondes planes. Pour des raisons de simplification, ces fonctions sont choisies ayant une forme polynomiale.

$$\tilde{p}_\alpha(r) = \sum_{lm} Q_{lm} \frac{r}{R_\alpha^{l+3}} \left(\frac{r}{R_\alpha} \right)^l \left(1 - \frac{r^2}{R_\alpha^2} \right)^N Y_{lm}(r) \quad (\text{II.15})$$

r est la position par rapport au centre de la sphère. Cette forme à $(N-1)$ dérivées continues et une transformé de Fourier. En utilisant le développement de la fonction de Bessel (équation (II.13)), les q_{lm} s'écrit sous la forme :

$$q_{lm} = Q_{lm} \frac{\Gamma(l+\frac{3}{2})\Gamma(N+1)}{2\Gamma(l+N+\frac{5}{2})} = Q_{lm} \frac{2^N N!(2l+1)!!}{(2l+2N+3)!!} \quad (\text{II.16})$$

Puisque Weinert [136] a trouvé que la convergence de la transformée de Fourier est fonction de N , alors comme valeur pratique, on prend $N \approx \frac{1}{2} R_\alpha G_{max}$ avec G_{max} est le vecteur d'onde maximum dans la représentation interstitielle.

Suite à l'addition de la transformée de Fourier de l'équation (II.15) aux coefficients interstitiels des ondes planes, Le potentiel de Coulomb, $V_{PW}(r)$, peut être déterminé directement en utilisant l'équation (II.17). Le problème qui se pose, c'est l'intégration de l'équation de Poisson dans chaque sphère avec une vraie densité de charge. Puisque le potentiel interstitiel est correct aux limites des sphères, les conditions aux limites sont connues et par conséquent il est convenable d'intégrer dans l'espace réel. La procédure consiste à utiliser l'équation ($\rho^{KS}(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2$)

pour déterminer le potentiel $V_{PW}(r)$ aux limites des sphères en un développement en harmoniques du réseau. Ceci est effectué et de façon simple par les équations si dessous car les K_v sont orthonormés :

$$V_{PW}(r) = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_v V_v^{PW}(r) K_v(r),$$

alors

$$V_v^{PW}(r) = \sum_{v,m} C_{v,m} V_{lm}^{PW}(r) \quad (\text{II.17})$$

Par l'utilisation d'une approche de la fonction de Green dans l'espace réel, le potentiel sphérique est calculé et il est donné par:

$$\begin{aligned} V_v(r) = & \\ & V_{lm}^{PW}(R) \left[\frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{(l+2)} \rho_v(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{(1-l)} \rho_v(r') \right\} - \\ & \frac{4\pi r}{(2l+1)R^{(2l+1)}} \int_0^R dr' r'^{(l+2)} \rho_v(r') \end{aligned} \quad (\text{II.18})$$

où les $\rho_v(r)$ sont les parties radiales de la densité de charge.

III.4. Le potentiel d'échange et de corrélation

Comme mentionné précédemment, le potentiel d'échange et corrélation est calculé via les approximations classiques, l'approximation de la densité locale (LDA) [137, 138] et ou l'approximation du gradient généralisé (GGA) [114, 116, 139]. A l'opposé du potentiel coulombien, le potentiel d'échange-corrélation est non linéaire, il doit donc être calculé dans l'espace réel, la ou il est diagonale. La procédure consiste à transformer la densité de charge dans l'espace réel, calculer le potentiel d'échange et de corrélation $V_{xc}(r)$ et faire une transformé inverse vers la représentation LAPW.

On utilisant la transformé de Fourier [140, 141], on représente directement la charge interstitielle dans l'espace réel. Le potentiel d'échange et de corrélation est calculé en chaque points de la maille, ensuite une transformée de Fourier est utilisée pour transformer $V_{xc}(r)$ de l'espace réel à la représentation en ondes planes.

Mattheiss [142] a utilisé la formule de Wigner [143] pour avoir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

$$V_{xc} = -\rho^{1/3} \left[0.984 + \frac{0.943656 + 8.89639\rho^{1/3}}{(1 + 12.57\rho^{1/3})} \right] \quad (\text{II.19})$$

La même procédure est refaite à l'intérieur des sphères, mais avec des valeurs différentes de la densité $\rho(r)$ et avec la prise en compte de la nature de potentiel dans cette zone qui est de symétrie sphérique. Le calcul de $V_{xc}(r)$ dans les sphères peut se faire séparément pour chaque valeur radiale. La transformation inverse pour représenter $V_{xc}(r)$ en harmonique du réseau est effectuée en faisant un ajustement par la méthode des moindres carrés.

III.5. L'amélioration de la méthode FP-LAPW

La méthode LAPW a pour objectif d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l . Pour de nombreux matériaux, cette condition peut être remplie en choisissant les valeurs d'énergie E_l au centre des bandes. Cependant, dans les matériaux caractérisés par des états semi-cœur, états intermédiaires entre un état de valence et un état de cœur, le choix d'une seule valeur d'énergie E_l peut s'avérer insuffisant : Par exemple, les matériaux avec des orbitales $4f$ [144, 145] et les éléments des métaux de transition [144, 146]. Pour soulever cette problématique, on s'appuie a :

- L'usage des fenêtres d'énergie multiple.
- L'utilisation d'un développement en orbitales locales.

III.5.1. Les fenêtres d'énergie multiples

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l [122, 144]. Dans ce procédure, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de E_l est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions U_l et $\dot{U}_l$ sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

III.5.2. Le développement en orbitales locales

Le développement de la méthode LAPW consiste en une modification des orbitales locales de sa base afin éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie en particulierisant l'état de semi-cœur.

Divers propositions ont été faites par Takeda et Kugler [147], Petru et Smrčka [148], Smrčka [149], Shaughnessy *et coll.* [150], Sjöstedt *et coll.* [151]. Récemment, Singh [152] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondantes à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\varphi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad (\text{II.20})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

IV. La méthode LAPW+LO

En 1991 Singh [152] a introduit l'idée des orbitales locales (LO) qui mène à la méthode LAPW+LO. Les orbitales locales améliorent la flexibilité variationnelle et permettent un traitement efficace des états semi-cœurs pareils, ils sont locales dans le sens qu'ils sont complètement confinés dans les sphères MT. Cette méthodologie permet de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une fenêtre d'énergie unique. Les orbitales locales sont construits par les fonctions radiales de LAPW U_l et $\dot{U}_l$.

$$\varphi_{lm}^{\alpha,LO}(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}^{\alpha,LO}U_l^\alpha(r, E_l) + B_{lm}^{\alpha,LO}\dot{U}_l^\alpha(r, E_l) + C_{lm}^{\alpha,LO}U_l^\alpha(r, E_{LO})]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.21})$$

Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné α . Une orbitale locale est nulle dans la région interstitielle et dans les sphères Muffin-tin des autres atomes d'où son nom d'orbitale locale. Les coefficients $A_{lm}^{\alpha,LO}$, $B_{lm}^{\alpha,LO}$ et $C_{lm}^{\alpha,LO}$ sont déterminés de sorte que l'orbitale locale est normalisée et que sa valeur et sa tangente soient nulles aux limites de sphère Muffin-Tin de l'atome α . Alors, ils ne sont pas connectés aux ondes planes dans la

région interstitielle. Si pour chaque atome les orbitales locales des états p et d sont ajoutées, la base augmente de $3+5=8$ fonctions par atome dans la cellule unité. Avec ce système qui augmente légèrement la taille de la série de base, tous les électrons (y compris les états semi-cœurs) peuvent être traités avec précision. Alors l'addition des orbitales locales augmente la taille de la série de base de la LAPW.

V. La méthode APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode APW concerne la dépendance de la base vis-à-vis de l'énergie. Cette dépendance a été éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, de sorte que les méthodes APW et LAPW+LO sont toutes deux caractérisées par une limitation importante. Sjöstedt *et coll.* [151] ont récemment apporté une amélioration supplémentaire en réalisant une base qui combine les caractéristiques de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) mais qui ne requiert malgré tout qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant maintenant un U_l pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Etant donné qu'il a été démontré précédemment qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base «APW+lo» est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

- (a) des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r, E) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.22})$$

- (b) des orbitales locales :

$$\varphi_{lm}^{\alpha, lo}(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}^{\alpha, lo} U_l^\alpha(r, E_l) + B_{lm}^{\alpha, lo} j_l^\alpha(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.23})$$

Les orbitales locales «*lo*» sont relativement similaires aux orbitales «LO», mais elles se distinguent de ces dernières par le fait que les coefficients $A_{lm}^{\alpha,lo}$ et $B_{lm}^{\alpha,lo}$ ne dépendent plus de $\vec{k}$ et sont déterminés par la condition que ces orbitales «*lo*» sont nulles en limite de sphère Muffin-Tin de l'atome α et normalisées.

Cette base donne des résultats aussi satisfaisants que la méthode LAPW+LO tout en permettant de réduire le produit $R_{\alpha}^{min} k_{max}$ d'une valeur environ égale à un. Cela correspond à une diminution de la taille de base d'environ 50% qui permet d'abaisser le temps de calcul d'un ordre de grandeur comparativement à la méthode LAPW+LO.

V.1. La méthode APW+*lo* (+LO)

Avec la méthode APW+*lo* le même problème des états semi-cœur apparaît comme dans la méthode LAPW. Il sera traité de la même manière: par addition d'une orbitale locale dans la base [134].

$$\varphi_{lm}^{\alpha,LO}(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{\alpha} \\ [A_{lm}^{\alpha,LO} U_l^{\alpha}(r, E_l) + B_{lm}^{\alpha,LO} j_l^{\alpha}(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.24})$$

Les coefficients $A_{lm}^{\alpha,LO}$ et $B_{lm}^{\alpha,LO}$ sont déterminés par la condition que ces orbitales « LO » sont nulles en limite de sphère Muffin-Tin de l'atome α et normalisées.

VI. Le code WIEN2K

Le code WIEN2K [153] développé par Blaha Schwarz et leurs collaborateurs est un code de calculs qui permet la résolution des équations de Kohn et Sham dans un cristal périodique. Il présente l'outil numérique dont les calculs de ce travail ont été effectués, il se base sur un formalisme d'ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW (*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves*) [153-156]. Le potentiel de Kohn et Sham est décrit dans une approximation de type muffin-tin : la cellule élémentaire du cristal est partitionnée en une série de sphères atomiques centrées sur les atomes et une zone interstitielle entourant ces sphères. Les orbitales de Kohn-Sham des électrons de valence sont décrites par des fonctions solutions de l'équation radiale de Schrödinger multipliées par des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères et par des ondes planes dans la région interstitielle. Il s'agit d'un code à potentiel total,

aucune approximation sur le potentiel n'étant faite dans le calcul de la densité électronique et les fonctions d'onde de tous les électrons sont déterminées avec une forme "exacte" à la fois dans les sphères atomiques et dans la région interstitielle. La précision du calcul dépend du nombre d'ondes planes utilisées dans l'espace interstitiel, déterminé par le nombre de vecteurs du réseau réciproque utilisé. Le critère de jugement prend en compte le rayon de la plus petite sphère Muffin-Tin R_{MT}^{min} et est donné par le produit $R_{\alpha}^{min} k_{max}$ [134]. Il a été utilisé avec succès pour résoudre de grands problèmes tel que le gradient du champ électrique [157, 158].

Ce programme consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHELL SCRIPT. L'usage des différents programmes est illustré dans les Figures II.2 et II.3. L'initialisation consiste à exécuter des petits programmes auxiliaires qui génèrent:

- *nn*: Un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins facilitant ainsi le choix des rayons atomiques des sphères Muffin-Tin.
- *sgroup*: Détermine le groupe d'espace de la structure étudiée dans le fichier *case.struct*.
- *lstart*: un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différents orbitales sont traitées dans le calcul de structure de bandes, comme les états du cœur avec ou sans orbitales locales.
- *symmetry*: il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.
- *kgen*: il génère une maille dans la zone de Brillouin (le nombre de points k).
- *dstart*: il génère une densité de départ pour le cycle SCF (Self Consistent Field) par la superposition des densités atomiques générées dans *lstart*.

Alors un cycle self consistent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes:

- *lapw0*: génère potentiel pour la densité.
- *lapw1(up/dn)*: calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- *lapwso*: inclus le couplage spin orbite.
- *lapw2(up/dn)*: calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.
- *lcore*: calcul les états du cœur et les densités.
- *mixer*: mélange les densités d'entrée et de sortie.

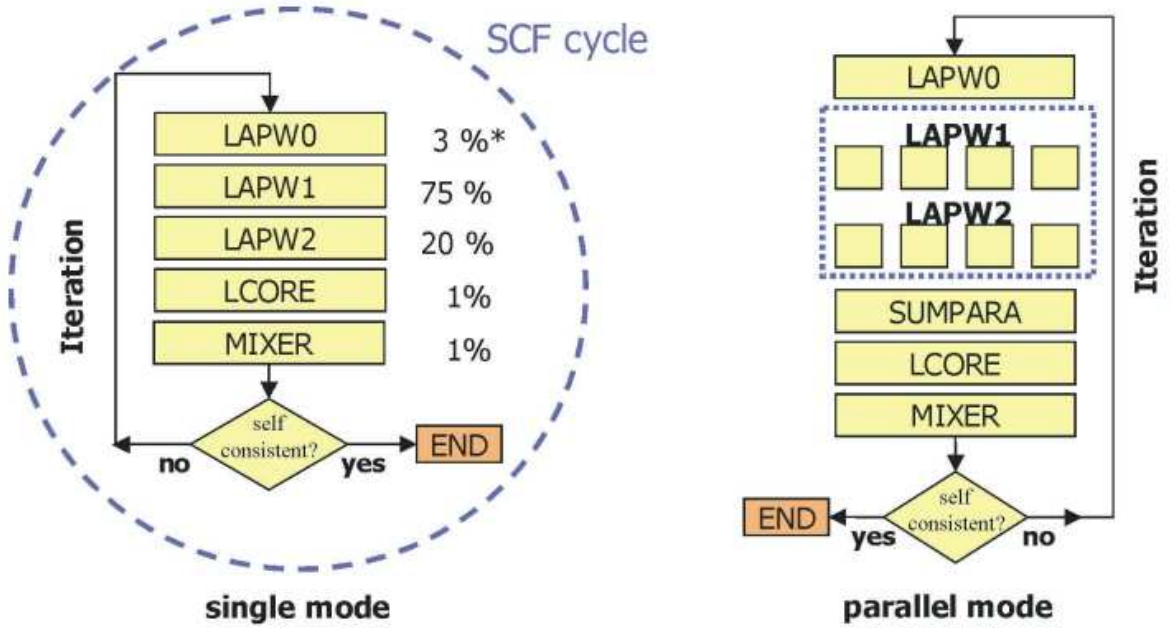


Fig. II.2 : Exemple de flux de calcul d'un cycle auto-cohérent (SCF) du code WIEN2K [153] en utilisant une machine parallèle.

La plus importante étape dans le calcul est l'initialisation. Un bon calcul qui donne un bon résultat nécessite un choix judicieux des paramètres de calcul ($R_{\alpha}^{min} k_{MAX}$, G_{MAX} et le nombre de $k(N_{kpt})$). Ces paramètres jouent un rôle important dans le calcul et sont déterminant pour la précision et le temps du calcul.

$R_{\alpha}^{min} k_{MAX}$: correspond au produit entre le plus petit rayon de la sphère atomique choisi et la plus grande valeur de k présente le cut-off des fonctions d'ondes qui limite le nombre des vecteurs du réseau réciproque qui entre dans le développement des fonctions d'ondes de Kohn-Sham sur les fonctions de la base LAPW, donc il limite la taille de la matrice de l'Hamiltonien. Le nombre de la base LAPW est proportionnel à $(k_{MAX})^3$ et le temps nécessaire pour résoudre l'équation séculaire est proportionnel à $(k_{MAX})^9$.

G_{MAX} : le cut-off dans l'espace réciproque qui limite le nombre d'ondes planes utilisées dans le développement de la densité de charge et le potentiel dans la région interstitielle.

l_{MAX} : limite le nombre des harmoniques du réseau utilisé pour le développement de la densité de charge et le potentiel dans les sphères muffin-tin.

R_{MT} : le rayon de la sphère muffin-tin.

N_{kpt} : le nombre de points spéciaux (de haute symétrie) dans la zone irréductible de Brillouin utilisés pour l'intégration par la méthode des tétraèdres.

Du calcul auto-cohérent, il est possible grâce au code WIEN2K [153] d'avoir accès aux différentes propriétés du solide telles que les moments magnétiques, énergie totale, la densité d'états totale (DOS) et partielles (PDOS), la structure de bandes électroniques, les constantes élastiques et les propriétés optiques.

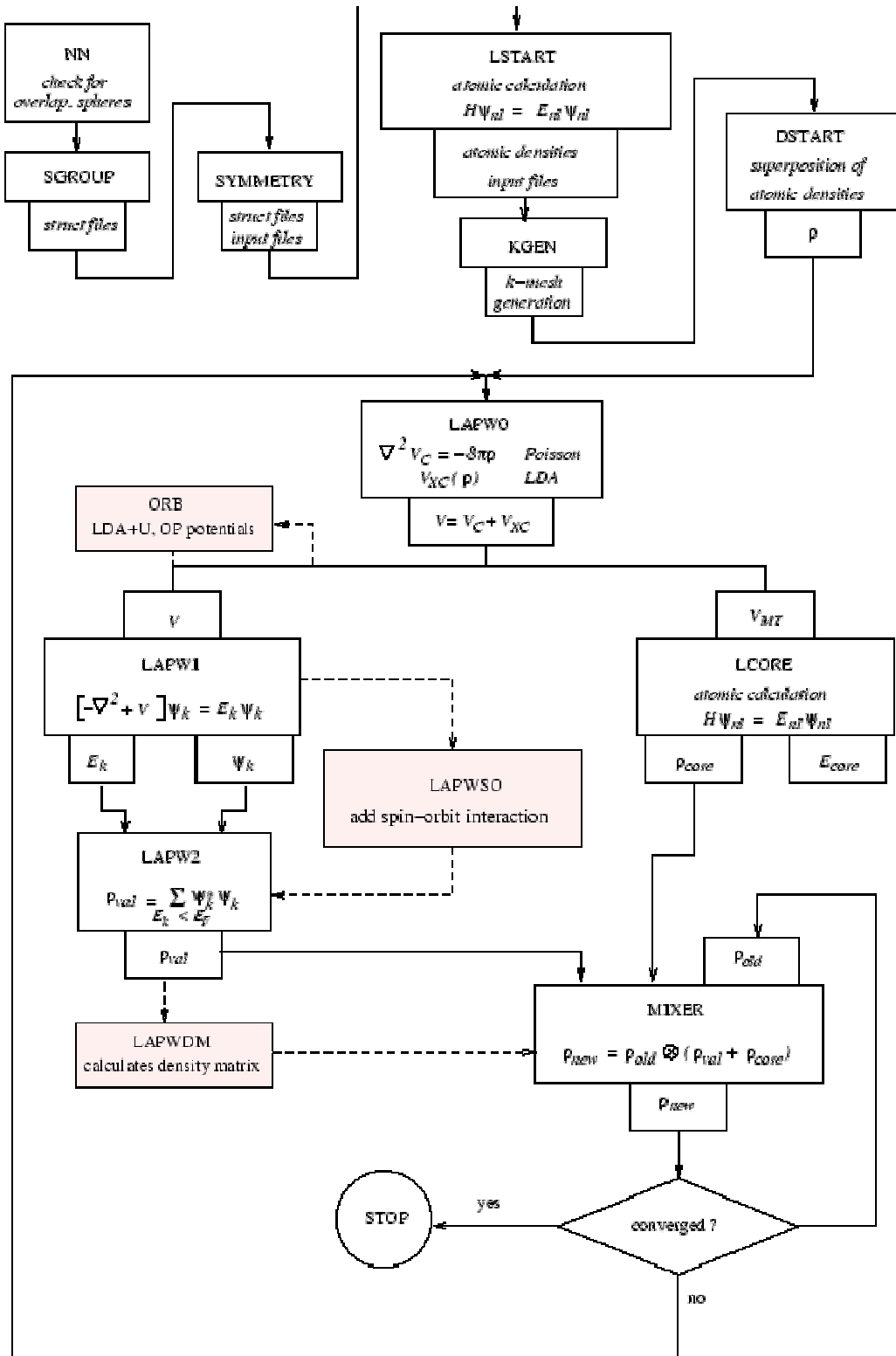


Fig. II.3 : Cycle auto-cohérent (SCF) en utilisant le code WIEN2K [153].

Chapitre III : Les transitions de phases cristallines et magnétiques du Fer

I. Détails de calcul

Nous avons effectué des calculs de l'énergie totale à l'aide du formalisme de la fonctionnelle de la densité (DFT) [96, 97] en utilisant la méthode tous électrons et à potentiel total à base des ondes planes augmentées et linéarisées ainsi que des orbitales locales (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2K [153]. C'est pour cette raison que cette méthode est l'une des méthodes les plus précises disponibles actuellement. L'énergie d'échange et de corrélation a été décrite avec l'approximation du gradient généralisée de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) [118, 119]. Les orbitales, la densité de charge et le potentiel ont été étendus en utilisant des harmoniques sphériques dans les sphères muffins-tin (avec $l_{\max}=10$) et des ondes planes dans la région interstitielle.

Dans cette étude, des calculs *ab-initio* avec polarisation de spin dans différentes phases structurales du Fe en utilisant des configurations de spin non-magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM) ont été effectués.

La configuration électronique de l'atome de Fe utilisée dans cette étude est: Fe : [Ar] $4s^{1.5} 3d^{6.5}$. Les échantillonnages en utilisant l'approche de Monkhorst et Pack [159] des points spéciaux k de $20 \times 20 \times 20$ pour les phases *cc* et *cfc* (NM, FM), $22 \times 22 \times 15$ pour les phases *cc* et *cfc* (AFM), $24 \times 24 \times 13$ pour la phase *hcp* (NM, FM, et AFM1), et $17 \times 28 \times 15$ pour la phase *hcp* (AFM2) ont été utilisés pour l'intégration de la zone de Brillouin (BZ) afin de déterminer la convergence des énergies et des forces sur les atomes. Pour chaque volume sélectionné, toutes les phases considérées ont été complètement relaxées à leurs configurations d'équilibre par le calcul des forces sur les atomes.

La valeur de $R_{\text{MT}} \times K_{\text{MAX}} = 9.0$ a été utilisée pour toutes les phases étudiées. Les calculs auto-cohérents ont convergé quand l'énergie totale est stable à 0.01 mRy. La valeur du rayon muffin-tin (R_{MT}) de l'atome de Fe utilisé dans les différentes phases est de 2.15 bohr. L'énergie totale a été minimisée par rapport à la configuration électronique et pour chaque configuration de spin en utilisant des calculs tenant en compte la polarisation du spin. Le module de compressibilité a été déterminé par ajustement l'énergie totale en fonction du volume à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [160].

L'étude des propriétés élastiques du Fe dans les phases *cc* (FM), *cfc* (FM) et *hcp* (FM, NM, AFM1, AFM2) a été effectuée en utilisant l'approche de super cellule dans le cadre du théorème de Hellmann-Feynman [161], en utilisant l'approche de Morteza et Jamal [162] implémentée dans le code WIEN2K [97, 153, 163-165]. Ceci implique l'évaluation des forces dues au déplacement fini d'un atome de sa position d'équilibre.

Les spectres de phonons du Fe ont également été calculés en utilisant la méthode des déplacements finis [166, 167], qui consistent à calculer les forces résultantes dues au déplacement des atomes par le code WIEN2K [153]. Par la suite, les fréquences des phonons ont été estimées à partir des constantes de force à l'aide du code PHONOPY [168, 169]. Nous avons utilisé la super cellule 2×2×2 pour les phases *cc* (FM), *cfc* (FM), *hcp* (NM et FM) et *hcp* (AFM2) avec une amplitude de déplacement de 0.02 bohr pour les calculs de phonons. Pour éviter des erreurs dans le calcul de la densité des états des phonons, un échantillonnage dense de 50×50×50 Monkhorst-Pack a été utilisé [159].

II. Les propriétés structurales

Pour accéder aux propriétés physiques dans un calcul *ab-initio*, il faut passer par l'optimisation de la géométrie qui consiste à l'évaluation des paramètres de la structure correspondants à chaque phase.

La procédure utilisée pour la détermination des propriétés structurales au voisinage de l'équilibre, consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs de volume, des facteurs *b/a* et *c/a* ensuite des paramètres internes. Le résultat final de ce processus est un ensemble de valeurs de l'énergie d'équilibre en fonction du volume de la maille $E(V)=E_{\min}(V, b/a, c/a$ et les paramètres internes). Les courbes obtenues ont été ajustées par l'équation d'état de Murnaghan [160] donnée par la formule suivante:

$$E(V) = E_0 + \left[\frac{B}{B'(B'-1)} \right] \times \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (\text{III.1})$$

avec E : l'énergie totale, E_0 : l'énergie de l'état fondamental, V_0 : volume d'équilibre à l'état fondamental, V : volume de la cellule, B : module de compressibilité (rigidité) et B' : la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression. Les paramètres du réseau à l'équilibre sont donnés par le minimum de la courbe $E_{\text{tot}}(V)$.

Le module de compressibilité est évalué au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation :

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

et la dérivée du module de compressibilité B' est déterminée à partir de l'équation (III.1).

Afin de déterminer la phase la plus stable, les phases *cc*, *cfc* et *hcp* avec différentes configurations de spin, non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM) ont été considérées pour Fe, en effectuant deux types de calculs différents : sans polarisation du spin (NSP) et avec polarisation du spin (SP).

L'optimisation structurale des phases cubiques (*cc* et *cfc*) est simple, car on n'a que le paramètre de réseau a . Elle s'effectue, en calculant l'énergie totale en fonction du volume V . Pour la phase *hcp*, l'optimisation structurale s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction de deux variables V et c/a , en ajoutant l'optimisation des paramètres internes. Les deux configurations de spins antiferromagnétiques AFM1 et AFM2 considérés pour la phase *hcp* sont présentées dans la Fig. III.1.

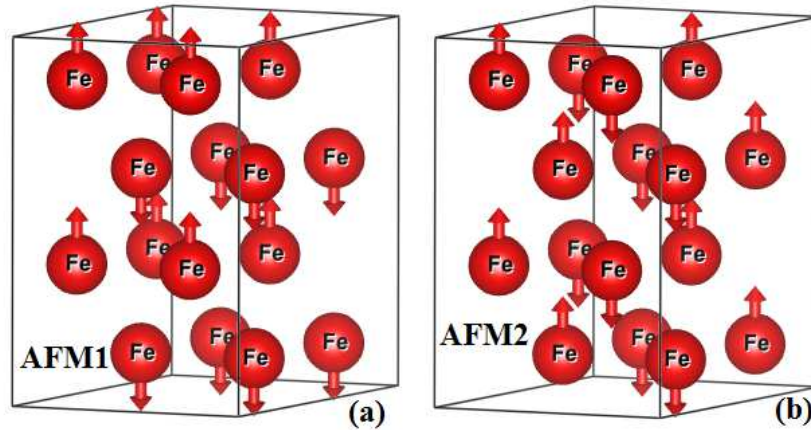


Fig. III.1 : Les configurations de spin antiferromagnétiques du Fe dans les phases (a) *hcp* AFM1 et (b) *hcp* AFM2 produites par VESTA [170].

La courbe de l'énergie totale en fonction du volume du Fe dans les phases *cc*, *cfc* et *hcp* avec les différentes configurations de spin non-magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM) est présentée dans la Figure III.2.

Comme le montre la Figure III.2, la phase *cc* du Fe avec la configuration de spin FM possède l'énergie de l'état fondamental la plus favorable parmi les différentes phases et les différentes configurations magnétiques. Le moment magnétique total (μ_{tot}) calculé pour la phase *cc* est de $2.18 \mu_B$, en bon accord avec les valeurs précédemment rapportées [28, 31, 34, 48].

Les valeurs des paramètres du réseau d'équilibre, du module de compressibilité et du moment magnétique total pour les phases considérées sont présentées dans le Tableau III.1, et comparées avec les données théoriques et expérimentales disponibles. Nous avons constaté que le paramètre du réseau d'équilibre (du module de compressibilité) pour la phase *cc* dans la configuration FM est $a^{cc} = 2.84 \text{ \AA}$ ($B^{cc} = 202 \text{ GPa}$).

Ce résultat est en accord raisonnable avec les valeurs théoriques précédentes où $a^{cc} = 2.89 \text{ \AA}$ et $B^{cc} = 215 \text{ GPa}$ dans la Réf. [28], $a^{cc} = 2.82 \text{ \AA}$ et $B^{cc} = 210 \text{ GPa}$ dans la Réf. [32], et $a^{cc} = 2.84 \text{ \AA}$ et $B^{cc} = 169 \text{ GPa}$ dans la Réf. [30]. La valeur expérimentale $a^{cc} = 2.26 \text{ \AA}$ est légèrement inférieure à la valeur du paramètre du réseau calculée mais la valeur du module de compressibilité est plus élevée ($B^{cc} = 172 \text{ GPa}$) [34]. De plus, le paramètre de réseau (module de compressibilité) du Fe dans la phase *cc* non magnétique (NM) est $a^{cc} = 2.76 \text{ \AA}$ ($B^{cc} = 276 \text{ GPa}$) et la phase *cc* (AFM) est $a^{cc} = 2.80 \text{ \AA}$ ($B^{cc} = 175 \text{ GPa}$) en accord raisonnable avec les résultats de la Réf. [32] tels que présentés dans le Tableau III.1.

La phase *hcp* (AFM2) considérée dans cette étude concorde bien avec les résultats rapportés par Steinle-Neumann *et coll.* [38]. Nous avons constaté que la phase *hcp* (AFM2) est énergétiquement plus stable que la phase *hcp* (AFM1). Au meilleur de nos connaissances, il n'y a pas d'étude expérimentale sur les phases *cfc* et *hcp* dans la configuration AFM du Fer.

