

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

THÈSE DE DOCTORAT-LMD
SPÉCIALITÉ : PHYSIQUE
OPTION : PHYSIQUE DES MATÉRIAUX ET COMPOSANTS

Présentée par :
BRAHIMI Samy

Étude ab-initio des propriétés physiques de surfaces et
nanostructures métalliques binaires

soutenue le 24/04/2017

Devant le jury d'examen composé de :

M. Mouloud	BENAKKI	Professeur	UMMTO	Président
M. Hamid	BOUZAR	Professeur	UMMTO	Rapporteur
M. Samir	LOUNIS	Professeur	FZ. JÜLICH, Allemagne	Co-Rapporteur
M. Omar	LAMROUS	Professeur	UMMTO	Examineur
M. Sofiane	MAHTOUT	Maître de conf. A	U. BEJAIA	Examineur
M. Imad	BELABBAS	Maître de conf. A	U. BEJAIA	Examineur

Remerciements

Ce travail a pu voir le jour grâce à l'extrême bienveillance de M. LOUNIS Samir et M. BOUZAR Hamid qui ont bien voulu le diriger. Je leur exprime particulièrement ma gratitude pour leurs orientations fructueuses et parce qu'ils m'ont initié à la recherche et ont su m'orienter dans mon travail. Avec patience, ils ont guidé mes pas, m'ont prodigué des conseils judicieux. La réussite de ce travail est en partie la leur. Merci une fois de plus à M. LOUNIS Samir pour avoir financé mon séjour de deux mois en Allemagne (Forschungszentrum Jülich) à l'institut : Quantum Theory of Materials du Peter Grünberg Institut (PGI) et de l'institute for Advanced Simulation (IAS), ainsi qu'une participation à une conférence internationale de Physique (EMRS) à l'université des sciences et technologie de Varsovie en Pologne.

Merci aussi à IBANEZ-AZPIROZ Julen et DOS SANTOS DIAS Manuel, tous deux faisant partie du groupe de recherche "Funsilab" dirigé par M. LOUNIS Samir, pour les discussions prolifiques que nous avons eu.

Je remercie aussi M. CACIUC Vasile et M. FRIEDRICH Rico pour leur aide à maîtriser le code VASP, ainsi que M. ZHANG Hongbin de nous avoir donné ces datas.

Je voudrais également exprimer ma gratitude à M. BENAKKI Mouloud, à M. ZEMIRLI Mourad et à M. BOUARAB Said, professeurs à la faculté des sciences de Tizi-Ouzou, pour leur disponibilité ainsi que pour nos discussions scientifiques fructueuses.

Merci à ma tante KHERDOUCI Hassina, professeur au sein du département de langue et culture amazigh, faculté des lettres et des langues, pour ses enseignements et ses conseils instructifs.

Je tiens également à remercier mes amis, notamment OULD-FELLA Ouramdane, DJEMMAL Faouzi et KHEFFACHE Seddik, pour leur sollicitude.

Merci enfin aux membres du jury pour avoir accueilli cette thèse et accepter de l'examiner.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

- À mes parents qui n'ont jamais cessé de croire en moi et de m'encourager,
- À ma sœur Samira, son mari Amrane et leur fils Yanis,
- À ma grand mère maternelle,
- À mes tantes et mes oncles (maternels et paternels),
- À la mémoire de mes grands parents paternels,
- À la mémoire de mon grand père maternel.

Résumé

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons étudié l'impact de la réduction de la dimensionnalité sur les propriétés magnétiques de l'alliage CoPt $\mathbf{L1}_0$ de structure tétragonale, en nous basant sur une approche ab-initio et en considérant plusieurs types de défauts de surface. En explorant la dépendance de l'énergie d'anisotropie magnétique (MAE) vis à vis de l'épaisseur des films de CoPt étudiés, nous démontrons le rôle crucial de la nature chimique de la surface. À titre d'exemple, les films à terminaison Pt exhibent une très grande MAE pouvant être plus large de (1000 %) dans certains cas comparativement à celles affichées par les films terminaison Co. Outre les surfaces parfaites, nous avons aussi exploré le cas des surface avec défauts, notamment les défauts d'empilements et les anti-sites au sein de la couche de surface. Les deux types de défauts réduisent considérablement la MAE relativement aux films présentant une terminaison Pt. Une analyse des structures électroniques des films minces en comparaison avec celle du volume est fournie dans le contexte de la théorie des perturbation au second ordre. Ainsi, le comportement de la MAE est relié à l'emplacement des différents états liés virtuels (virtual bound states (VBSs)). Aussi, nous avons relié la MAE à l'anisotropie du moment orbital (OMA). Les propriétés magnétiques des ad-atomes et des files d'atomes supportées par du CoPt ont été aussi étudiés.

Mot-clés : Énergie d'anisotropie magnétique, films minces, ab-initio, structure électronique, bandes d'états virtuelles, anisotropie du moment orbital.

Abstract

The impact of reduced dimensionality on the magnetic properties of the tetragonal $\mathbf{L1}_0$ CoPt alloy is investigated from ab-initio considering several kinds of surface defects. By exploring the dependence of the magneto-crystalline anisotropy energy (MAE) on the thickness of CoPt thin films, we demonstrate the crucial role of the chemical nature of the surface. For instance, Pt-terminated thin films exhibit huge MAEs which can be (1000 %) larger than those of Co-terminated films. Besides the perfect thin films, we scrutinize the effect of defective surfaces such as stacking faults or anti-sites on the surface layers. Both types of defects reduce considerably the MAE with respect to the one obtained for Pt-terminated thin films. A detailed analysis of the electronic structure of the thin films is provided with a careful comparison to the CoPt bulk case. The behavior of the MAEs is then related to the location of the different virtual bound states (VBSs) utilizing second order perturbation theory. We have also related the MAE to the orbital moment anisotropy (OMA). The magnetic properties of ad-atoms and wires on CoPt substrate have also been studied.

Keywords : magnetic anisotropy energy, thin films, ab initio, electronic structure, virtual bound states, orbital moment anisotropy.

Table des matières

Introduction générale	1
1 Cadre théorique des calculs ab-initio et méthodologie	4
1.1 Introduction	4
1.2 Équation de Schrödinger	4
1.3 Approximation de Born-Oppenheimer	5
1.4 Approximation du champ auto-cohérent	6
1.4.1 Approximation de Hartree et Hartree-Fock	6
1.5 Approximation de Thomas-Fermi	8
1.6 Cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	10
1.7 Densité électronique	10
1.8 Fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	11
1.8.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	11
1.8.1.1 Premier théorème	11
1.8.1.2 Deuxième théorème	11
1.8.2 Approche de Kohn et Sham	12
1.8.2.1 Système idéal de Kohn-Sham	12
1.8.2.2 Fonctionnelle du système réel (électrons en interaction)	12
1.8.2.3 Fonctionnelle du système de référence de Kohn-Sham	13
1.8.2.4 Équations de Kohn-Sham	14
1.8.3 Approximation de la fonctionnelle d'échange et corrélation	15
1.8.3.1 Approximation de la densité locale (de spin) (L(S)DA)	15
1.8.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)	16
1.8.3.3 Au-delà de la GGA : meta-GGA (m-GGA)	17
1.8.3.4 Fonctionnelles hybrides	17
1.9 Méthodes des pseudo-potentiels	18
1.9.1 Pseudo-potentiels à norme conservée	19
1.9.2 Pseudo-potentiels "ultra-doux" de Vanderbilt	20
1.9.3 Projector Augmented Wave (PAW) method	21

1.10	La DFT en pratique	22
1.11	Énergie d'anisotropie magnéto-cristalline	23
1.12	conclusion	24
2	Étude des propriétés magnétiques du volume et des surfaces (001) de l'alliage CoPt L1₀	26
2.1	introduction	26
2.2	Phase préliminaire	27
2.3	Alliage CoPt L1 ₀ en volume	29
2.4	Surfaces (001) de l'alliage CoPt L1 ₀	32
2.5	Conclusion	37
3	Étude des surfaces avec défauts de l'alliage CoPt L1₀	38
3.1	introduction	38
3.2	Surfaces (001) avec défauts d'empilements	38
3.3	Surfaces (001) avec défauts ponctuels	43
3.3.1	Anti-sites en surface	43
3.3.2	Anti-sites en subsurface	47
3.3.3	Lacunes en surface	51
3.3.4	Lacunes en subsurface	55
3.4	Conclusion	59
4	Étude des ad-atomes et des files d'atomes supportées	60
4.1	Introduction	60
4.2	Étude des ad-atomes	61
4.2.1	Ad-atome de Co sur une surface CoPt L1 ₀ terminaison Pt	61
4.2.2	Ad-atome de Pt sur une surface CoPt L1 ₀ terminaison Co	65
4.2.3	Ad-atome de Fe sur une surface CoPt L1 ₀ terminaison Pt	68
4.3	Étude des files d'atomes	71
4.3.1	File d'atomes de Co sur une surface CoPt L1 ₀ terminaison Pt	71
4.3.2	File d'atomes de Fe sur une surface CoPt L1 ₀ terminaison Pt	74
4.3.3	File d'atomes de FeCo sur une surface CoPt L1 ₀ terminaison Pt	77
4.4	Conclusion	79
5	Anisotropie uni-axiale dans les films minces de CoPt L1₀ : impact des défauts et de la réduction de la dimensionnalité	80
5.1	introduction	80
5.2	Anisotropie magnétique en volume	80
5.3	Anisotropie magnétique des films minces de CoPt L1 ₀	84

TABLE DES MATIÈRES

5.4 Conclusion 93

Conclusion générale **94**

Table des figures

1.1	Graphique illustratif du potentiel all electron (lignes continues) et du pseudo-potentiel (lignes discontinues), ainsi que leurs fonctions d'onde respectives [62].	18
2.1	Maille conventionnelle de l'alliage CoPt $\mathbf{L1}_0$. Les pointillés représentent la maille primitive.	26
2.2	Influence du nombre de points \mathbf{k} sur l'énergie totale de l'alliage CoPt $\mathbf{L1}_0$ en volume.	28
2.3	Énergie totale de l'alliage CoPt $\mathbf{L1}_0$ en volume, en fonction de l'énergie de coupure.	29
2.4	Diagramme de phase du $\text{Co}_{1-x}\text{Pt}_x$. La phase d'ordre-désordre calculée est représentée par des lignes continues, et les résultats expérimentaux par des cercles. Les températures de Curie (T_C) calculées sont données par des lignes discontinues (random) et des traits pleins (à l'équilibre), les triangles quant à eux symbolisent les valeurs retrouvées expérimentalement [104].	30
2.5	Énergie totale de l'alliage CoPt $\mathbf{L1}_0$ en volume, en fonction du paramètre de la maille primitive tétragonale a_t , pour différentes valeurs de c	31
2.6	Densités d'états électroniques projetées par atome de l'alliage CoPt $\mathbf{L1}_0$ en volume. La ligne noire verticale représente le niveau de Fermi.	32
2.7	Variation de l'énergie totale des slabs (001) de l'alliage CoPt $\mathbf{L1}_0$, en fonction de l'épaisseur du vide (d).	33
2.8	Super-cellules utilisées pour les calculs de surfaces dans le CoPt $\mathbf{L1}_0$. À gauche : slab (001), surface terminaison Co. À droite : slab (001), surface terminaison Pt. Les sphères bleues et magentas représentent respectivement les atomes de Co et de Pt.	34
2.9	Densités d'états électroniques projetées par atome pour les surfaces de l'alliage CoPt $\mathbf{L1}_0$: (a) surface terminaison Co ; (b) surface terminaison Pt. La ligne noire verticale représente le niveau de Fermi.	36

3.1	Super-cellules utilisées pour les calculs de surfaces (avec défaut étendu) dans le CoPt $\mathbf{L1}_0$. À gauche : slab (001), défaut d'empilement de Co. À droite : slab (001), défaut d'empilement de Pt. Les sphères bleues et magentas représentent respectivement les atomes de Co et de Pt.	39
3.2	Densités d'états électroniques projetées par atome pour les surfaces (avec défaut étendu) de l'alliage CoPt $\mathbf{L1}_0$: (a) défaut d'empilement de Co ; (b) défaut d'empilement de Pt. La ligne noire verticale représente le niveau de Fermi.	42
3.3	Super-cellules utilisées pour les calculs de surfaces (avec anti-site) dans le CoPt $\mathbf{L1}_0$. À gauche : slab (001), anti-site de Co. À droite : slab (001), anti-site de Pt. Les sphères bleues et magentas représentent respectivement les atomes de Co et de Pt. Les nombres 1 et 2 réfèrent aux atomes ayant des moments magnétiques différents.	43
3.4	Densités d'états électroniques projetées par atome pour les surfaces (avec anti-site) de l'alliage CoPt $\mathbf{L1}_0$: (a) surface avec anti-site de Co ; (b) surface avec anti-site de Pt. La ligne noire verticale représente le niveau de Fermi.	46
3.5	Super-cellules utilisées pour les calculs de surfaces (avec anti-site enfoui) dans le CoPt $\mathbf{L1}_0$. À gauche : slab (001), anti-site de Co. À droite : slab (001), anti-site de Pt. Les sphères bleues et magentas représentent respectivement les atomes de Co et de Pt. Les nombres 1, 2, 3, 4 et 5 réfèrent aux atomes ayant des moments magnétiques différents.	47
3.6	Densités d'états électroniques projetées par atome pour les surfaces (avec anti-site enfoui) de l'alliage CoPt $\mathbf{L1}_0$: (a) surface avec anti-site de Co ; (b) surface avec anti-site de Pt. La ligne noire verticale représente le niveau de Fermi.	50
3.7	Super-cellules utilisées pour les calculs de surfaces (avec lacune) dans le CoPt $\mathbf{L1}_0$. À gauche : slab (001), lacune de Co. À droite : slab (001), lacune de Pt. Les sphères bleues et magentas représentent respectivement les atomes de Co et de Pt. Les nombres 1, 2, 3, 4 et 5 réfèrent aux atomes ayant des moments magnétiques différents.	51
3.8	Densités d'états électroniques projetées par atome pour les surfaces (avec lacune) de l'alliage CoPt $\mathbf{L1}_0$: (a) surface avec lacune de Co ; (b) surface avec lacune de Pt. La ligne noire verticale représente le niveau de Fermi.	54
3.9	Super-cellules utilisées pour les calculs de surfaces (avec lacune enfouie) dans le CoPt $\mathbf{L1}_0$. À gauche : slab (001), lacune de Pt. À droite : slab (001), lacune de Co. Les sphères bleues et magentas représentent respectivement les atomes de Co et de Pt. Les nombres 1, 2, 3, 4 et 5 réfèrent aux atomes ayant des moments magnétiques différents.	55

3.10	Densités d'états électroniques projetées par atome pour les surfaces (avec lacune enfouie) de l'alliage CoPt $\mathbf{L1}_0$: (a) surface avec lacune de Pt ; (b) surface avec lacune de Co. La ligne noire verticale représente le niveau de Fermi.	58
4.1	Figure illustrant les différents positionnements de l'ad-atome. (a) : position top. (b) : position bridge. (c) : position hollow.	60
4.2	Super-cellule utilisée pour les calculs de surfaces, dans le cas d'un ad-atome de Co sur un film (001) de CoPt $\mathbf{L1}_0$ terminaison Pt. Les sphères bleues et magentas représentent respectivement les atomes de Co et de Pt. Les nombres 1, 2 et 3 réfèrent aux atomes ayant des moments magnétiques différents.	62
4.3	Densités d'états électroniques projetées par atome pour une surface de l'alliage CoPt $\mathbf{L1}_0$ terminaison Pt munie d'un ad-atome de Co. Co (S) représente le cas parfait. La ligne noire verticale représente le niveau de Fermi.	64
4.4	Super-cellule utilisée pour les calculs de surfaces, dans le cas d'un ad-atome de Pt sur un film (001) de CoPt $\mathbf{L1}_0$ terminaison Co. Les sphères bleues et magentas représentent respectivement les atomes de Co et de Pt. Les nombres 1, 2 et 3 réfèrent aux atomes ayant des moments magnétiques différents.	65
4.5	Densités d'états électroniques projetées par atome pour une surface de l'alliage CoPt $\mathbf{L1}_0$ terminaison Co munie d'un ad-atome de Pt. Pt (S) représente le cas parfait. La ligne noire verticale représente le niveau de Fermi.	67
4.6	Super-cellule utilisée pour les calculs de surfaces, dans le cas d'un ad-atome de Fe sur un film (001) de CoPt $\mathbf{L1}_0$ terminaison Pt. Les sphères bleues, magentas et rouges représentent respectivement les atomes de Co, Pt et de Fe. Les nombres 1, 2, 3 et 4 réfèrent aux atomes ayant des moments magnétiques différents.	68
4.7	Densités d'états électroniques projetées par atome pour une surface de l'alliage CoPt $\mathbf{L1}_0$ terminaison Pt munie d'un ad-atome de Fe. La ligne noire verticale représente le niveau de Fermi.	70
4.8	Super-cellule utilisée pour les calculs de surfaces, dans le cas d'une file d'atomes de Co sur un film (001) de CoPt $\mathbf{L1}_0$ terminaison Pt. Les sphères bleues et magentas représentent respectivement les atomes de Co et de Pt. Les nombres 1 et 2 réfèrent aux atomes ayant des moments magnétiques différents.	71
4.9	Densités d'états électroniques projetées par atome pour une surface de l'alliage CoPt $\mathbf{L1}_0$ terminaison Pt supportant une file d'atomes de Co. La ligne noire verticale représente le niveau de Fermi.	74
4.10	Super-cellule utilisée pour les calculs de surfaces, dans le cas d'une file d'atomes de Fe sur un film (001) de CoPt $\mathbf{L1}_0$ terminaison Pt. Les sphères bleues, magentas et rouges représentent respectivement les atomes de Co, Pt et de Fe. Les nombres 1 et 2 réfèrent aux atomes ayant des moments magnétiques différents.	75

4.11	Densités d'états électroniques projetées par atome pour une surface de l'alliage CoPt $\mathbf{L1}_0$ terminaison Pt supportant une file d'atomes de Fe. La ligne noire verticale représente le niveau de Fermi.	76
4.12	Super-cellule utilisée pour les calculs de surfaces, dans le cas d'une file d'atomes de FeCo sur un film (001) de CoPt $\mathbf{L1}_0$ terminaison Pt. Les sphères bleues, magentas et rouges représentent respectivement les atomes de Co, Pt et de Fe. Les nombres 1 et 2 réfèrent aux atomes ayant des moments magnétiques différents.	77
4.13	Densités d'états électroniques projetées par atome pour une surface de l'alliage CoPt $\mathbf{L1}_0$ terminaison Pt supportant une file d'atomes de FeCo. La ligne noire verticale représente le niveau de Fermi.	79
5.1	MAE de l'alliage CoPt $\mathbf{L1}_0$ en bulk en fonction du rapport c/a et c/a_t sous un volume constant.	81
5.2	MAE de l'alliage CoPt $\mathbf{L1}_0$ en bulk en fonction du rapport c/a et c/\tilde{a} sous un volume constant [22].	82
5.3	Anisotropie du moment magnétique orbital (OMA) dans le CoPt $\mathbf{L1}_0$ en volume, $\Delta L = L_{[001]} - L_{[100]}$, calculée pour le Co et le Pt séparément.	84
5.4	Super-cellules utilisées pour la simulation des films minces (001) de CoPt $\mathbf{L1}_0$. Les sphères bleues et magentas représentent respectivement les atomes de Co et de Pt. (a) film terminaison Co, (b) film terminaison Pt, (c) défaut d'empilement de Co, (d) défaut d'empilement de Pt, (e) film avec anti-site de Pt et (f) film avec anti-site de Co. Les nombres 1 et 2 dans les deux derniers cas réfèrent aux atomes ayant des moments magnétiques différents. Pour chaque cas, le nombre de séquence de CoPt, X , est donné.	85
5.5	MAE totale des films minces de CoPt en fonction de X (nombre de séquences de CoPt). Plusieurs cas ont été considérés : films minces terminaison Co (triangles rouges), films minces terminaison Pt (triangles verts), défauts d'empilements de Co (carrés noirs), défaut d'empilement de Pt (carrés magentas), anti-sites de Co (cercles bleus) et anti-site de Pt (cercles verts). Les diamants représentent les résultats de Zhang et al [29] obtenus pour la terminaison Co en considérant la direction [110]. Pour plus d'exhaustivité, deux directions dans le plan ont été considérées : [100] et [110] représentées respectivement par les symboles pleins et vides.	85