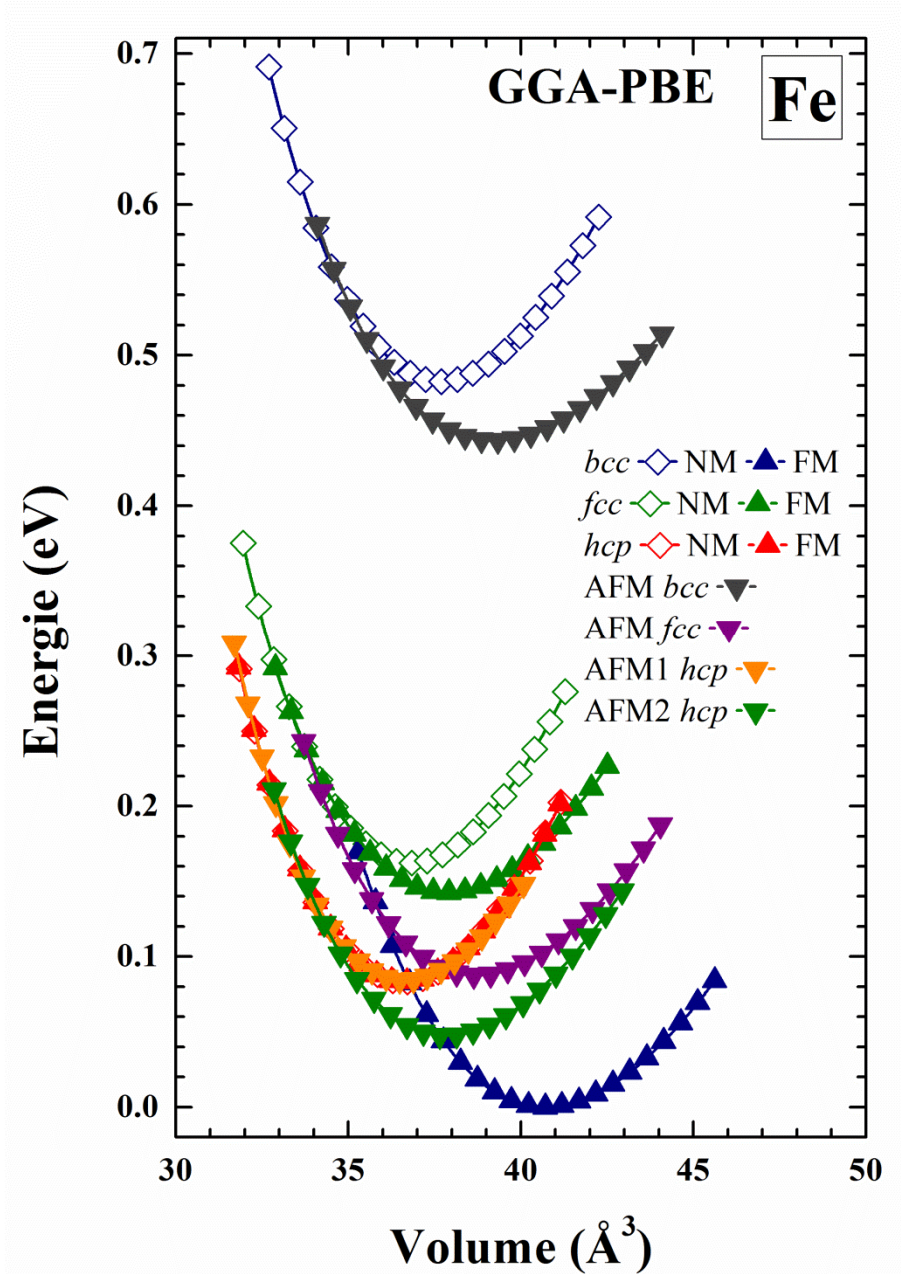


Fig. III.2: Calcul de l'énergie totale en fonction du volume du Fe dans différentes phases (*cc*, *cfc* et *hcp*) pour les états non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM) en utilisant GGA-PBE.

Tableau III.1: Les valeurs des calculs non spin-polarisé (NSP) et spin-polarisé (SP), en utilisant GGA-PBE, des paramètres de réseau d'équilibre (a (Å), b/a , c/a), modules de compressibilité B (GPa) et leurs dérivés (B'), et du moment magnétique total μ_{tot} (μ_B /molécule), du Fe dans les différentes phases cc et cfc (FM, NM, et AFM), hcp (FM, NM, AFM1, et AFM2), et comparées à d'autres résultats expérimentaux et théoriques disponibles.

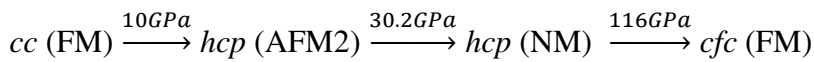
				a	c/a	B	B'	μ_{tot}
<i>cc</i>	Calc.	GGA	[27]	NM	2.76	276	4.5	
				FM	2.84	202	4.9	2.18
				AFM	2.80	175	5.8	0
				FM	2.87	169	3.68	2.23
				FM	2.89	215		2.44
				FM	2.76	233		2.10
				FM	2.84	169		2.15
				FM	2.88	168		2.40
				FM	2.82	210		2.18
				NM	2.75	280		
				AFM	2.75	220		
				FM	2.84			
				FM	2.26	172		2.12
				FM	2.87	168		2.22
				FM	2.83			
<i>cfc</i>	Calc.	LSDA	[32]	NM	3.45	292		
				FM	3.49	205		1.07
				AFM	3.69	202	5.3	0.01
				NM	3.45	260		0
				FM	3.45	260		
				AFM	3.45	230		
				FM	3.59	202		0
<i>hcp</i>	Exp.		[22]	NM	3.54			
				NM	2.46	1.58	297	4.3
				FM	2.46	1.58	296	4.3
				AFM1	2.46	1.59	275	5.8
				AFM2	2.45	1.62	208	5.5
	Calc.	GGA	[27]	FM		165	4.90	2.21
				NM	2.47	1.596		
				FM	2.52	1.73	156	3.7
				NM			292	4.40
				AFM1			210	5.50
				AFM2			209	5.20
	Exp.		[39]	NM		165	5.33	
				NM	2.50	1.615		

A $T = 0$ K, l'énergie libre de Gibbs $G(T, P) = H(P) - TS$ est identique à l'enthalpie $H(P)$ du système, où $H(P) = E_0 + PV$ [160] dans la Figure III.3 ; $H(P)$ calculée des différentes phases du Fe est relative à la phase *cc* (FM). Celle-ci devait être la phase la plus stable en dessous de $P \approx 10$ GPa. Au-dessus de $P = 10$ GPa, la phase *hcp* (AFM2) a été trouvée stable par rapport aux autres phases considérées.

D'autres auteurs ont rapporté que la phase *cc* (FM) se transformait en phase *hcp* (NM), dans l'intervalle de pression de 10–16 GPa [25, 171], 10–15 GPa [34, 52, 53] et à une pression de 11 GPa [172]. L'étude mentionnée ci-dessus est en accord avec la pression de transition calculée de ~ 10 GPa. Cependant, ces études ont prédit que la phase *cc* (FM) transitait à la phase *hcp* (NM) contrairement à notre l'étude.

Dans cette étude nous avons également considéré différentes configurations magnétiques pour la phase *hcp* et nous avons constaté que la transition préférée est de la phase *cc* (FM) vers la phase *hcp* (AFM2). La phase *hcp* (AFM2) a été trouvée dans notre étude subir sous pression une transition de phase vers la phase *hcp* (NM) autour de la pression $P \approx 30.2$ GPa. Ceci est en bon accord avec l'étude théorique de Gerd *et coll.* [38], qui avaient trouvé que la phase *hcp* (AFM2) du Fe était énergétiquement plus favorable que les phases *hcp* (NM) et *hcp* (AFM1). Ceci est également en bon accord avec la prédiction de Taylor *et coll.* [53, 173], qui avaient proposé que la phase *hcp* pourrait être AFM.

Nous avons constaté que la phase *hcp* (NM) du Fe se transforme en phase *cfc* (FM) à une pression $P = 116$ GPa. Ainsi, les premières transitions de phase sous pression observées pour Fe à $T = 0$ K sont données par le chemin de transition suivant:



La transition de phase calculée pour Fe sous pression partant de la phase *hcp* (NM) à la phase *cfc* (FM) a été trouvée dans l'intervalle de pression couvrant les couches du manteau terrestre, depuis la pression ambiante de la croûte (surface de la Terre) jusqu'à une pression de 135 GPa à la frontière entre le manteau et le noyau de la Terre [174, 175]. Cette couche (manteau) est située sous la croûte et au-dessus de la couche du noyau externe de la Terre.

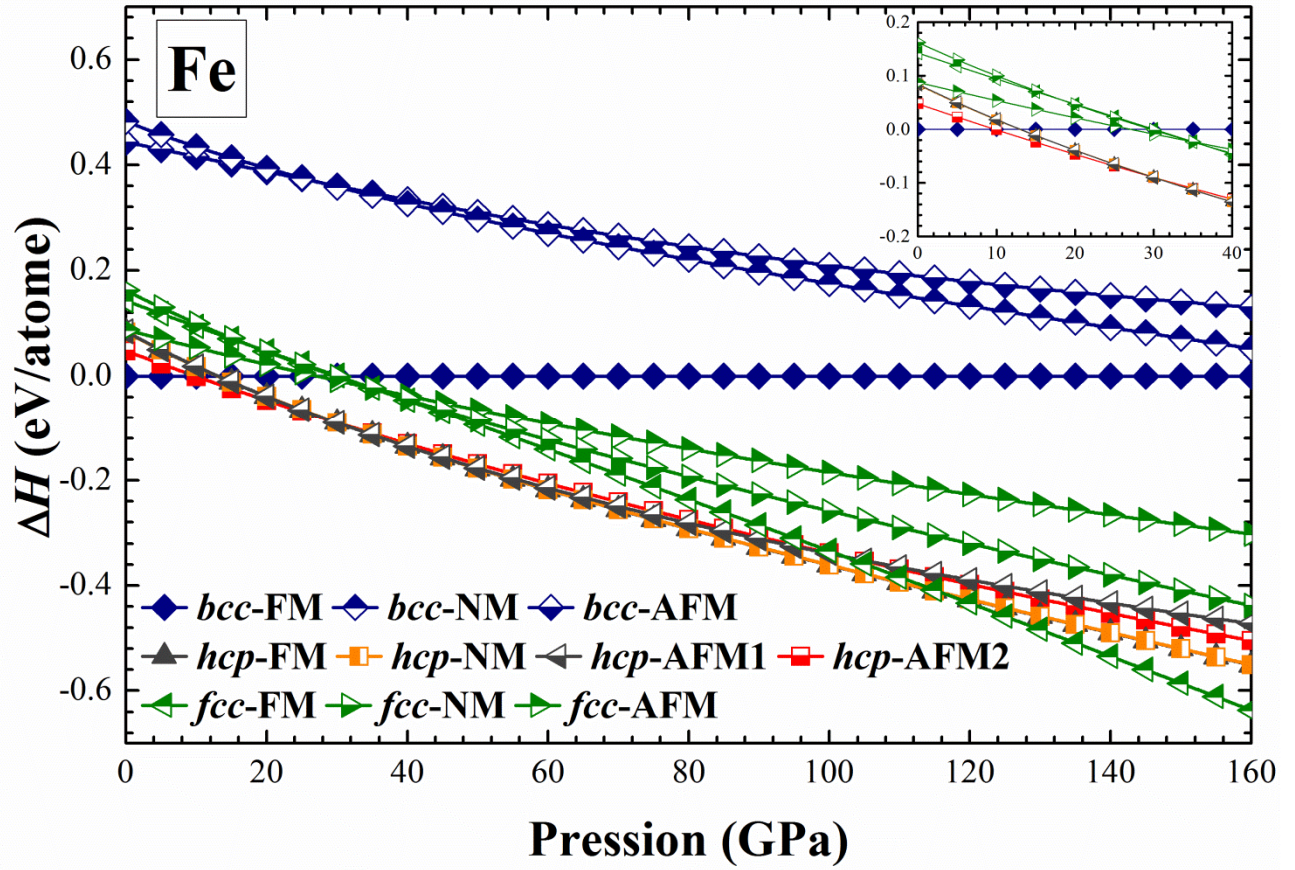


Fig. III.3: Variation de l'enthalpie en fonction de la pression du Fe dans les phases *cc* (NM, FM, AFM), *fcc* (NM, FM, AFM), et *hcp* (NM, FM, AFM1, AFM2) en utilisant GGA-PBE.

III. Les propriétés mécaniques

L'étude des propriétés mécaniques est indispensable afin d'affirmer si le matériau est mécaniquement stable ou pas. Pour cela, nous avons déterminé les constantes élastiques du Fe dans les différentes phases *cc* (FM), *cfc* (FM), *hcp* (NM) et *hcp* (AFM2), en utilisant la méthode de Reshak et Jamal [162] implémentée dans le code WIEN2K [153].

Pour le système cubique, les trois critères de stabilité de Born sont:

$$C_{11} + 2C_{12} > 0 ; C_{11} - C_{12} > 0 ; C_{44} > 0. \quad (\text{III.3})$$

Pour le système hexagonal, les critères de stabilité de Born nécessaires et suffisants sont :

$$C_{11} - C_{12} > 0 ; C_{33}(C_{11} + C_{12}) > 2C_{13}^2 ; C_{44} > 0. \quad (\text{III.4})$$

Les constantes élastiques pour une structure cubique se réduisent à trois composantes indépendantes: C_{11} , C_{12} et C_{44} ; tandis que la structure hexagonale qui a une symétrie plus basse nécessite cinq constantes élastiques indépendantes: C_{11} , C_{33} , C_{12} , C_{13} , C_{44} .

Enfin, pour le système orthorhombique les critères de stabilité nécessaires et suffisants de Born sont:

$$\begin{aligned} C_{11} > 0 ; C_{11}C_{12} > C_{12}^2 ; C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{23} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 > 0 \\ C_{44} > 0 ; C_{55} > 0 ; C_{66} > 0. \end{aligned} \quad (\text{III.5})$$

La stabilité mécanique du Fe dans les différentes phases *cc* (FM), *cfc* (FM), *hcp* (NM) et *hcp* (AFM2) a été évaluée en calculant les constantes élastiques C_{ij} et d'autres propriétés mécaniques (module de compressibilité B , module de cisaillement G , module de Young E , coefficient de Poisson ν et le rapport de Pugh (G/B)) en utilisant l'approche de Hill [176].

Dans cette étude, nous avons utilisé la structure orthorhombique avec le groupe d'espace *Pmma* (N° 51) pour la phase *hcp* (AFM2), où les plans de spins majoritaires et minoritaires sont alternés selon la direction [100] dans la phase hexagonale. Il est clairement démontré que les critères relatifs à la stabilité mécanique de Born-Huang [177] sont satisfaits, et qui sont exprimés par les relations III.3, III.4 et III.5 pour les phases cubique, hexagonale et orthorhombique, respectivement. Dans le Tableau III.2, nous avons reportés les valeurs des constantes élastiques et les différentes propriétés mécaniques du Fe dans les phases *cc* (FM), *cfc* (FM), *hcp* (AFM2), et *hcp* (NM), calculés en utilisant GGA-PBE. Ces résultats confirment que les phases considérées du Fe sont mécaniquement stables.

Les constantes élastiques C_{ij} calculés pour la phase *cc* (FM) du Fe sont en bon accord avec les résultats rapportés par Sha *et coll.* [40], Caspersen *et coll.* [41], Vočadlo *et coll.* [14] et Simmons *et coll.* [42]. La valeur du module de cisaillement calculée est de 87 GPa, qui est similaire à la valeur expérimentale [42]. Pour la phase *hcp* (NM) du Fe, il existe un bon accord avec les résultats expérimentaux présentés dans la Réf. [14] et l'étude théorique de Pham *et coll.* [43]. La phase *cc* (FM) du Fe possède la valeur du module d'Young la plus petite comme indiqué dans le Tableau III.2, qui est de 227 GPa. C'est donc la phase la plus solide considérée. Le rapport de Pugh estimé est de 0.45 pour la phase *cc* (FM) et de 0.51 pour la phase *cfc* (FM). Ces phases avec un rapport de Pugh inférieur à <0.57, sont ductiles selon les critères de Pugh [178] et d'autres études [179, 180].

Sur la base du critère de Frantsevich *et coll.* [181], les phases *cc* (FM) et *cfc* (FM) du Fe avec un coefficient de Poisson de 0.30 et 0.28, respectivement, sont ductiles. En effet, le coefficient de Poisson évalué est supérieur à 0.26. De plus, la magnitude du coefficient de Poisson donne une indication sur la présence de la liaison métallique [179, 182]. Le caractère métallique est obtenu pour être plus prononcé dans la phase *cc* (FM) que dans la phase *cfc* (FM). Les phases *hcp* (NM) et *hcp* (AFM2) Fe sont fragiles avec un coefficient de Poisson ν de 0.21. Ceci indique la présence du caractère covalent de la liaison [183].

Tableau III.2: Les constantes élastiques C_{ij} (en GPa), module de compressibilité (B en GPa), modules de cisaillement (G en GPa), module d'Young (E en GPa), coefficient de Poisson ν , et le rapport G/B du Fe dans les phases *cc* (FM), *cfc* (FM), *hcp* (AFM2), et *hcp* (NM), calculés en utilisant GGA-PBE, et comparés à d'autres résultats théoriques disponibles.

		C_{11}	C_{12}	C_{44}	C_{33}	C_{13}	C_{66}	C_{22}	C_{55}	C_{23}	B	G	E	ν	G/B
<i>cc</i> (FM)		277	153	109							194	87	227	0.30	0.45
	Calc. [40]	303	150	126							201	103			
	[41]	271	145	101							187	84			
	[14]	289	118	115							175	102			
	Exp. [42]	243	138	122							173	87			
<i>cfc</i> (FM)		436	221	186							293	149	383	0.28	0.51
	Calc. [43]	419	218	239											
<i>hcp</i> NM		544	148	181	556	120	198				269	195	471	0.21	0.73
	Calc. [43]	578	115	225	586	141									
	[14]	638	190	178	606	218									
	Exp. [14]	552	335	395	562	301									
<i>hcp</i> AFM2		556	158	179	466	127	181	659	198	123	274	195	473	0.21	0.71

IV. Les propriétés dynamiques

Les spectres de dispersion des phonons le long des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin (BZ) et la densité d'états de phonons (PDOS) dans les différentes phases *cc* (FM), *hcp* (AFM2), *hcp* (NM), et *cfc* (FM), trouvées dans le chemin de transition du Fe sont présentés dans les Figures III.4, III.5, III.6 et III.7, respectivement. Il est clairement visible qu'aucun mode imaginaire (fréquences négatives) n'est observé pour le Fer dans les phases *cc* (FM), *hcp* (AFM2), *hcp* (NM), et *cfc* (FM), impliquant que Fe est dynamiquement stable dans ces phases.

Les modes de phonons du Fe calculés dans les phases *cc* (FM), *cfc* (FM), *hcp* (AFM2) et *hcp* (NM) n'ont que des modes positifs dans leur structure d'équilibre. L'implication est que le Fe est dynamiquement stable dans les phases considérées, ce qui peut être attribué à l'absence de modes négatifs (imaginaires). Ceci est en accord avec l'étude de Koltz *et coll.* [184], Suzuki *et coll.* [185] et Vocadlo *et coll.* [55] pour la phase *cc* (FM) du Fe.

Les phases *cc* et *cfc* (FM) du Fe possèdent un seul atome dans la maille élémentaire, par conséquent, seules les branches acoustiques sont présentes dans les spectres de phonons et varient de 0 à 312 cm^{-1} et de 0 à 222 cm^{-1} , respectivement. Les spectres de phonons des phases *hcp* (NM) et AFM2 du Fe varient de 0 à 333 cm^{-1} et de 0 à 321 cm^{-1} , respectivement. Les spectres montrent à la fois les modes acoustiques et optiques avec les modes optiques dans l'intervalle des hautes fréquences.

Sur la base des fréquences calculées, les propriétés thermiques des phases stables (*cc* FM, *hcp* AFM2, *hcp* NM, et *cfc* FM) du Fe sont déterminées

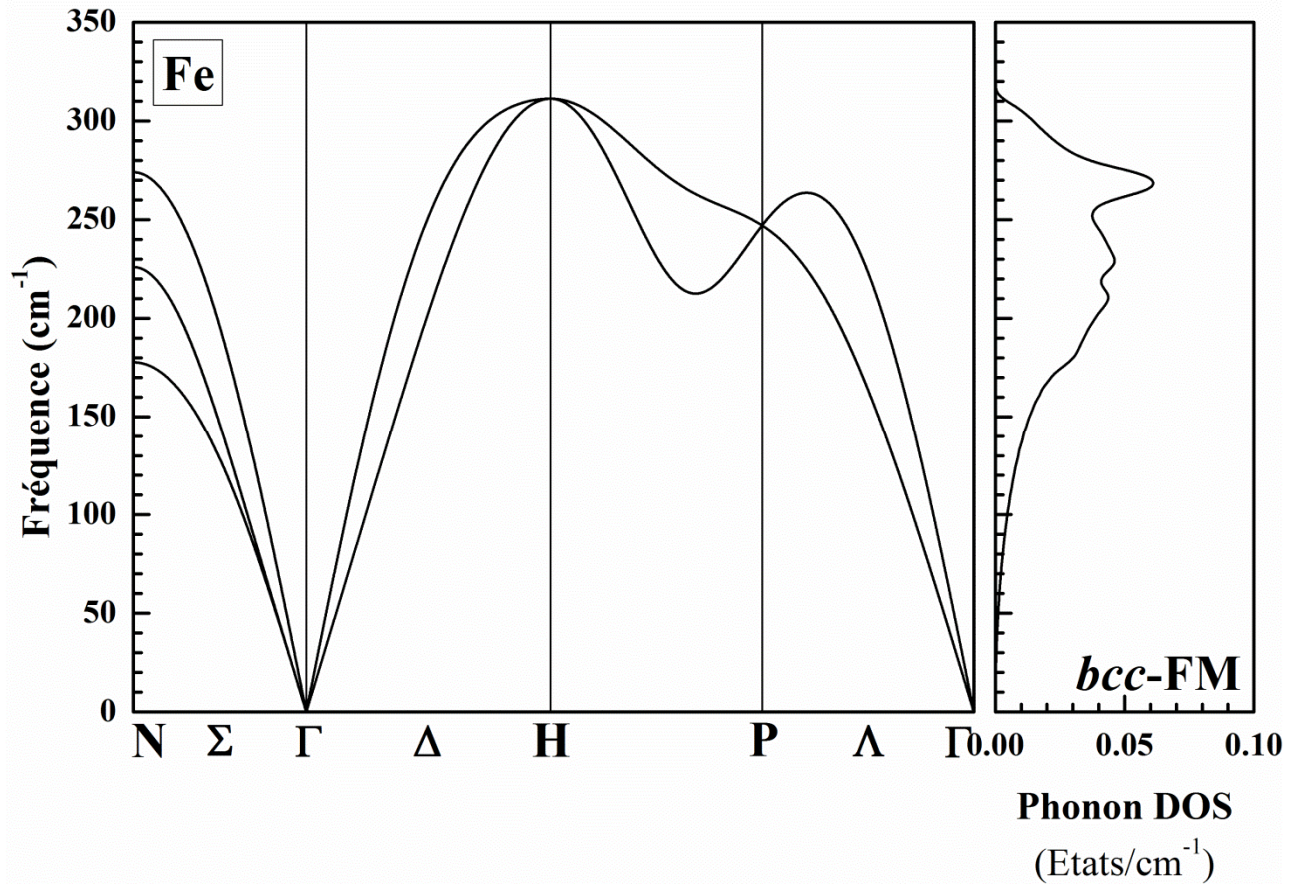


Fig. III.4: Le spectre de phonons et la densité d'états de phonons totale du Fe dans la phase *cc* FM calculés en utilisant GGA-PBE.

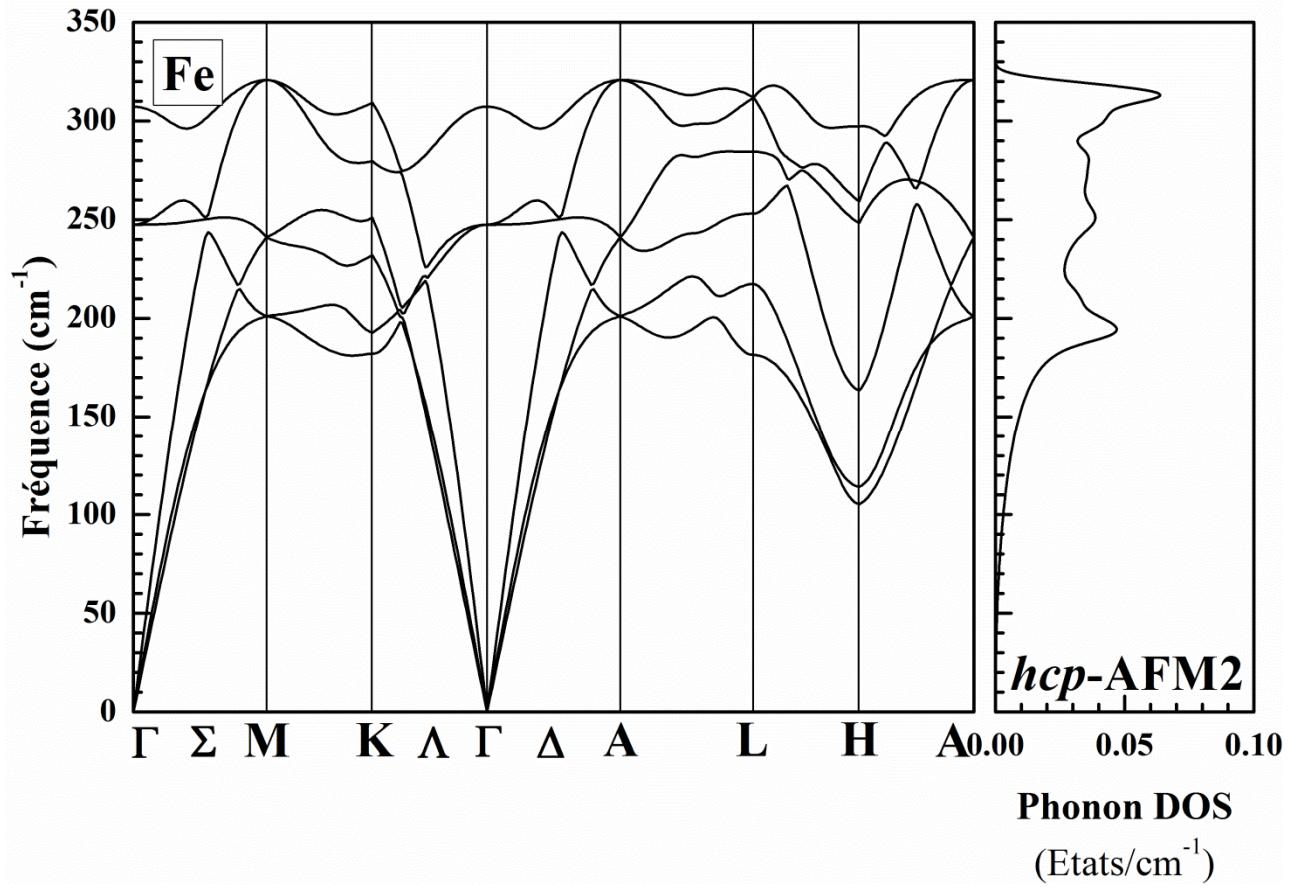


Fig. III.5: Le spectre de phonons et la densité d'états de phonons totale du Fe dans la phase *hcp* AFM2 calculés en utilisant GGA-PBE.

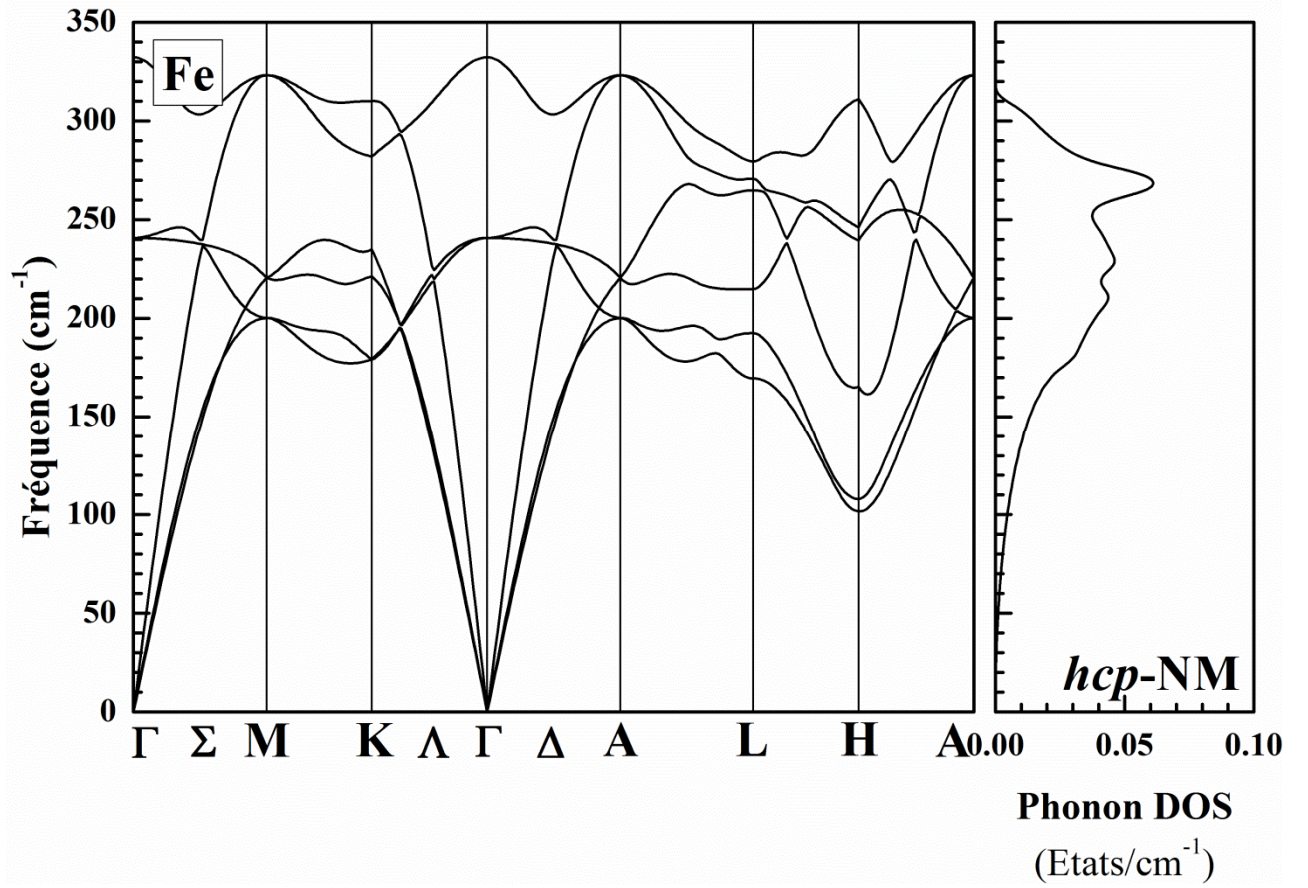


Fig. III.6: Le spectre de phonons et la densité d'états de phonons totale du Fe dans la phase *hcp* NM calculés en utilisant GGA-PBE.