5.6	MAE de surface des films minces de CoPt en fonction de X (nombre de séquences de CoPt). Plusieurs cas ont été considérés : films minces terminaison Co (triangles rouges), films minces terminaison Pt (triangles verts), défauts d'empilements de Co (carrés noirs), défaut d'empilement de Pt (carrés magentas), anti-sites de Co (cercles bleus) et anti-site de Pt (cercles verts). Deux directions dans le plan ont été considérées : $[100]$ et $[110]$ représentées respectivement par les symboles pleins et vides.	86
5.7	Outre les OMA par atome pour le Co et le Pt, la MAE de surface est tracée en fonction de la concentration de Pt au sein de la couche couvrant le film mince terminaison Co caractérisé par $X = 3$	89
5.8	Densité d'états électronique (DOS) résolue par orbitale pour l'atome de Co dans le CoPt en volume (a), pour la couche de Co en surface (Co (S)) dans le film mince terminaison Co ($X = 3$) (b) et la couche de Co en subsurface (Co (S-1)) du film mince terminaison Pt ($X = 3$) (c). (a) CoPt en volume. (b) film mince terminaison Co. (c) film mince terminaison Pt. La ligne noire verticale représente le niveau de Fermi.	92

Liste des tableaux

2.1	Propriétés physiques du Co (hcp) et Pt (cfc). Le paramètre de maille (a) et le moment magnétique par atome (m) y sont donnés. Les valeurs entre parenthèses représentent les résultats théoriques et expérimentaux.	27
2.2	Propriétés physiques des dimères Co_2 , Pt_2 , CoPt et Fe_2 . La longueur de liaison (l) et le moment magnétique total (M) dans les situations avec (SO) et sans couplage spin-orbite (NSO), y sont donnés. La contribution de chaque atome au magnétisme totale est aussi incluse.	27
2.3	Profile magnétique d'une surface terminaison Co. $\delta d = d - d_0$, avec d la distance entre deux plans successifs, d_0 est la distance en volume, qui vaut 1.870 Å. . . .	34
2.4	Profile magnétique d'une surface terminaison Pt. $\delta d = d - d_0$, avec d la distance entre deux plans successifs, d_0 est la distance en volume, qui vaut 1.870 Å. . . .	35
3.1	Profile magnétique d'une surface avec défaut d'empilement de Co. $\delta d = d - d_0$, avec d la distance entre deux plans successifs, d_0 est la distance en volume, qui vaut 1.870 Å.	41
3.2	Profile magnétique d'une surface avec défaut d'empilement de Pt. $\delta d = d - d_0$, avec d la distance entre deux plans successifs, d_0 est la distance en volume, qui vaut 1.870 Å.	41
3.3	Profile magnétique des films avec un anti-site en surface. À gauche : résultats du calcul magnétique pour une surface avec un anti-site de Co. À droite : résultats du calcul magnétique pour une surface avec un anti-site de Pt. Les nombres 1 et 2 renvoient aux positions des atomes dans la figure 3.3.	44
3.4	Profile magnétique des films avec un anti-site en subsurface. À gauche : résultats du calcul magnétique pour une surface avec un anti-site de Co. À droite : résultats du calcul magnétique pour une surface avec un anti-site de Pt. Les nombres 1, 2, 3, 4 et 5 renvoient aux positions des atomes dans la figure 3.5.	49

3.5	Profile magnétique des films avec une lacune en surface. À gauche : résultats du calcul magnétique pour une surface avec une lacune de Co. À droit : résultats du calcul magnétique pour une surface avec une lacune de Pt. Les nombres 1, 2, 3, 4 et 5 renvoient aux positions des atomes dans la figure 3.7.	53
3.6	Profile magnétique des films avec une lacune en subsurface. À gauche : résultats du calcul magnétique pour une surface avec une lacune de Pt. À droit : résultats du calcul magnétique pour une surface avec une lacune de Co. Les nombres 1, 2, 3, 4 et 5 renvoient aux positions des atomes dans la figure 3.9.	56
4.1	Énergie totale du système pour différentes positions de l'ad-atome.	61
4.2	Profile magnétique du système formé par un ad-atome de Co sur un film (001) de CoPt $L1_0$ terminaison Pt. Les nombres 1, 2 et 3 renvoient aux positions des atomes dans la figure 4.2.	63
4.3	Énergie totale du système pour différentes positions de l'ad-atome.	65
4.4	Profile magnétique du système formé par un ad-atome de Pt sur un film (001) de CoPt $L1_0$ terminaison Co. Les nombres 1, 2 et 3 renvoient aux positions des atomes dans la figure 4.4.	67
4.5	Énergie totale du système pour différentes positions de l'ad-atome.	68
4.6	Profile magnétique du système formé par un ad-atome de Fe sur un film (001) de CoPt $L1_0$ terminaison Pt. Les nombres 1, 2, 3 et 4 renvoient aux positions des atomes dans la figure 4.6.	69
4.7	Profile magnétique du système formé par une file d'atomes de Co sur un film (001) de CoPt $L1_0$ terminaison Pt. Les nombres 1 et 2 renvoient aux positions des atomes dans la figure 4.8.	73
4.8	Profile magnétique du système formé par une file d'atomes de Fe sur un film (001) de CoPt $L1_0$ terminaison Pt. Les nombres 1 et 2 renvoient aux positions des atomes dans la figure 4.10.	76
4.9	Profile magnétique du système formé par une file d'atomes de FeCo sur un film (001) de CoPt $L1_0$ terminaison Pt. Les nombres 1 et 2 renvoient aux positions des atomes dans la figure 4.12.	78

Introduction générale

L'information de nos jours occupe une place prépondérante et est à l'origine d'une profusion de données en constante croissance. En informatique, toutes les informations sont codées en terme de bits, c'est à dire sur deux états que l'on représente par 0 et 1. Afin de stocker ces successions de 0 et de 1, des supports d'enregistrement magnétiques ou optiques sont nécessaires. Le choix de ces supports repose sur différents paramètres, comme le volume et les propriétés magnétiques, notamment l'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline (MAE). Puisque ce travail traite du magnétisme, nous nous intéresseront par conséquent à ce dernier paramètre.

L'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline (MAE) est au cœur des propriétés magnétiques des matériaux. Elle est d'une importance cruciale que ce soit d'un point de vue fondamentale ou technologique, puisque elle fournit une échelle en énergie pour la stabilité des domaines magnétiques où par exemple l'information magnétique est stockée. Lorsque la MAE est large et de plus favorise une orientation perpendiculaire des moments magnétiques, un enregistrement magnétique ou magnéto-optique perpendiculaire est possible [1, 2]. Parmi les matériaux exhibant une MAE perpendiculaire, nous trouvons les systèmes tétragonaux à faces centrées (fct) tels que NiPt, FePd, FePt et CoPt. Dans le cadre de cette thèse nous nous intéresserons uniquement au CoPt.

L'alliage binaire CoPt $\mathbf{L1}_0$ en volume est maintenant un exemple classique de matériaux exhibant une large MAE perpendiculaire, évaluée autour de 1 meV [3–7]. Il y a eu un nombre considérable d'études relatives aux propriétés magnétiques de cette alliage en volume, ou bien sous forme de nanoparticules ou nanostructures combinant du Co et du Pt [1, 8–20]. Une grande partie de ces travaux ont été consacrés à la compréhension et à l'origine de la MAE perpendiculaire dans l'alliage binaire CoPt $\mathbf{L1}_0$ en volume [21–28]. La tétragonalité qu'exhibe l'alliage CoPt $\mathbf{L1}_0$, le remplissage de bandes et l'hybridation entre les différents constituants affectent certainement la magnitude de la MAE. À titre d'exemple, la tétragonalité conduit à une levée de dégénérescence des états "d" électroniques par le champ cristallin tétragonale, et induit par conséquent une contribution additionnelle à la MAE. Conformément à la théorie des perturbations, la MAE devient proportionnelle à ξ^2 au lieu de ξ^4 (ξ représente la constante de couplage

spin-orbite (SOC)), comme c'est le cas des systèmes à symétrie cubique. En effet, dans les systèmes cubiques en volume, la haute symétrie permet seulement d'avoir une constante d'anisotropie magnétique au quatrième ordre, c'est pourquoi ils sont caractérisés par une faible MAE. Razez et al [25] ont toutefois affirmé que la distorsion tétragonale dans l'alliage CoPt $L1_0$, donnée par un ratio $c/a = 0.98$, contribue de (15 %) seulement à la MAE. Conséquemment, il a été conclu que la composition chimique et le degré d'ordre de l'alliage est un ingrédient important pour l'obtention d'une large MAE.

Sakuma [22] montre qu'en variant le rapport c/a définissant la tétragonalité des alliages CoPt et FePt $L1_0$, la MAE décroît progressivement avec l'augmentant du ration c/a jusqu'à atteindre un minimum correspondant à $c/a = 0.8$, avant qu'elle subisse une amplification ascendante d'un point de vue magnitude. Fait intéressant, excepté pour une gamme étroite du ratio c/a ($0.7 < c/a < 0.9$), la MAE favorise une orientation uni-axiale des moments magnétiques (out of plane magnetization). La tétragonalité produit donc le même effet que le remplissage de bandes (band filling) [21, 22].

Dans le cadre des films minces, Zhang et al [29] ont démontré par des simulations ab-initio que pour les films de CoPt terminés par du Co, une épaisseur d'au moins neuf plans atomiques exhibe une MAE plutôt convergé, avec une contribution du volume avoisinant 1.36 meV privilégiant une orientation perpendiculaire de l'aimantation et contrecarrant de ce fait la contribution de la surface estimée à -0.76 meV favorisant, de façons intéressante, une orientation planaire des moments magnétiques (in plane magnetization). Leurs motivations quant à l'étude de l'alliage CoPt, sont relatives aux observations expérimentales concernant la manipulation de la coercition au sein des films minces de FePt et FePd [30] par un champ électrique externe. Leurs simulations ab-initio prédisent une sensibilité importante du CoPt quant au champ électrique, comparativement aux films de FePt. Pustogowa et al [31] ont investigué à partir des premiers principes différents systèmes construits à base de Co et de Pt, supportés par des surfaces de Pt (100) et (111). Ils ont montré que les superstructures de $(CoPt)_n$ déposées sur les substrats mentionnés précédemment sont caractérisés par une MAE perpendiculaire, qui est fortement affectée par le désordre chimique conformément à la discussion faite par Razez et al [25].

Le but de ce travail est de présenter une étude ab-initio systématique relative à l'effet de la réduction de la dimensionnalité sur les propriétés magnétiques des films de CoPt (001), en particulier sur leurs MAEs en mettant l'accent sur l'impact de la nature chimique de la terminaison des films. En plus de travaux antérieurs sur le sujet [29], nous avons considéré non seulement des films de CoPt présentant une terminaison Co mais aussi des films avec une terminaison Pt, et plusieurs types de défauts de surface.

Cette thèse comporte cinq chapitres. Dans le premier, nous ferons une revue plus ou moins globale du cadre théorique sur lequel reposent nos calculs ab-initio.

Le second chapitre est quant à lui consacré à l'étude des propriétés magnétiques du volume et des surface parfaites (001) de l'alliage CoPt $\mathbf{L1}_0$, avec les deux terminaisons que cela implique.

Dans le troisième chapitre, nous analyserons nos résultats relatifs aux surfaces avec défauts. Si nous notons les plans de Co et de Pt par A et B respectivement, un empilement parfait le long de la direction [001] est donné par exemple par ABABAB pour un film de six couches. Un éventuel défaut d'empilement serait donc ABABAA (figure 3.1). Les anti-sites signifient qu'au lieu d'avoir une couche parfaite ou pure A, ou B, nous avons une couche alliage construite en même temps de A et B (figure 3.3 et figure 3.5). En lieu et place d'une couche parfaite B dans l'exemple donné ci-dessus, nous aurons un alliage de type $A_{0.25}B_{0.75}$ en surface. D'autres défauts tels que les lacunes ont été aussi traités.

Pour ce qui est du quatrième chapitre, nous nous pencherons sur l'étude de systèmes un peu plus exotiques tels que les ad-atomes et les files d'atomes supportées. Comme substrat nous avons opté pour un film de CoPt présentant une terminaison Pt, car elle est plus intéressante d'un point de vue anisotropie magnétique.

Quant au cinquième chapitre, nous le consacrerons à la partie la plus plaisante de ce travail, à savoir l'anisotropie magnétique uni-axiale dans les films minces de CoPt $\mathbf{L1}_0$. À titre d'indication, la diminution de l'épaisseur des films conduit à un changement de signe de la contribution de la surface à la MAE totale. Le revêtement des films par du Pt peut booster la MAE perpendiculaire, et par conséquent une plus grande stabilité de la configuration uni-axiale des moments magnétiques (out of plane orientation of the magnetic moments). Les simulations de dynamique moléculaire ont démontré la ségrégation du Pt en surface de l'alliage CoPt [32, 33], d'où, donc, la pertinence de nos prédictions. Des ingrédients pour intensifier et augmenter la MAE sont alors données en reliant cette dernière à l'emplacement des différents états liés virtuels (virtual bound states (VBSs)) dans le cadre de la théorie des perturbations au second ordre, et aussi à l'anisotropie du moment orbital (OMA).

Enfin nous clôturerons ce travail par une conclusion générale assez détaillée, qui sera entre autre l'occasion de mettre en évidence les différents résultats obtenus pendant ce travail.

Chapitre 1

Cadre théorique des calculs ab-initio et méthodologie

1.1 Introduction

Une étude approfondie des propriétés électroniques des solides qui sont des composés comportant un grand nombre d'atomes, nécessite la prise en compte des effets de corrélation entre électrons. Les méthodes traditionnelles dans la théorie de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme permettent d'intégrer ces effets mais sont souvent lourdes et limitantes quand à la taille des systèmes à étudiés. Ainsi, au cours de ces cinquante dernières années, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT (Density Functionnal Theory) a été notablement développée pour l'étude quantique de la structure électronique de la matière, tout particulièrement en physique de la matière condensée, et s'est imposée comme une alternative performante aux méthodes traditionnelles. La détermination des états et énergies propres d'un système à N corps en interaction consiste à résoudre l'équation de Schrödinger.

1.2 Équation de Schrödinger

L'équation cardinale à résoudre afin de décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons, est l'équation échafaudée par Erwin Schrödinger en 1925, appelée depuis équation de Schrödinger et qui s'écrit :

$$\hat{H}_T \Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) = E \Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha), \quad (1.1)$$

où $\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha)$ est la fonction d'onde et \hat{H}_T l'hamiltonien moléculaire qui est défini comme étant la somme de deux opérateurs à savoir \hat{T}_T et \hat{V}_T , qui représentent respectivement la somme de

toutes les contributions cinétiques et interactions coulombiennes¹ :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_T + \hat{V}_T, \quad (1.2)$$

$$\hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{n-n}, \quad (1.3)$$

$$\hat{H}_T = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{2M_n} \sum_\alpha \nabla_\alpha^2 + \sum_{i<j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} + \sum_{\alpha<\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}. \quad (1.4)$$

Le premier et le second termes sont respectivement les opérateurs énergie cinétique des électrons indexés i et des noyaux atomiques indexés α , quant aux autres termes ils représentent les différents potentiels d'interaction électron-électron, électron-noyaux, et noyaux-noyaux.

Sous une telle forme l'équation de Schrödinger est trop complexe pour qu'elle soit soluble analytiquement. C'est pourquoi, Max Born et Robert Oppenheimer ont proposé une approximation visant à abrégé l'équation de Schrödinger et ainsi simplifier sa résolution.

1.3 Approximation de Born-Oppenheimer

La différence de masse entre les particules constitutives du noyau (protons et neutrons) et les électrons est énorme, $\frac{m_e}{M_n} \ll 1$, des forces d'interaction comparables (du même ordre de grandeur) mais des inertie très différentes, il en découle donc que les électrons qui sont très mobiles par rapport aux noyaux, ajustent instantanément leur état aux variations de l'état du système de noyaux. En d'autres termes, les électrons ripostent instantanément au mouvement des noyaux. C'est l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer [34].

A partir du simple constat que le mouvement des électrons est beaucoup plus rapide que celui relatif aux noyaux, on peut dès lors découpler le mouvement électronique du mouvement nucléaire. Ceci nous amène à épier le mouvement des électrons pour des positions fixes des noyaux, et ainsi négliger le terme d'énergie cinétique nucléaire. Quant au terme d'interaction entre noyaux, il est assimilé à une constante que nous noterons E_{II} .

La fonction d'onde du système se met sous forme d'un produit de deux fonctions d'onde : une électronique, $\Psi_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha)$ qui dépend explicitement des positions des électrons \mathbf{r}_i , et paramétriquement des positions \mathbf{R}_α des noyaux, et l'autre nucléaire, $\Psi_n(\mathbf{R}_\alpha)$.

$$\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) = \Psi_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) \Psi_n(\mathbf{R}_\alpha). \quad (1.5)$$

1. Les unités atomiques sont utilisées, à savoir : $\hbar = m_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$. Les lettres en gras dans les équations réfèrent à des grandeurs vectorielles.

L'hamiltonien conformément à cette approximation devient :

$$\hat{H}_T = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i<j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} + E_{II}. \quad (1.6)$$

De sorte à écrire l'équation (1.1) sous une forme plus condensée, nous symboliserons l'opérateur énergie cinétique par \hat{T} , le potentiel externe dans lequel baignent les électrons par \hat{V}_{ext} et le potentiel d'interaction électron-électron par \hat{U} . En conséquence nous aurons :

$$\hat{H}_T \Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) = [\hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{U}] \Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) = E \Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha). \quad (1.7)$$

Malgré que cette approximation réduit le problème à plusieurs corps, l'insolubilité de l'équation de Schrödinger d'un point de vue analytique reste toujours d'actualité. Face à une telle difficulté, une multitude de méthodes ont été introduites afin d'en venir à bout de l'équation de Schrödinger multi-électronique, c'est le cas de la théorie Hartree-Fock, décrivant la fonction d'onde comme un déterminant de Slater.

1.4 Approximation du champ auto-cohérent

1.4.1 Approximation de Hartree et Hartree-Fock

Cette approximation est fondamentale. Il n'existe de solution exacte à l'équation de Schrödinger que pour des systèmes triviaux tel que l'atome d'hydrogène. Ceci est du à la complexité inhérente des systèmes polyélectroniques et entre autre à la présence de termes d'interaction coulombienne - termes de la forme $\frac{1}{r_{ij}}$ - qui couple le mouvement des électrons. De sorte à contourner cette difficulté, une première appréciation consiste à considérer que le mouvement des électrons est indépendant et peut se réduire à la dynamique d'une particule évoluant dans le champ créé par les noyaux et les $N - 1$ électrons. La répulsion entre électron se voit donc incluse comme un effet moyen, d'où la dénomination : Théorie du champ moyen. Hartree [35] fut le premier en 1928 à proposer l'hypothèse du champ moyen ou du potentiel de champ moyen. Si le mouvement des électrons est non corrélé, l'hamiltonien serait la somme d'hamiltoniens mono-électroniques :

$$\hat{H}_T = \sum_i \hat{h}_i, \quad (1.8)$$

et la fonction d'onde, le produit de fonctions d'onde à un électron :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\mathbf{r}_i). \quad (1.9)$$

Une solution de $\hat{H}_T \Psi = E \Psi$ est donnée par la condition suivante :

$$\delta \left(\frac{\langle \Psi | \hat{H}_T | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \right) = 0. \quad (1.10)$$

Ainsi, chaque fonction d'onde à une particule est solution de l'équation de Schrödinger mono-électronique :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r})\right]\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}), \quad (1.11)$$

avec :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_N(\mathbf{r}) + V_{el}(\mathbf{r}), \quad (1.12)$$

où $V_N(\mathbf{r})$ et $V_{el}(\mathbf{r})$ représentent respectivement le potentiel du aux noyaux, et le champ moyen profilant l'interaction coulombienne avec les autres électrons considérées comme une distribution négatives de charges de densité ρ . Ces deux termes sont donnés par les relations suivantes :

$$V_N(\mathbf{r}) = -Z \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|}, \quad (1.13)$$

$$V_{el}(\mathbf{r}) = \frac{-e}{4\pi\varepsilon_0} \int \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (1.14)$$

avec :

$$\rho(\mathbf{r}') = -e \sum_{j \neq i} |\psi_j(\mathbf{r}')|^2. \quad (1.15)$$

L'équation (1.11) s'écrira donc comme suit :

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi_i(\mathbf{r}) - \left[Z \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \right] \psi_i(\mathbf{r}) + \left[\sum_{j \neq i} \int |\psi_j(\mathbf{r}')|^2 \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}). \quad (1.16)$$

Ce sont les N équations de Hartree. Le mérite de cette méthode réside dans le fait qu'elle apporte une solution auto-cohérente au problème à N corps. Néanmoins, elle ne rend pas compte complètement des interactions entres électrons. Elle fait entorse aux rudiments d'anti-symétrisation de la fonction d'onde, émanant du principe d'exclusion de Pauli [36] qui stipule que le signe de Ψ doit changer si deux des fermions² sont permutés. C'est Fock [37] qui note cette anomalie et propose en 1930 d'y remédier en considérant la fonction d'onde comme étant un déterminant de Slater [38] :

$$\Psi(\mathbf{r}_1s_1, \dots, \mathbf{r}_Ns_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1s_1) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_1s_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_Ns_N) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_Ns_N) \end{vmatrix}, \quad (1.17)$$

avec $\frac{1}{\sqrt{N!}}$: coefficient de normalisation.

On aboutit grâce à cette méthode déterminantale à une combinaison linéaire de la fonction d'onde de Hartree, et de tous les autres produits obtenus en permutant entre eux les \mathbf{r}_is_i , affectés de signes - de façon à respecter le principe de Pauli. Cette approximation dite de Hartree-Fock [37], se distingue de celle de Hartree par l'émergence d'un terme additionnel dans les équations³ :

2. Les fermions sont les particules à spin demi-entier tels que les électrons.

3. Le spin n'apparaît pas explicitement dans les équations de sorte à alléger les notations.

$$\begin{aligned}
 & -\frac{1}{2}\nabla^2\psi_i(\mathbf{r}) - \left[Z \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \right] \psi_i(\mathbf{r}) + \left[\sum_{j \neq i} \int |\psi_j(\mathbf{r}')|^2 \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right] \psi_i(\mathbf{r}) \\
 & - \sum_{j \neq i} \delta_{S_i S_j} \int \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \psi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \tag{1.18}
 \end{aligned}$$

Ce terme incarne l'interaction d'échange, et n'est différent de zéro que pour les spins parallèles ($\delta_{S_i S_j} = 1$ si $S_i = S_j$).

Nonobstant, l'approximation de Hartree-Fock ne tient compte des interactions entre spins que partiellement (entre spins parallèles uniquement). Elle conduit à de bons résultats en physique moléculaire, par contre elle traite de manière incorrecte les systèmes étendus comme les solides. Dans le cas des métaux, elle prédit des résultats qui sont en totale contradiction avec l'expérience [39]. En effet, on trouve une densité d'états nulle pour un métal à la surface de Fermi. D'où une autre théorie qui prend en considération les corrélations entre spins d'une manière plus élaborée. Dans cette théorie qui s'intitule Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, les propriétés de l'état fondamentale sont exprimées en fonction de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ ou de la densité de spins $\rho_s(\mathbf{r})$.

1.5 Approximation de Thomas-Fermi

Llewellyn Thomas [40] et Enrico Fermi [41, 42] étaient à l'origine des balbutiements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité. Leur modèle repose sur une méthode statistique, qui traite globalement les électrons afin d'approximer leur distribution autour d'un atome. Le fondement mathématique utilisé était de conjecturer qu'en chaque h^3 de volume⁴ dans l'espace des phases, la matière est localement homogène. Si la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ varie lentement dans l'espace, on peut supposé alors que l'expression de l'énergie cinétique d'un gaz d'électron uniforme reste toujours d'actualité. Par conséquent, la densité d'énergie cinétique en un point \mathbf{r} de l'espace sera proportionnelle à $\rho^{5/3}(\mathbf{r})$:

$$t_{TF}(\mathbf{r}) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3}(\mathbf{r}). \tag{1.19}$$

L'énergie d'interaction d'une densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ avec un potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$, tel que celui associé aux charges nucléaires positives dans un solide, est donnée par l'expression ci-dessous :

$$U_{e-n}[\rho(\mathbf{r})] = \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \tag{1.20}$$

Quand à l'énergie potentielle des électrons due à la répulsion électrique mutuelle entre eux, est :

$$U_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \tag{1.21}$$

4. Dans l'espace des phases, un état quantique occupe un volume h^3 .

En rassemblant les différentes contributions discutées ci-dessus, on obtient l'énergie totale des électrons en tant que fonctionnelle de la densité électronique :

$$E_{TF}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \quad (1.22)$$

La minimisation de la fonctionnelle de Thomas-Fermi par rapport à l'ensemble des densités électroniques se fait en présence de la contrainte suivante :

$$\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N, \quad (1.23)$$

ceci signifie que $\rho(\mathbf{r})$ doit correspondre à un nombre fixé de particules, N . Pour ce faire, il suffit d'introduire le multiplicateur de Lagrange μ qui joue le rôle du potentiel chimique :

$$\delta \left\{ E_{TF}[\rho(\mathbf{r})] - \mu \int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \right\} = 0, \quad (1.24)$$

il en découle donc l'équation suivante :

$$\frac{(3\pi^2)^{2/3}}{2} \rho^{2/3}(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - \mu = 0, \quad (1.25)$$

où le troisième terme représente le potentiel de Hartree qu'on note $V_H(\mathbf{r})$, et qui est lié à la densité électronique via l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 V_H(\mathbf{r}) = \frac{-e^2}{\epsilon_0} \rho(\mathbf{r}). \quad (1.26)$$

En combinant cette équation avec l'équation précédente ((1.25)), on converge à une équation différentielle en $V_H(\mathbf{r})$ qui n'est rien d'autre que l'équation de Thomas-Fermi :

$$\epsilon_0 \nabla^2 V_H(\mathbf{r}) = -\frac{1}{3} \left(\frac{e}{\pi} \right)^2 \{2[\mu - V_{ext}(\mathbf{r}) - V_H(\mathbf{r})]\}^{3/2}. \quad (1.27)$$

Bien que cela soit une avancée éminente, la précision de l'équation de Thomas-Fermi est limitée, essentiellement par ce que la fonctionnelle (1.22) ne constitue pas une bonne approximation pour l'énergie cinétique, mais aussi à cause du fait que cette méthode ne tienne pas compte de l'énergie d'échange, conséquence du principe de Pauli. Afin de pallier à ces carences, une fonctionnelle d'échange énergétique fut greffée par Dirac [43] en 1930 :

$$E_x[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (1.28)$$

En dépit de l'introduction du terme relatif à la corrélation d'échange, la méthode de Thomas-Fermi-Dirac reste cependant imprécise, notamment en raison de l'erreur provenant de l'écriture de l'énergie d'échange ainsi que l'abstraction faite sur les corrélations électroniques.

Néanmoins, on peut améliorer cette approximation, en introduisant le gradient de la densité

électronique dans l'expression de la fonctionnelle de l'énergie cinétique, conformément à ce qu'a proposé Carl von Weizsäcker [44] :

$$T_W[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{8} \int \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r}. \quad (1.29)$$

En 1962, Edward Teller [45] a montré la nullité de la théorie de Thomas-Fermi quant à la description de la liaison moléculaire. Ceci ne réduit en rien l'importance de cette approximation car elle a eu le mérite de constituer une bonne introduction au formalisme développé par Hohenberg, Kohn et Sham [46, 47].

1.6 Cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Tandis que les méthodes Hartree-Fock mènent à formuler l'énergie comme une fonctionnelle de la fonction d'onde (Ψ) du système, pour les méthodes DFT, l'idée est d'utiliser une observable physique (ρ) comme quantité variationnelle. De la sorte, l'énergie se met sous forme d'une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Un des grands attraits de cette théorie est qu'elle permet de transformer le problème quantique à N corps en un problème monocorps, ou bien bicorps si l'on tient compte du spin, avec comme paramètre la densité électronique (ρ) définie dans l'espace physique R^3 , lequel se substitue à l'espace de configuration à $3N$ variables où est définie la fonction d'onde Hartree-Fock.

Avant de jeter les bases et fondements de cette théorie, il semble impératif de définir la quantité principale de ce formalisme : la densité électronique ρ .

1.7 Densité électronique

Les électrons sont considérés comme étant des particules indiscernables. Effectivement, un électron ne peut être repérer ou localiser de manière exacte dans l'espace, en revanche sa densité de probabilité de présence dans un élément de volume peut être évaluée et coïncide avec la densité électronique ρ . De ce fait, les électrons doivent être traités dans leur dimension collective (nuage électronique).

La probabilité de trouver un électron parmi les N électrons du système dans un élément de volume $d\mathbf{r}$ centré sur la position \mathbf{r} s'écrit comme suit :

$$\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (1.30)$$

où $\rho(\mathbf{r})$ est la densité de probabilité de présence qui est définie comme :

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int |\Psi(\mathbf{r}s, \mathbf{r}_2s_2, \dots, \mathbf{r}_Ns_N)|^2 ds ds_2 d\mathbf{r}_2 \dots ds_N d\mathbf{r}_N. \quad (1.31)$$

La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ permet d'accéder aux régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent. Elle est une fonction positive qui ne dépend que des coordonnées (x, y, z) de l'espace, ce qui fait d'elle une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Elle présente les caractéristiques suivantes :

$$\begin{cases} \rho(\mathbf{r} \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \end{cases}, \quad (1.32)$$

ce qui signifie qu'elle s'annule à l'infini et est égale à N -nombre total d'électrons- lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

Ainsi, la densité électronique contrairement à la fonction d'onde, est une observable physique. Elle suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique. Plusieurs entreprises d'élaboration d'un formalisme quantique fondé sur cette quantité ont été proposées, mais elles se sont avérées obsolètes et c'est à Hohenberg et Kohn [46] que nous devons la fondation d'un formalisme exact énoncé sous forme de deux théorèmes.

1.8 Fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

1.8.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

1.8.1.1 Premier théorème

Pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$, il existe une correspondance biunivoque entre la densité électronique ρ et $V_{ext}(\mathbf{r})$, ce que l'on note :

$$\rho \leftrightarrow V_{ext}(\mathbf{r}). \quad (1.33)$$

Cela veut dire que le potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ ne peut être déterminé qu'à une constante additive près, par la densité électronique $\rho_0(\mathbf{r})$ de l'état fondamental. Toutes les propriétés du système peuvent être complètement révélées si l'on connaît la densité électronique de l'état fondamental.

1.8.1.2 Deuxième théorème

D'après le premier théorème, toutes les propriétés du système sont définies par la seule connaissance de la densité $\rho(\mathbf{r})$, elles peuvent donc être décrites comme des fonctionnelles de cette dernière, notamment l'énergie qui peut se mettre sous la forme suivante :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (1.34)$$

où $F[\rho(\mathbf{r})]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn :

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \langle \Psi[\rho(\mathbf{r})] | \hat{T} + \hat{V}_{e-e} | \Psi[\rho(\mathbf{r})] \rangle. \quad (1.35)$$

\hat{T} est l'énergie cinétique du système d'électrons en interaction et \hat{V}_{e-e} l'énergie potentielle d'interaction électronique.

De ce fait on peut en déduire que, si la fonctionnelle universelle $F[\rho(\mathbf{r})]$ est connue, la minimisation de l'énergie totale par une simple variation de la fonction $\rho(\mathbf{r})$ est alors possible et va conduire à la densité et à l'énergie de l'état fondamental. Autrement dit, la fonctionnelle $E[\rho(\mathbf{r})]$ vérifie un principe variationnel :

$$E[\rho(\mathbf{r})] \geq E[\rho_0(\mathbf{r})]. \quad (1.36)$$

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn donnent lieu à d'énormes simplifications, dans la mesure où ils permettent de déplacer la difficulté érigée par la résolution d'une équation de Schrödinger multi-électronique. Cependant, un problème de taille relatif à la formulation de la fonctionnelle $F[\rho(\mathbf{r})]$ et spécialement l'expression de l'énergie cinétique $T[\rho(\mathbf{r})]$, demeure d'actualité. Assurément, il est impossible d'établir une expression analytique exacte de la fonctionnelle de l'énergie cinétique pour un système de N électrons en interaction. Afin de contourner cet obstacle, Kohn et Sham [47] ont proposé une approche élégante qui ne laisse indéterminé que le terme d'échange et corrélation dont la contribution à l'énergie totale est la plus faible.

1.8.2 Approche de Kohn et Sham

1.8.2.1 Système idéal de Kohn-Sham

De manière à rendre les théorèmes précédents opérationnels sur le plan pratique, Kohn et Sham [47] ont eu l'idée de génie de considérer un système fictif d'électrons sans interaction (système de référence Kohn-Sham), mais présentant une densité électronique égale à la vraie densité du système d'électrons en interaction. L'hamiltonien d'un tel système est :

$$\hat{H}_0 = \sum_i \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}(\mathbf{r}_i) \right] = \sum_i \hat{h}_{0i}. \quad (1.37)$$

$V_{eff}(\mathbf{r})$ est le potentiel effectif qui est déterminé de tel façon à ce que la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ du système fictif soit identique à celle du système réel (électrons en interaction).

1.8.2.2 Fonctionnelle du système réel (électrons en interaction)

Conformément aux théorèmes de Hohenberg et Kohn, l'énergie totale d'un système à plusieurs corps en interaction est donnée par une fonctionnelle de la densité électronique (équation (1.34)). Le premier terme de cette dernière est donné par l'équation (1.35) où \hat{V}_{e-e} peut être

décomposé en une partie coulombienne classique (terme de Hartree) et une partie contenant l'énergie d'échange et corrélation :

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + W_{e-e}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (1.38)$$

Dans la perspective d'établir une expression mathématique du potentiel effectif $V_{eff}(\mathbf{r})$, il convient de scinder la fonctionnelle $W_{e-e}[\rho(\mathbf{r})]$ en deux parties :

$$W_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] = {}^0\langle N|\hat{T}|N\rangle^0 + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (1.39)$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction :

$${}^0\langle N|\hat{T}|N\rangle^0 = \sum_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} \int \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (1.40)$$

Quant à l'autre terme, il s'agit de l'énergie d'échange et corrélation qui est à son tour la somme de deux termes :

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \left[\left(\langle \Psi|\hat{T}|\Psi\rangle - {}^0\langle N|\hat{T}|N\rangle^0 \right) + \left(\langle \Psi|\hat{V}_{e-e}|\Psi\rangle - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \right) \right]. \quad (1.41)$$

Cette énergie est définie comme étant la somme de deux quantités, représentant respectivement, la différence entre la vraie énergie cinétique et celle du système idéal de Kohn-Sham, ainsi que la différence entre la vraie énergie d'interaction électronique et celle de l'interaction classique de coulomb. Il vient alors :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T^0[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (1.42)$$

1.8.2.3 Fonctionnelle du système de référence de Kohn-Sham

Elle est donnée par l'équation ci-dessous :

$${}^0\langle N|\hat{H}_0|N\rangle^0 = T^0[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{eff}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (1.43)$$

Si on applique le principe variationnel sur ces deux dernières fonctionnelles, bien évidemment en présence de la contrainte : $\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$, via l'équation (1.24) donnée précédemment, et si on impose que ces deux fonctionnelles aient la même densité $\rho(\mathbf{r})$, on aboutit :

*** Pour le système réel :**

$$\mu = \frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta T^0[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (1.44)$$

- * Pour le système hypothétique de Kohn-Sham évoluant dans le potentiel effectif $V_{eff}(\mathbf{r})$:

$$\mu = \frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = V_{eff}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T^0[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (1.45)$$

Les deux systèmes en l'occurrence le système réel et celui de Kohn-Sham sont équivalents si :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (1.46)$$

où le deuxième terme n'est rien d'autre que le potentiel de Hartree ($V_H(\mathbf{r})$) défini auparavant (section 1.5), le dernier terme incarne quant à lui, ce qu'on dénomme communément le potentiel d'échange et corrélation, noté $V_{xc}(\mathbf{r})$. Une forme condensée du potentiel effectif est donnée ci-dessous :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}). \quad (1.47)$$

1.8.2.4 Équations de Kohn-Sham

L'option de Kohn et Sham de s'en remettre à un système fictif de particules sans interaction, a permis de rendre la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité applicable et utilisable. L'intérêt de ce choix réside dans le fait que l'expression de l'énergie cinétique pour un tel système est connue. Cette approche requiert la résolution de N équations de Schrödinger mono-électroniques modifiées. On peut réexprimer le problème sous forme de trois équations :

- * La première étant l'équation (1.46) donnée antérieurement, définissant le potentiel effectif.
- * La seconde fait appel à ce potentiel effectif dans l'optique de déterminer les fonctions d'onde mono-électroniques ψ_i :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{eff}(\mathbf{r})\right]\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}). \quad (1.48)$$

- * La troisième quant à elle, montre comment déduire la densité électronique à partir des fonctions d'onde mono-électroniques :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (1.49)$$

Ce sont les équations édifiées par Kohn et Sham et qui constituent le point nodal de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité. Elles donnent lieu à une correspondance entre le système d'électrons en interaction évoluant dans un potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$, et le système hypothétique baignant dans le potentiel effectif $V_{eff}(\mathbf{r})$. Ce dernier est la somme de trois contributions, à savoir : le potentiel externe, celui de Hartree, et le potentiel d'échange et corrélation. Les équations auto-cohérentes mono-électroniques permettent d'accéder aux propriétés physiques

de l'état de base d'une manière exacte ($\rho_0(\mathbf{r}), E[\rho_0(\mathbf{r})]$), si le potentiel d'échange et corrélation $V_{xc}(\mathbf{r})$ est connu.

La procédure pour la résolution des équations de Kohn et Sham, consiste à prendre un potentiel de départ arbitraire ($V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r})$). Les fonctions d'onde ψ_i obtenues à partir de l'équation (1.48) déterminent la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. En insérant $\rho(\mathbf{r})$ conséquemment obtenue dans les expressions des potentiels $V_H(\mathbf{r})$ et $V_{xc}(\mathbf{r})$, un nouveau potentiel effectif est obtenu via l'équation (1.47), le processus est alors répété jusqu'à l'obtention d'une convergence satisfaisante sur la densité électronique.