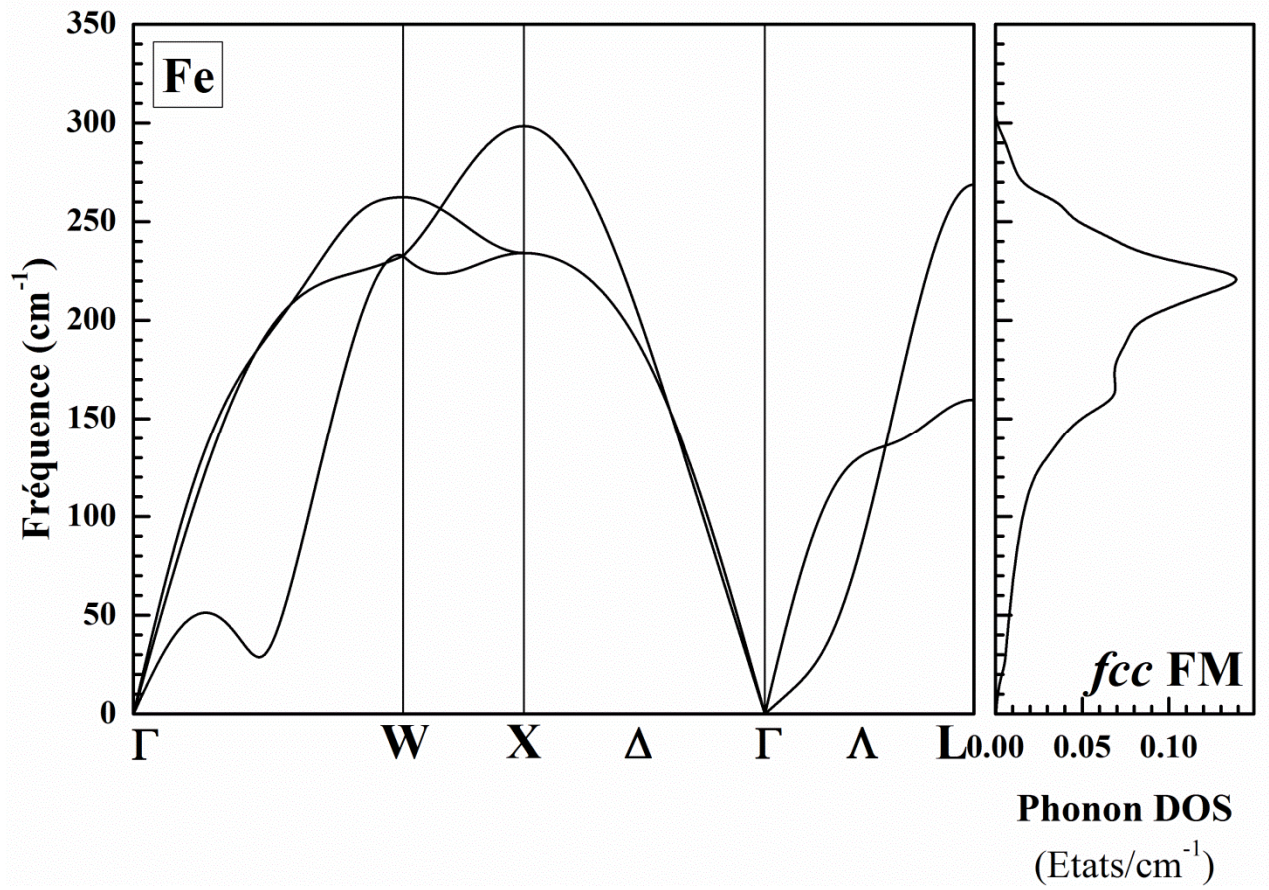


Fig. III.7: Le spectre de phonons et la densité d'états de phonons totale du Fe dans la phase *fcc* FM calculés en utilisant GGA-PBE.

V. Les propriétés thermiques

En utilisant les spectres de fréquence des phonons calculés, l'énergie interne U , l'énergie libre de Helmholtz F , l'entropie S et la capacité calorifique à volume constant C_v ont été déterminées pour les phases considérées. A partir de notre calcul de la densité d'états des phonons, nous avons déterminé les propriétés thermodynamiques fondamentales des phases les plus stables du Fe. Ces propriétés thermodynamiques sont liées aux vibrations des atomes dans le réseau cristallin, et dépendent fortement de la température que nous avons limitée à 2000 K, et ce, pour minimiser les effets des fluctuations de masse [186-188] et la diffusion phonon-phonon [186, 187, 189] qui sont des processus de diffusion des phonons généralement considérés aux basses températures. Aux hautes températures, le processus de diffusion phonon-phonon est prédominant. Dans les figures III.8–III.11, nous avons présenté la variation de l'énergie interne U , l'énergie libre de Helmholtz F , l'entropie S et la capacité calorifique à volume constant C_v en fonction de la température.

V.1 L'énergie interne

L'énergie interne, notée U , d'un système microscopique est la somme des énergies cinétiques et des énergies potentielles de ses particules :

$$U = \sum_i E_{ci,micro} + \sum_i E_{pi,micro} \quad (\text{III.6})$$

où $E_{ci,micro}$ et $E_{pi,micro}$ sont respectivement l'énergie cinétique et l'énergie potentielle de toutes les particules formant le système.

L'approximation quasi-harmonique donne une expression de l'énergie interne que nous avons utilisée pour l'étude de la variation de cette grandeur en fonction de la température [190] :

$$U = 3nN \frac{\hbar}{2} \int_0^{\omega_{max}} \omega \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) g(\omega) d\omega \quad (\text{III.7})$$

Dans la Figure III.8, nous avons présenté la variation de l'énergie interne U du Fe en fonction de la température dans les phases *cc* (FM), *hcp* (AFM2), *hcp* (NM), et *cfc* (FM) Fe. A première vue, l'énergie interne varie avec la température de la même manière pour les phases *cc* (FM), *hcp* (AFM2), et *hcp* (NM),

Aux très basses températures ($T < 100$ K), l'énergie interne augmente lentement ; puis commence à croître rapidement au-delà de cette température. On note également que les valeurs de l'énergie interne des phases *cc* (FM), *hcp* (AFM2), et *hcp* (NM) du Fe se rapprochent tel que montré sur la Figure III.8.

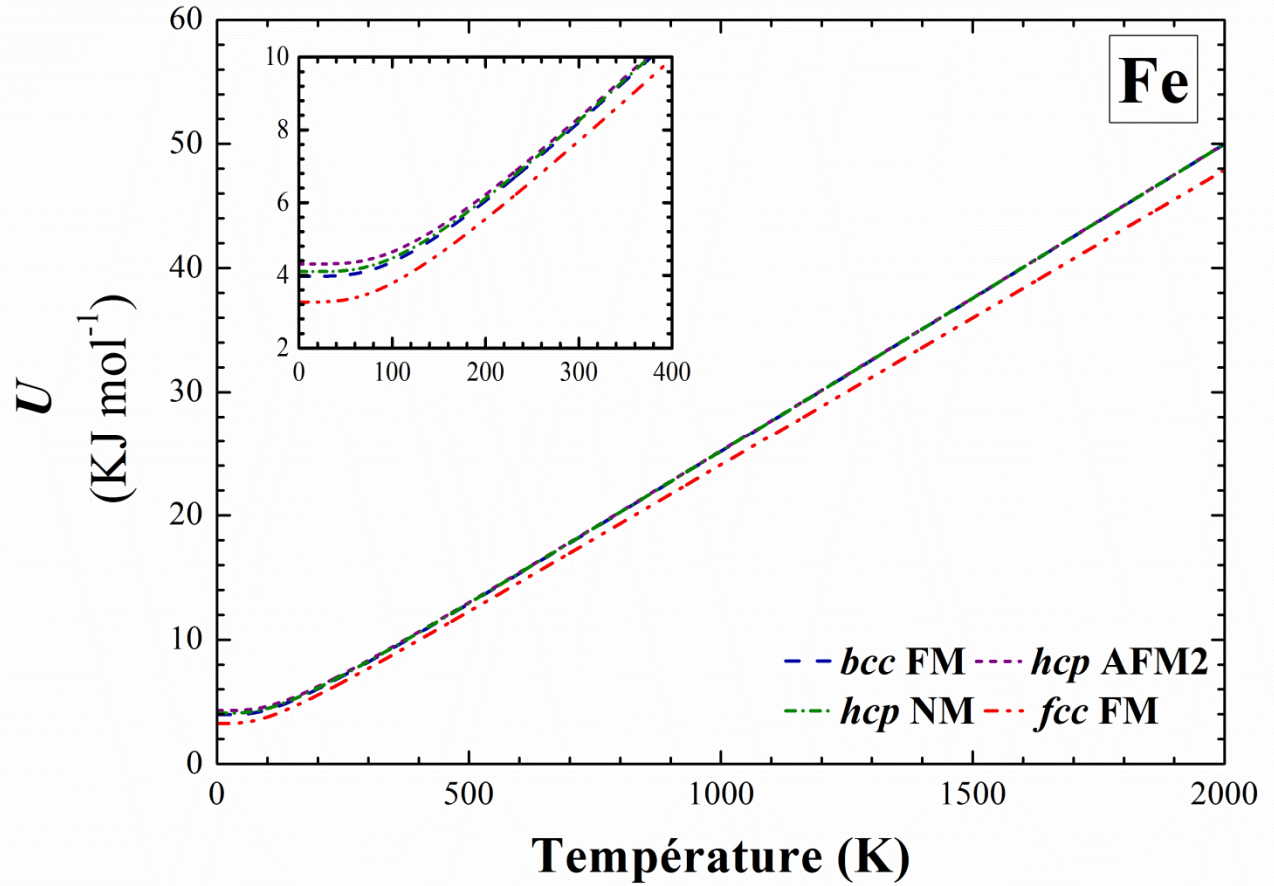


Fig. III.8: Les dépendances thermiques de l'énergie interne U , à volume constant du Fe dans les phases *cc* FM, *hcp* AFM2, *hcp* NM, et *cfc* FM.

V.2 L'énergie libre de vibration

En thermodynamique, l'énergie libre de vibration (appelée aussi *énergie de Helmholtz*), notée F , est une fonction d'état extensive donnée par :

$$F = U - TS \quad (\text{III.8})$$

où U est l'énergie interne, S l'entropie et T la température.

L'énergie libre de vibration détermine l'équation d'état d'un système à température T et volume V donnés par [191]:

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_V \quad (\text{III.9})$$

Dans le cadre de l'approximation quasi-harmonique, l'énergie libre de Helmholtz F est la somme de la part de l'énergie interne du système et de celle de la contribution des phonons qu'on note F_{ph} ; c'est cette dernière qui est à l'origine des propriétés thermiques de l'énergie libre de vibration ou l'énergie libre de Helmholtz donnée par [190]:

$$F = 3nNk_B T \int_0^{\omega_{max}} \ln \left\{ 2 \sinh \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) \right\} g(\omega) d\omega \quad (\text{III.10})$$

Dans la Figure III.9, nous avons présenté la variation de l'énergie de vibration (ou énergie libre de Helmholtz F) du Fe en fonction de la température dans les phases *cc* (FM), *hcp* (AFM2), *hcp* (NM), et *cfc* (FM). Cette figure montre que lorsque la température augmente, l'énergie libre de vibration F diminue progressivement et tend vers zéro et par la suite à des valeurs négatives tandis que l'énergie interne U augmente.

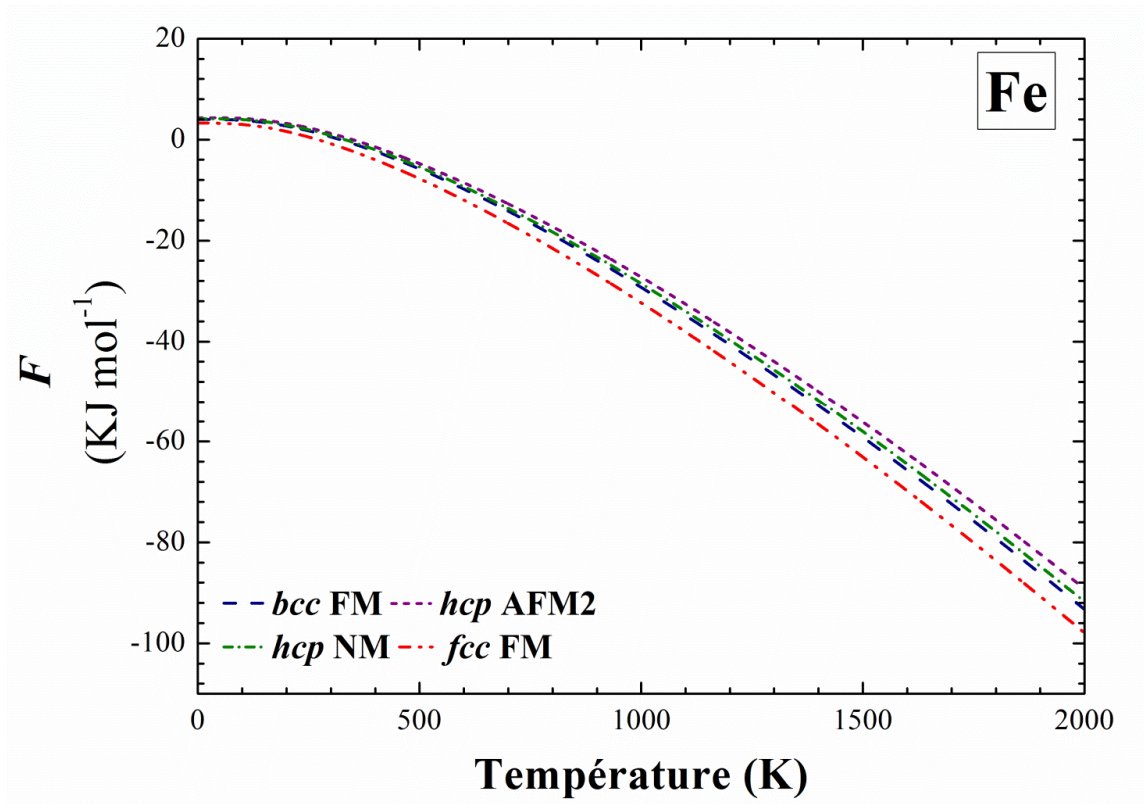


Fig. III.9: Les dépendances thermiques de l'énergie libre d'Helmholtz F du Fe dans les phases *cc* FM, *hcp* AFM2, *hcp* NM, et *cfc* FM.

La Figure III.9 compare cette variation pour les phases *cc* (FM), *hcp* (AFM2), *hcp* (NM), et *cfc* (FM). L'énergie de vibration décroît avec l'augmentation de la température pour toutes les phases et prend des valeurs négatives à partir de 330 K, 350 K, 340 K, et 270 K, pour les phases *cc* (FM), *hcp* (AFM2), *hcp* (NM), et *cfc* (FM), respectivement.

V.3 L'entropie

En thermodynamique classique, et pour tout système en équilibre thermodynamique, l'entropie est définie comme une fonction d'état notée S , qui est une grandeur extensive additive exprimée en $\text{J.mole}^{-1}\text{K}^{-1}$ vérifiant, pour une transformation élémentaire réversible :

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}, \quad (\text{III.11})$$

et qui devient, pour une transformation réversible à la température T constante :

$$S = \frac{Q_{rev}}{T} \quad (\text{III.12})$$

Pour un système fermé et thermiquement isolé, l'entropie ne peut que croître au cours d'une transformation irréversible. Le système atteint l'équilibre lorsque son entropie est maximale.

Boltzmann exprime l'entropie statique en fonction du nombre Ω d'états microscopiques, pour définir l'état d'équilibre d'un système donné au niveau macroscopique par :

$$S = k_B \ln(\Omega) \quad (\text{III.13})$$

L'entropie permet, à l'échelle microscopique, de mesurer le degré de désordre d'un système : plus l'entropie est élevée, plus le désordre moléculaire est important.

Dans l'approximation quasi-harmonique, l'entropie est définie par [190]:

$$S = 3nNk_B \int_0^{\omega_{max}} \left[\frac{\hbar\omega}{2k_BT} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right) - \ln \left\{ 2 \sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right) \right\} \right] g(\omega) d\omega \quad (\text{III.14})$$

Dans la Figure III.10, nous avons présenté la variation de l'entropie S du Fe en fonction de la température dans les phases *cc* (FM), *hcp* (AFM2), *hcp* (NM), et *cfc* (FM) Fe. D'après la Figure III.10, il est clair que l'entropie augmente avec la température, et varie de la même manière en fonction de la température pour les phases *cc* (FM), *hcp* (AFM2), *hcp* (NM), et *cfc* (FM).

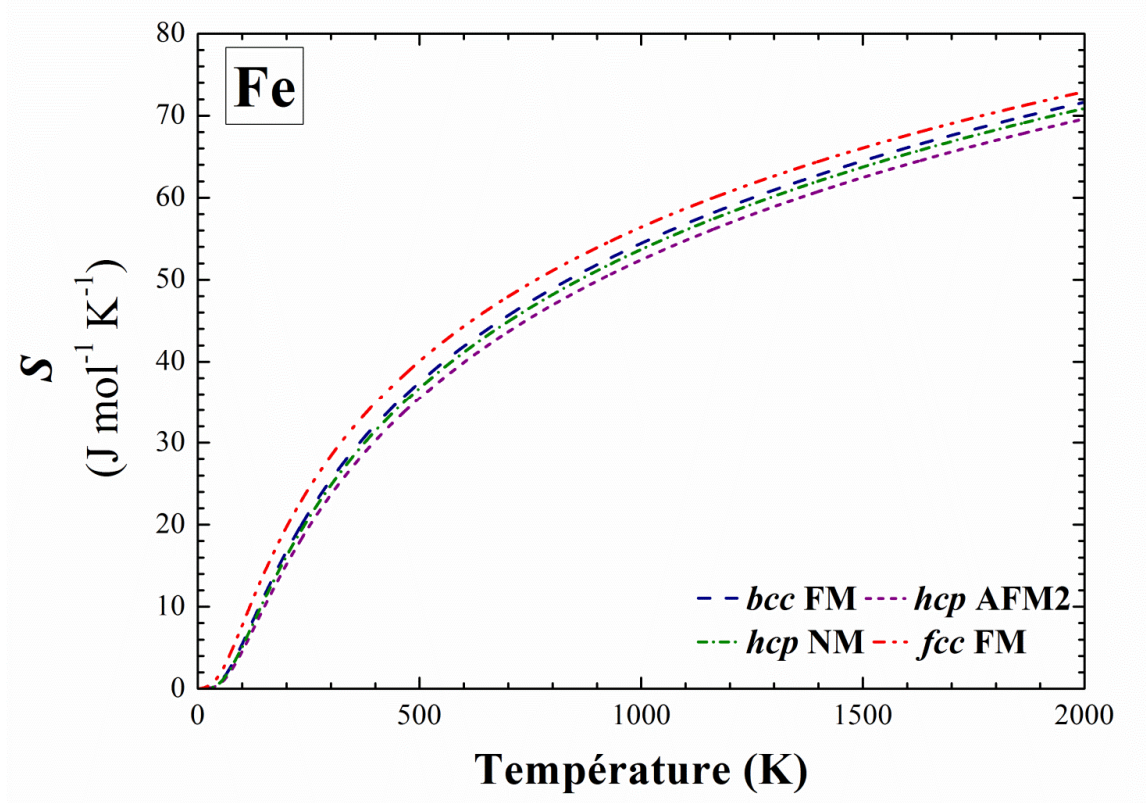


Fig. III.10: Les dépendances thermiques de l'entropie S du Fe dans les phases cc FM, hcp AFM2, hcp NM, et cfc FM.

D'après la Fig. III.10, nous constatons que l'entropie S calculée augmente progressivement avec l'augmentation de la température, ce qui suggère que l'augmentation de la température provoque des oscillations plus intenses dans le Fe. La phase hcp (AFM2) du Fe a une entropie légèrement plus faible que les autres phases, les limites de l'entropie S calculées du Fe sont de 88.50, 89.78, 90.53 et 91.05 J.mole⁻¹.K⁻¹ pour les phases hcp (AFM2), cc (FM), hcp (NM), et cfc (FM) respectivement.

V.4 La capacité calorifique

La capacité calorifique pour un solide est la quantité extensive exprimée en J.mole⁻¹.K⁻¹ :

$$C_p = \frac{\delta Q_P}{\delta T} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (\text{III.15})$$

$$C_v = \frac{\delta Q_V}{\delta T} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (\text{III.16})$$

où C_p est la capacité calorifique à pression constante, C_v la capacité calorifique à volume constante, δT la variation infinitésimale de température accompagnant l'échange de la quantité infinitésimale de chaleur δQ , H l'enthalpie, U l'énergie interne et T la température.

C_p présente l'énergie thermique nécessaire pour élever la température d'un système d'un degré dans une transformation quasi-statique à pression constante. De même, C_v représente cette quantité d'énergie thermique mais dans une transformation quasi-statique à volume constant.

On définit également les capacités thermiques molaires et massiques à pression constante et à volume constant, obtenues en divisant C_p et C_v , respectivement, par n et m tel que n le nombre de moles et m la masse.

L'enthalpie est donnée par :

$$H = U + PV \quad (\text{III.17})$$

$$\frac{\partial H}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T} + \frac{\partial PV}{\partial T} \quad (\text{III.18})$$

$$C_p = C_v + \frac{\partial PV}{\partial T} \quad (\text{III.19})$$

La différence entre C_v et C_p réside dans le terme variation du produit (PV) en fonction de la température qui est négligeable pour les solides, donc :

$$C_p \approx C_v \quad (\text{III.20})$$

Au courant du XIX^e siècle, Dulong et Petit ont observé que la capacité calorifique des cristaux monoatomiques à la température ambiante pour une mole de matière était proche de $3R$, R étant la constante des gaz parfaits. A basse température, son évolution est proportionnelle à T^3 pour les isolants. Dans le cas des métaux, il faut compter une contribution additionnelle proportionnelle à T due aux électrons. L'interprétation correcte de ce comportement a été illustrée par Einstein (1907) et Debye (1912) [35] dans leurs modèles respectifs.

La loi de Dulong-Petit stipule que dans un solide monoatomique, dans lequel il y a 6.023×10^{23} ions par mole, la capacité calorifique est égale à $25 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Dans le cadre de l'approximation quasi-harmonique, la capacité calorifique est donnée en fonction de la fréquence de vibration et de la température par [190]:

$$C_v = 3nNk_B \int_0^{\omega_{max}} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2 \text{csch}^2 \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) g(\omega) d\omega \quad (\text{III.21})$$

Où k_B est la constante de Boltzmann égale à $1.38065 \times 10^{-23} \text{J.K}^{-1}$, n le nombre d'atomes par cellule élémentaire, N le nombre de cellules et $g(\omega)$ la densité d'états des phonons normalisée par :

$$\int_0^{\omega_{max}} g(\omega) d\omega = 1 \quad (\text{III.22})$$

L'équation (III.21) nous a permis, en premier lieu, de calculer C_v dans un intervalle de température allant de 0 à 2000 K. Dans la Figure III.11, nous avons présenté la variation de la capacité calorifique à volume constant C_v du Fe en fonction de la température dans les phases *cc* (FM), *hcp* (AFM2), *hcp* (NM), et *cfc* (FM) Fe.

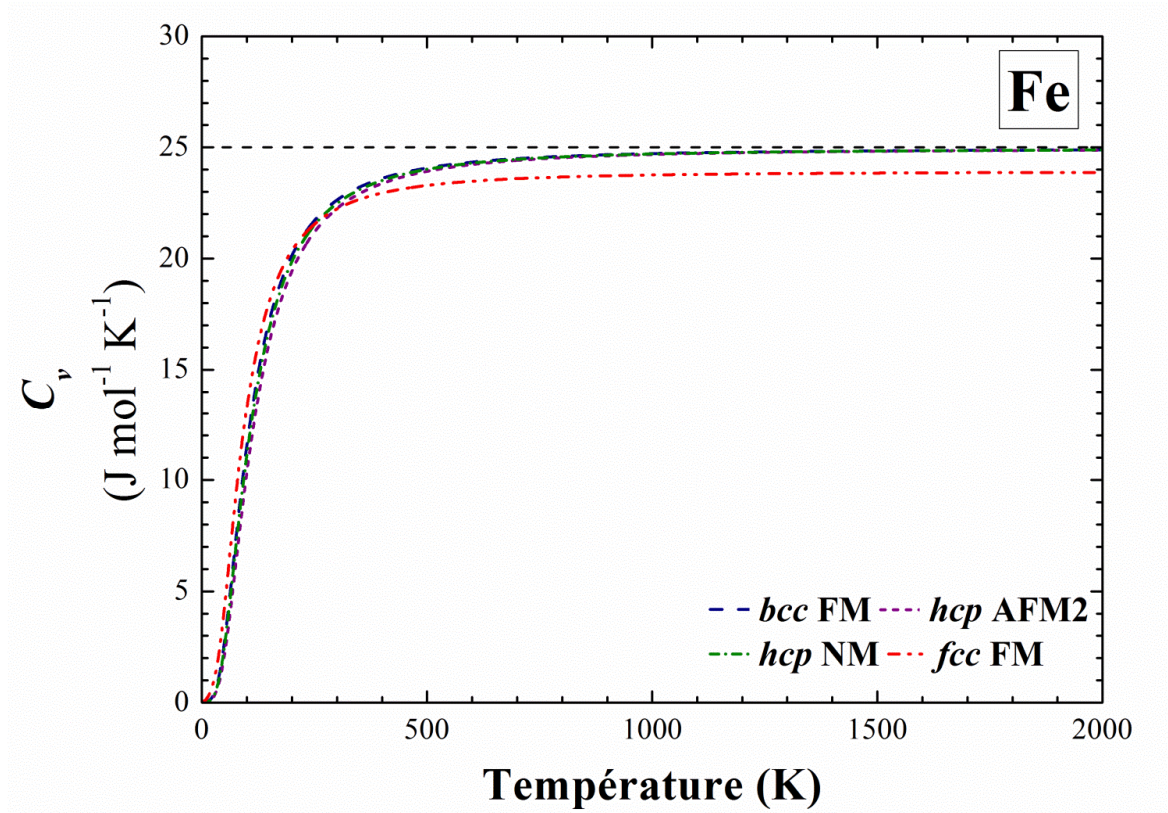


Fig. III.11: Les dépendances thermiques de la capacité calorifique à volume constant C_v du Fe dans les phases *cc* FM, *hcp* AFM2, *hcp* NM, et *cfc* FM.

La Figure III.11 montre la variation de la capacité calorifique à volume constante C_v du Fe en fonction de la température à la pression zéro. On note que cette variation suit le modèle de Debye et tend vers la limite de Dulong et Petit ($C_v \approx 25 \text{ J.mole}^{-1}\text{K}^{-1}$) à des hautes températures.

Aux basses températures, la capacité calorifique à volume constant C_v pour les phases *cc* (FM), *hcp* (AFM2), *hcp* (NM), et *cfc* (FM) du Fe augmente rapidement avec l'augmentation de la température au-dessous de θ_D ($T < \theta_D$), et est une fonction de T^3 . A notre connaissance, aucune étude théorique ou expérimentale pour les phases *hcp* (AFM2) et *cfc* (FM) n'est disponible dans la littérature.

Nous avons observé la présence de courbures à des températures variées $T < \theta_D$ (avec θ_D la température de Debye) de 501 K, 564 K et 562 K pour les phases *cc* (FM), *hcp* (NM) et *cfc* (FM), respectivement. Ces valeurs de température sont cohérentes avec les valeurs précédemment rapportées de 520 K et 460 K par Moroni *et coll.* [31] pour les phases *cc* (FM) et *hcp* (NM), respectivement. La phase *hcp* (AFM2) Fe présente la valeur θ_D de 581 K la plus élevée. Ainsi, cette phase peut être considérée comme la phase la plus dure parmi les phases prédites dans le chemin de transition du Fe.

Il faut noter que θ_D a été déterminée à partir des vibrations de phonons. Les capacités calorifiques des phases *cc* (FM), *hcp* (AFM2) et *hcp* (NM) Fe sont similaires et approchent la limite du Dulong et Petit autour de $24.83 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$, tandis que le C_v de la phase *cfc* (FM) converge vers la limite du Dulong et Petit autour de $23.85 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Le Tableau III.3 présente les valeurs de C_v , F et S déterminés aux différentes températures données (0 K, 300 K et θ_D). A $T < \theta_D$, la capacité calorifique à volume constant C_v augmente en fonction de T^3 pour toutes les phases du Fe considérées.

Tableau III.3: Les valeurs des calculs de l'énergie libre d'Helmholtz F (KJ/mole), l'énergie interne U (KJ/mole), la capacité calorifique à volume constant C_v ($\text{J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et l'entropie S ($\text{J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$) à 0 K, 300 K et à la température de Debye θ_D du Fe dans les phases *cc* (FM), *cfc* (FM), *hcp* (AFM2), et *hcp* (NM).

Phases	F (KJ/mole)			C_v ($\text{J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$)			S ($\text{J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$)		
	$T=0 \text{ K}$	$T=300 \text{ K}$	$T=\theta_D$	$T=0 \text{ K}$	$T=300 \text{ K}$	$T=\theta_D$	$T=0 \text{ K}$	$T=300 \text{ K}$	$T=\theta_D$
<i>cc</i> FM	3.97	0.56	-5.80	0	22.64	24.05	0	25.50	37.56
<i>cfc</i> FM	3.26	-0.82	-10.21	0	22.24	23.39	0	28.40	40.21
<i>hcp</i> NM	4.10	0.81	-7.99	0	22.48	24.18	0	24.82	39.59
<i>hcp</i> AFM2	4.31	1.23	-7.99	0	22.26	24.19	0	23.66	39.09

Chapitre IV : Les jonctions tunnel magnétiques Fe/MgO/Fe (001)

I. Détails de calcul

Les calculs de la théorie fonctionnelle de la densité [96, 97] ont été effectués en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel totale plus les orbitales locales dans le code WIEN2K [153]. L'énergie d'échange et de corrélation a été décrite en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew-Burke-Enzerhof [118, 119]. Les orbitales, la densité de charge et le potentiel ont été augmentés en utilisant des harmoniques sphériques dans les sphères muffin-tin (MT). Des ondes planes ont été utilisées dans la description de la région interstitielle.

Dans ces calculs, les super cellules périodiques générées des structures Fe/MgO/Fe ont été modélisées avec les épaisseurs de 14 monocouches (Monolayer (ML)), quatre couches de MgO (100) avec cinq couches de Fe (100) des deux côtés et séparées par 30 bohr de vide. Cette valeur de vide a été utilisée pour créer une structure isolée cohérente avec d'autres études. La taille des cellules latérales a accueilli 4 Fe, 4 Mg et 4 O par couche (voir Fig. IV.1). Ensuite, des atomes d'oxygène ont été introduits entre l'interface MgO et Fe (voir Fig. IV.2).

La taille de la super-cellule utilisée dans l'étude s'est avérée décrire de manière adéquate les propriétés magnétiques, structurales et électroniques. Les configurations électroniques utilisées dans cette étude pour décrire les différents atomes sont Fe: [Ar] $4s^2 3d^6$, Mg: [Ne] $3s^2$ et O: [He] $2s^2 2p^4$. Un échantillonnage spécial de points k de $2 \times 2 \times 1$ a été utilisé pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin (BZ) afin de déterminer la convergence des énergies et des forces pour les deux configurations de spin FM (groupe d'espace 129- $P4/nmm$) et AFM (groupe d'espace 99- $P4mm$).

La valeur de 7.0 pour le $R_{MT} \times K_{MAX}$ a été utilisée pour toutes les configurations étudiées. Des relaxations structurales complètes ont été effectuées et les calculs auto-cohérents ont été convergés à 0.01 mRy. Les rayons muffin-étain (MT) de 2.10, 1.90 et 1.65 bohr pour les atomes Fe, Mg et O, respectivement, ont été adoptés.

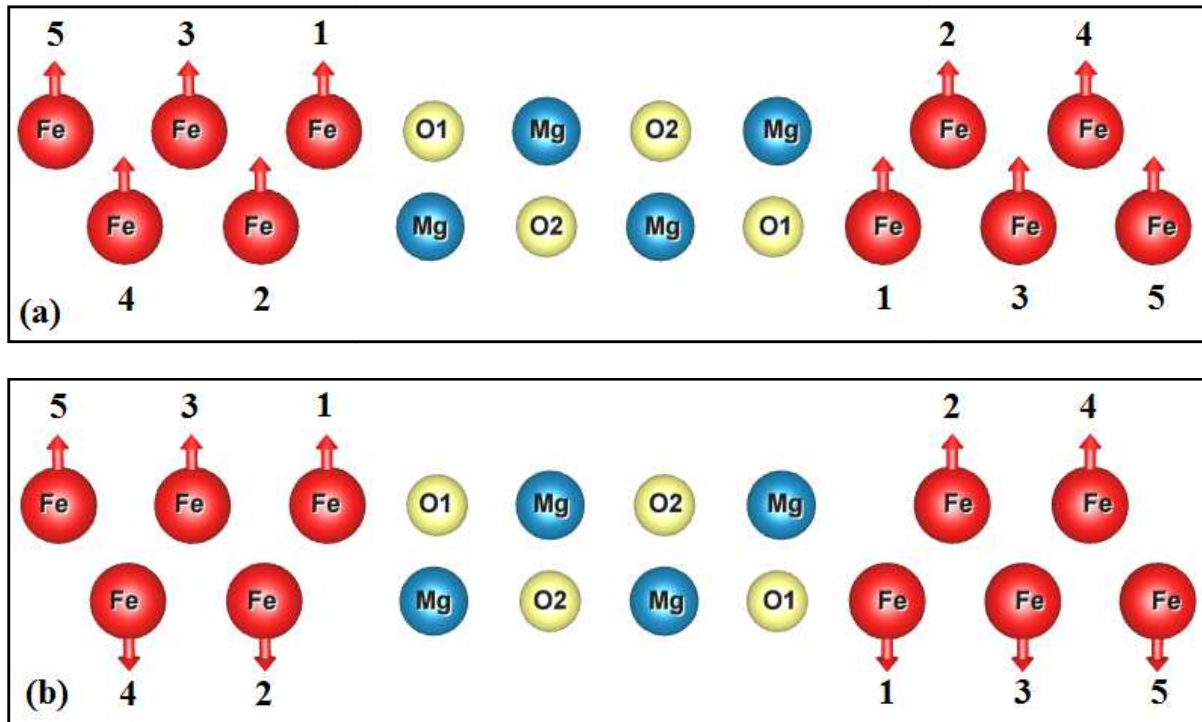


Fig. IV.1: Les structures cristallines de la structure Fe/MgO/Fe dans les configurations de spin (a) FM et (b) AFM en utilisant VESTA [170].

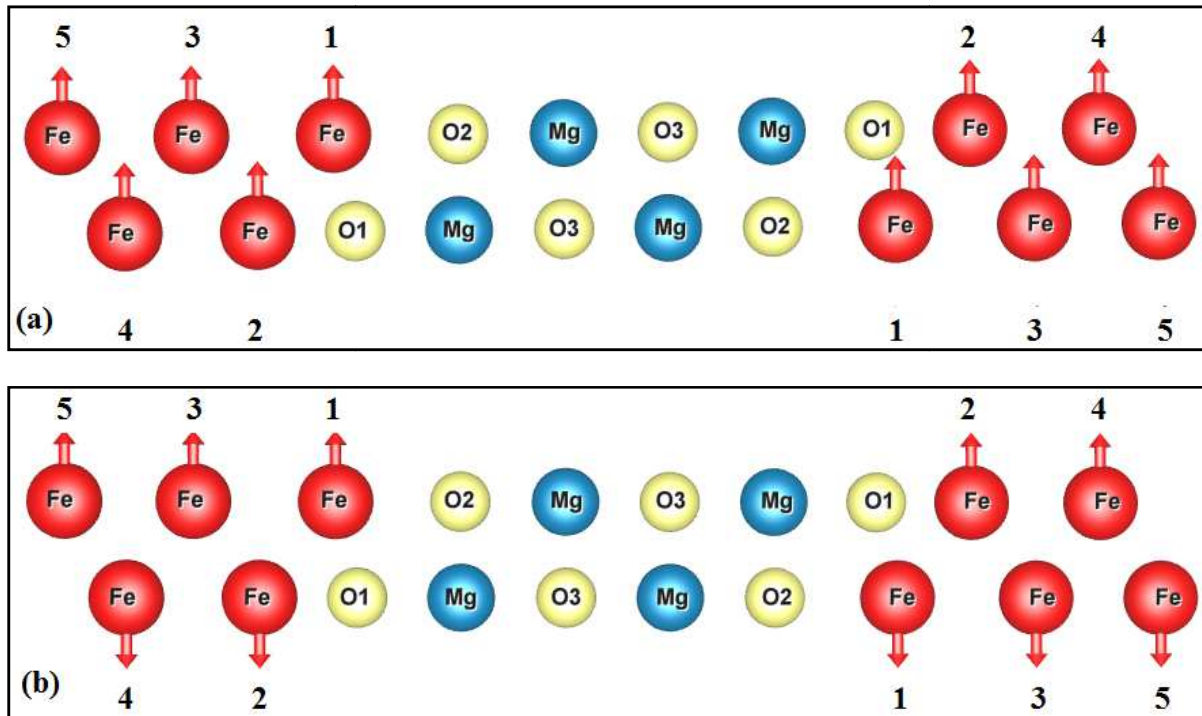


Fig. IV.2: Les structures cristallines de la structure Fe/MgO/Fe avec des couches d'interfaces FeO dans les configurations de spin (a) FM et (b) AFM en utilisant VESTA [170].

L'énergie totale a été minimisée en ce qui concerne les changements dans le volume de la cellule unitaire et la géométrie de la cellule interne en utilisant les calculs polarisés en spin. La densité d'états totale (DOS) a été obtenue en utilisant la méthode du tétraèdre modifié [192] avec un maillage dense de $27 \times 27 \times 1$ pour la structure Fe/MgO/Fe sans couche interfaciale FeO et $28 \times 28 \times 1$ points k pour la structure Fe/MgO/Fe avec couche interfaciale FeO. Les propriétés structurales ont été déterminées en ajustant l'énergie totale en fonction du volume en utilisant l'équation des états de Murnaghan [160].

II. Les propriétés structurales et magnétiques

Pour évaluer la stabilité structurale, l'énergie totale en fonction du volume est calculée pour la structure Fe/MgO/Fe et la structure Fe/MgO/Fe avec couche interfaciale FeO dans les configurations de spin ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM). Une optimisation structurale complète pour les deux structures dans les deux configurations FM et AFM est effectuée.

Les courbes de l'énergie totale en fonction du volume pour les configurations de spin FM et AFM des deux structures Fe/MgO/Fe (001) sans et avec une couche interfaciale FeO sont présentée sur les Figs. IV.3 et IV.4, respectivement. La configuration FM s'avère plus stable par rapport à la configuration AFM pour les deux structures sur la base de considérations énergétiques. Ainsi, les deux structures présentent un comportement ferromagnétique avec une application possible en tant que matériau spintronique.

Tableau IV.1: Les valeurs des calculs spin-polarisé en utilisant GGA-PBE, des paramètres de réseau d'équilibre a (Å), du module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' dans les deux configurations de spin FM et AFM, et la différence d'énergie $\Delta E = E^A - E^{FM}$ (meV/f. u) entre les configurations de spin FM et AFM des structures Fe/MgO/Fe et Fe/MgO/Fe avec des couches d'interfaces FeO.

		a	c/a	B	B'	$\Delta E = E_{FM} - E_{AFM}$
Fe/MgO/Fe	FM	2.86	14.27	102	4.56	
	AFM	2.85	14.13	96	5.65	-0.90
Fe/MgO/Fe avec couche FeO	FM	2.88	15.73	102	4.80	
	AFM	2.86	15.57	104	4.81	-0.15

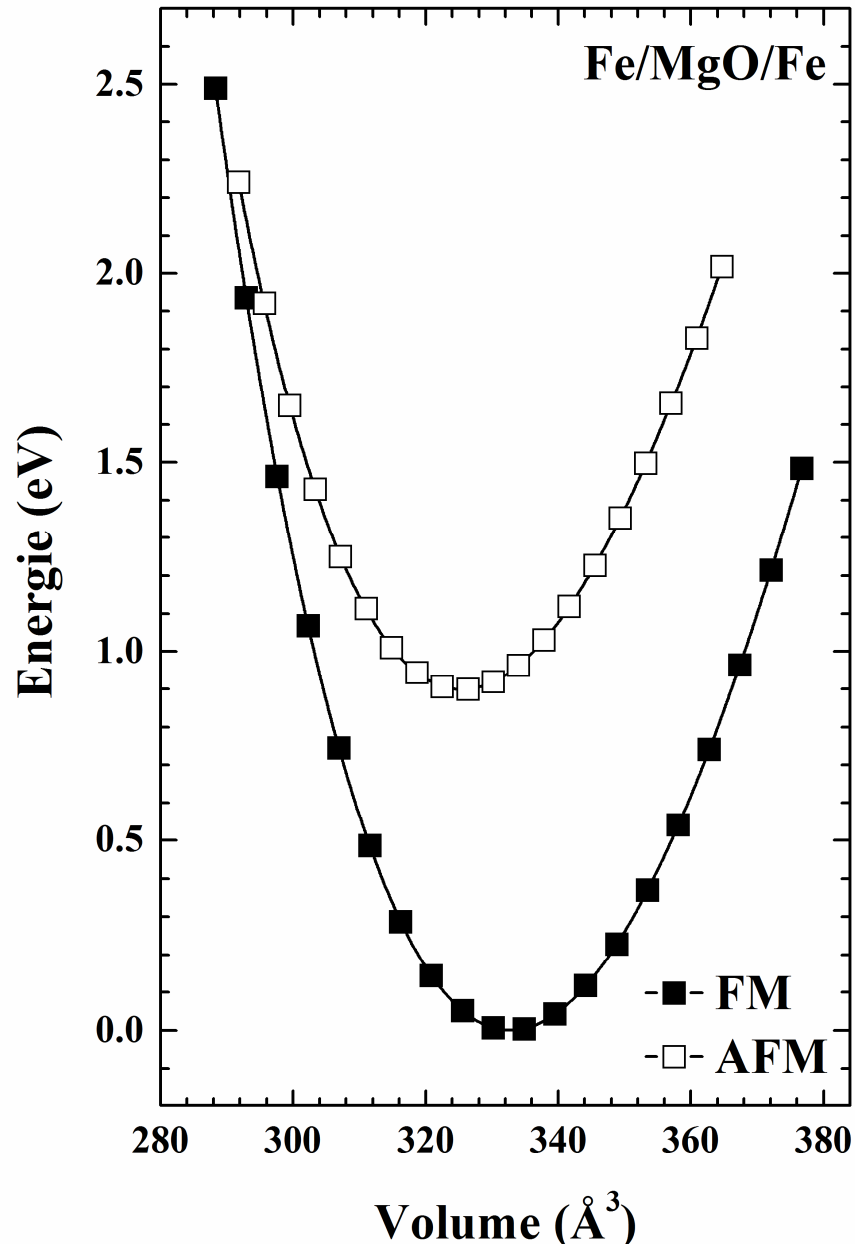


Fig. IV.3: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la structure Fe/MgO/Fe dans les configurations de spin FM et AFM en utilisant GGA-PBE.

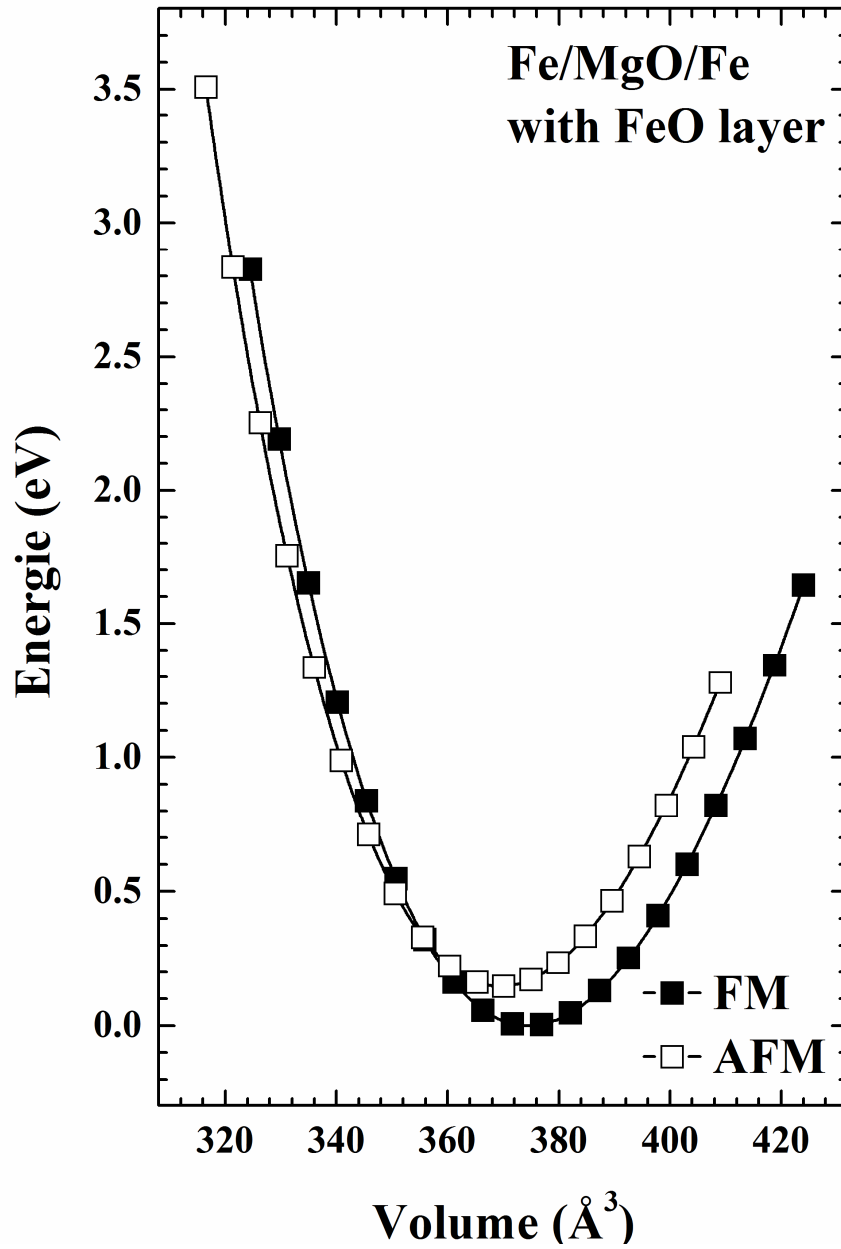


Fig. IV.4: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la structure Fe/MgO/Fe avec des couches d'interfaces FeO dans les configurations de spin FM et AFM en utilisant GGA-PBE.

Le Tableau IV.1 montre les paramètres structuraux calculés pour la structure Fe/MgO/Fe sans couche interfaciale FeO et la structure Fe/MgO/Fe avec couche interfaciale FeO dans les configurations de spin FM et AFM. Le paramètre du réseau calculé pour la structure Fe/MgO/Fe avec couche FeO est légèrement plus grand que celui de la structure Fe/MgO/Fe dans la configuration FM. Ceci est attribué aux atomes supplémentaires dans la structure.

La différence relative du rapport c/a entre la structure Fe/MgO/Fe sans atomes d'oxygène supplémentaires et la structure Fe/MgO/Fe avec couche FeO est de 9% et 8% dans le cas des configurations FM et AFM, respectivement. La distorsion dans le réseau de la configuration FM qui est plus stable énergétiquement est plus importante par rapport à la configuration AFM. On remarque que la différence d'énergie totale calculée entre les états FM et AFM $\Delta E_{\text{FM-AFM}}$ pour les deux structures est négative, ce qui confirme que l'état FM est plus stable que l'état AFM.

Tableau IV.2: Les valeurs calculées des distances intercouches $d_{\text{Fe1-O1}}$, $d_{\text{Fe1-Fe2}}$ et $d_{\text{Fe2-Fe3}}$ (en Å) en utilisant GGA-PBE, de la structure Fe/MgO/Fe relaxée sans couche interfaciale FeO dans les deux configurations de spin FM et AFM.

					$d_{\text{Fe1-O1}}$	$d_{\text{Fe1-Fe2}}$	$d_{\text{Fe2-Fe3}}$
FM	Présent				2.331	1.346	1.486
	Calc.	[75]	[[Fe] ₅ /[MgO] ₄] ₂	GGA	2.097	1.236	1.395
		[76]	[Fe] ₁₀ /[MgO] ₆	GGA	2.219	1.350	1.427
		[76]		LSDA	2.002	1.120	1.343
		[77]	[Fe] ₅ /[MgO] ₅	LSDA	2.169		
AFM	Présent				2.237	1.301	1.436

Les distances intercouches entre les couches Fe et O ($d_{\text{Fe1-O1}}$) le long de l'axe c pour les structures Fe/MgO/Fe sans et avec la couche interfaciale FeO calculées dans les configurations FM et AFM sont résumées dans les Tableaux IV.2 et IV.3, respectivement. Dans le Tableau IV.2, les distances intercouches ($d_{\text{Fe1-Fe2}}$ et $d_{\text{Fe2-Fe3}}$) pour la structure Fe/MgO/Fe FM relaxée sont en accord sont en accord raisonnable avec les résultats de l'étude de Feng *et coll.* [76].

À l'interface Fe/MgO, nous avons constaté que la distance intercouche calculée $d_{\text{Fe1-O1}}$ pour la structure Fe/MgO/Fe relaxée est plus élevée que celles rapportées par d'autres études théoriques utilisant à la fois l'approche LSDA et l'approche GGA [75-77].

Tableau IV.3: Les valeurs calculées des distances intercouches $d_{\text{Fe1-O1}}$, $d_{\text{Fe1-Fe2}}$ et $d_{\text{Fe2-Fe3}}$ (en Å) en utilisant GGA-PBE, de la structure Fe/MgO/Fe avec des couches d'interfaces FeO relaxée dans les deux configurations de spin FM et AFM.

				$d_{\text{Fe1-O1}}$	$d_{\text{Fe2-O1}}$	$d_{\text{Fe1-Fe2}}$	$d_{\text{Fe2-Fe3}}$
FM	Présent			0.448	2.071	1.622	1.392
	Exp.	[78]	[Fe] ₅ /[Mg] ₄	0.19	2.16	1.66	
		[79]	[Fe] ₄ /[Mg] ₆	0.20	1.89	1.69	1.43
AFM	Présent			0.458	2.074	1.617	1.394

Pour la structure relaxée Fe/MgO/Fe avec la couche interfaciale FeO (voir Tableau IV.3), les distances entre les couches $d_{\text{Fe1-Fe2}}$ et $d_{\text{Fe2-Fe3}}$ sont légèrement plus courtes de 2–4 % par rapport aux données expérimentales disponibles [78, 79]. La distance $d_{\text{Fe1-O1}}$ évaluée dans notre travail est plus élevée que les résultats expérimentaux des Réfs. [78, 79]. Un bon accord a été observé pour la seconde distance intercouche $d_{\text{Fe2-O1}}$ par rapport à la valeur expérimentale rapportée [78].

Par ailleurs, d'après le Tableau IV.2, la distance entre les première et deuxième couches d'interface Fe $d_{\text{Fe1-Fe2}}$ est plus courte que la distance entre les deuxième et troisième $d_{\text{Fe2-Fe3}}$ pour la structure Fe/MgO/Fe sans la couche interfaciale FeO. Cette observation est cohérente avec l'étude sur la structure Fe₁₀/MgO₆ [76] et peut être attribuée à la formation de l'interface.

Pour la structure Fe/MgO/Fe avec la couche interfaciale FeO (voir Tableau IV.3), la distance entre les première et deuxième couches d'interface $d_{\text{Fe1-Fe2}}$ est supérieure à la distance entre les deuxième et troisième couches $d_{\text{Fe2-Fe3}}$, ce qui est cohérent avec les résultats expérimentaux [79].

La tendance des propriétés structurales est qualitativement cohérente avec les autres études décrites ci-dessus. Ainsi, l'application de la relaxation donne des résultats comparables avec les travaux expérimentaux et autres travaux théoriques. Par conséquent, les structures relaxées ont été utilisées pour évaluer les effets électroniques. Nos résultats sont importants pour les jonctions TMR Fe/MgO/Fe. Celles-ci ont été réalisées en supposant la relaxation du système. Enfin, notre analyse de la structure s'oriente dans une nouvelle direction pour améliorer la jonction Fe/MgO/Fe.

Dans la direction latérale, le désaccord de maille entre Fe et MgO et d'environ de 6%. les couches du Fe se dilatent tandis que les couches du MgO rétrécissent par rapport aux valeurs calculées pour les matériaux parents, Fe dans sa structure cubique centrée (cc) ($a_{\text{Fe}}=2.84$ Å) [193] et MgO dans sa structure NaCl ($(\sqrt{2}/2)a_{\text{MgO}} = 3.012$ Å), comme il est indiqué sur les Figs. IV.1 et IV.2.

Par conséquent, pour les deux structures étudiées, les valeurs des paramètres du réseau relaxé dans le plan latéral se situent entre ceux des deux matériaux Fe et MgO dans leur état massif. Voir les Figs. IV.1 et IV.2. Ceci peut être attribué à un «compromis» de relaxation entre les deux matériaux dans leur état massif en raison du faible désaccord de maille entre les différentes structures cristallines comprenant les supercellules étudiées.

Les valeurs du moment magnétique total et partiel des atomes de Fe pour chaque couche dans la structure Fe/MgO/Fe sans et avec la couche interfaciale FeO dans les deux configurations de spin FM et AFM sont présentés dans le Tableau IV.4. Le moment magnétique partiel des atomes du Fe est la contribution dominante au moment magnétique total dans les deux structures, comme indiqué dans le Tableau IV.4.

Tableau IV.4: Les valeurs calculées du moment magnétique total μ_{tot} ($\mu_B/\text{cellule}$) et du moment magnétique par atome μ_{Fe} (in μ_B/atome) de l'atome Fe en utilisant GGA-PBE dans les deux configurations de spin FM et AFM des structures Fe/MgO/Fe et Fe/MgO/Fe avec des couches d'interfaces FeO.

		μ_{tot}	μ_{Fe1}	μ_{Fe2}	μ_{Fe3}	μ_{Fe4}	μ_{Fe5}
Fe/MgO/Fe	FM	28.00	2.97	2.52	2.70	2.47	3.08
	AFM	0	2.59	-1.52	2.31	-2.24	2.94
Fe/MgO/Fe avec couche FeO			-2.59	1.52	-2.31	2.24	-2.94
	FM	28.00	3.46	2.53	2.40	2.16	2.94
	AFM	0	3.46	-2.50	2.40	-2.16	2.94
			-3.46	2.51	-2.40	2.16	-2.94

Le moment magnétique partiel pour la structure Fe/MgO/Fe dans la configuration de spin FM est généralement plus grand que dans la configuration de spin AFM, alors que pour la structure Fe/MgO/Fe avec la couche interfaciale FeO pour les configurations de spin FM et AFM possède un moment magnétique partiel similaire. La faible contribution supplémentaire provient des atomes O près de l'interface. Cette observation est similaire à celles rapportées par Feng *et coll.* [76]. Dans les deux structures Fe/MgO/Fe sans et avec la couche interfaciale FeO, le moment magnétique total est de $28 \mu_B$ par cellule unité. Ce résultat nous indique que les atomes O supplémentaires ne jouent aucun rôle dans le magnétisme observé dans ces structures loin de l'interface.

III. La densité d'états électronique

Les densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS) polarisées en spin sont évaluées pour mieux élucider le rôle des états électroniques dans le ferromagnétisme observé ainsi que pour illustrer la contribution de chaque état du caractère électronique dans les structures étudiées. Sur les figures IV.5 et IV.6, nous présentons les densités totales (DOS) et partielles (PDOS) polarisées en spin calculées des états de la structure FM Fe/MgO/Fe stable et de la structure Fe/MgO/Fe avec couche interfaciale FeO, respectivement. La structure électronique obtenue à partir du profil DOS montre un caractère métallique dans les deux directions de spin majoritaire et minoritaire.

PDOS calculée montre que la contribution dominante au niveau de Fermi pour ces deux structures provient des états Fe1 et Fe2 3d près de l'interface pour les directions de spin majoritaire et minoritaire. Certaines contributions sont introduites à partir des états majoritaires O1 2s et 2p uniquement pour la structure Fe/MgO/Fe avec couche interfaciale FeO.

Comparant le profil PDOS des états Fe1 3d près de l'interface et des états Fe2 3d pour les spins majoritaires et minoritaires sur les figures IV.5 et IV.6, nous observons qu'il existe une différence remarquable dans la position des états 3d des atomes de Fe pour les deux structures. Il y a un décalage des pics dans les états 3d des atomes de Fe entre les deux directions de spin. En outre, L'amplitude de ces pics varie considérablement. Ceci indique que l'origine du ferromagnétisme dans ces structures est due aux états Fe 3d en accord avec les résultats de la section précédente. L'inclusion d'atomes O à l'interface Fe/MgO modifie effectivement la polarisation autour du niveau de Fermi (voir Fig. IV.6).

Les états Mg 3s et 3p ont des contributions négligeables autour du niveau d'énergie de Fermi pour les deux structures considérées, tandis que les états O 2p ont une contribution minimale autour du niveau de Fermi pour la structure Fe/MgO/Fe sans la couche interfaciale FeO mais ont une certaine contribution dans l'état de spin majoritaire pour la structure Fe/MgO/Fe avec la couche interfaciale FeO.

Les états O 2s contribuent aux états profonds avec un pic observé dans la structure Fe/MgO/Fe et deux pics dans la structure Fe/MgO/Fe avec la couche interfaciale FeO. Nous nous attendions à cela en raison de la présence d'atomes O supplémentaires dans la deuxième structure. Ainsi, une forte hybridation des orbitales Fe 3d et O 2p dans la couche FeO a été observée en accord avec la Réf. [92].