En se limitant aux équations de Kohn-Sham, la DFT est une théorie exacte (hormis l'approximation de Born-Oppenheimer). Cependant, elle reste inapplicable dans la mesure où l'expression exacte de l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ est inconnue. Si cette dernière était connue, alors la densité $\rho_0(\mathbf{r})$ et l'énergie $E[\rho_0(\mathbf{r})]$ seraient exactes. Malencontreusement, ce n'est pas le cas. D'où la nécessité de recourir à des approximations afin de définir la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$, de sorte à avoir une description aussi réaliste que possible du système. Ceci revient aussi à approximer le potentiel d'échange et corrélation $V_{xc}(\mathbf{r})$, puisqu'il n'est rien d'autre que la dérivée fonctionnelle de l'énergie d'échange et corrélation par rapport à la densité électronique.

1.8.3 Approximation de la fonctionnelle d'échange et corrélation

1.8.3.1 Approximation de la densité locale (de spin) (L(S)DA)

En 1965, Kohn et Sham [47] ont proposé cette méthode LDA (Local Density Approximation) en vue d'approximer la fonctionnelle d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$. Le cheminement de la densité locale est ériger sur le modèle du gaz d'électrons uniforme, et représente l'approche la plus embryonnaire pour exprimer l'énergie d'échange et corrélation. Pour un système non polarisé, celle-ci s'écrit comme :

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]d\mathbf{r}, \quad (1.50)$$

où $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ désigne l'énergie d'échange et corrélation pour une particule du gaz homogène. Cette dernière peut être dissociée en deux contributions. La première concerne l'échange $\varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})]$, quant à la deuxième, elle est relative à la corrélation $\varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})]$:

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})] + \varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})]. \quad (1.51)$$

L'apport de l'échange électronique est donné par la fonctionnelle d'échange établie par Dirac [43] :

$$E_x[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (1.52)$$

Il s'avère que l'approximation LDA ne tient pas compte du spin dans la description du système électronique, où bien évidemment on a des spins up et down. Il est donc judicieux de distinguer

les électrons de spins différents dans la formulation de la densité électronique. Connu sous le nom de Local Spin Density Approximation (LSDA), cette méthode consiste à considérer deux densités : $\rho_{\uparrow}(\mathbf{r})$ et $\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$. Conformément à cette approximation, la fonctionnelle d'échange est exprimée comme :

$$E_x^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \{ E_x^{LDA}[2\rho_{\uparrow}(\mathbf{r})] + E_x^{LDA}[2\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] \}. \quad (1.53)$$

Quant à l'énergie de corrélation, Ceperley [48] et Ceperley-Alder [49] ont donné des valeurs bien précises à travers le Monte Carlo quantique, et qui peuvent être interpolées afin d'obtenir une forme analytique.

Il existe une multitude de formes pour l'énergie et le potentiel d'échange et corrélation en L(S)DA. Parmi elles on trouve : celle de Hedin et Lundqvist [50], von Barth et Hedin [51], Janak [52], Ceperley et Alder [49] paramétrisée par Perdew et Zunger [53], Vosko, Wilk et Nusair [54], Lee, Yang et Parr [55] et Perdew-Wang [56]. À noter que ces fonctionnelles ont été obtenues sans avoir eu recours à des paramètres empiriques.

Malgré le fait que la L(S)DA soit de conception très simple, elle permet néanmoins d'obtenir en général des résultats plus ou moins satisfaisants. Nonobstant, cette approche atteint ses limites quand il s'agit de l'étude des métaux de transition, notamment dans le cas de la série "3d". Effectivement, les calculs L(S)DA sous-estiment leurs paramètres de réseau avec une erreur qui est de l'ordre de 3 à 4 %, de plus, ils conduisent à une structure cubique faces centrées (cfc) plus stable pour le fer (Fe), alors qu'il s'agit de la structure cubique centré (cc) [57].

1.8.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

La L(S)DA pose un certains nombres de problèmes qui incombent certainement au fait que cette approche se fonde sur l'homogénéité de la densité électronique, et les systèmes atomiques ou moléculaires ne présentent pas vraiment de similitudes avec un gaz d'électrons uniforme, le plus souvent la densité électronique pour ces systèmes présente une dépendance spatiale. C'est pourquoi il faut changer de conception et tenir compte de l'inhomogénéité de la répartition des électrons. C'est la vocation de l'Approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximation). Dans le sillage de cette méthode, l'énergie d'échange et corrélation E_{xc} s'écrit en fonction de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) f_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (1.54)$$

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

Comme dans la LDA, il existe également une généralisation de la GGA aux systèmes polarisés, où le spin introduit un degré de liberté supplémentaire. Le terme E_{xc} se réécrit donc comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) f_{xc}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}), \nabla\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \nabla\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (1.55)$$

De nombreuses paramétrisations existent pour construire une forme analytique de la fonctionnelle f_{xc} . A titre indicatif, on peut en citer celles mises en avant par Perdew [58], Becke [59], Perdew et Wang (PW86 et PW91) [60], et par Perdew, Burke et Ernzerhof [61,62]. C'est cette dernière que nous avons utilisé dans le cadre de notre travail.

1.8.3.3 Au-delà de la GGA : meta-GGA (m-GGA)

Les méthodes GGA sont mieux habilitées que l'approche locale (L(S)DA), à rendre compte de la réalité des systèmes à plusieurs corps en interaction. Malgré cela, elles présentent à leurs tour un certain nombre de défaillances, notamment la surestimation du paramètre de maille ainsi que les moments magnétiques. Dans la perspective d'améliorer les performances de la GGA, on introduit des fonctionnelles d'échange et corrélation de type meta-GGA (m-GGA) [63–65], qui font intervenir dans les équations, en plus du gradient de la densité électronique, le laplacien de cette dernière. L'échange et corrélation dans le cadre de cette approximation s'écrit donc :

$$E_{xc}^{m-GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) f_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}), \nabla^2\rho(\mathbf{r}), \tau(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (1.56)$$

où $\tau(\mathbf{r})$ représente la densité d'énergie cinétique des orbitales KS (Kohn-Sham) :

$$\tau(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i^{N_{occ}} |\nabla\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (1.57)$$

1.8.3.4 Fonctionnelles hybrides

Dans l'intention d'atteindre un degré supplémentaire de précision, les fonctionnelles dites "hybrides" ont été mises au point. La démarche consiste à combiner l'échange et corrélation obtenu dans le contexte des méthodes GGA ou m-GGA, et l'échange exacte du modèle de Hartree-Fock. Les fonctionnelles ainsi construites sont notées H-GGA ou H-m-GGA, par référence à Hybrid GGA functional et Hybrid meta-GGA functional respectivement. C'est Becke [66] qui a introduit et adopté cette approche en 1993 pour définir cette nouvelle classe de fonctionnelles. La fonctionnelle hybride la plus utilisée est connue sous le nom de B3LYP (Becke-3 paramètres-Lee, Yang, Parr) dont l'expression est donnée ci-dessous :

$$E_{xc} = aE_x^{HF} + (1 - a)E_x^{LDA} + bE_x^{B88} + cE_c^{LYP} + (1 - c)E_c^{LDA}, \quad (1.58)$$

dans laquelle E_x^{B88} représente la fonctionnelle de Becke [59] qui est de type GGA, et E_c^{LYP} est celle de Lee, Yang et Parr [55]. La fonctionnelle d'échange et corrélation de Perdew et Wang (PW91) [60] peut être aussi utilisée, et la fonctionnelle hybride qui lui correspond est B3PW91. Les paramètres a, b et c qui valent respectivement 0.20, 0.72 et 0.81 sont ajustés sur les énergie d'atomisation, les potentiels d'ionisation, et les affinités protoniques.

La fonctionnelle d'échange et corrélation constitue la seule approximation dans le cadre de la DFT, mais pour des soucis d'optimisation des temps de calcul et de l'espace mémoire, d'autres approximations sont nécessaires. Dans la partie suivante, nous exposerons par conséquent une approche présentant un grand intérêt dans le calcul théorique de la structure électronique de la matière, et qui est fondée sur le concept de pseudo-potentiel.

1.9 Méthodes des pseudo-potentiels

Plus le système à traiter contient un grand nombre d'électrons (tel que le platine (*Pt*) qui contient 78 électrons et qui intervient dans le contexte de notre travail), plus la résolution du système d'équations de Kohn-Sham devient plus onéreuse en terme de temps de calcul. On sait que ce sont les électrons de valence qui sont responsable de la formation des liaisons ainsi que de la plupart des propriétés physiques de la matière, les électrons de cœur disposés sur les couches les plus profondes, proches du noyau, sont très peu affectés par l'environnement. C'est en se basant sur un tel argument que l'idée d'attrouper les électrons de cœur avec les noyaux a émergée, de manière à former des super-noyaux (ions rigides) dont les états électroniques demeureront inchangés quelque soit l'environnement entourant l'atome ; c'est l'approximation du cœur gelé [67]. En conclusion, toutes les propriétés du système, notamment l'énergie totale, peuvent être calculées en résolvant les équations de Kohn-Sham pour les seuls électrons de valence. Cette approximation est à l'origine des pseudo-potentiels.

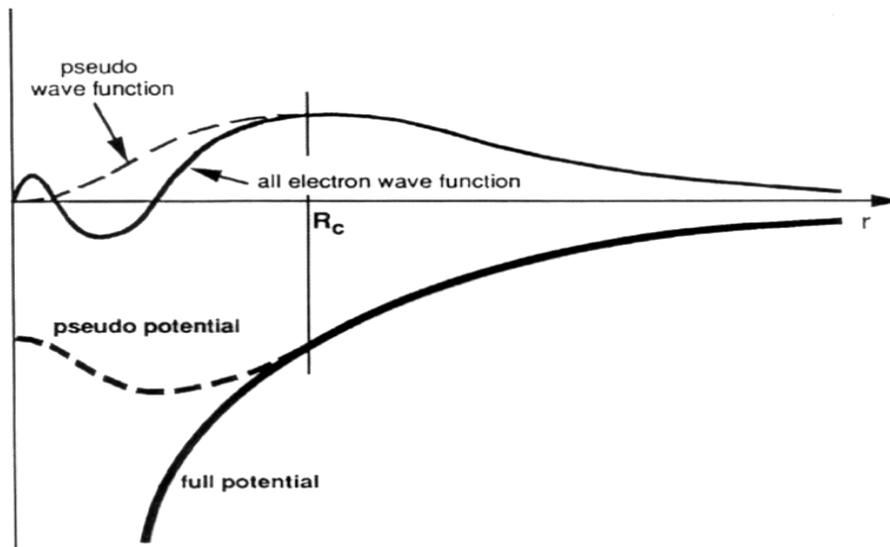


FIGURE 1.1 – Graphique illustratif du potentiel all electron (lignes continues) et du pseudo-potentiel (lignes discontinues), ainsi que leurs fonctions d'onde respectives [62].

La figure ci-dessus met en valeur les notions de pseudo-potentiel (PS) et de pseudo-fonction d'onde [62]. On remarque que la méthode des pseudo-potentiels fait abstraction des nœuds et

des oscillations présentés par la fonction d'onde all electron (AE) au voisinage du noyau, et ceci permet l'utilisation d'une base réduite d'ondes planes, et par conséquent un gain substantiel en terme de temps de calcul et d'espace mémoire. Au delà d'un certain rayon de cœur R_c (rayon du super-noyau), la pseudo-fonction d'onde et la fonction d'onde réelle (all electron) sont identiques.

Les pseudo-potentiels sont construits principalement suivant deux catégories de méthodes, à savoir :

- * Les méthodes de conservation de la norme.
- * Les méthodes de non conservation de la norme.

1.9.1 Pseudo-potentiels à norme conservée

Un pseudo-potential est dit à norme conservée (norm-conserving pseudo-potential), si l'intégrale entre 0 et R_c , de la densité de charge obtenue avec ce pseudo-potential, et celle réelle, sont analogues. Ce type de méthode a été introduit à l'origine par Hamman et al [68], puis repris par Troullier et Martins [69, 70].

Afin de générer cette classe de pseudo-potentiels, il convient d'entreprendre en premier lieu un calcul atomique all electron. La configuration électronique de l'atome peut être choisie arbitrairement, mais généralement on opte pour l'atome à l'état neutre.

Chaque état propre de l'équation de Schrödinger atomique est susceptible d'être caractérisé par trois nombres quantiques (n, l, m) ⁵, et la fonction d'onde correspondante peut se mettre sous la forme suivante :

$$\psi_{nlm}(\mathbf{r}, \theta, \varphi) = R_{n,l}(\mathbf{r})Y_{l,m}(\theta, \varphi), \quad (1.59)$$

où $R_{n,l}(\mathbf{r})$ est la partie radiale et $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ les harmoniques sphériques.

Une pseudo-fonction d'onde à laquelle est associé un pseudo-potential qui reproduit correctement les propriétés des états de valence, supplante alors la fonction d'onde réelle. Il existe plusieurs techniques mathématiques permettant de construire la pseudo-fonction d'onde [68, 69, 71–74].

La propriété nodale de ces pseudo-potentiels est la conservation de la norme, comme l'indique

5. n : nombre quantique principal, l : nombre quantique azimutal, m : nombre quantique magnétique.

si bien leur terminologie :

$$\int_0^{R_c} |R_{n,l}^{AE}(\mathbf{r})|^2 \mathbf{r}^2 d\mathbf{r} = \int_0^{R_c} |R_{n,l}^{PS}(\mathbf{r})|^2 \mathbf{r}^2 d\mathbf{r}. \quad (1.60)$$

1.9.2 Pseudo-potentiels "ultra-doux" de Vanderbilt

En dépit du fait que les pseudo-potentiels standards (pseudo-potentiels à norme conservée) permettent l'optimisation des temps de calcul par rapport au calcul full potentiel, il n'en reste pas moins que les calculs basés sur une telle méthode sont lourds et exigeant d'un point de vue puissance de calcul. Afin d'y remédier, Vanderbilt [75] a développé une nouvelle conception de pseudo-potentiels dits "ultra-doux" (ultra-soft). Au gré de cette approche, la pseudo-fonction d'onde est équivalente à la fonction d'onde all electron, au delà de R_c , d'une manière analogue au cas précédent, mais dans la région où $r < R_c$, elle est beaucoup plus lisse, d'où la dénomination ultra-soft. De ce fait, la base d'ondes planes sera d'avantage réduite. De sorte à rendre cette caractéristique palpable, la contrainte liée à la conservation de la norme est supprimée. Du coup, la densité électronique sera déficitaire dans la région du cœur, et pour parer à cela, on remplace la condition d'orthonormalisation des fonctions d'onde par la condition :

$$\langle \psi_i | S | \psi_j \rangle = \delta_{ij}, \quad (1.61)$$

où la matrice S dépend des positions des atomes. Elle est donnée par l'expression ci-dessous :

$$S = I + \sum_{nm,N} q_{nm} |\beta_n^N\rangle \langle \beta_m^N|. \quad (1.62)$$

I représente la matrice identité, les $\beta_{n(m)}^N$ sont des projecteurs formant une base duale⁶ (dual basis) avec les états donnés par le pseudo-potentiel dans la zone où $r < R_c$, et s'annulent en dehors du rayon de coupure (R_c).

$$q_{nm} = \int Q_{nm}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (1.63)$$

Les fonctions $Q_{nm}(\mathbf{r})$ incarnent les fonctions d'augmentation localisées⁷ dans la région du cœur. Elle peuvent s'écrire en terme d'une décomposition suivant le moment orbital L :

$$Q_{nm}(\mathbf{r}) = \sum_L c_{nm}^L Y_L(\mathbf{r}) Q_{nm}^{rad}(\mathbf{r}). \quad (1.64)$$

6. En mathématique, particulièrement en algèbre linéaire, si E est un espace vectoriel sur un corps commutatif K , alors l'ensemble des formes linéaires sur E forment un K -espace vectoriel appelé espace dual de E noté E^* . Si (e_1, \dots, e_n) est une base de E , on définit sur celle-ci les formes linéaires notées (e_1^*, \dots, e_n^*) tel que : $\forall (i, j) \in \{1, \dots, n\}^2, e_i^*(e_j) = \delta_{ij}$, où δ_{ij} est le symbole de Kronecker. La famille de formes linéaires (e_1^*, \dots, e_n^*) forme une base de E^* ; appelée base duale de la base (e_1, \dots, e_n) .

7. Ces fonctions d'augmentation localisées sont introduites pour retrouver la densité électronique exacte, après que celle-ci soit déficitaire dans la région du cœur à cause de l'abstraction faite à la conservation de la norme.

Ici, les facteurs c_{nm}^L sont les coefficients de Clebsch-Gordan, $Y_L(\mathbf{r})$ les harmoniques sphériques, et $Q_{nm}^{rad}(\mathbf{r})$ la partie radiale des fonctions d'augmentation.

La densité électronique, parfois appelée pseudo-densité électronique, peut donc s'écrire sous la forme suivante :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 + \sum_{nm,N} Q_{nm}^N(\mathbf{r}) \langle \psi_i | \beta_n^N \rangle \langle \beta_m^N | \psi_i \rangle. \quad (1.65)$$

En tenant compte de cette définition inédite de la densité de charge, on obtient une nouvelle forme des équations de Kohn-Sham :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}^{pp}(\mathbf{r}) + \sum_{nm,N} D_{nm}^N |\beta_n^N \rangle \langle \beta_m^N| \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i S \psi_i(\mathbf{r}), \quad (1.66)$$

où $V_{eff}^{pp}(\mathbf{r})$ est le pseudo-potentiel effectif. Les coefficients D_{nm}^N quant à eux, ils sont définis comme suit :

$$D_{nm}^N = D_{nm}^0 + \int V_{eff}^{pp}(\mathbf{r}) Q_{nm}^N(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1.67)$$

avec D_{nm}^0 : coefficient référant à la partie non locale du pseudo-potentiel. Ces coefficients sont définis à partir du pseudo-potentiel effectif, ce qui signifie qu'ils doivent être mis à jour à chaque cycle de résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham [76].

1.9.3 Projector Augmented Wave (PAW) method

Le concept de pseudo-potentiel ultra-soft a été raffiné par Blöchl [77], en combinant celui-ci avec la méthode LAPW [78] (Linearised Augmented plan Wave). Cette approche permet de reconstruire la fonction d'onde dite all electron en appliquant un opérateur linéaire \mathcal{T} à la pseudo-fonction d'onde, et éviter ainsi les charges augmentées :

$$\langle \psi_n | = \mathcal{T} | \tilde{\psi}_n \rangle, \quad (1.68)$$

avec $\tilde{\psi}_n$ la pseudo-fonction d'onde. Cet opérateur diffère de l'identité par une somme de contributions locales centrées sur les sites atomiques qui n'agissent qu'à l'intérieur de la région d'augmentation qu'on note Ω . On écrit ainsi \mathcal{T} sous la forme :

$$\mathcal{T} = I + \sum_i \left(|\phi_i \rangle - |\tilde{\phi}_i \rangle \right) \langle \tilde{p}_i |, \quad (1.69)$$

où i est un multi-indice référant aux nombres quantiques (l, m) . Les fonctions ϕ_i et $\tilde{\phi}_i$ sont respectivement des fonctions d'onde partielles⁸ all electron et pseudo, qui coïncident en dehors de la zone d'augmentation Ω . Les fonctions de projection \tilde{p}_i (notées aussi $\beta_{n(m)}^N$ dans la partie précédente) sont duales aux pseudo-fonctions d'onde partielles, c'est à dire :

$$\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (1.70)$$

8. Les solutions de l'équation de Schrödinger radiale pour l'atome isolé constituent un choix naturel pour les fonctions d'onde partielles all electron.