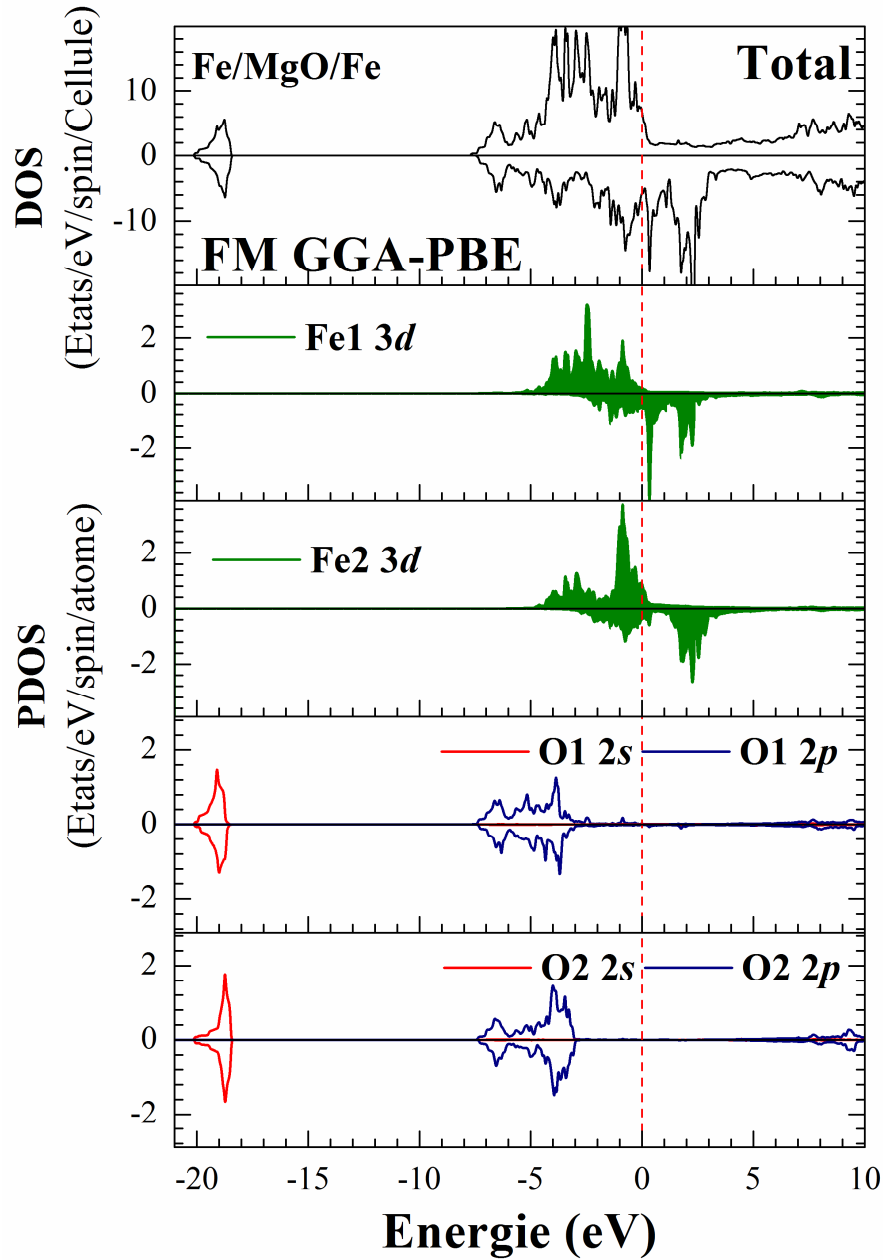


Fig. IV.5: La densité d'états totale (DOS) et celle partielle (PDOS) de la structure Fe/MgO/Fe dans la configuration de spin FM en utilisant GGA-PBE. La ligne verticale (ligne à tiret) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-majoritaires et spin-minoritaires, respectivement.

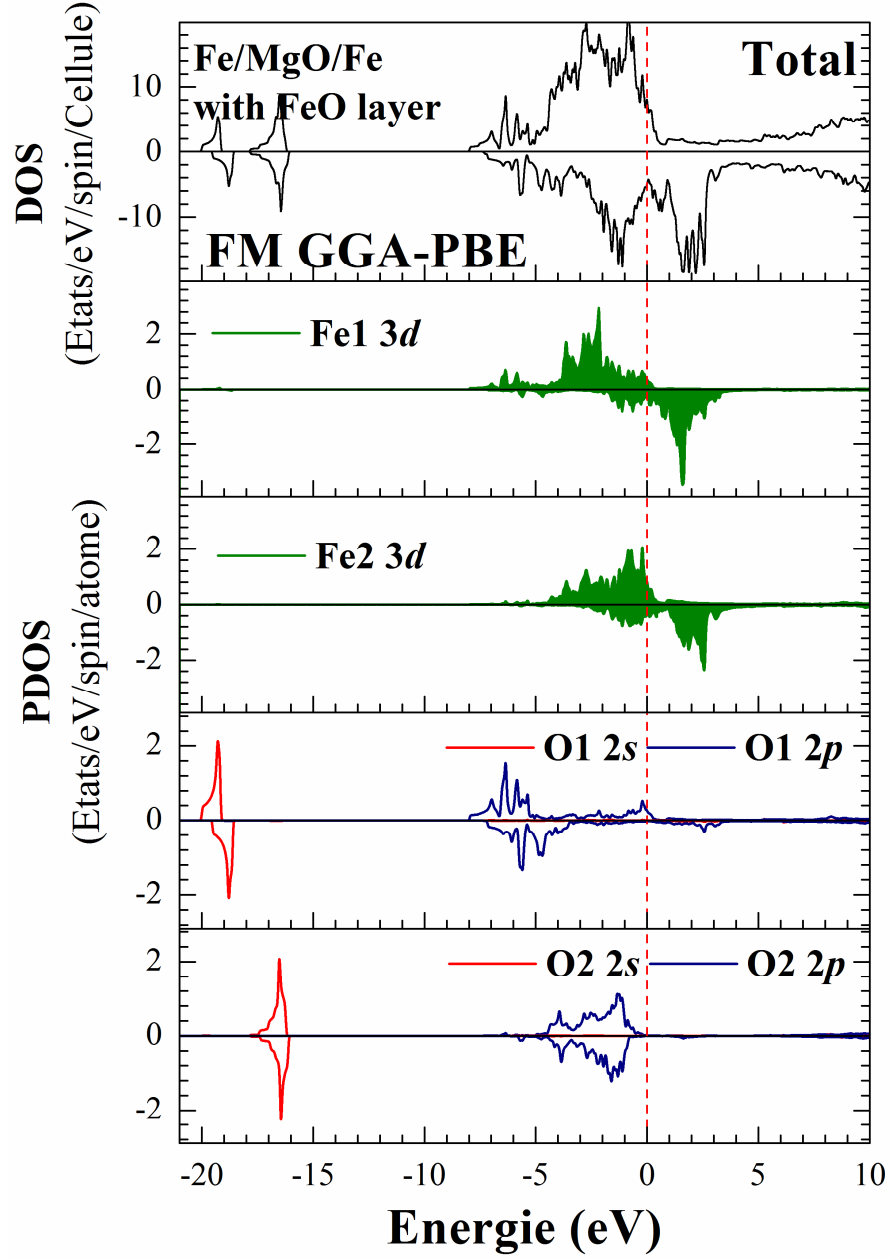


Fig. IV.6: La densité d'états totale (DOS) et partielle (PDOS) de la structure Fe/MgO/Fe avec des couches d'interfaces FeO dans la configuration de spin FM en utilisant GGA-PBE. La ligne verticale (ligne à tiret) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-majoritaires et spin-minoritaires, respectivement.

Cela a été suggéré pour influencer le couplage des états électroniques et par conséquent modifier la conductance tunnel. La magnétorésistance tunnel a été montrée par Zhang *et coll.* [92] à diminuer de façon monotone et exponentielle en fonction de la concentration en oxygène. De même, dans cette étude, nous nous attendons à ce que la présence de la couche interfaciale FeO dans la structure Fe/MgO/Fe diminue la TMR.

La polarisation de spin P calculée est de 7% dans la structure Fe/MgO/Fe, alors que la structure Fe/MgO/Fe avec la couche interfaciale FeO présente une polarisation P égale à 24%. L'augmentation de la polarisation est associée à la couche d'oxygène ajoutée. En conséquence, la polarisation s'avère extrêmement sensible à l'addition d'atomes d'oxygène entre les interfaces Fe/MgO.

IV. La densité de charge électronique

Le calcul de la densité de charge polarisée en spin qui est présentée généralement dans un plan, nous informe sur le transfert de charge en spin et par conséquent sur la nature de la liaison entre les atomes. Cette densité permet également d'étudier les jonctions et de prédire les relaxations entre les différentes couches. Ainsi, pour connaître la nature du caractère de la liaison, et l'origine du magnétisme de nos structures, nous avons calculé la densité de charge polarisée en spin pour les deux structures Fe/MgO/Fe sans et avec une couche interfaciale FeO dans la configuration FM.

Les figures IV.7 et IV.8 présentent la densité de charge polarisée en spin calculée pour les deux structures Fe/MgO/Fe sans et avec une couche interfaciale FeO dans la configuration FM, respectivement. La concentration de charge des spins majoritaires et minoritaires autour des atomes des différentes couches du Fe et des atomes d'oxygène proches de l'interface Fe/MgO est incomparable à celle autour des atomes O et Mg loin de l'interface.

La concentration la plus élevée de charge autour des atomes d'oxygène relativement aux atomes de Mg près de l'interface dans les deux directions de spin est bien visible dans les deux structures. Les densités de charge de spin pour les deux directions de spins majoritaires ($\rho^\uparrow$) et minoritaires ($\rho^\downarrow$) des deux structures Fe/MgO/Fe sans et avec la couche interfaciale FeO présentent un transfert de charge polarisée en spin proche de l'interface Fe/MgO et un fort caractère ionique dans la région de la barrière MgO. Cette caractéristique est également observée autour des interfaces Fe-O.

Les calculs de densité de charge de spin montrent aussi que la densité de charge de spin majoritaire diffère légèrement de celle de spin minoritaire en raison des distributions de spin ; par conséquent, le transfert de charge de spin est légèrement similaire dans les spins majoritaires et minoritaires.

Les tracés des contours des densités de charge magnétique (Figs. IV.7c et IV.8c), qui représentent la différence entre les densités de charge de spins majoritaires et minoritaires, c'est-à-dire $(\rho^\uparrow - \rho^\downarrow)$ pour les deux structures Fe/MgO/Fe sans et avec une couche interfaciale FeO sont similaires avec une légère différence près des interfaces Fe1-O1, qui est attribuée à la présence des atomes d'oxygène supplémentaires.

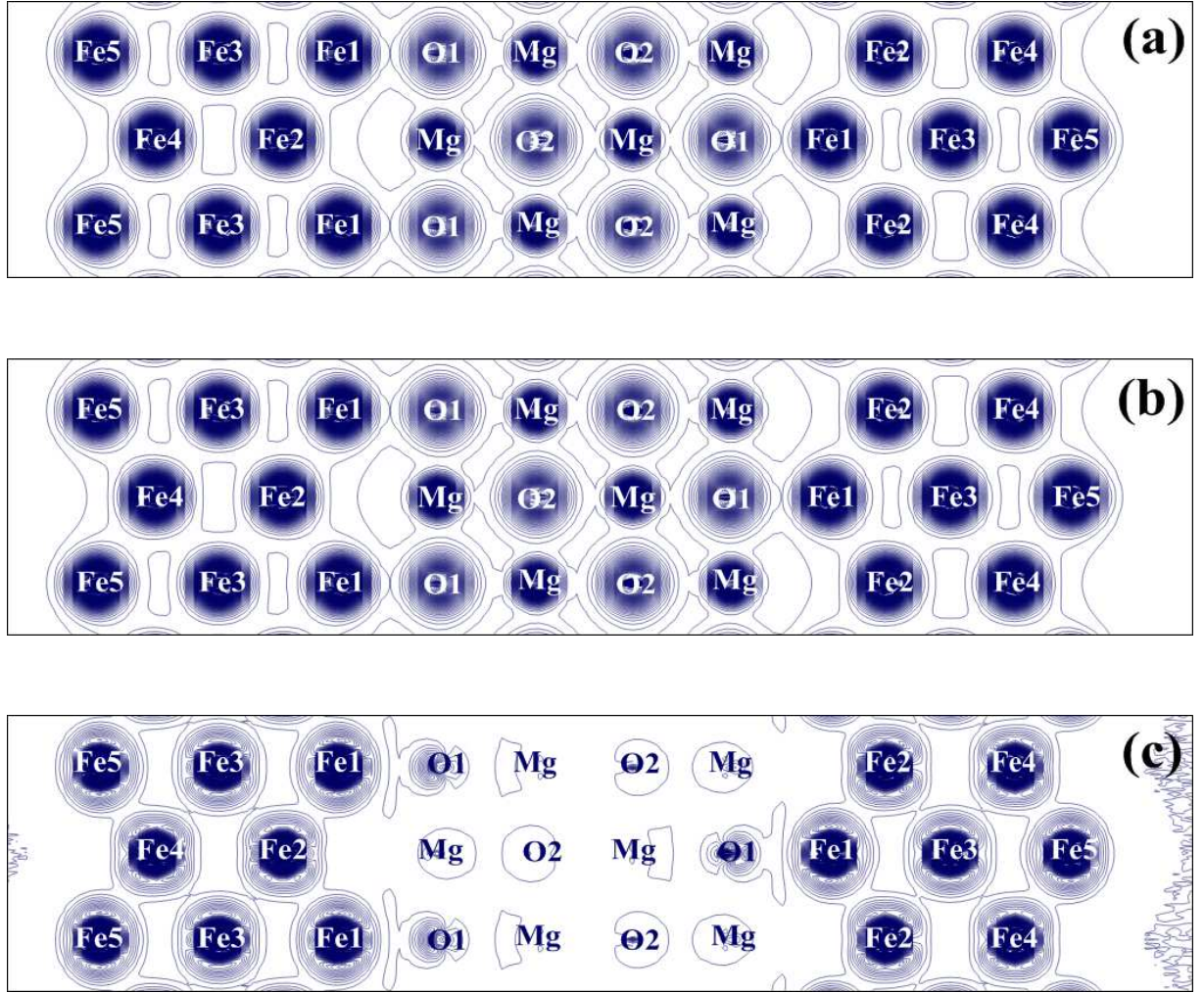


Fig. IV.7: Présentation en contour du calcul de la densité de charge totale dans le plan (001) de la structure Fe/MgO/Fe dans les deux directions de spins (a) majoritaires et (b) minoritaires et (c) la densité de charge de spin ($\rho^\uparrow - \rho^\downarrow$), en utilisant GGA-PBE.

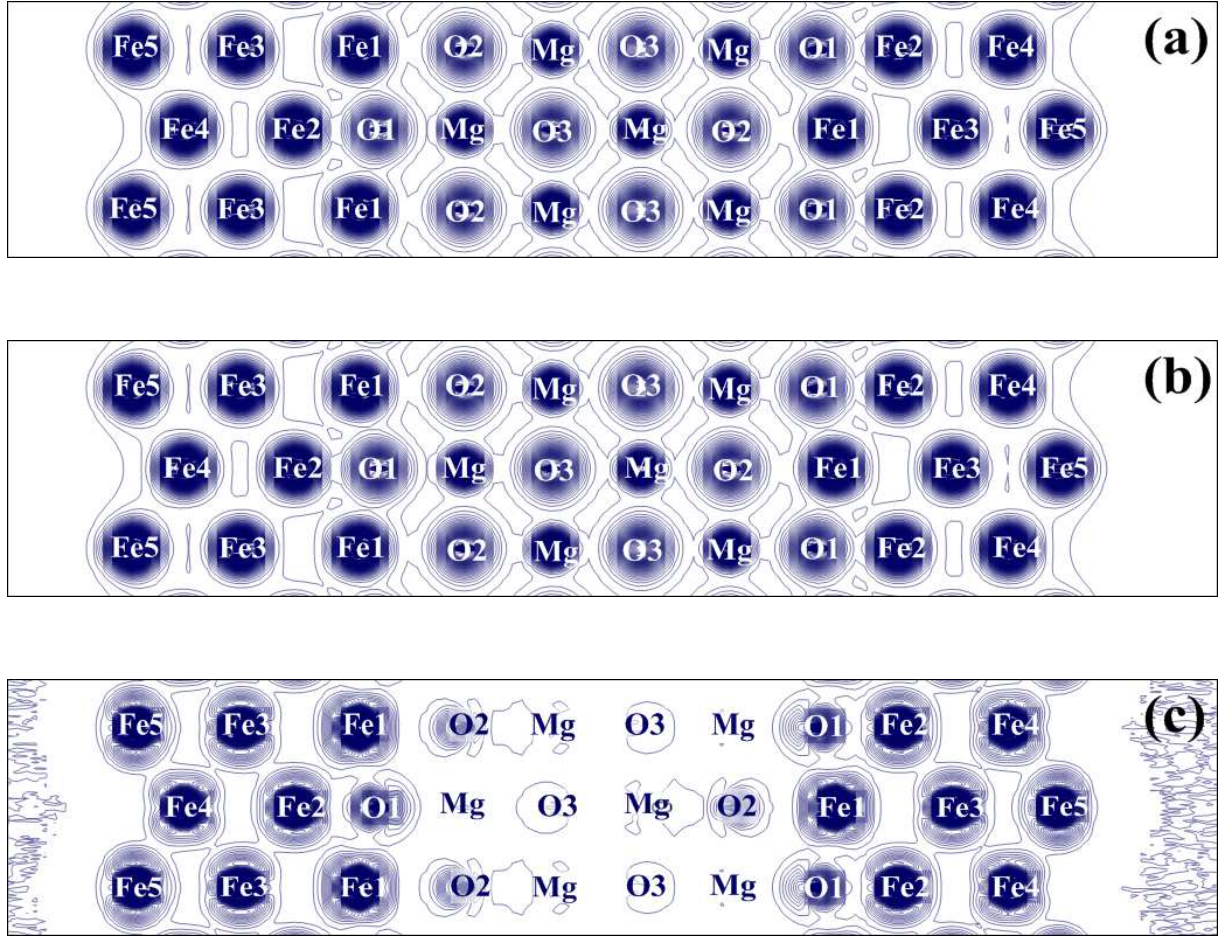


Fig. IV.8: Présentation en contour du calcul de la densité de charge totale dans le plan (001) de la structure Fe/MgO/Fe avec des couches d'interfaces FeO dans les deux directions de spins (a) majoritaires et (b) minoritaires et (c) la densité de charge de spin ($\rho^\uparrow - \rho^\downarrow$), en utilisant GGA-PBE.

La forme générale des distributions de charge de spin suggère que le magnétisme observé dans les deux structures provient des atomes Fe, ce qui confirme l'observation de la PDOS.

Selon l'échelle d'électronégativité de Pauling [194], les valeurs de l'électronégativité de chaque élément constituant la JTM sont 1.31 pour Mg, 3.44 pour O et 1.83 pour Fe. La différence entre les valeurs de l'électronégativité des atomes Fe et O ($\chi_{\text{O}} - \chi_{\text{Fe}} = 1.61$), et des atomes Mg et O ($\chi_{\text{O}} - \chi_{\text{Mg}} = 2.13$), implique un transfert de charge de l'atome Mg vers l'atome O dans les couches MgO et de l'atome Fe1 vers l'atome O1 au niveau de l'interface Fe/MgO, ce qui démontre que les structures possèdent un caractère ionique dans la barrière MgO et au niveau de l'interface FeO.

Les contours des densités de charge pour les directions de spins majoritaires (voir Figs. IV.7a et IV.8a) et minoritaires (voir Figs. IV.7b et IV.8b) des deux structures Fe/MgO/Fe sans et avec une couche interfaciale FeO montrent la présence d'un transfert de charge de l'atome Fe vers l'atome O au niveau de l'interface. Le facteur responsable du déplacement de la charge est la plus grande faculté des atomes d'oxygène d'attirer des électrons vers eux en raison de la différence entre les valeurs de l'électronégativité.

V. Etude de l'effet de la taille de la jonction sur l'interface Fe/MgO

Afin de voir si les relaxations structurales et la polarisation magnétique calculées à l'interface Fe/MgO ne sont pas affectées par un effet de taille finie non entièrement convergé, nous avons calculé les propriétés structurales, magnétiques et électroniques de la structure Fe/MgO/Fe avec une couche FeO en utilisant différentes tailles de la jonction en faisant varier le nombre de couches de MgO.

Cependant, des informations structurales fiables sur les interfaces entre Fe et MgO exigeraient la relaxation de la jonction pour un nombre variable de monocouches de MgO le long de l'axe z , et de telles informations basées sur des données expérimentales directes ne sont pas disponibles. Pour cela, nous avons utilisé différentes structures dont 1, 3, 4, 7, 9 et 11 monocouches de MgO pour la structure Fe/MgO/Fe avec une couche FeO. L'épaisseur du Fe a été fixée à 5 monocouches. Lors de l'optimisation de la géométrie, tous les atomes du MgO et des deux couches de Fe ont été relaxés.

Dans le Tableau IV.5, nous avons rapporté les propriétés structurales calculées pour différentes épaisseurs de MgO dans le système relaxé Fe/MgO/Fe avec une couche FeO. A partir du Tableau IV.5, on peut voir que le paramètre de réseau a de la structure considérée augmente avec le nombre de couches de MgO, et il se stabilise après 9 monocouches. Il faut aussi noter que le volume V change radicalement de 1 à 11 monocouches, mais le module de compressibilité B reste presque inchangé à partir de 4 monocouches de MgO.

Tableau IV.5: Les valeurs des calculs spin-polarisé en utilisant GGA-PBE, des paramètres structurales (volume d'équilibre V ($\text{\AA}^3$), paramètre de réseau d'équilibre a ($\text{\AA}$), et le rapport c/a), du module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' , et la polarisation P (en%) dans la configuration de spin FM de la structures relaxée Fe/MgO/Fe avec des couches d'interfaces FeO pour différentes épaisseurs de MgO. L'épaisseur du Fe est fixée à 5 monocouches.

Nombre de monocouches de MgO	V	a	c/a	B	B'	Polarisation P (%)
1	301.80	2.84	13.17	98	3.56	43
3	359.49	2.87	15.24	98	4.32	36
4	374.51	2.88	15.73	102	4.80	24
7	468.67	2.90	19.25	100	4.57	21
9	505.48	2.91	20.57	104	4.63	13
11	546.90	2.91	22.23	106	4.57	9

En outre, nous avons également étudié les distances entre les couches avec la variation de l'épaisseur de MgO dans le système relaxé Fe/MgO/Fe avec une couche FeO. Les variations des distances entre les couches avec l'épaisseur de MgO sont présentées sur la Fig. IV.9. Il existe une différence importante dans la relaxation à l'interface Fe/MgO de la structure Fe/MgO/Fe avec une couche FeO. L'optimisation de la géométrie, Fig. IV.9, montre une forte relaxation des atomes d'oxygène autour de l'interface Fe/MgO. Il est très important ici d'avoir les distances correctes entre les plans atomiques à l'interface.

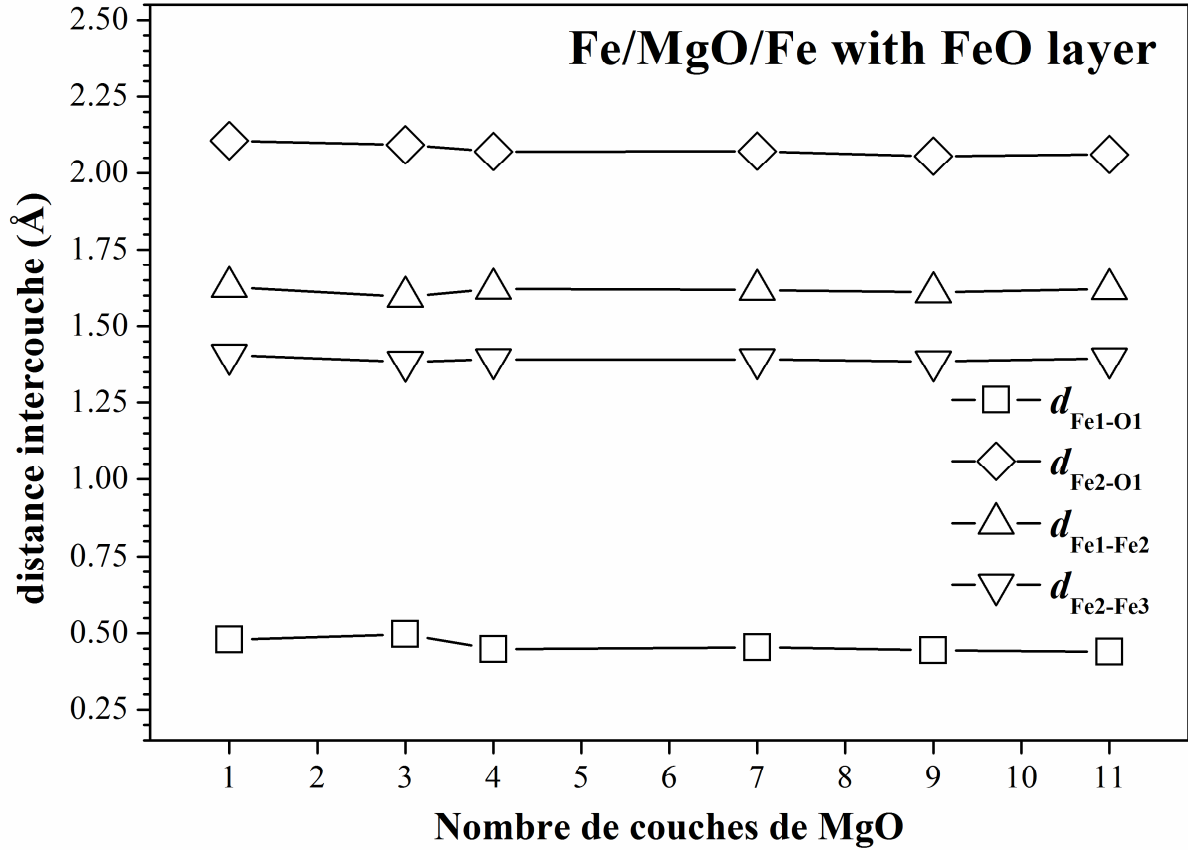


Fig. IV.9: Les distances entre les couches calculées pour différentes épaisseurs de MgO dans le système relaxé Fe/MgO/Fe avec des couches FeO dans la configuration de spin FM.

Il est à noter que toutes les distances intercouches calculées dépendent fortement de la disposition locale des atomes d'oxygène à l'interface Fe/MgO; la relaxation de ces atomes jouera donc un rôle crucial. La distance intercouches entre les deux premières couches $d_{\text{Fe1-Fe2}}$ se révèle inchangée avec les épaisseurs de MgO et proche de 1.62 Å pour les deux interfaces. La même tendance est visible dans les couches de Fe loin de l'interface. La distance intercouches $d_{\text{Fe1-O1}}$, semble affectée par la polarisation des deux interfaces proche de 0.45 Å. Une relaxation visible des atomes d'oxygène dans la couche FeO est due à la tendance des atomes d'oxygène à se relaxer vers la direction de la barrière MgO.

Les variations des moments magnétiques locaux μ_{Fe} des atomes de Fe avec les épaisseurs de MgO dans le système de couches Fe/MgO/Fe avec FeO relaxé sont présentées sur la Fig. IV.10. L'épaisseur de MgO ne modifie pas significativement les moments magnétiques des couches de Fe.

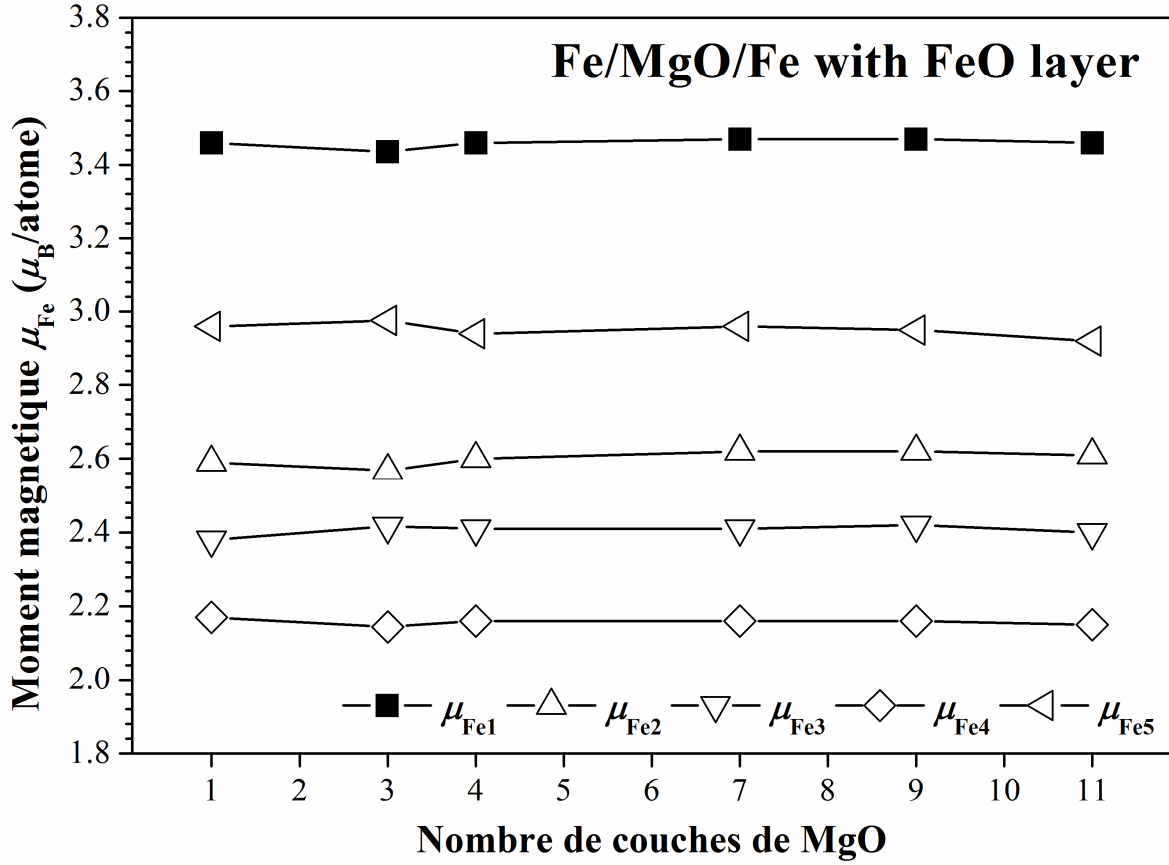


Fig. IV.10: Les valeurs du moment magnétique local μ_{Fe} des atomes Fe calculés pour différentes épaisseurs de MgO dans le système relaxé Fe/MgO/Fe avec des couches FeO dans la configuration de spin FM.

Sur la Fig. IV.11, la comparaison des densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS) calculées pour différentes épaisseurs de MgO dans le système relaxé Fe/MgO/Fe avec une couche FeO est présentée. Les profils des différentes DOS se ressemblent, avec une différence importante au niveau de Fermi, tandis que la polarisation semble jouer un rôle négligeable loin de l'interface. En utilisant la DOS, nous avons calculé la polarisation P pour les différentes épaisseurs de MgO dans la structure relaxée Fe/MgO/Fe avec une couche FeO comme indiqué dans le Tableau IV.5. À partir du Tableau IV.5, nous pouvons remarquer qu'avec l'augmentation de l'épaisseur de la barrière MgO, la polarisation a tendance à diminuer.