Dans la méthode des pseudo-potentiels ultra-soft, on introduit ce qu'on appelle les fonctions d'augmentation localisées afin de contrecarrer le déficit de charge dans la région du cœur, causé par l'abstraction faite à la conservation de la norme. Il s'avère que cette procédure est très coûteuse d'un point de vue temps de calcul et espace mémoire. Du fait que la méthode PAW évite ces charges augmentées, on en conclut qu'elle est une approche plus optimisée. Ajouter à cela, elle donne lieu à une plus grande précision concernant la description des métaux de transition présentant un fort moment magnétique (tel que le fer (Fe)) [79]. Ainsi, ce formalisme offre un cadre supplémentaire et élégant pour les méthodes se fondant sur les pseudo-potentiels.

Un pseudo-potentiel n'est valide que s'il décrit aussi bien le corps à l'état pure, et en interaction avec d'autres atomes. C'est ce qu'on appelle la transférabilité des pseudo-potentiels.

1.10 La DFT en pratique

De sorte à mettre en œuvre les concepts introduits antérieurement, un certain nombre de codes ont été élaborés. Les résultats présentés dans le cadre de cette thèse ont été obtenus avec le code VASP (the Vienna ab-initio simulation package) pour les calculs DFT [80], en utilisant l'approche PAW [79] et la méthode de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [61,62] pour la fonctionnelle d'échange et corrélation. Dans cette section nous donnerons une description succincte et concise du mode de fonctionnement du VASP. Un aperçu concernant tous les algorithmes implémentés peut être trouver dans la référence [81].

En générale, VASP minimise l'énergie totale d'un système en résolvant de manière itérative les équations de Kohn-Sham. Comme première étape, le code fait appel aux positions atomiques à partir desquelles une densité de charge initiale est générée sur la base des orbitales atomiques. Les fonctions d'onde sont initialisées aléatoirement, et ainsi pendant les premières phases du cycle auto-cohérent (self-consistency cycle), la densité de charge est maintenue fixe en attendant que les fonctions d'onde deviennent cohérentes. À partir de cette densité de charge initiale, un potentiel qui permet d'obtenir les valeurs propres et les fonctions d'onde raffinées par un schéma de minimisation résiduel (residual minimization scheme with direct-inversion-in-iterative-subspace(RMM-DIIS)), est construit. De ces fonctions d'onde, l'énergie totale et une nouvelle densité de charge seront calculées et serviront d'entrée pour l'itération suivante. Cette procédure est répétée jusqu'à ce qu'une convergence satisfaisante sur l'énergie soit obtenue, et ce conformément au critère fixé et qui dans notre cas vaut 10^{-8} eV.

Une fois le cycle auto-cohérent achevé, les forces de Hellmann-Feynman s'appliquant sur les atomes peuvent être évaluées et utilisées pour mettre à jour les positions atomiques. Nos calculs de relaxation atomique ont été faits en imposant un critère de convergence sur les forces qui est de l'ordre de 0.01 eV/Å. Ce qui signifie que le calcul ne s'arrêtera qu'une fois toutes les

forces inférieures aux critère en question.

Les fonctions d'onde de Kohn-Sham $\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ sont projetées sur une base d'ondes planes associée à des conditions aux limites périodiques :

$$\psi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_j(\mathbf{k} + \mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}}, \quad (1.71)$$

où \mathbf{k} est un vecteur de la première zone de Brillouin (ZB) et \mathbf{G} un vecteur du réseau réciproque. Ceci permet de traiter efficacement le système à l'aide de la méthode des super-cellules. Les positions des atomes ainsi que les vecteurs de base de la super-cellules qui est répétée périodiquement dans les trois directions spatiales, doivent être spécifiés comme entrée (input). La densité de charge peut être alors obtenue par la transformée de Fourier des fonctions d'onde et l'intégration à travers la première zone de Brillouin dans l'espace réciproque. L'échantillonnage de la première ZB (densité de points \mathbf{k}) se fait suivant le schéma de Monkhorst et Pack [82]. Nos calculs ont été faits avec une grille de $14 \times 14 \times 11$ dans le cas du volume, et $14 \times 14 \times 1$ concernant les calculs de surface. Pour les dimères, nous avons considéré uniquement le point Γ ($\mathbf{k}=0$). Ce choix de points \mathbf{k} répond à un compromis entre précision et temps de calcul (plus de détails sont donnés dans le chapitre II). De manière à décrire correctement les électrons de cœur, de grandes valeurs de $(\mathbf{k} + \mathbf{G})$ sont nécessaires. Par conséquent, une base large d'ondes planes doit être considérée. Comme nous somme dans le cadre de la méthode des pseudo-potentiels qui ne considère explicitement que les électrons de valence, alors l'énergie de coupure (cut-off energy) E_{cut} qui satisfait à la relation suivante :

$$\frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{cut}, \quad (1.72)$$

et qui détermine le nombre d'ondes planes essentielles pour décrire convenablement le système, peut être réduite. Au même titre que la densité de points \mathbf{k} , l'énergie de coupure E_{cut} est un paramètre important qu'il faudra manipuler prudemment afin d'obtenir une bonne précision des calculs. Ce paramètre n'affecte pas seulement la structure électronique mais il a aussi un impacte sur la précision des forces de Hellmann-Feynman.

1.11 Énergie d'anisotropie magnéto-cristalline

L'anisotropie magnétique est la plus importante des propriétés magnétiques intrinsèques des matériaux, qui est reliée et à l'aspect fondamental du magnétisme, et à ces applications. La MAE est défini comme étant l'énergie nécessaire pour renverser l'orientation de l'aimantation, d'une direction à une autre avec un champ magnétique externe \mathbf{H} . Van Vleck [83] a soutenu que la MAE est induite par le couplage spin-orbite (SOC). Ce dernier étant le couplage entre le moment cinétique orbital de l'électron et son moment cinétique de spin. Si le noyau voit un électron dans une orbite autour de lui, en faisant un changement de référentiel (référentiel de

l'électron), l'électron voit le noyau sous le même angle. Du coup, les moments cinétiques orbital et de spin et par la même les moments magnétiques qui leurs sont associés, vont interagir entre eux. L'hamiltonien d'interaction est :

$$\hat{H}_{SO} = \xi \mathbf{S} \cdot \mathbf{L}, \quad (1.73)$$

où ξ représente la constante de couplage spin-orbite. Dans un cristal, particulièrement de métaux de transition, l'anisotropie magnétique est due au couplage spin-orbite via le champ cristallin.

Pour une meilleure compréhension du concept d'anisotropie magnétique, il est utile d'investiguer les quantités liées au SOC, en particulier le moment magnétique orbital. En utilisant la théorie des perturbations au second ordre, Bruno [84] a montré que pour les systèmes non cubiques, la MAE est proportionnelle à l'anisotropie du moment orbital (OMA) :

$$\text{MAE} = \frac{\xi}{4}(L_{\perp} - L_{\parallel}), \quad (1.74)$$

avec L_{\perp} et L_{\parallel} les moments magnétiques orbitaux perpendiculaire et parallèle au plan, respectivement. Ce modèle est connu pour s'appliquer correctement, si la bande de spin majoritaire est inerte, en d'autre termes, la contribution du spin-flip est négligée (plusieurs processus sont actifs lors de l'inclusion du couplage spin-orbite. Un électron peut maintenir son état de spin ou bien le changer. On parle alors de spin-flip).

Un autre modèle plus générale et relevant aussi de la théorie des perturbations au second ordre, tenant compte cette fois-ci du terme relatif au spin-flip est donné ci-dessous [85] :

$$\text{MAE} = \xi^2 \sum_{o,u,\sigma,\sigma'} (2\delta_{\sigma\sigma'} - 1) \frac{|\langle o^{\sigma} | l_z | u^{\sigma'} \rangle|^2 - |\langle o^{\sigma} | l_x | u^{\sigma'} \rangle|^2}{\epsilon_u^{\sigma'} - \epsilon_o^{\sigma}}, \quad (1.75)$$

où $o^{\sigma}(u^{\sigma'})$ et $\epsilon_o^{\sigma}(\epsilon_u^{\sigma'})$ représentent respectivement les états propres et les valeurs propres des états occupés (inoccupés) dans l'état de spin $\sigma(\sigma')$; l_z et l_x sont les opérateurs de moment angulaire.

Il y a lieu de préciser que dans le contexte de ce travail de thèse, nous avons fait appel aux deux méthodes citées ci-dessus afin d'interpréter nos résultats sur la MAE.

1.12 conclusion

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) est désormais devenue un outil standard aussi bien en physique du solide qu'en chimie quantique pour l'étude des propriétés des molécules, agrégats et matériaux à l'échelle atomique. Elle vient ainsi compléter les connaissances expérimentales à travers des calculs quantiques de la structure électronique de la matière.

Après une revue plus ou moins globale du fondement théorique sur lequel se fondent nos simulations numériques, nous présentons dans le chapitre suivant les résultats relatifs à l'étude des propriétés magnétiques en volume et en surface de l'alliage CoPt **L1₀**.

Chapitre 2

Étude des propriétés magnétiques du volume et des surfaces (001) de l'alliage CoPt $L1_0$

2.1 introduction

Grâce aux propriétés magnétiques intéressantes qu'il présente, l'alliage binaire CoPt est d'un grand intérêt d'un point de vue technologique. Cristallographiquement il se rencontre sous forme d'une structure tétragonale $L1_0$ qui peut être vue comme étant une alternance de plans purs de cobalt (Co) et de platine (Pt), suivant la direction [001] (figure 2.1). Dans ce chapitre, nous mettrons en valeur les propriétés magnétiques de surface de l'alliage CoPt $L1_0$. Nous nous intéresserons particulièrement aux surfaces parfaites (001) avec les deux terminaisons que celles-ci impliquent (terminaison Co ou Pt).

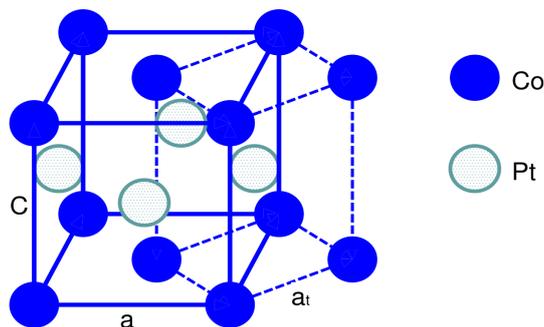


FIGURE 2.1 – Maille conventionnelle de l'alliage CoPt $L1_0$. Les pointillés représentent la maille primitive.

Avant d'aborder le fond de la thématique, nous commencerons d'abord par exposer une phase préliminaire contenant certains calculs tests, indispensables comme préalable à tout autre calcul qui doit être entrepris.

2.2 Phase préliminaire

Afin de vérifier la validité des pseudo-potentiels considérés, un certain nombre de calculs ont été entrepris concernant le cobalt (Co) sous ses deux aspects cristallographiques, à savoir les structures hexagonale compacte (hcp) et cubique à faces centrées (cfc); ainsi que le platine (Pt) sous forme cfc. Conformément à l'expérience [86], nos calculs ont donné la phase hcp plus stable que la phase cfc dans le cas du Co. Plus de détails sont donnés dans le tableau ci-dessous.

	a (Å)	m (μ_B)
Co (hcp)	2.50 (2.51 [87]) $c/a = 1.62$ (1.62 [86,88])	1.59 (1.58 [86,88], 1.62 [89])
Pt (cfc)	3.99 (3.97 [17], 3.92 [90])	0 (0 [17])

TABLE 2.1 – Propriétés physiques du Co (hcp) et Pt (cfc). Le paramètre de maille (a) et le moment magnétique par atome (m) y sont donnés. Les valeurs entre parenthèses représentent les résultats théoriques et expérimentaux.

D'après les résultats ci-dessus, nos pseudo-potentiels rendent compte correctement des propriétés physiques du Co et du Pt à l'état pur.

Puisque un pseudo-potentiel ne peut être validé que s'il décrit convenablement l'atome dans différents environnements chimiques, alors nous avons fait une étude relative au cas des dimères, entre autres, les dimères Co₂, Pt₂, CoPt et Fe₂. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 2.2.

	l (Å)		M (μ_B)		m (μ_B)	
Co ₂	SO	NSO	SO	NSO	SO	NSO
	1.97	1.97	4.35	4.37	2.04	2.06 [91–93]
Pt ₂	SO	NSO	SO	NSO	SO	NSO
	2.35	2.33	1.94	2.00	0.90	0.86 [91,94–102]
CoPt	SO	NSO	SO	NSO	SO	NSO
	2.19	2.18	2.92	3.00	2.13-0.70	2.17-0.71 [91]
Fe ₂	SO	NSO	SO	NSO	SO	NSO
	2.00	2.00	6.09	6.31	2.85	2.93 [103]

TABLE 2.2 – Propriétés physiques des dimères Co₂, Pt₂, CoPt et Fe₂. La longueur de liaison (l) et le moment magnétique total (M) dans les situations avec (SO) et sans couplage spin-orbite (NSO), y sont donnés. La contribution de chaque atome au magnétisme totale est aussi incluse.

Les prévisions de nos calculs sont en accord avec les travaux théoriques et expérimentaux cités. Nous remarquons qu'au sein du dimère CoPt, le moment magnétique du Co augmente comparativement à celui trouvé dans le dimère Co₂. Ceci est parfaitement cohérent, du moment que la longueur de liaison pour le dimère CoPt est plus grande que celle correspondant au dimère Co₂. Ce qui engendre une plus importante localisation des orbitales "3d" du Co dans le dimère CoPt et par conséquent un moment magnétique plus large [20].

Que ça soit à l'état pur ou en interaction avec d'autres atomes de type différent (transférabilité), nos pseudo-potentiels retracent adéquatement les propriétés des éléments considérés. Ceci entérine donc la qualité des pseudo-potentiels pris en compte.

Comme nous l'avons cité antérieurement (chapitre I), certaines mesures de précaution sur le plan numérique sont envisagées pour assurer une précision optimale des résultats, notamment celles relatives à la densité de points \mathbf{k} et à l'énergie de coupure E_{cut} . À cette fin, nous nous sommes adonnés à une série de tests de convergence sur l'énergie totale de l'alliage CoPt L1₀ en volume, en fonction des deux paramètres précédents (densité de points \mathbf{k} , énergie de coupure E_{cut}). À travers cette démarche nous comptons aboutir à un compromis entre précision et temps de calcul.

* Densité de points \mathbf{k}

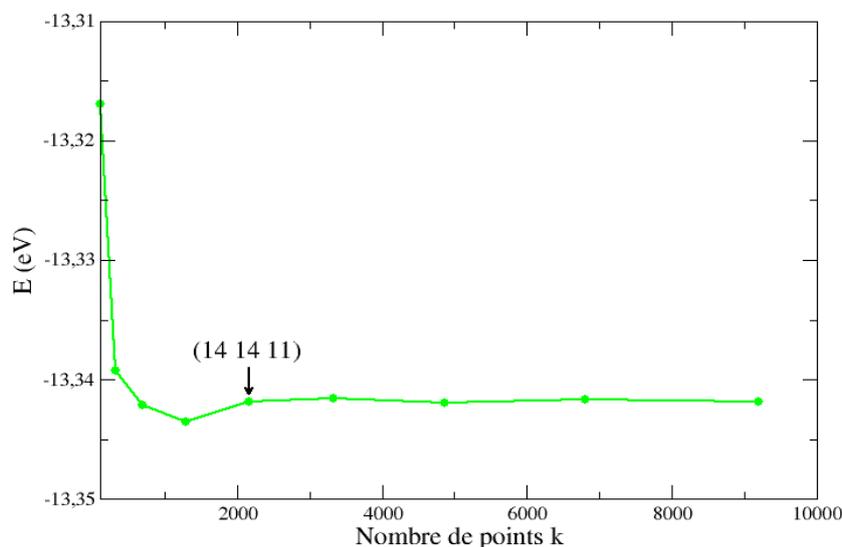


FIGURE 2.2 – Influence du nombre de points \mathbf{k} sur l'énergie totale de l'alliage CoPt L1₀ en volume.

Selon cette figure, nous constatons que l'énergie du système est caractérisée par une sorte de plateau, qui prend origine à partir d'un nombre de point \mathbf{k} valant 2156. Ce nombre correspond à un échantillonnage (maillage) de la zone de Brillouin (ZB), conformément à une grille de

$14 \times 14 \times 11$ suivant les trois directions de l'espace (k_x, k_y, k_z) respectivement. Nous estimons par conséquent que ce maillage est assez précis pour atteindre l'énergie de l'état fondamental du système, puisque au delà de ce nombre de points \mathbf{k} (2156), l'énergie ne fait que fluctuer. Il y a lieu de préciser que le nombre de points \mathbf{k} est moindre selon la direction k_z , et ce relativement aux autres directions (k_x, k_y). Ceci est du au fait que la structure L1₀ de l'alliage CoPt présente une tétragonalité suivant la direction z , comme le montre si bien la figure 2.1.

* Énergie de coupure E_{cut}

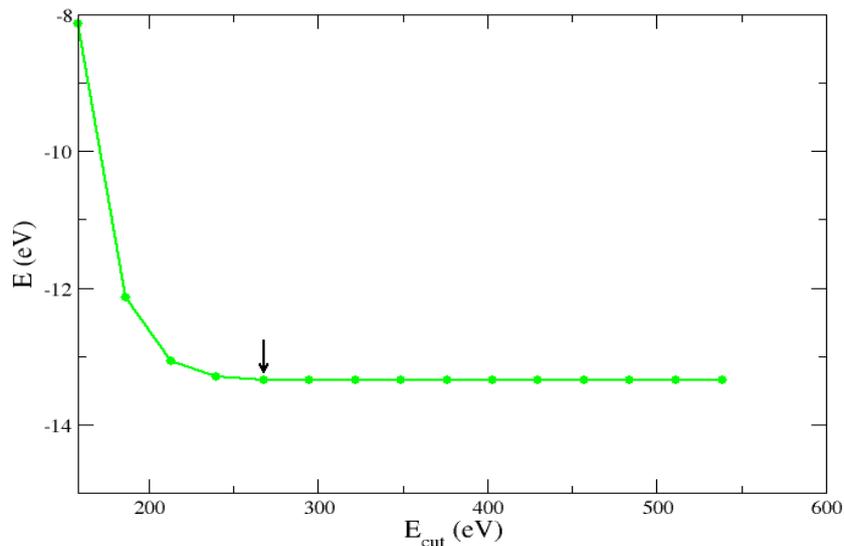


FIGURE 2.3 – Énergie totale de l'alliage CoPt L1₀ en volume, en fonction de l'énergie de coupure.

De manière analogue au cas précédent, l'énergie totale est décrite par un plateau, à partir d'une énergie de coupure qui est de l'ordre de 268 eV. Cette valeur est consistante et permet d'accéder à l'énergie minimale du système. La base d'ondes planes utilisée comporte donc toutes les ondes ayant une énergie cinétique inférieure ou égale à l'énergie de coupure E_{cut} , qui vaut 268 eV.

Durant tout ce travail de thèse, nos calculs ont été faits en considérant une énergie de coupure de 268 eV, et un maillage de $14 \times 14 \times 11$ pour tout ce qui est étude en volume. Quant aux surfaces, nous avons utilisé un échantillonnage de $14 \times 14 \times 1$ en raison de l'utilisation de super-cellules allongées suivant la direction z .