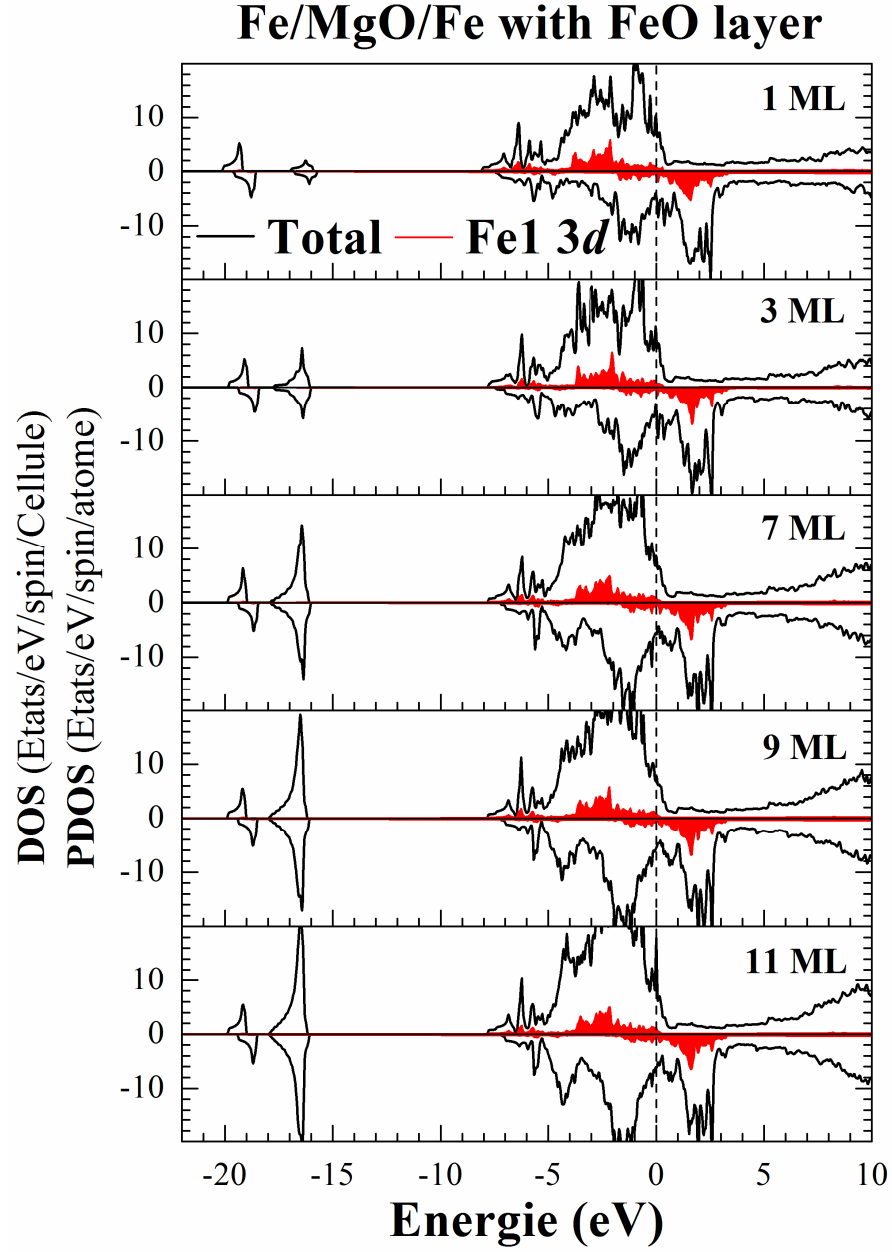
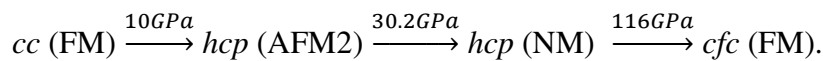


Fig. IV.11: La densité d'états totale (DOS) et partielle (PDOS) calculées en utilisant GGA-PBE pour différentes épaisseurs de MgO dans le système relaxé Fe/MgO/Fe avec des couches FeO dans la configuration de spin FM. La ligne verticale (ligne à tiret) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-majoritaires et spin-minoritaires, respectivement.

Le nombre de monocouches de MgO modifie qualitativement la polarisation de spin qui passe de 43% dans le cas de 1 monocouche à 9% dans celui de 11 monocouches. L'ajout des monocouches de MgO modifie remarquablement la polarisation de spin au niveau de Fermi.

Conclusion générale

Les propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques du Fe dans les phases de type *cc*, *cfc* et *hcp* avec des états non magnétiques, ferromagnétiques et antiferromagnétiques ont été étudiées en utilisant la méthode FP-LAPW dans le code WIEN2K. La stabilité relative des différentes phases et la transition de phase induite par la pression du Fe ont été déterminées. La phase *cc* (FM) du Fe a été trouvée comme étant la configuration préférée de l'état fondamental. En considérant l'enthalpie de formation en fonction de la pression, nous avons constaté que le chemin de transition de phase induite par la pression pour Fe à $T = 0$ K était:



L'étude introduit une nouvelle phase du Fe, qui est la phase *hcp* antiferromagnétique (AFM2) à une pression de transition $P_t \approx 10$ GPa.

Les paramètres du réseau optimisé, le module de compressibilité et l'énergie totale pour chaque phase considérée se sont avérés en bon accord avec les données expérimentales et théoriques disponibles. Les phases préférées déterminées pour la transition de phase induite par la pression pour Fe remplissent tous les critères de stabilité élastique et dynamique : elles sont élastiques et mécaniquement stables. La phase *hcp* (AFM2) du Fe se révèle être la phase la plus dure, sur la base des valeurs plus élevées des modules de cisaillement (G) et Young (E). Le coefficient de Poisson (ν) et le rapport de Pugh (G_H/B) pour les phases *cc* (FM) et *cfc* (FM) du Fe ont révélé que celles-ci étaient ductiles avec un caractère de liaison métallique, tandis que les phases *hcp* (NM) et *hcp* (AFM2) du Fe se sont avérées fragiles avec un caractère de liaison covalente. La phase *hcp* (AFM2) du Fe possède la température de Debye la plus élevée de 581 K par rapport aux autres phases de transition induites par la pression.

Comprendre le ferromagnétisme de type $3d$ dans le fer peut offrir de nouvelles possibilités pour le développement de nanostructures ferromagnétiques. Notre travail reste très modeste en comparaison avec ce qui peut réellement être accompli expérimentalement mais il a le mérite de pouvoir être un point de départ pour des études plus complexes et plus poussées de systèmes de plus en plus compliqués. Les résultats obtenus nous encouragent à poursuivre nos recherches dans cette voie. Une perspective intéressante sera d'aborder l'étude des hétérostructures à base d'autres éléments de transition comme le cobalt.

Une étude systématique sur les propriétés structurales, magnétiques et électroniques des JTM basée sur la structure Fe/MgO/Fe sans et avec la couche interfaciale FeO en utilisant la DFT et l'approximation GGA-PBE dans les deux configurations de spin FM et AFM sont évaluées.

Les deux structures Fe/MgO/Fe sans et avec la couche interfaciale FeO ont une configuration de l'état fondamental FM avec un moment magnétique total égal à $28 \mu_B$. Les résultats montrent une différence remarquable dans les propriétés structurales, électroniques et magnétiques entre les deux structures. L'impact de la relaxation structurale et de l'addition de l'oxygène sur la polarisation et le transfert de charge dans les JTM peut être observé sur la DOS et la densité de charge de spin, respectivement.

La PDOS pour des différents atomes Fe, Mg et O montre que la contribution principale au niveau de Fermi pour ces structures provient des états $3d$ du Fe. Le caractère magnétique tel qu'il apparaît dans les contours des densités de spin près de l'interface Fe/MgO peut être attribué à l'hybridation des états Fe $3d$ et O $2p$. De plus, compte tenu de la densité de charge de spin, les atomes du Fe sont responsables de la magnétisation observée près de l'interface. L'étude actuelle permet de mieux comprendre le rôle des effets de relaxation et de la polarisation des interfaces métal/oxyde, qui peuvent être importants dans d'autres systèmes spintroniques pertinents.

Nous avons démontré qu'il existe une différence remarquable dans la relaxation des atomes au niveau de l'interface Fe/MgO en changeant l'épaisseur de la barrière MgO dans la structure Fe/MgO/Fe avec une couche FeO. A travers nos calculs, nous avons observé que l'épaisseur de la barrière MgO ne modifie pas significativement les moments magnétiques des couches du Fe, et l'ajout des monocouches de MgO modifie remarquablement la polarisation de spin au niveau de Fermi.

Les références bibliographiques

- [1] O. Andersen, J. Madsen, U. Poulsen, O. Jepsen, and J. Kollar, "Magnetic ground state properties of transition metals," *Physica B+ C*, vol. 86, pp. 249-256, 1977.
- [2] S. Asano and J. Yamashita, "Ferromagnetism and Antiferromagnetism in 3 d Transition Metals," *Progress of Theoretical Physics*, vol. 49, pp. 373-387, 1973.
- [3] H. Capellmann, "The magnetism of iron and other 3-d transition metals," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 28, pp. 250-260, 1982.
- [4] C. Tian, D. Qian, D. Wu, R. He, Y. Wu, W. Tang, L. Yin, Y. Shi, G. Dong, and X. Jin, "Body-centered-cubic Ni and its magnetic properties," *Physical Review Letters*, vol. 94, p. 137210, 2005.
- [5] S. Tateno, K. Hirose, Y. Ohishi, and Y. Tatsumi, "The structure of iron in Earth's inner core," *Science*, vol. 330, pp. 359-361, 2010.
- [6] M. Pozzo and D. Alfe, "Electrical resistivity saturation of solid iron at Earth's core conditions from density functional theory," in *AGU Fall Meeting Abstracts*, 2016.
- [7] R. G. Trønnes, M. A. Baron, K. R. Eigenmann, M. G. Guren, B. H. Heyn, A. Løken, and C. E. Mohn, "Core formation, mantle differentiation and core-mantle interaction within Earth and the terrestrial planets," *Tectonophysics*, 2018.
- [8] K. Ohta, Y. Kuwayama, K. Hirose, K. Shimizu, and Y. Ohishi, "Experimental determination of the electrical resistivity of iron at Earth's core conditions," *Nature*, vol. 534, p. 95, 2016.
- [9] B. Gutenberg, *Physics of the Earth's Interior*: Elsevier, 2016.
- [10] J.-R. Petit, J. Jouzel, D. Raynaud, N. I. Barkov, J.-M. Barnola, I. Basile, M. Bender, J. Chappellaz, M. Davis, and G. Delaygue, "Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica," *Nature*, vol. 399, p. 429, 1999.
- [11] T. F. Stocker and D. G. Wright, "Rapid transitions of the ocean's deep circulation induced by changes in surface water fluxes," *Nature*, vol. 351, p. 729, 1991.
- [12] E. Maier-Reimer, U. Mikolajewicz, and K. Hasselmann, "Mean circulation of the Hamburg LSG OGCM and its sensitivity to the thermohaline surface forcing," *Journal of Physical Oceanography*, vol. 23, pp. 731-757, 1993.
- [13] M. Sarnthein, K. Winn, S. J. Jung, J. C. Duplessy, L. Labeyrie, H. Erlenkeuser, and G. Ganssen, "Changes in east Atlantic deepwater circulation over the last 30,000 years: Eight time slice reconstructions," *Paleoceanography*, vol. 9, pp. 209-267, 1994.
- [14] L. Vočadlo, G. A. de Wijs, G. Kresse, M. Gillan, and G. D. Price, "First principles calculations on crystalline and liquid iron at Earth's core conditions," *Faraday Discussions*, vol. 106, pp. 205-218, 1997.

- [15] M. Pozzo, C. Davies, D. Gubbins, and D. Alfe, "Thermal and electrical conductivity of iron at Earth's core conditions," *Nature*, vol. 485, p. 355, 2012.
- [16] M. Pozzo and D. Alfè, "Saturation of electrical resistivity of solid iron at Earth's core conditions," *SpringerPlus*, vol. 5, p. 256, 2016.
- [17] H. Gomi, K. Ohta, K. Hirose, S. Labrosse, R. Caracas, M. J. Verstraete, and J. W. Hernlund, "The high conductivity of iron and thermal evolution of the Earth's core," *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, vol. 224, pp. 88-103, 2013.
- [18] S. Anzellini, A. Dewaele, M. Mezouar, P. Loubeyre, and G. Morard, "Melting of iron at Earth's inner core boundary based on fast X-ray diffraction," *Science*, vol. 340, pp. 464-466, 2013.
- [19] M. Pozzo, C. Davies, D. Gubbins, and D. Alfè, "Thermal and electrical conductivity of solid iron and iron-silicon mixtures at Earth's core conditions," *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 393, pp. 159-164, 2014.
- [20] C. Davies, M. Pozzo, D. Gubbins, and D. Alfe, "Constraints from material properties on the dynamics and evolution of Earth's core," *Nature Geoscience*, vol. 8, pp. 678-685, 2015.
- [21] P.-W. Ma, S. Dudarev, and J. S. Wróbel, "Dynamic simulation of structural phase transitions in magnetic iron," *Physical Review B*, vol. 96, p. 094418, 2017.
- [22] A. Dewaele, V. Svitlyk, F. Bottin, J. Bouchet, and J. Jacobs, "Iron under conditions close to the α - γ - ϵ triple point," *Applied Physics Letters*, vol. 112, p. 201906, 2018.
- [23] S. Saxena, L. Dubrovinsky, P. Haggkvist, and Y. Cerenius, "Synchrotron X-ray study of iron at high pressure and temperature," *Science*, vol. 269, p. 1703, 1995.
- [24] D. Andrault, G. Fiquet, M. Kunz, F. Visocekas, and D. Häusermann, "The orthorhombic structure of iron: An in situ study at high-temperature and high-pressure," *Science*, vol. 278, pp. 831-834, 1997.
- [25] L. Stixrude, R. Cohen, and D. Singh, "Iron at high pressure: Linearized-augmented-plane-wave computations in the generalized-gradient approximation," *Physical Review B*, vol. 50, p. 6442, 1994.
- [26] P. Söderlind, J. A. Moriarty, and J. M. Wills, "First-principles theory of iron up to earth-core pressures: Structural, vibrational, and elastic properties," *Physical Review B*, vol. 53, p. 14063, 1996.
- [27] Y. S. Mohammed, Y. Yan, H. Wang, K. Li, and X. Du, "Stability of Ferromagnetism in Fe, Co, and Ni Metals under High Pressure with GGA and GGA+U," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 322, pp. 653-657, 2010.

- [28] M. Körling and J. Häglund, "Cohesive and electronic properties of transition metals: The generalized gradient approximation," *Physical Review B*, vol. 45, p. 13293, 1992.
- [29] M. Cococcioni and S. De Gironcoli, "Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+ U method," *Physical Review B*, vol. 71, p. 035105, 2005.
- [30] M. Pozzo and D. Alfe, "Hydrogen dissociation and diffusion on transition metal (= Ti, Zr, V, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Cu, Ag)-doped Mg (0001) surfaces," *International journal of hydrogen energy*, vol. 34, pp. 1922-1930, 2009.
- [31] E. G. Moroni and T. Jarlborg, "Bcc and hcp phase competition in Fe," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 33, p. 223, 1996.
- [32] J. Kübler, "Magnetic moments of ferromagnetic and antiferromagnetic bcc and fcc iron," *Physics Letters A*, vol. 81, pp. 81-83, 1981.
- [33] S. Mankovsky, S. Polesya, H. Ebert, W. Bensch, O. Mathon, S. Pascarelli, and J. Minár, "Pressure-induced bcc to hcp transition in Fe: Magnetism-driven structure transformation," *Physical Review B*, vol. 88, p. 184108, 2013.
- [34] A. P. Jephcoat, H. Mao, and P. M. Bell, "Static compression of iron to 78 GPa with rare gas solids as pressure-transmitting media," *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, vol. 91, pp. 4677-4684, 1986.
- [35] C. Kittel and P. McEuen, *Introduction to solid state physics* vol. 8: Wiley New York, 1996.
- [36] W. Zhong, G. Overney, and D. Toma, "Structural properties of Fe crystals," *Physical Review B*, vol. 47, p. 95, 1993.
- [37] G. Guo and H. Wang, "Gradient-corrected density functional calculation of elastic constants of Fe, Co and Ni in bcc, fcc and hcp structures," *Chinese Journal of Physics*, vol. 38, pp. 949-961, 2000.
- [38] G. Steinle-Neumann, L. Stixrude, and R. E. Cohen, "First-principles elastic constants for the hcp transition metals Fe, Co, and Re at high pressure," *Physical Review B*, vol. 60, p. 791, 1999.
- [39] H. Mao, Y. Wu, L. Chen, J. Shu, and A. P. Jephcoat, "Static compression of iron to 300 GPa and Fe_{0.8}Ni_{0.2} alloy to 260 GPa: Implications for composition of the core," *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, vol. 95, pp. 21737-21742, 1990.
- [40] X. Sha and R. Cohen, "First-principles thermoelasticity of bcc iron under pressure," *Physical Review B*, vol. 74, p. 214111, 2006.

- [41] K. J. Caspersen, A. Lew, M. Ortiz, and E. A. Carter, "Importance of shear in the bcc-to-hcp transformation in iron," *Physical Review Letters*, vol. 93, p. 115501, 2004.
- [42] G. Simmons and H. Wang, "Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Average Properties—A Handbook," ed: Cambridge, MA: MIT Press, 1971.
- [43] H. H. Pham and T. Çagin, "Lattice dynamics and second and third order elastic constants of iron at elevated pressures," *Computers, Materials & Continua (CMC)*, vol. 16, p. 175, 2010.
- [44] N. Ishimatsu, H. Maruyama, N. Kawamura, M. Suzuki, Y. Ohishi, and O. Shimomura, "Stability of ferromagnetism in Fe, Co, and Ni metals under high pressure," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 76, pp. 064703-064703, 2007.
- [45] S. Blügel, M. Weinert, and P. Dederichs, "Ferromagnetism and antiferromagnetism of 3d-metal overlayers on metals," *Physical Review Letters*, vol. 60, p. 1077, 1988.
- [46] P. Marcus and V. Moruzzi, "Magnetism of metastable phases: Band theory and epitaxy," *Journal of Applied Physics*, vol. 63, pp. 4045-4050, 1988.
- [47] V. Moruzzi, "Singular volume dependence of transition-metal magnetism," *Physical Review Letters*, vol. 57, p. 2211, 1986.
- [48] M. Černý, J. Pokluda, M. Šob, M. Friák, and P. Šandera, "Ab initio calculations of elastic and magnetic properties of Fe, Co, Ni, and Cr crystals under isotropic deformation," *Physical Review B*, vol. 67, p. 035116, 2003.
- [49] I. Yang, S. Y. Savrasov, and G. Kotliar, "Importance of correlation effects on magnetic anisotropy in Fe and Ni," *Physical Review Letters*, vol. 87, p. 216405, 2001.
- [50] I. Leonov, A. Poteryaev, Y. N. Gornostyrev, A. Lichtenstein, M. Katsnelson, V. Anisimov, and D. Vollhardt, "Electronic correlations determine the phase stability of iron up to the melting temperature," *Scientific reports*, vol. 4, p. 5585, 2014.
- [51] H. Hasegawa and D. Pettifor, "Microscopic theory of the temperature-pressure phase diagram of iron," *Physical Review Letters*, vol. 50, p. 130, 1983.
- [52] W. Bassett and E. Huang, "Mechanism of the body-centered cubic—hexagonal close-packed phase transition in iron," *Science*, vol. 238, pp. 780-783, 1987.
- [53] R. Taylor, M. Pasternak, and R. Jeanloz, "Hysteresis in the high pressure transformation of bcc-to hcp-iron," *Journal of Applied Physics*, vol. 69, pp. 6126-6128, 1991.
- [54] M. Ekman, B. Sadigh, K. Einarsson, and P. Blaha, "Ab initio study of the martensitic bcc-hcp transformation in iron," *Physical Review B*, vol. 58, p. 5296, 1998.
- [55] L. Vočadlo, I. G. Wood, M. J. Gillan, J. Brodholt, D. P. Dobson, G. D. Price, and D. Alfè, "The stability of bcc-Fe at high pressures and temperatures with respect to

- tetragonal strain," *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, vol. 170, pp. 52-59, 2008.
- [56] M. Ross, D. A. Young, and R. Grover, "Theory of the iron phase diagram at Earth core conditions," *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, vol. 95, pp. 21713-21716, 1990.
- [57] M. Julliere, "Tunneling between ferromagnetic films," *Physics Letters A*, vol. 54, pp. 225-226, 1975.
- [58] M. Stilling, "Magnetoresistance in MgO-based tunnel junctions with Fe, Co, and FeCo electrodes," Nano-Science Center and Niels Bohr Institute, 2008.
- [59] K. Stokbro, M. Stilling, and K. Flensberg, "First principles Modeling of Magnetoresistance in Magnetic Memory devices," *Bulletin of the American Physical Society*, vol. 52, 2007.
- [60] M. Stilling, K. Stokbro, and K. Flensberg, "Electronic transport in crystalline magnetotunnel junctions: effects of structural disorder," *Journal of computer-aided materials design*, vol. 14, pp. 141-149, 2007.
- [61] M. Stilling, K. Stokbro, and K. Flensberg, "Crystalline Magnetotunnel Junctions: Fe-MgO-Fe, Fe-FeOMgO-Fe and Fe-AuMgOAu-Fe," *Molecular Simulation*, vol. 33, pp. 557-561, 2007.
- [62] S. S. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P. M. Rice, B. Hughes, M. Samant, and S.-H. Yang, "Giant tunnelling magnetoresistance at room temperature with MgO (100) tunnel barriers," *Nature materials*, vol. 3, p. 862, 2004.
- [63] D. D. Djayaprawira, K. Tsunekawa, M. Nagai, H. Maehara, S. Yamagata, N. Watanabe, S. Yuasa, Y. Suzuki, and K. Ando, "230% room-temperature magnetoresistance in CoFeB/ MgO/ CoFeB magnetic tunnel junctions," *Applied Physics Letters*, vol. 86, p. 092502, 2005.
- [64] W. J. Gallagher and S. S. Parkin, "Development of the magnetic tunnel junction MRAM at IBM: From first junctions to a 16-Mb MRAM demonstrator chip," *IBM Journal of Research and Development*, vol. 50, pp. 5-23, 2006.
- [65] J. D. Burton, S. S. Jaswal, E. Y. Tsybal, O. Mryasov, and O. Heinonen, "Atomic and electronic structure of the Co Fe B/ Mg O interface from first principles," *Applied Physics Letters*, vol. 89, p. 142507, 2006.
- [66] Y.-s. Choi and K. Tsunekawa, "Significant reduction of coercivity without reduction of tunneling magnetoresistance ratio of Co Fe B/ Mg O/ Co Fe B-based magnetic tunnel

- p junction using sandwich-structured free layer,"
- Applied Physics Letters*
- , vol. 91, p. 172507, 2007.
- [67] J.-G. J. Zhu and C. Park, "Magnetic tunnel junctions," *Materials today*, vol. 9, pp. 36-45, 2006.
 - [68] S. Yuasa and D. Djayaprawira, "Giant tunnel magnetoresistance in magnetic tunnel junctions with a crystalline MgO (0 0 1) barrier," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 40, p. R337, 2007.
 - [69] M. Müller, F. Matthes, and C. M. Schneider, "Photoemission study of the Fe (001)/Mg O interface for varying oxidation conditions of magnesium oxide," *Journal of Applied Physics*, vol. 101, p. 09G519, 2007.
 - [70] L. Plucinski, Y. Zhao, B. Sinkovic, and E. Vescovo, "MgO/Fe (100) interface: A study of the electronic structure," *Physical Review B*, vol. 75, p. 214411, 2007.
 - [71] G. Miao, Y. J. Park, J. Moodera, M. Seibt, G. Eilers, and M. Münzenberg, "Disturbance of tunneling coherence by oxygen vacancy in epitaxial Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions," *Physical Review Letters*, vol. 100, p. 246803, 2008.
 - [72] Y. Ke, K. Xia, and H. Guo, "Oxygen-vacancy-induced diffusive scattering in Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions," *Physical Review Letters*, vol. 105, p. 236801, 2010.
 - [73] J. Teixeira, J. Ventura, J. Araujo, J. Sousa, P. Wisniowski, S. Cardoso, and P. Freitas, "Resonant tunneling through electronic trapping states in thin MgO magnetic junctions," *Physical Review Letters*, vol. 106, p. 196601, 2011.
 - [74] B. Taudul, M. Bowen, and M. Alouani, "Impact of single and double oxygen vacancies on electronic transport in Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions," *arXiv preprint arXiv:1904.02554*, 2019.
 - [75] H. Yang, M. Chshiev, A. Kalitsov, A. Schuhl, and W. Butler, "Effect of structural relaxation and oxidation conditions on interlayer exchange coupling in Fe| MgO| Fe tunnel junctions," *Applied Physics Letters*, vol. 96, p. 262509, 2010.
 - [76] X. Feng, O. Bengone, M. Alouani, S. Lebegue, I. Rungger, and S. Sanvito, "Effects of structural relaxation on calculations of the interface and transport properties of fe/mgo (001) tunnel junctions," *Physical Review B*, vol. 79, p. 174414, 2009.
 - [77] W. Butler, X.-G. Zhang, T. Schulthess, and J. MacLaren, "Spin-dependent tunneling conductance of Fe| MgO| Fe sandwiches," *Physical Review B*, vol. 63, p. 054416, 2001.
 - [78] H. Meyerheim, R. Popescu, J. Kirschner, N. Jedrecy, M. Sauvage-Simkin, B. Heinrich, and R. Pinchaux, "Geometrical and compositional structure at metal-oxide interfaces: MgO on Fe (001)," *Physical Review Letters*, vol. 87, p. 076102, 2001.

- [79] H. Meyerheim, R. Popescu, N. Jedrecy, M. Vedpathak, M. Sauvage-Simkin, R. Pinchaux, B. Heinrich, and J. Kirschner, "Surface x-ray diffraction analysis of the MgO/Fe (001) interface: Evidence for an FeO layer," *Physical Review B*, vol. 65, p. 144433, 2002.
- [80] J. Mathon and A. Umerski, "Theory of tunneling magnetoresistance of an epitaxial Fe/MgO/Fe (001) junction," *Physical Review B*, vol. 63, p. 220403, 2001.
- [81] W. Wulfhekel, M. Klaua, D. Ullmann, F. Zavaliche, J. Kirschner, R. Urban, T. Monchesky, and B. Heinrich, "Single-crystal magnetotunnel junctions," *Applied Physics Letters*, vol. 78, pp. 509-511, 2001.
- [82] C. Li and A. J. Freeman, "Giant monolayer magnetization of Fe on MgO: A nearly ideal two-dimensional magnetic system," *Physical Review B*, vol. 43, p. 780, 1991.
- [83] T. Kanaji, K. Asano, and S. Nagata, "Behaviour of impurity atoms and adsorbed oxygen atoms on (001) face of iron epitaxial film," *Vacuum*, vol. 23, pp. 55-59, 1973.
- [84] T. Kanaji, T. Kagotani, and S. Nagata, "Auger and loss spectroscopy study of surface contamination effect on the growth mode of iron epitaxial films on MgO (001)," *Thin Solid Films*, vol. 32, pp. 217-219, 1976.
- [85] T. Urano and T. Kanaji, "Atomic and electronic structure of ultrathin iron film on MgO (001) surface," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 57, pp. 3403-3410, 1988.
- [86] J. Lawler, R. Schad, S. Jordan, and H. Van Kempen, "Structure of epitaxial Fe films on MgO (100)," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 165, pp. 224-226, 1997.
- [87] S. Ikeda, J. Hayakawa, Y. Ashizawa, Y. Lee, K. Miura, H. Hasegawa, M. Tsunoda, F. Matsukura, and H. Ohno, "Tunnel magnetoresistance of 604% at 300 K by suppression of Ta diffusion in Co Fe B/ Mg O/ Co Fe B pseudo-spin-valves annealed at high temperature," *Applied Physics Letters*, vol. 93, p. 082508, 2008.
- [88] C. Tiusan, F. Greullet, M. Hehn, F. Montaigne, S. Andrieu, and A. Schuhl, "Spin tunnelling phenomena in single-crystal magnetic tunnel junction systems," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 19, p. 165201, 2007.
- [89] F. Bonell, S. Andrieu, A. Bataille, C. Tiusan, and G. Lengaigne, "Consequences of interfacial Fe-O bonding and disorder in epitaxial Fe/MgO/Fe (001) magnetic tunnel junctions," *Physical Review B*, vol. 79, p. 224405, 2009.
- [90] K. Tamanoi, M. Sato, M. Oogane, Y. Ando, T. Tanaka, Y. Uehara, and T. Uzumaki, "Electrical conductance properties for magnetic tunnel junctions with MgO barriers," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 320, pp. 2959-2962, 2008.

- [91] J. P. Velez, K. D. Belashchenko, S. S. Jaswal, and E. Y. Tsymbal, "Effect of oxygen vacancies on spin-dependent tunneling in Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions," *Applied Physics Letters*, vol. 90, p. 072502, 2007.
- [92] X.-G. Zhang, W. Butler, and A. Bandyopadhyay, "Effects of the iron-oxide layer in Fe-FeO-MgO-Fe tunneling junctions," *Physical Review B*, vol. 68, p. 092402, 2003.
- [93] P. Mavropoulos, N. Papanikolaou, and P. Dederichs, "Complex band structure and tunneling through ferromagnet/insulator/ferromagnet junctions," *Physical Review Letters*, vol. 85, p. 1088, 2000.
- [94] C. Heiliger, P. Zahn, B. Y. Yavorsky, and I. Mertig, "Interface structure and bias dependence of $\text{Fe}/\text{MgO}/\text{Fe}$ tunnel junctions: Ab initio calculations," *Physical Review B*, vol. 73, p. 214441, 2006.
- [95] M. Seike, T. Fukushima, K. Sato, and H. Katayama-Yoshida, "Self-organized ferromagnetic nanowires in MgO-based magnetic tunnel junctions," *Solid State Communications*, vol. 167, pp. 14-17, 2013.
- [96] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Physical Review*, vol. 136, pp. B864-B871, 1964.
- [97] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical Review*, vol. 140, p. A1133, 1965.
- [98] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, *Density Functional Theory*: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1990.
- [99] R. G. Parr and R. G. P. W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*: Oxford University Press, USA, 1989.
- [100] W. Kohn, "Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals," *Reviews of Modern Physics*, vol. 71, pp. 1253-1266, 1999.
- [101] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur Quantentheorie der Molekeln," *Annalen der Physik*, vol. 389, pp. 457-484, 1927.
- [102] D. R. Hartree, "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1928, pp. 89-110.
- [103] V. Fock, "Self consistent field (mit Austausch für Natrium)," *Zeitschrift für Physik*, vol. 62, pp. 795-805, 1930.
- [104] L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 23, pp. 542-548, 1927.