2.3 Alliage CoPt L1₀ en volume

De manière générale, l'alliage CoPt se trouve sous une multitude de formes. La figure 2.4 [104] montre le diagramme de phase du composé $Co_{1-x}Pt_x$. À haute température, au dessus

Chapitre 2 : Étude des propriétés magnétiques du volume et des surfaces (001) de l'alliage CoPt L1₀

de 1400 K, la phase A1 (cfc) paramagnétique et chimiquement désordonnée, est la plus stable et ce quelque soit la concentration d'atomes de Pt [104]. Pour des températures plus basses mais avoisinant 1400 K, et dans la région riche en Co, le système s'ordonne ferromagnétiquement mais reste atomiquement désordonné [104]. Aux alentours de 840 K, une phase ordonnée Co₃Pt L1₂ apparaît dans le côté riche en Co [104,105]. À x= 0.5, la phase CoPt L1₀ (ordonnée) équiatomique se manifeste pour une température maximale de 1100 K [104]. La phase (ordonnée) CoPt₃ L1₂ germe quand à elle pour une température qui est de l'ordre de 1000 K, dans la région caractérisée par une forte concentration d'atomes de Pt [104]. D'un point de vue magnétique, les phases CoPt₃ L1₂ et CoPt L1₀ sont paramagnétiques à hautes températures, et deviennent ferromagnétiques à plus basses températures [104].

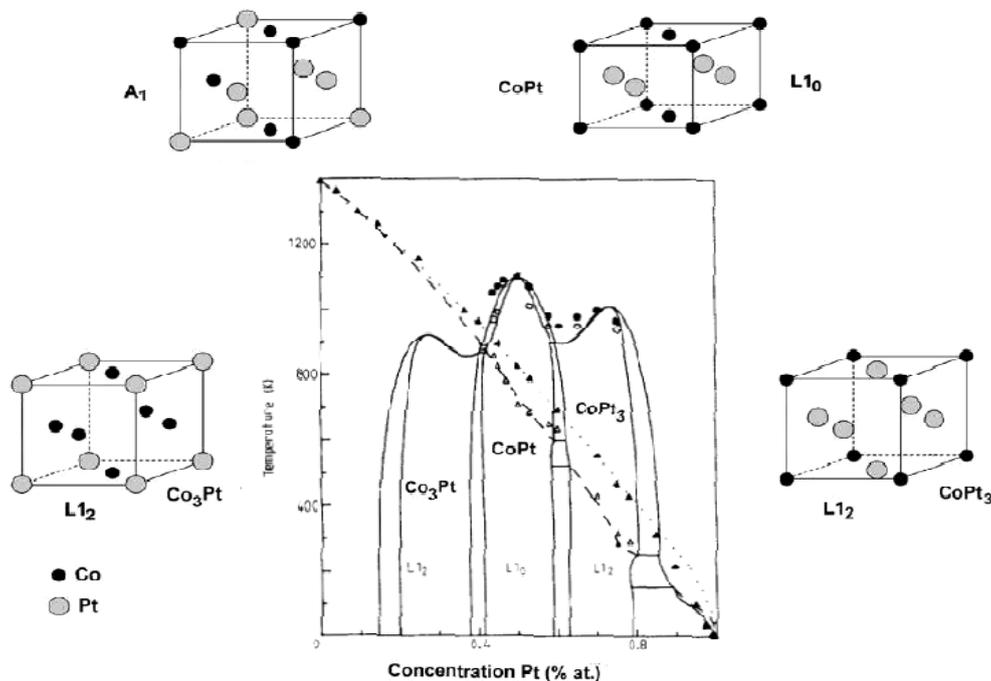


FIGURE 2.4 – Diagramme de phase du Co_{1-x}Pt_x. La phase d'ordre-désordre calculée est représentée par des lignes continues, et les résultats expérimentaux par des cercles. Les températures de Curie (T_C) calculées sont données par des lignes discontinues (random) et des traits pleins (à l'équilibre), les triangles quant à eux symbolisent les valeurs retrouvées expérimentalement [104].

Il y a lieu de préciser que dans le contexte de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés uniquement à la structure L1₀ de l'alliage CoPt.

De sorte à optimiser cette structure (L1₀), nous avons calculé l'énergie totale en fonction du paramètre de la maille primitive tétragonale a_t , et ce pour différentes valeurs de c , comme le fait valoir la figure 2.5. Le minimum de l'énergie correspond à un rapport c/a qui vaut 0.984, avec un paramètre de maille a égale à 3.80 Å. Ceci est en phase avec l'expérience qui donne

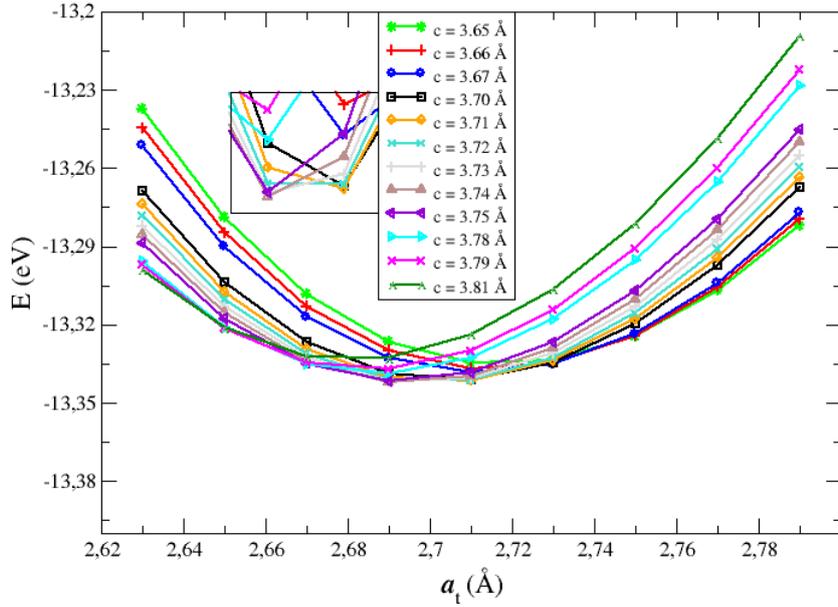


FIGURE 2.5 – Énergie totale de l'alliage CoPt $L1_0$ en volume, en fonction du paramètre de la maille primitive tétragonale a_t , pour différentes valeurs de c .

un paramètre de maille a de 3.81 Å, et un rapport c/a valant 0.973 [106]. Théoriquement, Dannenberg et al [107] et Karoui et al [17] ont trouvé respectivement un paramètre de maille de 3.79 Å et 3.81 Å, ainsi que 0.976 pour le ratio c/a . Ceci est en harmonie avec nos résultats. Le calcul magnétique entrepris sur cette configuration optimale a donné un moment de 1.91 μ_B pour le Co et 0.40 μ_B pour le Pt, en accord avec des résultats théoriques publiés [27, 107–109]. Quant à l'expérience, selon Grange et al [110] qui ont effectué des mesures à 300 K, en utilisant la technique XMCD¹, le moment magnétique du Co vaut 1.76 μ_B , et celui du Pt 0.35 μ_B . Nous remarquons un certain écart entre l'expérience et la théorie quant aux valeurs des moments magnétiques. Cela est peut être du au fait qu'expérimentalement, nous avons formation de défauts et présence d'imperfections, d'impuretés, mais pas seulement, Il y a aussi un problème de désordre qui se pose dans le cas réel (l'expérience n'est pas aussi idéale et parfaite qu'on le pense) [31, 111]. Ce sont certainement tous ces facteurs qui induisent cette sous estimation expérimentale des moments magnétiques. Dans la figure 2.6 sont tracées les densités d'états électroniques projetées par atome (DOS) pour les électrons "d". Comme attendu, la bande "d" du Pt est plus large que celle correspondant au Co. Néanmoins, nous notons l'émergence d'un moment magnétique dans le Pt, qui est induit par l'hybridation des orbitales "5d" du Pt avec les orbitales "3d" magnétiques du Co. Le Co constitue donc une sorte de source magnétique pour le Pt. Nous constatons aussi que le moment magnétique du Co dans le CoPt $L1_0$ est plus intense que son homologue dans le cas du Co pur hcp (tableau 2.1). Cela peut être imputé au fait que la distance entre le Co et le Pt dans le CoPt (2.67 Å) est plus grande que celle qui

1. X-ray magnetic-circular-dichroism.

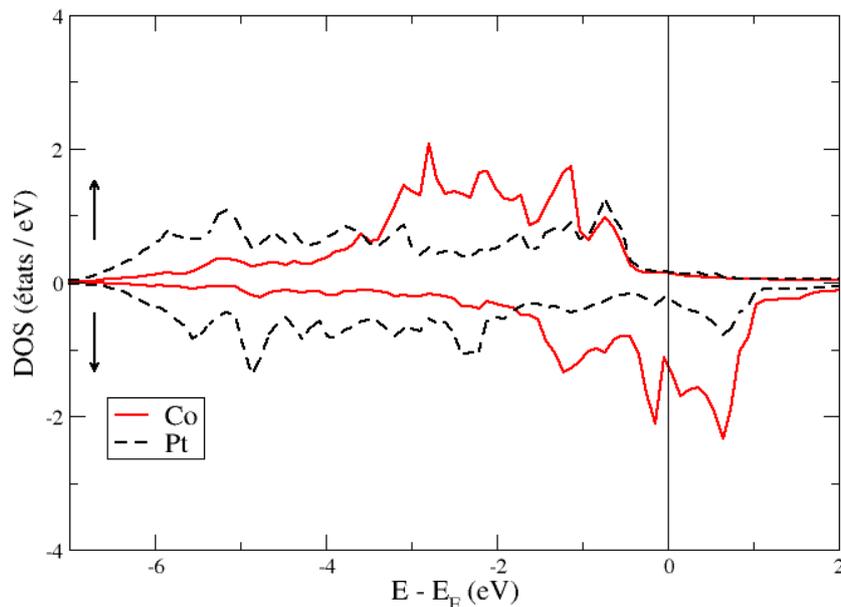


FIGURE 2.6 – Densités d'états électroniques projetées par atome de l'alliage CoPt L1₀ en volume. La ligne noire verticale représente le niveau de Fermi.

sépare les deux atomes de Co (le motif dans les deux cas est de deux atomes) dans le Co hcp (2.49 Å). Ce qui engendre certainement moins d'hybridation et par conséquent plus d'électrons non appariés et ainsi augmentation du moment magnétique. L'allongement de la distance entre les deux atomes dans le CoPt est probablement du à la présence du Pt qui est un atome très lourd. Du coup, il y aura une plus grande répulsion entre le Co et le Pt, ce qui causera un plus grand éloignement entre les atomes.

Il est intéressant de sonder l'effet de la brisure de symétrie sur les propriétés magnétiques de cet alliage (CoPt L1₀). C'est pourquoi nous avons traité les surfaces, notamment les surfaces (001).

2.4 Surfaces (001) de l'alliage CoPt L1₀

Pour les surfaces, nous avons adopté la méthode des super-cellules en considérant des conditions aux limites périodiques suivant deux directions, alors que selon la troisième direction qui est z, les images périodiques sont isolées par une quantité suffisante de vide, puisque nous nous occupons des surfaces (001). Comme nous le savons, les surfaces sont des systèmes semi-infinis (partiellement isolés), et les codes que nous utilisons pour les calculs DFT avec lesquels nous ne pouvons traiter que des systèmes périodiques, en l'occurrence le VASP, ne permettent pas d'étudier les systèmes isolés ou partiellement isolés tels que les clusters (amas, agrégats) et les surfaces respectivement. La question qui se pose donc est : comment traiter ces systèmes

en utilisant de tels codes ?. Nous le faisons en introduisant une sorte de périodicité artificielle qui consiste en la technique des super-cellules, en insérant un vide suivant la direction selon laquelle sont empilés les plans atomiques, de telle sorte à faire abstraction des interactions entre les slabs adjacents. Ce n'est qu'à ce moment là que nous pourrons dire que nous sommes entrain d'étudier des systèmes semi-isolés telles que les surfaces ou les films minces de manière générale. Dans la figure 2.7 est illustrée l'étude entreprise afin de déterminer la valeur optimal du vide séparant les slabs voisins.

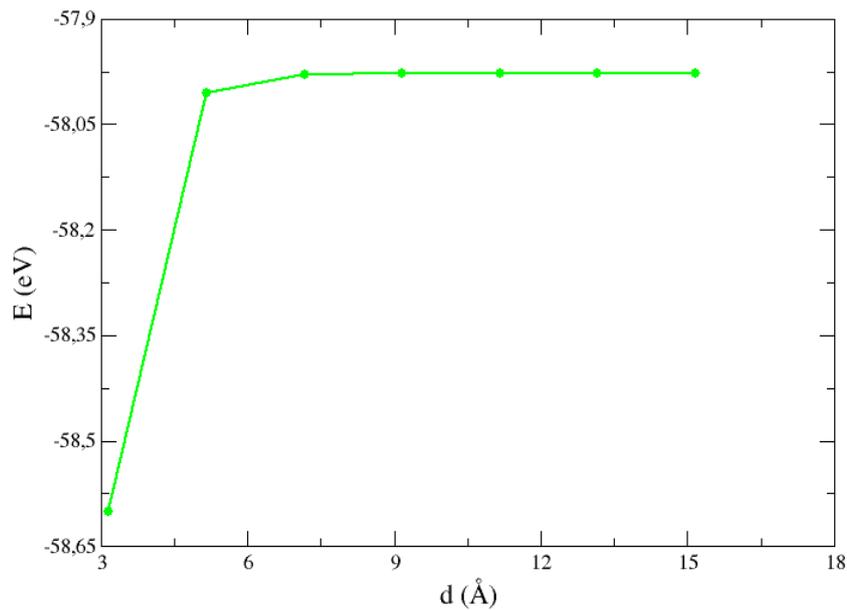


FIGURE 2.7 – Variation de l'énergie totale des slabs (001) de l'alliage CoPt $L1_0$, en fonction de l'épaisseur du vide (d).

L'épaisseur du vide au delà de laquelle l'énergie totale commence à être constante vaut 9 Å. Si l'énergie est décrite par un certain plateau cela veut dire que les images mathématiques selon la direction z, ne se sentent plus, ce qui veut dire aussi qu'il n'y a pas d'interaction de la matière le long de cette même direction. Vu que nos systèmes sont complètement relaxés, les distances en surface peuvent changer en se dilatant. Ceci nous a donc amener à considérer une certaine marge de sécurité en considérant quelques Angströms de plus, et ainsi avoir un vide de l'ordre de 15 Å.

Les cellules de calcul que nous avons utilisé sont symétriques et comportent un nombre différent de plans atomiques, dans ce cas précis nous avons considéré neuf (9) plans atomiques (avec un atome dans chaque plan) qui correspondent à une surface plutôt convergée. La figure 2.8 met en exergue ces super-cellules. Ici, nous nous apercevons qu'il existe deux types de surfaces pour l'alliage équiatomique CoPt $L1_0$, lorsque les slabs sont construits suivant la direction [001]. Une surface est complètement couverte de Co, alors que l'autre de Pt.

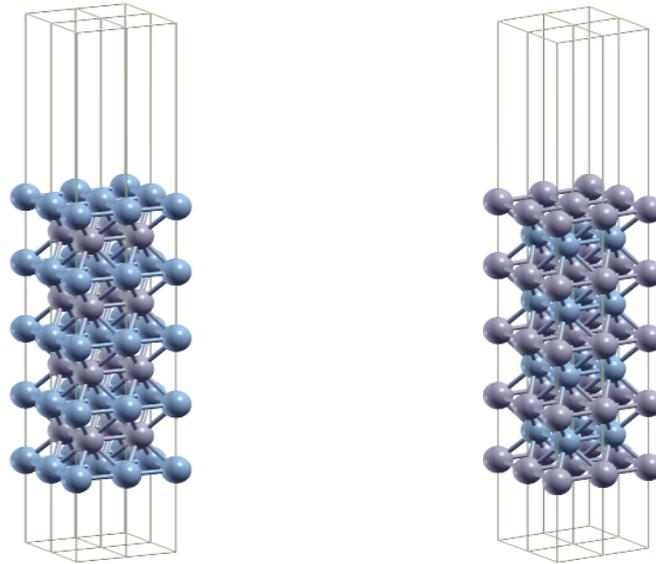


FIGURE 2.8 – Super-cellules utilisées pour les calculs de surfaces dans le CoPt L1₀. À gauche : slab (001), surface terminaison Co. À droite : slab (001), surface terminaison Pt. Les sphères bleues et magentas représentent respectivement les atomes de Co et de Pt.

Les calculs magnétiques ont été entamés à partir d'une configuration initiale ferromagnétique. Le tableau 2.3 présente les résultats obtenus pour la terminaisons Co, essentiellement la contribution de chaque atome au magnétisme totale de la super-cellule, ainsi que la variation des distances inter-plans $\delta d/d_0$. Dans le cas de la terminaison Pt, les résultats sont regroupés dans le tableau 2.4. Pustogowa et al [31] en prospectant les propriétés magnétiques des superstruc-

Plan	Atome	m (μ_B)	$\delta d/d_0$ (%)
S	Co	2.00	-4.30 %
S-1	Pt	0.40	1.40 %
S-2	Co	1.90	-0.80 %
S-3	Pt	0.40	-0.05 %
Centre	Co	1.90	

TABLE 2.3 – Profile magnétique d'une surface terminaison Co. $\delta d = d - d_0$, avec d la distance entre deux plans successifs, d_0 est la distance en volume, qui vaut 1.870 Å.

tures (CoPt)_n déposées sur des surfaces de Pt (100) et Pt (111) ((CoPt)_n/Pt (100) ou Pt (111)), ont trouvé des moments magnétiques en surface de l'ordre de 2.00 μ_B et 0.40 μ_B pour le Co et le Pt respectivement, ce qui est en accordance avec nos résultats figurants dans les tableau 2.3 et 2.4, pour les atomes Co (S) et Pt (S). Aussi, Dannenberg et al [107] en traitant les films de CoPt L1₀, ont déduit un moment magnétique moyen par atome qui est estimé à 1.20 μ_B /atome. Ceci correspond parfaitement au moment magnétique moyen auquel nous avons abouti dans le

Plan	Atome	m (μ_B)	$\delta d/d_0$ (%)
S	Pt	0.42	-5.60 %
S-1	Co	1.99	1.60 %
S-2	Pt	0.40	-0.50 %
S-3	Co	1.90	-0.05 %
Centre	Pt	0.40	

TABLE 2.4 – Profile magnétique d'une surface terminaison Pt. $\delta d = d - d_0$, avec d la distance entre deux plans successifs, d_0 est la distance en volume, qui vaut 1.870 Å.

cas d'une terminaison Co, et valant $1.26 \mu_B/\text{atome}$ (le moment magnétique moyen n'est rien d'autre que la somme des moments magnétiques individuels relatifs à chaque atome, que divise le nombre d'atomes contenus dans la super-cellule). Ainsi, le magnétisme devient légèrement plus intense en surface par rapport au volume. Nous remarquons que les propriétés du volume sont recouvrées au milieu des films considérés, notamment à partir des plans (S-2), bien sûr tout en gardant à l'esprit que les slabs en question sont symétriques. Effectivement, nous retrouvons et les propriétés magnétiques du volume qui se réduisent dans ce cas aux moments magnétiques des atomes de Co et de Pt, et les propriétés cristallographiques consistant en les distances inter-plans. De ce fait, nous pouvons affirmer qu'une épaisseur de 9 plans est suffisante pour simuler une surface.