- [105] E. Fermi, "Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente," *Zeitschrift für Physik*, vol. 48, pp. 73-79, 1928.
- [106] M. Levy, "Electron densities in search of Hamiltonians," *Physical Review A*, vol. 26, p. 1200, 1982.
- [107] L. J. Sham and W. Kohn, "One-Particle Properties of an Inhomogeneous Interacting Electron Gas," *Physical Review*, vol. 145, pp. 561-567, 1966.
- [108] P. A. Dirac, "Quantum mechanics of many-electron systems," in *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1929, pp. 714-733.
- [109] D. M. Ceperley and B. J. Alder, "Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method," *Physical Review Letters*, vol. 45, pp. 566-569, 1980.
- [110] J. P. Perdew and Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy," *Physical Review B*, vol. 45, pp. 13244-13249, 1992.
- [111] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior," *Physical Review A*, vol. 38, pp. 3098-3100, 1988.
- [112] D. C. Langreth and M. J. Mehl, "Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties," *Physical Review B*, vol. 28, pp. 1809-1834, 1983.
- [113] B. Hammer, K. W. Jacobsen, and J. K. Nørskov, "Role of nonlocal exchange correlation in activated adsorption," *Physical Review Letters*, vol. 70, pp. 3971-3974, 1993.
- [114] J. Perdew, "Electronic Structure of Solids' 91 ed P Ziesche and H Eschrig (Berlin: Akademie) Perdew JP, Chevary JA, Vosko SH, Jackson KA, Pederson MR, Singh DJ and Fiolhais C 1992," *Phys. Rev. B*, vol. 46, p. 6671, 1991.
- [115] J. P. Perdew and W. Yue, "Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation," *Physical Review B*, vol. 33, pp. 8800-8802, 1986.
- [116] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation," *Physical Review B*, vol. 46, pp. 6671-6687, 1992.
- [117] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, "Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation," *Physical Review B*, vol. 48, pp. 4978-4978, 1993.

- [118] J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, "Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system," *Physical Review B*, vol. 54, pp. 16533-16539, 1996.
- [119] J. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Phys rev lett 77: 3865," *Errata:(1997) Phys Rev Lett*, vol. 78, p. 1396, 1996.
- [120] U. Von Barth and L. Hedin, "A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i," *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 5, p. 1629, 1972.
- [121] E. L. Shirley and R. M. Martin, "GW quasiparticle calculations in atoms," *Physical Review B*, vol. 47, p. 15404, 1993.
- [122] D. J. Singh and L. Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method*: Springer, 2005.
- [123] J. C. Phillips, "Energy-band interpolation scheme based on a pseudopotential," *Physical Review*, vol. 112, p. 685, 1958.
- [124] F. Bloch, "Quantum mechanics of electrons in crystal lattices," *Z. Phys*, vol. 52, pp. 555-600, 1928.
- [125] J. Slater, "Suggestions from Solid-State Theory Regarding Molecular Calculations," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 43, pp. S228-S228, 1965.
- [126] J. Slater, "Space Groups and Wave-Function Symmetry in Crystals," *Reviews of Modern Physics*, vol. 37, p. 68, 1965.
- [127] J. M. Wills and B. R. Cooper, "Synthesis of band and model Hamiltonian theory for hybridizing cerium systems," *Physical Review B*, vol. 36, p. 3809, 1987.
- [128] O. K. Andersen, "Linear methods in band theory," *Physical Review B*, vol. 12, pp. 3060-3083, 1975.
- [129] J. Slater, "Wave functions in a periodic potential," *Physical Review*, vol. 51, p. 846, 1937.
- [130] J. Slater, "Energy band calculations by the augmented plane wave method," *Advances in quantum chemistry*, vol. 1, p. 35, 1964.
- [131] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, "Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O₂ molecule," *Physical Review B*, vol. 24, pp. 864-875, 1981.
- [132] N. Ashcroft, "ND Mermin Solid state physics," *Saunders College, Philadelphia*, 1976.
- [133] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. Arias, and J. Joannopoulos, "Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients," *Reviews of Modern Physics*, vol. 64, p. 1045, 1992.

- [134] S. Cottenier, "Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction," *Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium*, vol. 4, p. 41, 2002.
- [135] D. R. Hamann, "Semiconductor Charge Densities with Hard-Core and Soft-Core Pseudopotentials," *Physical Review Letters*, vol. 42, pp. 662-665, 1979.
- [136] M. Weinert, "Solution of Poisson's equation: Beyond Ewald-type methods," *Journal of Mathematical Physics*, vol. 22, pp. 2433-2439, 1981.
- [137] J. C. Slater, "A Simplification of the Hartree-Fock Method," *Physical Review*, vol. 81, pp. 385-390, 1951.
- [138] R. M. Dreizler and E. Engel, *Density functional theory*: Springer, 2011.
- [139] J. Chevary, S. Vosko, and K. A. Jackson, "Pederson, MR; Singh, DJ; Fiolhais, C. Erratum: Atoms, Molecules, Solids, and Surfaces: Applications of the Generalized Gradient: Approximation for Exchange and Correlation," *Phys. Rev. B*, vol. 48, p. 4978, 1993.
- [140] R. C. Singleton, "An algorithm for computing the mixed radix fast Fourier transform," *Audio and Electroacoustics, IEEE Transactions on*, vol. 17, pp. 93-103, 1969.
- [141] A. McLaren, "Optimal numerical integration on a sphere," *Mathematics of Computation*, vol. 17, pp. 361-383, 1963.
- [142] L. Mattheiss and D. Hamann, "Linear augmented-plane-wave calculation of the structural properties of bulk Cr, Mo, and W," *Physical Review B*, vol. 33, p. 823, 1986.
- [143] E. Wigner, "On the Interaction of Electrons in Metals," *Physical Review*, vol. 46, pp. 1002-1011, 1934.
- [144] D. Singh and H. Krakauer, "*H*-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented-plane-wave calculations," *Physical Review B*, vol. 43, pp. 1441-1445, 1991.
- [145] S. Goedecker and K. Maschke, "Alternative approach to separable first-principles pseudopotentials," *Physical Review B*, vol. 42, pp. 8858-8863, 1990.
- [146] D. J. Singh, K. Schwarz, and P. Blaha, "Electric-field gradients in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$: Discrepancy between experimental and local-density-approximation charge distributions," *Physical Review B*, vol. 46, pp. 5849-5852, 1992.
- [147] T. Takeda and J. Kubler, "Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations," *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 9, p. 661, 1979.
- [148] J. Petrů and L. Smrčka, "Quadratic augmented plane wave method for self-consistent band structure calculations," *Czechoslovak Journal of Physics B*, vol. 35, pp. 62-71, 1985.

- [149] L. Smrčka, "Linearized augmented plane wave method utilizing the quadratic energy expansion of radial wave functions," *Czechoslovak Journal of Physics B*, vol. 34, pp. 694-704, 1984.
- [150] D. Shaughnessy, G. Evans, and M. Darby, "An improved LAPW method for the calculation of self-consistent electronic band structures," *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 17, p. 1671, 1987.
- [151] E. Sjöstedt, L. Nordström, and D. J. Singh, "An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method," *Solid State Communications*, vol. 114, pp. 15-20, 2000.
- [152] D. Singh, "Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states," *Physical Review B*, vol. 43, pp. 6388-6392, 1991.
- [153] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran, and L. D. Marks, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2018.
- [154] K. Schwarz and P. Blaha, "Description of an LAPW DF program (WIEN95)," in *Quantum-Mechanical Ab-initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials*, ed: Springer, 1996, pp. 139-153.
- [155] K. Schwarz and P. Blaha, "Solid state calculations using WIEN2k," *Computational Materials Science*, vol. 28, pp. 259-273, 2003.
- [156] K. Schwarz, P. Blaha, and S. Trickey, "Electronic structure of solids with WIEN2k," *Molecular Physics*, vol. 108, pp. 3147-3166, 2010.
- [157] P. Blaha, K. Schwarz, and P. Herzig, "First-principles calculation of the electric field gradient of Li 3 N," *Physical Review Letters*, vol. 54, p. 1192, 1985.
- [158] P. Dufek, P. Blaha, and K. Schwarz, "Determination of the Nuclear Quadrupole Moment of ^{57}Fe ," *Physical Review Letters*, vol. 75, pp. 3545-3548, 1995.
- [159] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," *Physical Review B*, vol. 13, pp. 5188-5192, 1976.
- [160] F. D. Murnaghan, "The Compressibility of Media under Extreme Pressures," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 30, pp. 244-247, September 15, 1944 1944.
- [161] R. P. Feynman, "Forces in molecules," *Physical Review*, vol. 56, p. 340, 1939.
- [162] A. H. Reshak and M. Jamal, "DFT calculation for elastic constants of orthorhombic structure within WIEN2K code: A new package (ortho-elastic)," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 543, pp. 147-151, 2012.

- [163] D. Koelling and B. Harmon, "A technique for relativistic spin-polarised calculations," *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 10, p. 3107, 1977.
- [164] G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, and L. Nordström, "Efficient linearization of the augmented plane-wave method," *Physical Review B*, vol. 64, p. 195134, 2001.
- [165] K. Schwarz, P. Blaha, and G. Madsen, "Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences," *Computer physics communications*, vol. 147, pp. 71-76, 2002.
- [166] G. Kresse, J. Furthmüller, and J. Hafner, "Ab initio force constant approach to phonon dispersion relations of diamond and graphite," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 32, p. 729, 1995.
- [167] K. Parlinski, Z. Li, and Y. Kawazoe, "First-principles determination of the soft mode in cubic ZrO₂," *Physical Review Letters*, vol. 78, p. 4063, 1997.
- [168] A. Togo, L. Chaput, I. Tanaka, and G. Hug, "First-principles phonon calculations of thermal expansion in Ti₃SiC₂, Ti₃AlC₂, and Ti₃GeC₂," *Physical Review B*, vol. 81, p. 174301, 2010.
- [169] A. Togo and I. Tanaka, "First principles phonon calculations in materials science," *Scripta Materialia*, vol. 108, pp. 1-5, 2015.
- [170] K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," *Journal of applied crystallography*, vol. 44, pp. 1272-1276, 2011.
- [171] O. L. Anderson, "Iron: beta phase frays," *Science*, vol. 278, pp. 821-822, 1997.
- [172] I. Leonov, A. Poteryaev, V. Anisimov, and D. Vollhardt, "Calculated phonon spectra of paramagnetic iron at the α - γ phase transition," *Physical Review B*, vol. 85, p. 020401, 2012.
- [173] G. Cort, R. Taylor, and J. Willis, "Search for magnetism in hcp ϵ -Fe," *Journal of Applied Physics*, vol. 53, pp. 2064-2065, 1982.
- [174] J. Wicks, J. Jackson, and W. Sturhahn, "Very low sound velocities in iron-rich (Mg, Fe) O: Implications for the core-mantle boundary region," *Geophysical Research Letters*, vol. 37, 2010.
- [175] E. J. Garnero and D. V. Helmberger, "A very slow basal layer underlying large-scale low-velocity anomalies in the lower mantle beneath the Pacific: evidence from core phases," *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, vol. 91, pp. 161-176, 1995.

- [176] R. Hill, "The elastic behaviour of a crystalline aggregate," *Proceedings of the Physical Society. Section A*, vol. 65, p. 349, 1952.
- [177] M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*: Clarendon Press, 1954.
- [178] S. Pugh, "XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals," *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 45, pp. 823-843, 1954.
- [179] H. Benaissa, H. Bendaoud, S. Amari, K. Obodo, L. Beldi, and B. Bouhafs, "Electronic and mechanical properties of MgN compound: Prediction of stable half-metallic ferromagnet in NaCl and ZB phases," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 466, pp. 28-37, 2018.
- [180] L. Beldi, H. Bendaoud, K. Obodo, B. Abbar, and B. Bouhafs, "Density functional theory studies of the SrC and SrN compounds," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 237, p. 121875, 2019.
- [181] I. Frantsevich, F. Voronov, and S. Bokuta, "In IN Frantsevich," *Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators Handbook*, p. 60, 1983.
- [182] J. Haines, J. Leger, and G. Bocquillon, "Synthesis and design of superhard materials," *Annual Review of Materials Research*, vol. 31, pp. 1-23, 2001.
- [183] G. Murtaza, S. Gupta, T. Seddik, R. Khenata, Z. Alahmed, R. Ahmed, H. Khachai, P. Jha, and S. B. Omran, "Structural, electronic, optical and thermodynamic properties of cubic REGa₃ (RE= Sc or Lu) compounds: Ab initio study," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 597, pp. 36-44, 2014.
- [184] S. Klotz and M. Braden, "Phonon dispersion of bcc iron to 10 GPa," *Physical Review Letters*, vol. 85, p. 3209, 2000.
- [185] N. Suzuki, T. Souraku, I. Hamada, and T. Takezawa, "First-principles calculation of lattice dynamics of bcc and hcp iron under high pressures," *High Pressure Research*, vol. 22, pp. 451-454, 2002.
- [186] P. Klemens, "The thermal conductivity of dielectric solids at low temperatures (theoretical)," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 208, pp. 108-133, 1951.
- [187] P. Klemens, "Thermal conductivity and lattice vibrational modes," in *Solid state physics*. vol. 7, ed: Elsevier, 1958, pp. 1-98.
- [188] P. Carruthers, "Theory of thermal conductivity of solids at low temperatures," *Reviews of Modern Physics*, vol. 33, p. 92, 1961.

- [189] M. Holland, "Analysis of lattice thermal conductivity," *Physical Review*, vol. 132, p. 2461, 1963.
- [190] C. Lee and X. Gonze, "Ab initio calculation of the thermodynamic properties and atomic temperature factors of SiO₂ α -quartz and stishovite," *Physical Review B*, vol. 51, p. 8610, 1995.
- [191] E. Uhl, "The ferromagnetic and paramagnetic properties of heusler alloys (Ni_{1-x}Cox) 2MnSn," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 43, pp. 354-358, 1982.
- [192] P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, "Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations," *Physical Review B*, vol. 49, p. 16223, 1994.
- [193] Y. Zaoui, H. Bendaoud, K. Obodo, L. Beldi, and B. Bouhafs, "Competition between the hcp nonmagnetic and antiferromagnetic phases in the transition path of Fe under pressure," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, p. 166312, 2019.
- [194] L. Pauling, *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: an introduction to modern structural chemistry* vol. 18: Cornell University Press, 1960.



Research articles

Competition between the *hcp* nonmagnetic and antiferromagnetic phases in the transition path of Fe under pressure

Y. Zaoui^a, H. Bendaoud^a, K.O. Obodo^b, L. Beldi^a, B. Bouhafs^{a,*}

^a Modeling and Simulation in Materials Science Laboratory, Physics Department, Djillali Liabès University of Sidi Bel-Abbès, Sidi Bel-Abbès 22000, Algeria

^b HySA Infrastructure Centre of Competence, Faculty of Engineering, North-West University, South Africa (NWU), 2531, South Africa



ARTICLE INFO

Keywords:

Density functional theory
Phase transition
Ferromagnetism
Phonon
Thermodynamics
Transition elements

ABSTRACT

Density functional theory is applied to investigate the relative stability of Fe in different phases (*bcc*, *fcc* and *hcp*) for both the nonmagnetic (NM), ferromagnetic (FM) and anti-ferromagnetic (AFM) states as well as the effect of pressure. From the calculated enthalpy as a function of pressure, we predict the phase transition pathway for Fe at $T = 0$ K as: bcc (FM) $\xrightarrow{10\text{GPa}}$ hcp (AFM2) $\xrightarrow{30.2\text{GPa}}$ hcp (NM) $\xrightarrow{116\text{GPa}}$ fcc (FM). A new intermediate, which is the *hcp* (AFM2) phase, was obtained. The resulting enthalpy of each phase indicates that the *hcp* AFM2 phase is more favorable than the *hcp* NM phase, thus we suggest the existence of novel transition under pressure from *bcc* FM to *hcp* AFM2 phase around 10 GPa. The calculated elastic constants C_{ij} for the preferred pressure induced transition phases satisfy the criteria for elastic stability. Also these phases are dynamically stable based on the phonon dispersion and phonon total density of states considerations.

1. Introduction:

Iron is one of the most important metals known to the humanity since 2000 BC with variety of uses. The various properties of iron have influenced the fate of the wars and human civilization as well as development. Iron remains the subject of extensive experimental and theoretical research [1–4], due to its (magnetism), various industrial applications and its wide presence in the Earth's lower mantle core [5], etc. Many studies on iron have led to greater understanding of its magnetic and structural behavior under the extreme pressure–temperature conditions of Earth's core, where pressure range from 135 to 364 GPa and temperatures from 4000 to 6000 K [6]. Iron is the main component of the earth's core (the solid inner-core below the liquid outer-core which is liquid) [7–9], thus, the understanding of the physical phenomena relative to this earth's area remain up to now a subject of great scientific interest in geophysics.

The nature of the stable phase of iron in the Earth's solid inner core is still highly controversial. Many experimental studies suggest the possibility of other phase transformation in iron at the core conditions. Experimental observations [10,11] have indicated the possible presence of complex, inner-core layering. In the other side, the theoretical studies [12,13] suggest that the *hcp* phase of iron is stable at core pressures and that the *bcc* phase of iron becomes elastically unstable at high pressure [14].

The thermal and electrical conductivity of iron at the Earth's core conditions have been studied by Pozzo et al. [15] and more recently by Pozzo and Alfè [16] using the pseudopotential molecular dynamics simulations. Gomi et al. [17] have measured the electrical resistivity of Fe compound during the *bcc* to *hcp* phase transition under high pressure. Using synchrotron-based fast x-ray diffraction (XRD), the structural evolution of Fe compound during heating has been reported by Anzellini et al. [18]. The electrical and thermal conductivities of Fe compound at the conditions of Earth's inner core have been studied by Pozzo et al. [19]. Recently, Davies et al. [20] have published a study on the dynamics and evolution of Earth's core based on the relevant properties of iron alloys at core conditions. Recent experimental study on the electrical resistivity of iron at the extreme pressures and temperatures using a laser-heated diamond-anvil cell (DAC) has been reported by Ohta et al. [8]. A recent work on the structural phase transitions in magnetic iron have been reported by Ma and Dudarev [21] using spin–lattice dynamics simulations. The phase diagram and equations of state of Fe compound in different phases have been studied by Dewaele et al. [22] using X-ray diffraction under conditions close to their triple point.

Various phases of Fe exist such as *bcc* Fe, *fcc* Fe, and *hcp* Fe. The presence of *bcc* Fe in the Earth's inner core [23,24] have also stimulated experimental as well as theoretical studies [25,26]. The appearance of ferromagnetism in *bcc* Fe metal is a fundamental question in solid-state

* Corresponding author.

E-mail address: bbouhafs@gmail.com (B. Bouhafs).

<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166312>

Received 24 August 2019; Received in revised form 23 November 2019; Accepted 16 December 2019

Available online 17 December 2019

0304-8853/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

physics [27]. Also, the stability of the ferromagnetic state is an essential issue for understanding the appearance of ferromagnetism in Fe. Several experimental and theoretical [14,28–43] studies have been carried out to gain a deeper understanding of the nature of magnetism in this metal [44,45]. One of the most interesting properties of Fe is its strong directional bonding and ferromagnetism [36]. Moruzzi et al. [46,47] theoretically explored the stability of ferromagnetism in Fe metal as well as the possible magnetic states using total-energy band theory with the local density approximation (LSDA).

It is known that at ambient condition, Fe is ferromagnetic and crystallizes as a body centered cubic (bcc) structure [28,31,34,48,49] referred to as α -Fe structure with a high Curie temperature (T_C) of 1043 K [50]. Under high temperature ($T \approx 1185$ K) and ambient pressure, the α -Fe transforms to the fcc Fe (γ -Fe) and then to the bcc Fe (δ -Fe) beyond $T \approx 1670$ K [25,51]. Numerous studies have shown that at ambient temperature, the bcc Fe undergoes pressure induced phase transition to the hcp phase at the pressure range of 10–15 GPa [34,52,53]. The hcp phase remains stable under pressure in the Earth's inner core [26]. Ekman et al. [54] have reported that Fe in the ferromagnetic bcc phase may exhibit a transition to the non-magnetic hcp phase under pressure. The antiferromagnetic ordering and structural phase transition of Fe have been reported by Steinle-Neumann et al. [38]. The possibility that Fe adopts the fcc phase under high pressure was also reported by Vočadlo et al. [55]. The characteristics of Fe under high-pressure and high-temperature conditions are essential, given its importance in various industrial applications, as well as to develop a fundamental understanding of the geophysical features [56].

The ferromagnetic bcc Fe ground state was shown to be stable under ambient pressure with the nonmagnetic hcp ground state stable under pressure [27]. Several studies as mentioned above have evaluated various Fe phases under pressure; however the most favorable transition Fe transition pathway under pressure and effect of high pressure is unknown. Thus, the current manuscript uses density functional theory (DFT) to evaluate the relative stability of Fe in bcc, fcc and hcp (AFM1 and AFM2) phases, lattice dynamics, thermodynamic and elastic properties in the nonmagnetic, ferromagnetic and anti-ferromagnetic configurations. The magnetic spin configurations considered for the hcp antiferromagnetic phase are presented in Fig. 1.

2. Computational details

Spin-polarized *Ab initio* calculations within DFT [57,58] for Fe in different phases with nonmagnetic, ferromagnetic and anti-ferromagnetic configurations were performed using the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) generalized gradient approximation (GGA) [59,60] for the exchange and correlation functional. The full potential linear augmented plane wave (FP-LAPW) method as implemented in the WIEN2K code [61–63] was used.

The atomic electronic configuration used in this study for Fe is [Ar] $4s^2 3d^6$. The special k-points grid of $20 \times 20 \times 20$ for the bcc and fcc

(NM, FM), $22 \times 22 \times 15$ for the fcc (AFM), $24 \times 24 \times 13$ for the hcp (NM, FM, and AFM1), and $17 \times 28 \times 15$ for the hcp (AFM2) were used to sample the Brillouin zone (BZ) integration to determine the converged energies and forces. The value of 9.0 for the $R_{MT} \times K_{MAX}$ was used for all the phases studied. The self-consistent calculations were converged up to 0.01 mRy. The muffin-tin (MT) radii of 2.15 bohr for Fe atom was used. The bulk modulus was determined by fitting the total energy versus volume using the Murnaghan [64] equation of states.

The elastic properties of Fe in the bcc (FM), fcc (FM), and hcp (FM, NM, AFM1, AFM2) phases were carried out using the supercell approach in the framework of Hellmann-Feynman theorem [65] using the Morteza et Jamal [66] approach as implemented in WIEN2K package [58,61–63,67]. This involves the evaluation of the forces due to the finite displacement of an atom from its equilibrium position. The phonon spectra also were calculated using the finite displacement method [68,69], which consist of computing the resulting forces due to the displacement of atoms by the WIEN2K code. Subsequently, the phonon frequencies were estimated from the force constants using the PHONOPY package [70,71]. We used the $2 \times 2 \times 2$ supercell for bcc (FM), fcc (FM), hcp (NM and FM) and hcp (AFM2) phases with displacement amplitude of 0.02 Bohr for the phonon calculations. To avoid errors in the electronic and phonon density of states calculation a dense mesh of $50 \times 50 \times 50$ Monkhorst-Pack sampling set were used [72].

3. Results and discussion

3.1. Structural and phase stability

The total energy versus volume of Fe in the bcc, fcc and hcp phases with nonmagnetic (NM), ferromagnetic (FM) and anti-ferromagnetic (AFM) spin configurations using the Murnaghan's equation of state [64] is presented in Fig. 2. The Fe bcc phase with FM spin configuration is the most favorable ground state energy amongst the various phases and magnetic configurations. The calculated total magnetic moment (μ_{tot}) for the Fe bcc phase is $2.18 \mu_B$ in good agreement with previously reported values [28,31,34,48].

The determined equilibrium lattice parameters, bulk moduli and total magnetic moment for the considered phases are listed in Table 1, with some available theoretical and experimental data for comparison. We found that the equilibrium lattice parameter and bulk modulus for the bcc phase in FM configuration is $a^{bcc} = 2.84 \text{ \AA}$ and $B^{bcc} = 202 \text{ GPa}$. The result is in reasonable agreement with previous theoretical values where $a^{bcc} = 2.89 \text{ \AA}$ and $B^{bcc} = 215 \text{ GPa}$ as in Ref [28], $a^{bcc} = 2.82 \text{ \AA}$ and $B^{bcc} = 210 \text{ GPa}$ as in Ref. [32], and $a^{bcc} = 2.84 \text{ \AA}$ and $B^{bcc} = 169 \text{ GPa}$ as in Ref. [30]. However, the experimental values $a^{bcc} = 2.26 \text{ \AA}$ is slightly less than the calculated lattice parameter but have higher bulk modulus ($B^{bcc} = 172 \text{ GPa}$) [34]. Also, the lattice parameter (bulk modulus) of the bcc Fe in the nonmagnetic is $a^{bcc} = 2.76 \text{ \AA}$ ($B^{bcc} = 276 \text{ GPa}$) and antiferromagnetic bcc phase is $a^{bcc} = 2.80 \text{ \AA}$ ($B^{bcc} = 175 \text{ GPa}$) in reasonable agreement with results in Ref. [32] as presented in Table 1. The hcp AFM2 phase considered in this study agrees well with the results reported by Steinle-Neumann et al. [38]. We found that the hcp AFM2 phase is energetically more stable than the hcp AFM1 phase. To the best of our knowledge, there is no experimental study on the Fe fcc and hcp phases.

At $T = 0 \text{ K}$, the Gibbs free energies $G(T, P) = H(P) - TS$ is identical to the enthalpy $H(P)$ of the system, where $H(P) = E_0 + PV$ [64]. In Fig. 3, the calculated $H(P)$ of different phases of Fe relative to bcc FM phase. The bcc FM phase was found to be the most stable phase below $P \approx 10 \text{ GPa}$. Above $P = 10 \text{ GPa}$, the hcp AFM2 phase was found to be stable in comparison to the other considered phases. Other authors reported that the bcc FM Fe phase transforms to the hcp NM Fe phase, at the pressure range of 10–16 GPa [25,73], 10 to 15 GPa [34,52,53] and at a pressure of 11 GPa [74]. The above mentioned study agrees with the current calculated transition pressure of $\sim 10 \text{ GPa}$, however those studies predicted that the transition of bcc FM Fe phase goes to the hcp

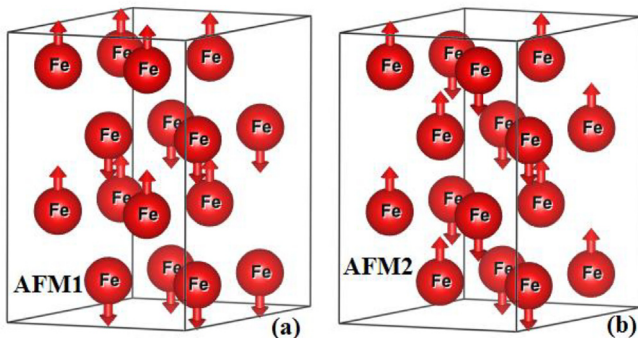


Fig. 1. The spin configuration of Fe in the hcp antiferromagnetic phases (a) hcp AFM1 and (b) hcp AFM2 produced by VESTA [89].

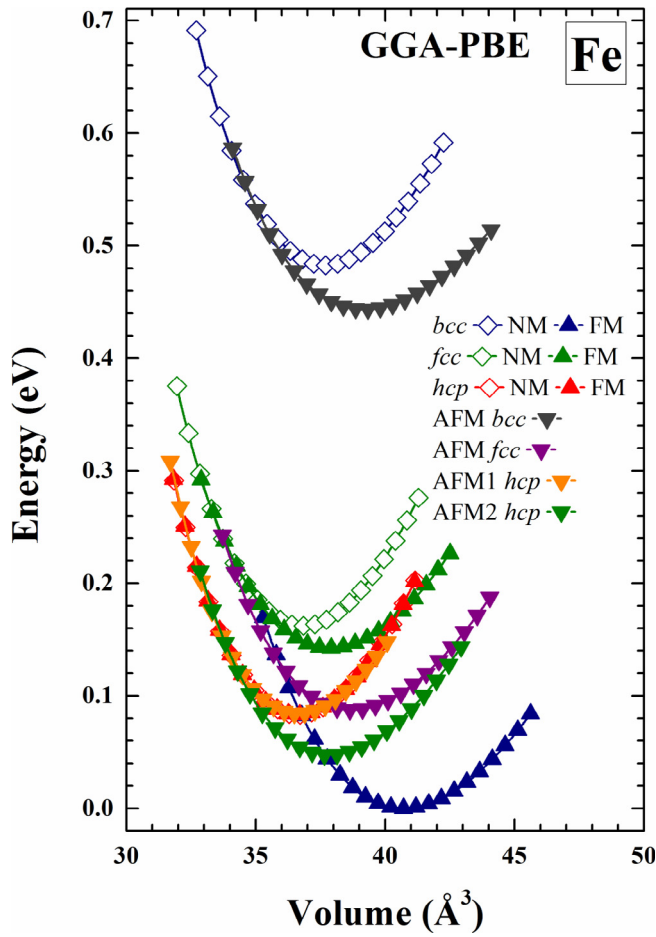


Fig. 2. Total energies as functions of volume per formula unit of Fe compound using GGA-PBE in the cubic *bcc* and *fcc* (FM, NM, and AFM), *hcp* (FM, NM, AFM1, and AFM2) phases.