Dans la figure 2.9 sont mises en évidence les densités d'états électroniques projetées par atome (DOS), pour les surfaces avec les deux terminaisons possibles considérées. La figure 2.9 (a) correspondant à la surface terminaison Co, exhibe un rétrécissement de la largeur de bande "d" pour le plan de surface (Co(S)). Ceci s'explique certainement par la réduction de la coordinence², engendrée par la brisure de symétrie (clivage) que nous avons opéré sur cette alliage, ce qui cause moins d'hybridation, et par conséquent augmentation de la densité d'états au niveau de Fermi (E_F), et par la même renforcement du magnétisme en surface. Cependant, pour les autres plans, nous retrouvons qualitativement les propriétés électroniques du volume, dans la mesure où les allures et les morphologies des densités d'états obtenues sont approximativement identiques à celles issues du bulk. Un tel constat paraît plausible puisque les propriétés magnétiques des atomes appartenant aux plans profonds, convergent vers celles recueillies en volume. Un comportement similaire est observé pour la surface terminaison Pt, comme le révèle si bien la figure 2.9 (b).

2. La coordinence est le nombre de plus proche voisin d'un atome.

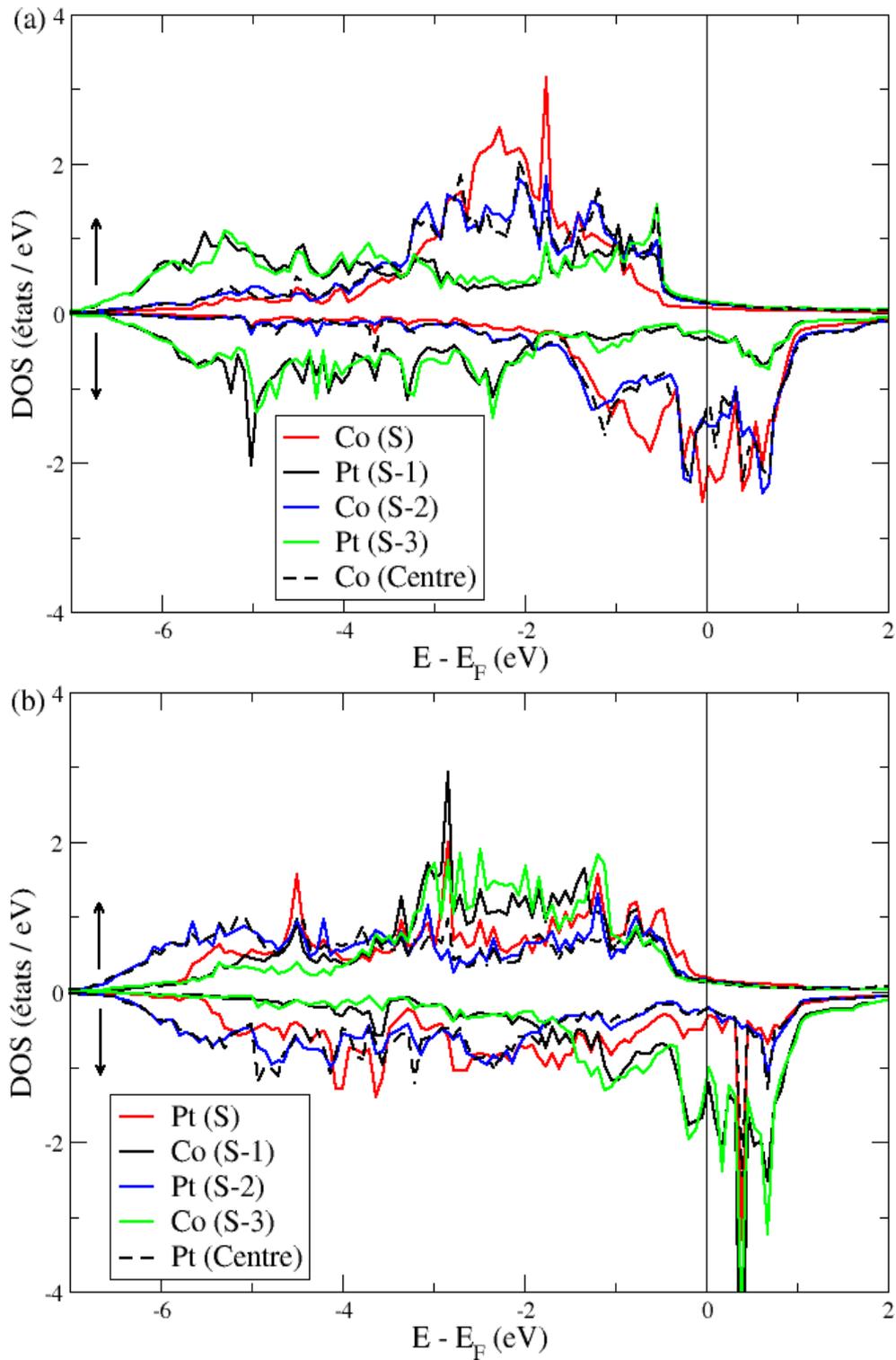


FIGURE 2.9 – Densités d'états électroniques projetées par atome pour les surfaces de l'alliage CoPt L1₀ : (a) surface terminaison Co; (b) surface terminaison Pt. La ligne noire verticale représente le niveau de Fermi.

2.5 Conclusion

L'alliage équiatomique CoPt L1₀ met en valeur une certaine distorsion tétragonale, qui s'avère être éminente d'un point de vue anisotropie magnétique (voir chapitre V).

Notre étude concernant les propriétés cristallographiques et magnétiques en volume a donné des résultats en parfait accord avec les travaux théoriques et expérimentaux cités dans la littérature, hormis une légère différence entre les moments magnétiques que nous avons mis en évidence et ceux donnés par l'expérience, qui incombe probablement au problème de désordre qui se rencontre souvent sur le plan expérimental.

Concernant les surfaces, nous avons mis en exergue le fait que le moment magnétique augmente légèrement relativement au volume, spécialement pour la surface terminaison Co, où nous avons constaté un taux de croissance du moment magnétique valant (4.71 %). Nos résultats font apparaître aussi une importante relaxation de surface, la contraction en particulier.

Puisque dans ce chapitre nous avons étudié essentiellement les surfaces parfaites (idéales), alors nous avons eu l'idée de prospecter le cas de surfaces munies de défauts, et ce afin de faire ressortir de nouvelles propriétés magnétiques susceptibles de présenter un intérêt technologique quelconque. C'est l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 3

Étude des surfaces avec défauts de l'alliage CoPt L1₀

3.1 introduction

Nous avons créé plusieurs types de défauts, parmi ceux là, les défauts étendus que sont les défauts d'empilements, et les défauts localisés ou ponctuelles. Pour ces derniers, nous avons considéré les anti-sites et les lacunes, tantôt en surface et tantôt enfouis, et ceci en vue de mettre en évidence des propriétés magnétiques inédites susceptibles d'apparaître en modifiant l'environnement autour des métaux de transition, puisque ces derniers subissent fortement l'influence du champ cristallin. À chaque fois que l'on touche à l'environnement aux alentours de ces matériaux, on pourra certainement induire des bouleversements s'agissant des propriétés magnétiques de ces métaux. C'est l'objectif que nous avons tracé dans le cadre de ce chapitre.

3.2 Surfaces (001) avec défauts d'empilements

Si nous désignons les plans de Co et de Pt par les lettres A et B respectivement, un empilement parfait le long de la direction [001] dans le cas d'un slab constitué de neuf (9) plans par exemple, sera donné par ABABABABA. Un éventuel défaut d'empilement, qui est un défaut étendu (planar defects), peut être érigé sous la configuration suivante : BBABABABB. Nous avons donc édifié ces défauts d'empilements en substituant le dernier atome (ou le dernier plan, car nous avons un atome par plan) d'une surface terminaison parfaite, par un atome issu de l'autre type. Par conséquent, deux types possibles de défauts étendus peuvent être envisagés : soit un défaut d'empilement de Pt c'est à dire une surface terminaison PtPt, en considérant les deux dernières couches, soit un défaut d'empilement de Co et donc une surface terminaison CoCo. La figure 3.1 met en évidence ces défauts d'empilements. De manière analogue au cas des surfaces idéales (parfaites), les calculs ont été entrepris à partir d'une configuration ferro-

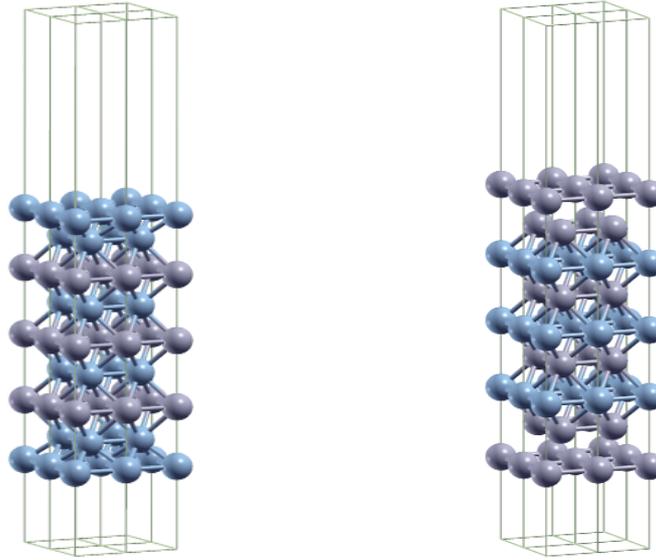


FIGURE 3.1 – Super-cellules utilisées pour les calculs de surfaces (avec défaut étendu) dans le CoPt L1₀. À gauche : slab (001), défaut d’empilement de Co. À droite : slab (001), défaut d’empilement de Pt. Les sphères bleues et magentas représentent respectivement les atomes de Co et de Pt.

magnétique et les slabs ont été complètement relaxés. D’un point de vue géométrique, nous avons trouvé une dilatation de la distance dans le cas du défaut d’empilement de Pt, entre le plan de surface et celui de subsurface constitués tous deux par des atomes de Pt, et ce comparativement à la distance inter-plans en volume (12.50 %) (tableau 3.2) ; contrairement à son homologue le défaut d’empilement de Co où nous avons obtenu une contraction de la distance inter-plans en surface (-24.80 %) (tableau 3.1). Ceci est sans doute dû au fait que l’atome de Pt est plus lourd et volumineux par rapport à l’atome de Co. En outre, nous avons constaté que le moment magnétique total de la super-cellule diminue dans le cas du défaut étendu de Pt, bien sûr relativement à une surface parfaite terminaison Co (puisque un défaut d’empilement de Pt nous l’obtenons à partir d’un slab parfait terminaison Co). Ce qui est sensé et raisonnable puisque nous avons remplacé un atome magnétique (Co) du slab parfait terminaison Co par un atome non magnétique (Pt). Concernant le défaut étendu de Co, le contraire se produit car nous avons supplanté un atome non magnétique (Pt) d’une surface terminaison Pt par un atome magnétique (Co). Par ailleurs, comme illustré par le tableau 3.1, inversement au cas précédent (surfaces parfaites dans le chapitre II), le moment magnétique en surface dans le cas d’un défaut d’empilement de Co n’a pas augmenté. Nous avons trouvé en surface un moment magnétique pour l’atome de Co (S), similaire à celui rencontré dans l’alliage CoPt en volume. Le moment magnétique total de la super-cellule augmente, comme mentionné auparavant, mais les moments magnétiques individuels restent inchangés en comparaison à ceux mis en évidence dans la phase du volume. Un tel résultat est dû indéniablement au fait que la réduction de la

coordination qui a pour effet d'accroître la magnitude des moments magnétiques, est contrecarée par la forte contraction (inward relaxation) en surface de la distance inter-plan rencontrée dans ce cas de figure (défaut d'empilement de Co), qui donne lieu à une plus forte hybridation des états électroniques, et par conséquent, la diminution de la magnitude des moments magnétiques. S'agissant du défaut d'empilement de Pt, les résultats sont mis en valeur dans le tableau 3.2. Ici, le moment magnétique en surface pour l'atome de Pt (S) diminue vis-à-vis de celui calculé en volume. C'est la nature du moment induit du Pt. Dans le cas de la surface idéale terminaison Pt, le Pt est le voisin immédiat du Co, ce qui permet au Pt d'acquérir un certain moment magnétique estimé à $0.42 \mu_B$ (tableau 2.4). En revanche, concernant le défaut étendu de Pt, l'atome de Co n'est pas le voisin immédiat du Pt, il est à deux distances inter-couches plus loin. Ce fait étaye parfaitement la réduction en magnitude par rapport au volume du moment magnétique du Pt en surface. Ajouté à cela, le fait qu'il y ait une importante dilatation (outward relaxation) de la distance inter-plan en surface dans ce type système, n'est certainement pas un facteur favorisant l'émergence du magnétisme dans le Pt. Pustogowa et al [31] en étudiant les superstructures de CoPt déposées sur un substrat de Pt (100) ((CoPt)_n/Pt (100)), constitué de trois plans atomiques, ont trouvé des moments magnétiques de $0.03 \mu_B$, $0.09 \mu_B$ et $0.22 \mu_B$ respectivement pour les atomes Pt (S), Pt (S-1) et Pt (S-2). Il est vrai que Pustogowa et al [31] ont considéré un support de Pt cfc, néanmoins, il existe une certaine similitude avec ce que nous avons fait dans le cas du défaut d'empilement de Pt, et ce malgré que nous avons traité des slabs symétriques (Pustogowa et al [31] ont utilisé des slabs asymétriques). Effectivement, nous pouvons appréhender le système contenant un défaut étendu de Pt comme étant un dépôt de l'alliage CoPt L1₀ sur du Pt, la preuve en est que nos résultats convergent vers ceux trouvés par les auteurs cités ci-dessus, en dépit d'un certain écart entre les valeurs des moments magnétiques en raison de ce qui a été cité précédemment. L'amenuisement en magnitude du moment magnétique du Pt qui est l'incidence de l'éloignement par rapport à l'atome magnétique (Co), apparaît aussi bien dans nos résultats que dans ceux de Pustogowa et al [31]. L'atome de Pt (S) possède un moment de $0.03 \mu_B$ qui est plus faible relativement à l'atome de Pt (S-2) qui est le voisin immédiat de l'atome de Co et qui est caractérisé par un moment de $0.22 \mu_B$. Quand à notre cas, le Pt en surface possède un moment de $0.12 \mu_B$ et le Pt (S-1), qui est juxtaposé à l'atome de Co, un moment de $0.33 \mu_B$ (tableau 3.2). Un tel effet est aussi observé expérimentalement par Ferrer et al [111], à travers leurs mesures de diffraction de rayons x en surface, pour des films minces de Co supportés par du Pt (111). Ils ont trouvé que, d'une manière analogue à la phase du volume où le moment magnétique du Pt fluctue entre $0.25 \mu_B$ et $0.45 \mu_B$, selon le degré d'ordre de l'alliage ainsi que de sa composition, un moment magnétique de $0.2 \mu_B$ pour l'atome de Pt situé à côté de l'atome de Co, juste à l'interface Co/Pt, et un moment de $0.02 \mu_B$ pour le Pt localisé deux couches plus loin par rapport au Co. Tout ceci corrobore impeccablement nos résultats à propos du défaut d'empilement de Pt.

La figure 3.2 montre les densités d'états électroniques projetées par atome (DOS), pour ces surfaces avec défauts d'empilements. Dans la figure 3.2 (a) correspondant au défaut étendu de Co, nous constatons que pour la couche de Co en subsurface, noté Co (S-1), la largeur de la courbe de densité d'états (bande "d") est légèrement plus grande que celle caractéristique de l'atome de Co en volume (figure 2.6), ainsi qu'une faible diminution de la densité d'états au niveau de Fermi (E_F). Aussi, nous nous apercevons que la bande up du Co (S-1) est la moins occupée comparativement à celles représentatives des autres couches de Co. Tout cela conduit à la diminution du moment magnétique de la couche (S-1). Vu la forte hybridation inter-plans des états électroniques, le moment magnétique en surface reste presque immuable si nous nous référannt à la valeur trouvée en volume pour l'atome de Co. En effet, en surface nous avons pris acte d'une importante contraction de la distance inter-couches (inward relaxation), induite par le fait que la distance inter-plans au sein du Co hcp en bulk soit plus petite que celle relevée dans l'alliage CoPt L1₀. Quand aux couches de Pt, nous notons que les états électroniques ne changent pas dramatiquement relativement à ceux mis en évidence dans la phase du volume. Ceci n'est certainement pas le cas du film contenant un défaut étendu de Pt. L'atome de Pt

Plan	Atome	m (μ_B)	$\delta d/d_0$ (%)
S	Co	1.88	-24.80 %
S-1	Co	1.78	2.90 %
S-2	Pt	0.35	-2.00 %
S-3	Co	1.92	-0.05 %
Centre	Pt	0.40	

TABLE 3.1 – Profile magnétique d'une surface avec défaut d'empilement de Co. $\delta d = d - d_0$, avec d la distance entre deux plans successifs, d_0 est la distance en volume, qui vaut 1.870 Å.

Plan	Atome	m (μ_B)	$\delta d/d_0$ (%)
S	Pt	0.12	12.50 %
S-1	Pt	0.33	-3.50 %
S-2	Co	1.96	0.70 %
S-3	Pt	0.39	-0.50 %
Centre	Co	1.93	

TABLE 3.2 – Profile magnétique d'une surface avec défaut d'empilement de Pt. $\delta d = d - d_0$, avec d la distance entre deux plans successifs, d_0 est la distance en volume, qui vaut 1.870 Å.

en surface se singularise par une bande "d" plus étroite avec une densité d'états plus intense

que celle rencontrée en bulk, comme l'indique si bien la figure 3.2 (b). Bien évidemment, ceci est la conséquence de la réduction en surface du nombre de coordination (indice de coordination). Cependant, la dissymétrie entre les bandes de spins majoritaire et minoritaire est moindre comparativement au volume. Cela illustre clairement la répercussion de l'éloignement de l'atome magnétique (Co), faisant objet d'une sorte d'abreuvoir magnétique pour le Pt, et se trouvant deux couches plus loin par rapport à l'atome de Pt (S).

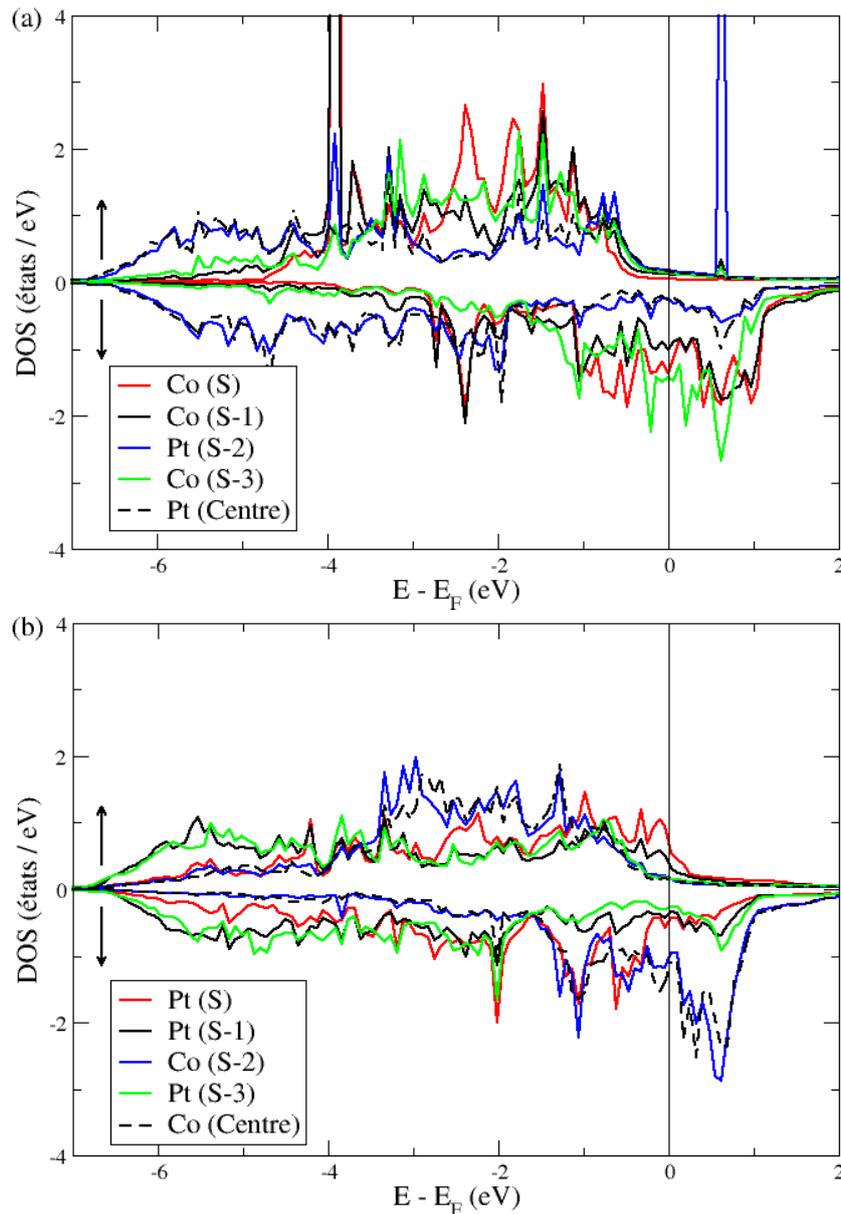


FIGURE 3.2 – Densités d'états électroniques projetées par atome pour les surfaces (avec défaut étendu) de l'alliage CoPt $L1_0$: (a) défaut d'empilement de Co ; (b) défaut d'empilement de Pt. La ligne noire verticale représente le niveau de Fermi.