NM Fe phase unlike the current study. This study also considered different *hcp* magnetic configurations and found that the preferred transition is from the *bcc* FM Fe phase to the *hcp* AFM2 Fe phase. The *hcp* AFM2 Fe phase was found in the current study to undergo pressure induce phase transition to the *hcp* NM phase at around $P \approx 30.2$ GPa. This agrees well with the theoretical investigation of Gerd et al. [38], which found that the *hcp* AFM2 Fe phase is energetically favorable than the *hcp* NM and *hcp* AFM1 phases. This is also in agreement with the prediction of Taylor et al. [53,75], which proposed that the *hcp* phase could be of antiferromagnetic ordering. We found that the *hcp* NM Fe phase transforms to the *fcc* FM Fe phase at $P = 116$ GPa. Thus, the predicted phase transition pathway for Fe at $T = 0$ K is:

$$bcc \text{ (FM)} \xrightarrow{10\text{GPa}} hcp \text{ (AFM2)} \xrightarrow{30.2\text{GPa}} hcp \text{ (NM)} \xrightarrow{116\text{GPa}} fcc \text{ (FM)}$$

Our calculated pressure phase transition of Fe from the *hcp* NM phase to the *fcc* FM phase is well in the range of pressure covering the earth's mantle layers from ambient pressure at the crust (earth's surface) up to 135 GPa at the mantle-core boundary [76,77]. This layer (Mantle) is located below the crust and above the earth's outer-core layer.

3.2. Elastic properties

In Table 2, the elastic stability of Fe in the predicted phase transition pathway (*bcc* (FM), *fcc* (FM), *hcp* (NM) and *hcp* (AFM2)) was evaluated by calculating the elastic components C_{ij} and other elastic properties (bulk modulus B_H , shear modulus G_H , Young's modulus Y_H , Poisson's

Table 1

The calculated lattice constants (a , c in Å), the bulk modulus (B in GPa) and its derivative (B'), and the total magnetic moment μ_{tot} (in μ_B/Cell) of the Fe compound in the cubic *bcc* and *fcc* (FM, NM, and AFM), and *hcp* (FM, NM, AFM1, and AFM2) phases using GGA in comparison with available theoretical and experimental data.

			a	c/a	B	B'	μ_{tot}
<i>bcc</i>	Calc.	GGA	NM	2.76	276	4.5	
			FM	2.84	202	4.9	2.18
			AFM	2.80	175	5.8	0
		GGA	FM	2.87	169	3.68	2.23
			FM	2.89	215		2.44
			FM	2.76	233		2.10
		LSDA	FM	2.84	169		2.15
			FM	2.88	168		2.40
			FM	2.82	210		2.18
		LSDA	NM	2.75	280		
			AFM	2.75	220		
		GGA	FM	2.84			
			FM	2.26	172		2.12
			FM	2.87	168		2.22
		Exp.	FM	2.83			
<i>fcc</i>	Calc.	LSDA	NM	3.45	292		
			FM	3.49	205		1.07
			AFM	3.69	202	5.3	0.01
		LSDA	NM	3.45	260		
			FM	3.45	260		0
			AFM	3.45	230		
		LSDA	FM	3.59	202		0
			NM	3.54			
		Exp.	NM	2.46	1.58	297	4.3
			FM	2.46	1.58	296	4.3
			AFM1	2.46	1.59	275	5.8
		GGA	AFM2	2.45	1.62	208	5.5
			FM			165	4.90
			NM	2.47	1.596		2.54
		GGA	FM	2.52	1.73	156	3.7
			NM			292	4.40
<i>hcp</i>	Calc.	GGA	AFM1			210	5.50
			AFM2			209	5.20
			NM			165	5.33
		GGA	FM				
			NM				
			FM				
		GGA	FM				
			NM				
			FM				
		GGA	FM				
			NM				
			FM				
		GGA	FM				
			NM				
			FM				
		Exp.	NM	2.50	1.615		

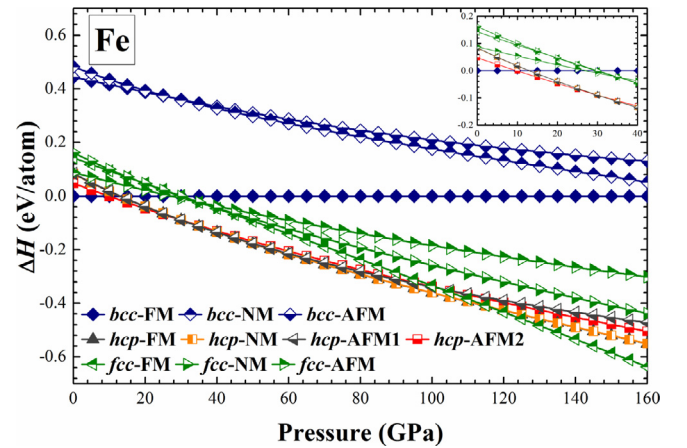


Fig. 3. The enthalpy difference as function of pressure for Fe compound. Enthalpy of the *bcc* (FM) phase is taken as the reference level.

ratio ν_H and Pugh ratio (G_H/B) using the Hill notation [78]. In this study, we have used the orthorhombic structure with $Pnma$ space group ($N^\circ 51$) for the *hcp* AFM2 Fe, where the layers of opposite spins are normal to $[1\ 0\ 0]$ direction in the hexagonal phase. The C_{ij} 's of the considered phases satisfies the stability criteria [79] expressed by Eqs. (1)–(3) for the cubic, orthorhombic and hexagonal lattices respectively. The equations are given below:

Cubic systems:

Table 2

The elastic constants C_{ij} , elastic moduli B , G , E (in GPa), and the Poisson's ratio ν , for Fe compound calculated using GGA-PBE in the *bcc* (FM), *fcc* (FM), *hcp* (AFM2), and *hcp* (NM) phases.

			C_{11}	C_{12}	C_{44}	C_{33}	C_{13}	C_{66}	C_{22}	C_{55}	C_{23}	B	G	E	ν	G/B
<i>bcc</i> FM	Calc.	[40]	277	153	109							194	87	227	0.30	0.45
		[41]	303	150	126							201	103			
		[14]	271	145	101							187	84			
		[42]	289	118	115							175	102			
<i>fcc</i> FM	Exp.		243	138	122							173	87			
			436	221	186							293	149	383	0.28	0.51
<i>hcp</i> NM	Calc.	[43]	419	218	239											
			544	148	181	556	120	198				269	195	471	0.21	0.73
		[43]	578	115	225	586	141									
		[14]	638	190	178	606	218									
<i>hcp</i> AFM2	Exp.	[14]	552	335	395	562	301									
			556	158	179	466	127	181	659	198	123	274	195	473	0.21	0.71

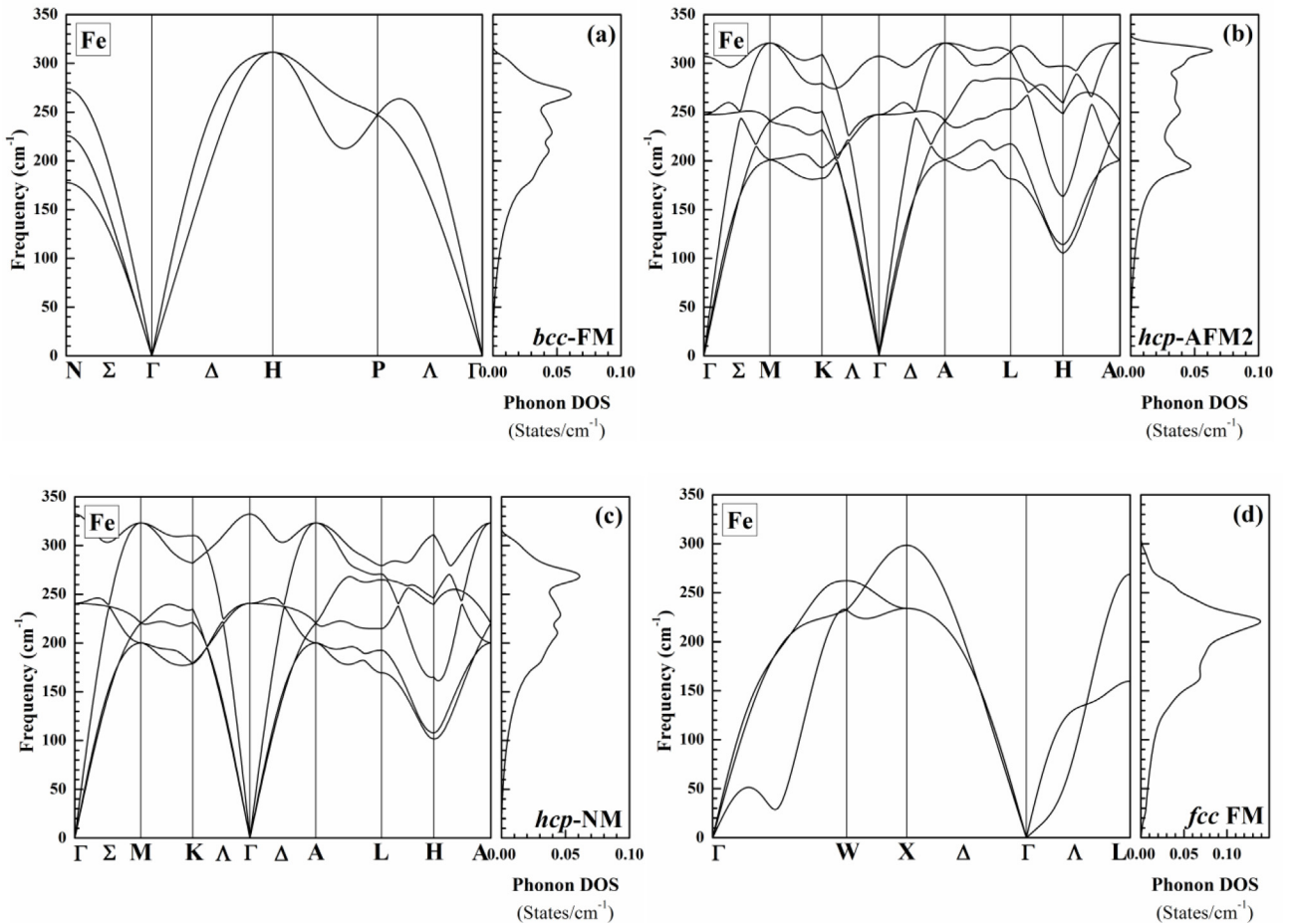


Fig. 4. The phonon spectra as well as the total and projected phonon density of states of Fe compound calculated using GGA-PBE in the *bcc* (FM), *fcc* (FM), *hcp* (AFM2), and *hcp* (NM) phases.

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0, C_{44} > 0 \quad (1)$$

Orthorhombic systems:

$$C_{11} > 0, C_{11}C_{22} - C_{12}^2 > 0, \\ C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{23} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 > 0, \quad (2)$$

$$C_{44} > 0, C_{55} > 0, C_{66} > 0$$

Hexagonal systems:

$$C_{44} > 0, C_{11} > |C_{12}| \text{ and } (C_{11} + 2C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2 \quad (3)$$

The calculated C_{ij} for *bcc* FM Fe are in good agreement with the

results reported by Sha et al. [40], Caspersen et al. [41] and Vočadlo et al. [14] and Simmons et al. [42]. The calculated shear modulus for *bcc* FM Fe is 87 GPa in this study, which is similar to the experimental value. C_{11} and C_{33} for *hcp* NM Fe phase agrees with the experimental results presented in Ref. [14] and the theoretical study by Pham et al [43]. The *bcc* FM Fe phase has the lowest Young Modulus as shown in Table 2, which is 227 GPa. Thus, it is the stiffest phase considered. The estimated Pugh's ratio are 0.45 for the *bcc* FM Fe phase and 0.51 for *fcc* NM Fe phase. These phases with Pugh's ratio less than < 0.57 , is ductile according to the Pugh criteria [80] and other studies [81,82]. Based on the Frantsevich's criterion [83], the *bcc* FM Fe phase and *fcc* NM Fe phase with Poisson's ratio of 0.30 and 0.28, respectively are

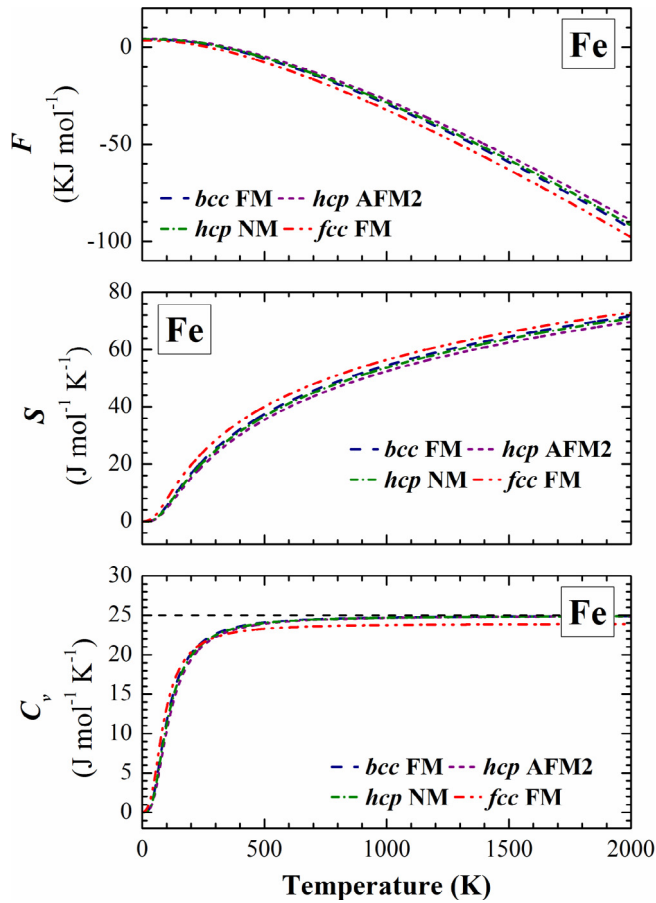


Fig. 5. Temperature dependences of the Helmholtz free energy F , the entropy S and the constant-volume heat capacity C_v of Fe compound in the cubic bcc (FM) and fcc (FM), hcp (AFM2) and hcp (NM) phases.

ductile. This is because the evaluated Poisson's ratio are higher than 0.26. Also, the magnitude of the Poisson's ratio gives an indication about the presence of the metallic bonding [84,85]. The metallic character is obtained to be more pronounced in the bcc FM Fe phase than in the fcc NM Fe phase. The hcp NM Fe phase and hcp AFM2 Fe phase are brittle with Poisson's ratio ν of 0.21. This is indicative of the presence of the covalent bonding character [86].

3.3. Phonon dynamics and thermal properties

The phonon spectra along the high symmetry directions throughout the Brillouin zone and the phonon density of states (PDOS) for Fe in the predicted phase transition pathway are presented in Fig. 4. The calculated phonon modes of Fe compound calculated in the bcc (FM), fcc (FM), hcp (AFM2), and hcp (NM) phases have only positive modes at their equilibrium structure. The implication is that the Fe compound is dynamically stable in the considered phases, which can be attributed to

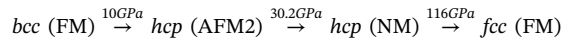
the lack of negative (imaginary) modes. This is in agreement with the study by Koltz et al. [87], Suzuki et al. [88] and Vocadlo et al. [55] for the bcc FM Fe phase. The primitive bcc and fcc FM Fe phases have one atom in the unit cell, therefore only the acoustic branches are present in the phonon spectra and ranges from 0 to 312 cm^{-1} and 0 to 222 cm^{-1} , respectively. The phonon spectra of the hcp NM and AFM2 Fe phases range from 0 to 333 cm^{-1} and 0 to 321 cm^{-1} , respectively. The spectra show both acoustic and optical modes with the optical modes at the high frequency range.

Using the computed phonon frequency spectra, the Debye temperature (θ_D), heat capacity (C_v), Helmholtz free energy (F) and entropy (S) were determined for the considered phases. To the best of our knowledge, no investigation on the theoretical or experimental θ_D for hcp (AFM2) and fcc (FM) phases is available in literature. The estimated θ_D are 501 K, 564 K and 562 K for bcc FM, hcp NM and fcc FM phases, respectively. These θ_D are consistent with previously reported values of 520 K and 460 K by Moroni et al. [31] for bcc and hcp (NM) respectively. The hcp AFM2 Fe phase has the highest θ_D of 581 K. Thus, it is the hardest Fe phase amongst the predicted transition pathway considered.

Fig. 5 shows the variation of the heat capacity (C_v), Helmholtz free energy (F) and entropy (S) for each phase from the temperature (T) range of 0–2000 K. Also Table 3 presents the calculated C_v , F and S determined at the given temperatures (0 K, 300 K and θ_D). At $T < \theta_D$, the C_v increases according to the T^3 power function for all the considered Fe phase. The heat capacities of the bcc FM, hcp AFM2 and hcp NM Fe phases are similar and approach the Dulong–Petit limit around 24.83 $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$, while the C_v of the fcc FM Fe converges to the Dulong–Petit limit around 23.85 $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$. The S increases with increasing T , the hcp AFM2 Fe phase have slightly lower entropy than the other phases, whereas F decreases and do not vanish at $T = 0$ K. At high temperature, the calculated S limits are 88.50, 89.78, 90.53, and 91.05 J/K/mol for the hcp AFM2, hcp NM, bcc FM and fcc FM Fe phases respectively.

4. Conclusion and discussion

The structural, elastic and thermodynamic properties of Fe in the bcc , fcc and hcp -type phases with nonmagnetic, ferromagnetic and antiferromagnetic states were studied using FP-LAPW method within Wien2k code. The relative stability of the different phases and pressure induced phase transition of Fe were determined. The bcc FM Fe phase was found to be the ground state preferred configuration. Considering the enthalpy of formation as a function of the pressure, we found that the pressure induced phase transition pathway for Fe at $T = 0$ K is:



The study introduces a new phase, which is the antiferromagnetic hcp AFM2 Fe at $P_t \approx 10$ GPa. The calculated optimized lattice constants, bulk moduli, and total energy for each phase considered was found to be in good agreement with the available experimental and theoretical data. The preferred phases determined for the pressure induced phase transition for Fe fulfill all the criteria for elastic and dynamic stability; therefore they are elastic and mechanically stable. The

Table 3

The Helmholtz free energy F (in KJ/mol), the constant-volume heat capacity C_v (in J/mol.K), and the entropy S (in J/mol.K) of Fe compound calculated at 0 K, 300 K and at Debye temperature θ_D using GGA-PBE in the bcc (FM), fcc (FM), hcp (AFM2), and hcp (NM) phases.

Phases	F (KJ/mol)			C_v (J/K/mol)			S (J/K/mol)		
	$T = 0$ K	$T = 300$ K	$T = \theta_D$	$T = 0$ K	$T = 300$ K	$T = \theta_D$	$T = 0$ K	$T = 300$ K	$T = \theta_D$
bcc FM	3.97	0.56	−5.80	0	22.64	24.05	0	25.50	37.56
fcc FM	3.26	−0.82	−10.21	0	22.24	23.39	0	28.40	40.21
hcp NM	4.10	0.81	−7.99	0	22.48	24.18	0	24.82	39.59
hcp AFM2	4.31	1.23	−7.99	0	22.26	24.19	0	23.66	39.09

hcp AFM2 Fe is found to be the hardest phase based on the higher values of the Shear (*G*) and Young (*E*) moduli. The Poisson's (ν) and Pugh's (*B/G*) ratios for the *bcc* FM and *fcc* NM Fe phases were found to be ductile with metallic bonding character, whereas the *hcp* NM and *hcp* AFM2 Fe was found to be brittle with covalent bonding character. The *hcp* AFM2 Fe has the highest Debye temperature of 581 K in comparison with the other pressure induced transition phases.

CRediT authorship contribution statement

Y. Zaoui: Conceptualization, Methodology, Software, Validation, Formal analysis, Writing - original draft, Writing - review & editing, Visualization. **H. Bendaoud:** Methodology, Validation, Writing - original draft, Writing - review & editing, Visualization. **K.O. Obodo:** Methodology, Writing - original draft, Writing - review & editing. **L. Beldi:** Methodology, Writing - original draft, Writing - review & editing. **B. Bouhafs:** Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Resources, Writing - review & editing, Visualization, Supervision.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

B.B acknowledges the Algerian Academy of Sciences and Technology (AAST, Algeria) and the Abdus-Salam International Center for Theoretical Physics (ICTP, Trieste, Italy). K.O.O acknowledges HySA-Infrastructure Centre of Competence, Faculty of Engineering, North-West (South Africa).

References

- [1] O. Andersen, J. Madsen, U. Poulsen, O. Jepsen, J. Kollar, *Phys. B + C* 86 (1977) 249–256.
- [2] S. Asano, J. Yamashita, *Prog. Theor. Phys.* 49 (1973) 373–387.
- [3] H. Capellmann, *J. Magn. Magn. Mater.* 28 (1982) 250–260.
- [4] C. Tian, D. Qian, D. Wu, R. He, Y. Wu, W. Tang, L. Yin, Y. Shi, G. Dong, X. Jin, *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005) 137210.
- [5] S. Tateno, K. Hirose, Y. Ohishi, Y. Tatsumi, *Science* 330 (2010) 359–361.
- [6] M. Pozzo, D. Alfe, Electrical resistivity saturation of solid iron at Earth's core conditions from density functional theory, AGU Fall Meeting Abstracts, (2016).
- [7] R.G. Trønnes, M.A. Baron, K.R. Eigenmann, M.G. Guren, B.H. Heyn, A. Løken, C.E. Mohn, *Tectonophysics* (2018).
- [8] K. Ohta, Y. Kuwayama, K. Hirose, K. Shimizu, Y. Ohishi, *Nature* 534 (2016) 95.
- [9] B. Gutenberg, *Physics of the Earth's Interior*, Elsevier, 2016.
- [10] J.-R. Petit, J. Jouzel, D. Raynaud, N.I. Barkov, J.-M. Barnola, I. Basile, M. Bender, J. Chappellaz, M. Davis, G. Delagaye, *Nature* 399 (1999) 429.
- [11] T.F. Stocker, D.G. Wright, *Nature* 351 (1991) 729.
- [12] E. Maier-Reimer, U. Mikolajewicz, K. Hasselmann, *J. Phys. Oceanogr.* 23 (1993) 731–757.
- [13] M. Sarnthein, K. Winn, S.J. Jung, J.C. Duplessy, L. Labeyrie, H. Erlenkeuser, G. Ganssen, *Paleoceanography* 9 (1994) 209–267.
- [14] L. Vočadlo, G.A. de Wijs, G. Kresse, M. Gillan, G.D. Price, *Faraday Discuss.* 106 (1997) 205–218.
- [15] M. Pozzo, C. Davies, D. Gubbins, D. Alfe, *Nature* 485 (2012) 355.
- [16] M. Pozzo, D. Alfe, *SpringerPlus* 5 (2016) 256.
- [17] H. Gomi, K. Ohta, K. Hirose, S. Labrosse, R. Caracas, M.J. Verstraete, J.W. Hernlund, *Phys. Earth Planet. Inter.* 224 (2013) 88–103.
- [18] S. Anzellini, A. Dewaele, M. Mezouar, P. Loubeyre, G. Morard, *Science* 340 (2013) 464–466.
- [19] M. Pozzo, C. Davies, D. Gubbins, D. Alfe, *Earth Planet. Sci. Lett.* 393 (2014) 159–164.
- [20] C. Davies, M. Pozzo, D. Gubbins, D. Alfe, *Nat. Geosci.* 8 (2015) 678–685.
- [21] P.-W. Ma, S. Dudarev, J.S. Wróbel, *Phys. Rev. B* 96 (2017) 094418.
- [22] A. Dewaele, V. Svitlyk, F. Bottin, J. Bouchet, J. Jacobs, *Appl. Phys. Lett.* 112 (2018) 201906.
- [23] S. Saxena, L. Dubrovinsky, P. Haggkvist, Y. Cerenius, *Science* 269 (1995) 1703.
- [24] D. Andraut, G. Fiquet, M. Kunz, F. Viscoekas, D. Häusermann, *Science* 278 (1997) 831–834.
- [25] L. Stixrude, R. Cohen, D. Singh, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 6442.
- [26] P. Söderlind, J.A. Moriarty, J.M. Wills, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 14063.
- [27] Y.S. Mohammed, Y. Yan, H. Wang, K. Li, X. Du, *J. Magn. Magn. Mater.* 322 (2010) 653–657.
- [28] M. Körling, J. Häglund, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13293.
- [29] M. Cococcioni, S. De Gironcoli, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 035105.
- [30] M. Pozzo, D. Alfe, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 1922–1930.
- [31] E.G. Moroni, T. Jarlborg, *EPL (Europhysics Letters)* 33 (1996) 223.
- [32] J. Kübler, *Phys. Lett. A* 81 (1981) 81–83.
- [33] S. Mankovsky, S. Polesya, H. Ebert, W. Bensch, O. Mathon, S. Pascarelli, J. Minár, *Phys. Rev. B* 88 (2013) 184108.
- [34] A.P. Jephcoat, H. Mao, P.M. Bell, *J. Geophys. Res. Solid Earth* 91 (1986) 4677–4684.
- [35] C. Kittel, P. McEuen, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley New York, 1996.
- [36] W. Zhong, G. Overney, D. Toma, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 95.
- [37] G. Guo, H. Wang, *Chin. J. Phys.* 38 (2000) 949–961.
- [38] G. Steinle-Neumann, L. Stixrude, R.E. Cohen, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 791.
- [39] H. Mao, Y. Wu, L. Chen, J. Shu, A.P. Jephcoat, *J. Geophys. Res. Solid Earth* 95 (1990) 21737–21742.
- [40] X. Sha, R. Cohen, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 214111.
- [41] K.J. Caspersen, A. Lew, M. Ortiz, E.A. Carter, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 115501.
- [42] G. Simmons, H. Wang, *Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Average Properties—A Handbook*, MIT Press, Cambridge, MA, 1971.
- [43] H.H. Pham, T. Çağın, *Computers, Mater. Continua (CMC)* 16 (2010) 175.
- [44] N. Ishimatsu, H. Maruyama, N. Kawamura, M. Suzuki, Y. Ohishi, O. Shimomura, *J. Phys. Soc. Jpn.* 76 (2007) 064703.
- [45] S. Blügel, M. Weinert, P. Dederichs, *Phys. Rev. Lett.* 60 (1988) 1077.
- [46] P. Marcus, V. Moruzzi, *J. Appl. Phys.* 63 (1988) 4045–4050.
- [47] V. Moruzzi, *Phys. Rev. Lett.* 57 (1986) 2211.
- [48] M. Černý, J. Pokluda, M. Šob, M. Friák, P. Šandera, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 035116.
- [49] I. Yang, S.Y. Savrasov, G. Kotliar, *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 216405.
- [50] I. Leonov, A. Poteryaev, Y.N. Gornostyrev, A. Lichtenstein, M. Katsnelson, V. Anisimov, D. Vollhardt, *Sci. Rep.* 4 (2014) 5585.
- [51] H. Hasegawa, D. Pettifor, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 130.
- [52] W. Bassett, E. Huang, *Science* 238 (1987) 780–783.
- [53] R. Taylor, M. Pasternak, R. Jeanloz, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 6126–6128.
- [54] M. Ekman, B. Sadigh, K. Einarsdottir, P. Blaha, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 5296.
- [55] L. Vočadlo, I.G. Wood, M.J. Gillan, J. Brodholt, D.P. Dobson, G.D. Price, D. Alfe, *Phys. Earth Planet. Inter.* 170 (2008) 52–59.
- [56] M. Ross, D.A. Young, R. Grover, *J. Geophys. Res. Solid Earth* 95 (1990) 21713–21716.
- [57] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864–B871.
- [58] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.
- [59] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [60] J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Errata* (1997), *Phys. Rev. Lett.* 78 (1996) 1396.
- [61] D. Koelling, B. Harmon, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 10 (1977) 3107.
- [62] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 195134.
- [63] K. Schwarz, P. Blaha, G. Madsen, *Comput. Phys. Commun.* 147 (2002) 71–76.
- [64] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 30 (1944) 244–247.
- [65] R.P. Feynman, *Phys. Rev.* 56 (1939) 340.
- [66] A.H. Reshak, M. Jamal, *J. Alloy. Compd.* 543 (2012) 147–151.
- [67] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran, L. Marks, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2018.
- [68] G. Kresse, J. Furthmüller, J. Hafner, *EPL (Europhysics Letters)* 32 (1995) 729.
- [69] K. Parlinski, Z. Li, Y. Kawazoe, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 4063.
- [70] A. Togo, L. Chaput, I. Tanaka, G. Hug, *Phys. Rev. B* 81 (2010) 174301.
- [71] A. Togo, I. Tanaka, *Scr. Mater.* 108 (2015) 1–5.
- [72] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188–5192.
- [73] O.L. Anderson, *Science* 278 (1997) 821–822.
- [74] I. Leonov, A. Poteryaev, V. Anisimov, D. Vollhardt, *Phys. Rev. B* 85 (2012) 020401.
- [75] G. Cort, R. Taylor, J. Willis, *J. Appl. Phys.* 53 (1982) 2064–2065.
- [76] J. Wicks, J. Jackson, W. Sturhahn, *Geophys. Res. Lett.* 37 (2010).
- [77] E.J. Garnero, D.V. Helmberger, *Phys. Earth Planet. Inter.* 91 (1995) 161–176.
- [78] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. Sect. A* 65 (1952) 349.
- [79] F. Mouhat, F.-X. Coudert, *Phys. Rev. B* 90 (2014) 224104.
- [80] S. Pugh, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 45 (1954) 823–843.
- [81] L. Beldi, H. Bendaoud, K. Obodo, B. Bouhafs, S. Mécabih, B. Abbar, *Comput. Condens. Matter* 17 (2018) e00336.
- [82] L. Beldi, H. Bendaoud, K. Obodo, B. Abbar, B. Bouhafs, *Mater. Chem. Phys.* 237 (2019) 121875.
- [83] I. Frantsevich, F. Voronov, S. Bokuta, *Elastic constants and elastic moduli of metals and insulators*, Handbook (1983) 60.
- [84] J. Haines, J. Leger, G. Bocquillon, *Annu. Rev. Mater. Res.* 31 (2001) 1–23.
- [85] H. Benaissa, H. Bendaoud, S. Amari, K. Obodo, L. Beldi, B. Bouhafs, *J. Magn. Magn. Mater.* 466 (2018) 28–37.
- [86] G. Murtaza, S. Gupta, T. Seddik, R. Khenata, Z. Alahmed, R. Ahmed, H. Khachai, P. Jha, S.B. Omran, *J. Alloy. Compd.* 597 (2014) 36–44.
- [87] S. Klotz, M. Braden, *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000) 3209.
- [88] N. Suzuki, T. Souraku, I. Hamada, T. Takezawa, *High Pressure Res.* 22 (2002) 451–454.
- [89] K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* 44 (2011) 1272–1276.