3.3 Surfaces (001) avec défauts ponctuels

Parmi les défauts localisés que nous avons traité, il y a les anti-sites. De sorte à matérialiser les défauts ponctuels que sont les anti-sites dans un slab de neuf (9) plans atomiques, il faut soit remplacer le plan de surface ou le plan de subsurface qui sont des plans purs de Co ou de Pt, selon la terminaison considérée, par un plan alliage Co_xPt_{1-x} composé simultanément des deux matériaux en question. Les valeurs possible de x sont : $x = 1/4$ et $x = 3/4$, ce qui veut dire qu'à l'origine nous avons soit une terminaison Pt ou Co respectivement. Il y a lieu de préciser que dans ce cas de figure, nous avons élargi la super-cellule de calcul en prenant quatre atomes par plan au lieu d'un atome, comme c'est le cas dans les surfaces parfaites et les surfaces avec défauts étendus. La configuration magnétique initiale prise en compte est ferromagnétique et les slabs ont été complètement relaxés.

3.3.1 Anti-sites en surface

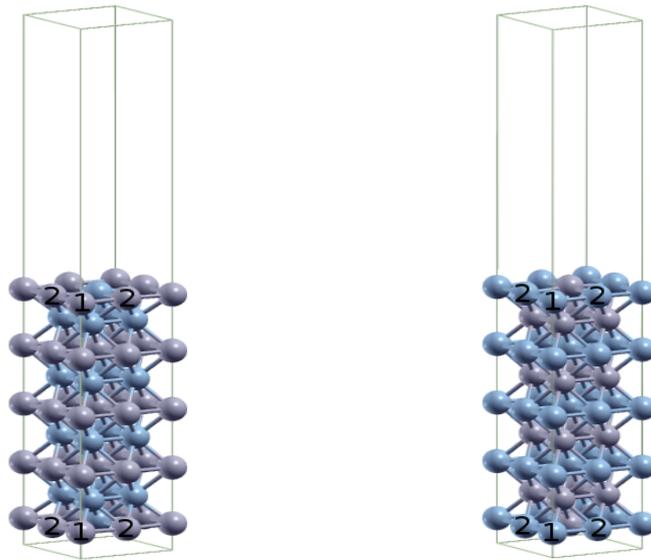


FIGURE 3.3 – Super-cellules utilisées pour les calculs de surfaces (avec anti-site) dans le CoPt L1₀. À gauche : slab (001), anti-site de Co. À droite : slab (001), anti-site de Pt. Les sphères bleues et magentas représentent respectivement les atomes de Co et de Pt. Les nombres 1 et 2 réfèrent aux atomes ayant des moments magnétiques différents.

Comme mentionné ci-dessus, nous avons considéré quatre atomes par plan, sauf que l'atome central est remplacé par un atome de l'autre type. Identiquement aux cas antérieurs, nous sommes faces à deux cas de figures possibles : soit le plan de subsurface (S-1) est en Co, alors dans cette situation nous avons affaire à une surface avec un anti-site de Co, ou bien la couche (S-1) est en Pt, ce qui correspond à une surface muni d'un anti-site de Pt. Concernant cette dernière, l'anti-site de Pt est repoussé de sa position initiale (+6.69 %) (l'anti-site s'extirpe du

plan de surface), semblablement au résultats trouvés relativement au défaut d'empilement de Pt. Le Pt est un gros atome et requiert beaucoup d'espace, ce qui explique ce type de relaxation géométrique. Notons que les atomes de Co entourant l'anti-site de Pt subissent une contraction (-4.01 %, -1.66 %), engendrant de ce fait une certaine rugosité de la surface (c'est à dire que la surface présente des aspérités, elle est râpeuse au toucher) avec une large déviation des positions atomiques. Contrairement à l'anti-site de Pt, l'anti-site de Co est littéralement enfoui dans la surface (-14.33 %) (l'anti-site s'incruste dans la surface), analogiquement aux tendances obtenues pour le défaut étendu de Co, de même que les atomes de Pt qui lui sont voisins (-11.44 %, -8.13 %) à cause sans doute de l'effet d'entraînement exercé par l'enfouissement du Co sur ces atomes. Il est intéressant et important de signaler que la reconstruction des atomes dans le plan, n'a été effective que pour les plans de subsurfaces et ce pour accommoder la forte relaxation qui a eu lieu en surface. Dans le cas du film contenant un anti-site de Pt, une légère dilatation s'est produite (0.74 %), à l'inverse du film muni d'un anti-site de Co où nous avons constaté une contraction (-4.43 %). Le tableau 3.3 collecte les moments magnétiques calculés pour ces films avec un anti-site en surface. D'un point de vue agrégats (amas, clusters) de CoPt, le moment magnétique du Co ou du Pt augmente au gré d'un environnement riche en Pt ou en Co respectivement [20, 112]. Il est vrai qu'il s'agisse de surfaces avec anti-site et non pas de clusters, mais il existe quand même certaines similarités entre ces deux systèmes physiques. Si nous considérons le film avec un anti-site de Pt, nous remarquons que le plan de surface est plus riche en Pt que celui relatif au cas d'une surface parfaite terminaison Co, de même que le plan de surface d'un film assorti d'un anti-site de Co est plus riche en Co que son homologue au sein d'une surface terminaison Pt. En faisant une telle étude nous nous attendions à ce que le moment magnétique du Co ou du Pt augmente, selon que nous soyons en face d'une surface

Plan	Atome	m (μ_B)	Plan	Atome	m (μ_B)
S	Co anti-site	2.00	S	Pt anti-site	0.33
	Pt ₁	0.38		Co ₁	2.02
	Pt ₂	0.42		Co ₂	2.04
S-1	Co	1.95	S-1	Pt	0.39
S-2	Pt	0.39	S-2	Co	1.93
S-3	Co	1.92	S-3	Pt	0.40
Centre	Pt	0.40	Centre	Co	1.93

TABLE 3.3 – Profile magnétique des films avec un anti-site en surface. À gauche : résultats du calcul magnétique pour une surface avec un anti-site de Co. À droite : résultats du calcul magnétique pour une surface avec un anti-site de Pt. Les nombres 1 et 2 renvoient aux positions des atomes dans la figure 3.3.

avec un anti-site de Pt ou de Co respectivement. Il s'avère que le résultat est tout autre. Le magnétisme en surface reste quasiment inchangé en présence de ces anti-sites comparativement aux films parfaits, comme le fait ressortir le tableau 3.3.

les densités d'états électroniques projetées par atome (DOS) pour ces films dotés d'un anti-site en surface sont mises en valeur dans la figure 3.4 ci-dessous. S'agissant des atomes entourant les anti-site de Co et de Pt notés respectivement Pt₁, Pt₂ et Co₁, Co₂, nous remarquons que les silhouettes des densités d'états obtenues ressemblent à celles obtenues pour les atomes de Co et de Pt en surface dans le cas des films parfaits (figure 2.9). Ceci semble rationnel puisque le magnétisme de ces atomes en question reste invariant par rapport aux surfaces parfaites. Pour ce qui est des anti-sites, il importe de signaler que le moment magnétique exhibé par l'anti-site de Co est identique au moment trouvé pour ce type d'atome (Co), dans le contexte des surfaces idéales (tableau 2.3), alors qu'il évolue dans un environnement caractérisé par une forte concentration de Pt (75 %). L'effet de la concentration de Pt est donc contrecarré par la forte hybridation des orbitales "3d" du Co (S-1) avec celles de l'anti-site de Co, due à l'enfouissement de ce dernier dans la surface (-14.33 %), comme mentionné plus haut. Ceci nous rappelle les résultats mis en évidence concernant le défaut étendu de Co où nous avons eu aussi un important recouvrement entre les orbitales des plans de surface et de subsurface constitués tous deux de Co. Cependant, le moment magnétique déployé par l'anti-site de Co est légèrement supérieur comparativement au défaut d'empilement de Co (Co (S)), sans doute en raison de la présence d'atomes de Pt tout au tour de l'anti-site en question, qui contrarient son ensemblissement, et par conséquent moins de recouvrement, ce qui explique la différence même si faible entre le moment magnétique de l'anti-site de Co et celui de l'atome de Co (S) au sein du défaut étendu de Co. À propos de l'anti-site de Pt, son moment magnétique devrait être plus important que dans la situation où nous avons une surface parfaite terminaison Pt (tableau 2.4), puisque il baigne dans un milieu à forte concentration de Co (75 %). Ce n'est pas le cas à cause certainement de la présence du Pt en subsurface qui évoque le défaut étendu de Pt. En fait, cette concentration n'est pas assez suffisante pour avoir un moment magnétique du Pt intense, et ce en référence à la surface parfaite. Il se trouve qu'une telle concentration est juste nécessaire pour doter l'atome de Pt d'un moment magnétique supérieur à son correspondant dans le système avec un défaut d'empilement de Pt.

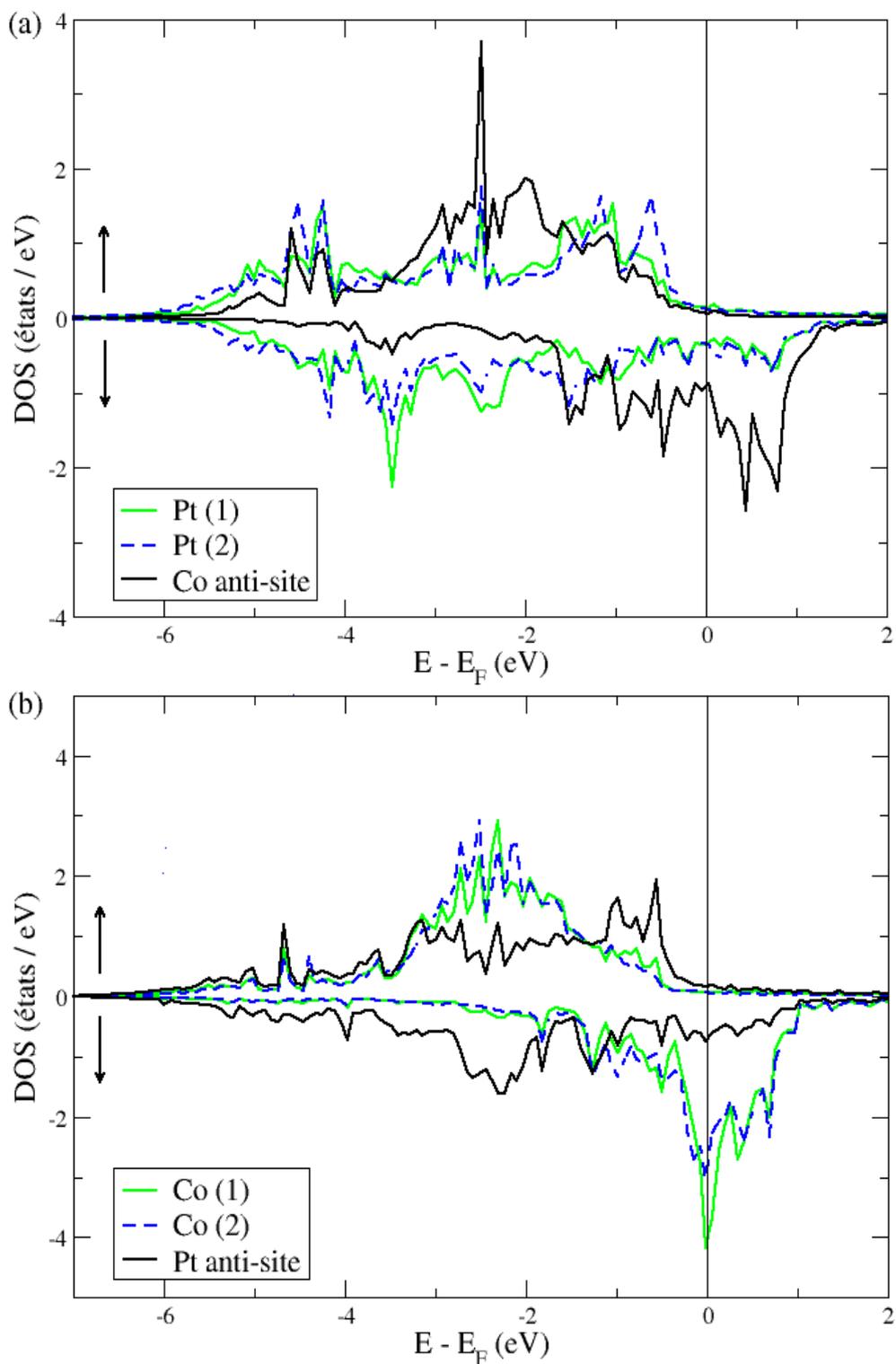


FIGURE 3.4 – Densités d'états électroniques projetées par atome pour les surfaces (avec anti-site) de l'alliage CoPt L1₀ : (a) surface avec anti-site de Co ; (b) surface avec anti-site de Pt. La ligne noire verticale représente le niveau de Fermi.

3.3.2 Anti-sites en subsurface

Nous avons aussi considéré le cas de figure relatif aux anti-sites enfouis, notamment en subsurface (figure 3.5). Ici, en lieu et place du plan de surface, nous raisonnons sur le plan de subsurface, et donc nous substituons un parmi les quatre atomes constituant la couche de subsurface par un atome issu de l'autre type. Ainsi, de manière analogue aux cas antérieur, nous avons soit un anti-site de Co ou de Pt, en fonction que nous avons respectivement en surface, une couche de Co ou de Pt. Dans le cas d'un anti-site de Pt enfoui nous avons constaté

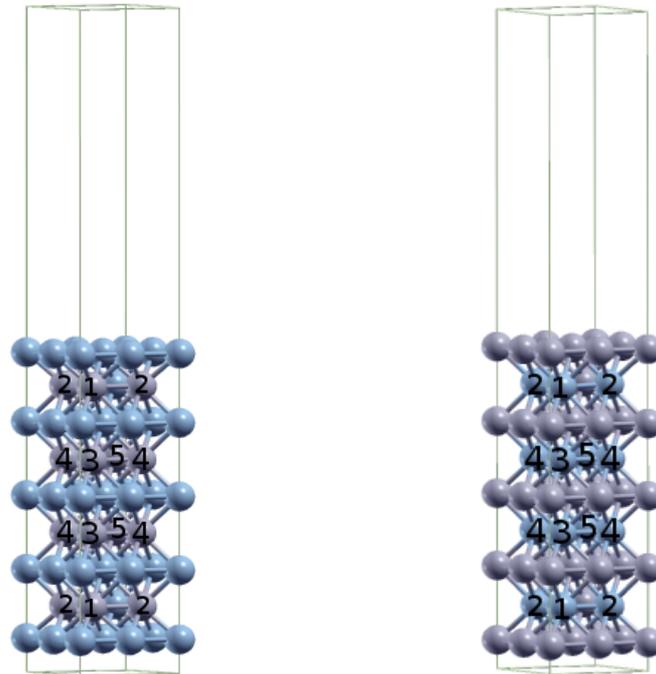


FIGURE 3.5 – Super-cellules utilisées pour les calculs de surfaces (avec anti-site enfoui) dans le CoPt $L1_0$. À gauche : slab (001), anti-site de Co. À droite : slab (001), anti-site de Pt. Les sphères bleues et magentas représentent respectivement les atomes de Co et de Pt. Les nombres 1, 2, 3, 4 et 5 réfèrent aux atomes ayant des moments magnétiques différents.

que le plans de subsurface présente une certaine âpreté, mais elle n'est pas aussi prononcée comparativement à la situation où l'anti-site est en surface. Ceci est indubitablement du au fait que l'anti-site de Pt est emprisonné et encagé dans la matière (la coordinence de l'anti-site de Pt est plus élevée par rapport à l'éventualité où l'anti-site est en surface). La distance séparant l'anti-site de Pt de la couche de surface subit une légère contraction (-0.43 %) relativement à la distance inter-plans en volume prise comme référence, au même titre que les autre atomes de Co entourant l'anti-site, (-0.86 %) et (-1.66 %) respectivement pour les atomes notés 1 et 2 dans la figure 3.5. Cela dénote que l'anti-site de Pt est faiblement enfoncé (à l'inverse de l'anti-site en surface qui est repoussé de sa position initiale) dans la subsurface en comparaison à ces voisins (atomes de Co), incontestablement en raison de la nature chimique du plan de surface composé de Pt, qui exerce une sorte de répulsion sur l'anti-site et le poussant ainsi à

s'enfoncer légèrement dans la couche de subsurface. De même que l'anti-site de Co en surface, nous obtenons aussi dans ce cas un enfouissement (-1.39 %) de l'atome de Co dans la couche de subsurface. Cet enfouissement n'est pas aussi important que celui obtenu lorsque l'anti-site est en surface, sans doute à cause des raisons citées précédemment, notamment l'indice de coordination qui est plus élevé en subsurface. La densité de matière enveloppant l'anti-site de Co enfouis est plus importante que celle entourant le même anti-site dans le cas où il est en surface, ce qui l'empêche certainement de s'enfoncer d'avantage dans la subsurface. Pour ce qui est des distances séparant les atomes de Pt entourant l'anti-site de Co, notés 1 et 2 dans la figure 3.5, de la couche de surface, elles subissent une contraction (-20.32 %, -6.74 %) respectivement. Contrairement à l'anti-site en surface, d'un point de vue reconstruction nous avons noté que cette dernière n'a été effective que pour le plan de surface. Effectivement, nous avons relevé une contraction dans les deux cas de figures considérés, à savoir (-12.55 %) pour le système avec un anti-site de Co en subsurface, et (-2.21 %) pour le film avec un anti-site de Pt enfoui. Notons que cette reconstruction est beaucoup plus prononcée dans le cas de l'anti-site de Co que dans le cas de l'anti-site de Pt, et ceci afin d'accommoder la forte relaxation qu'il y a eu au sein du plan de subsurface, dans le film avec un anti-site de Co, comme nous l'indique si bien les valeurs données ci dessus. Le tableau 3.4 regroupe les résultats du calcul magnétique entrepris sur ces systèmes avec un anti-site en subsurface, essentiellement la contribution de chaque atome au moment magnétique totale de la super-cellule. Pour le film contenant un anti-site de Co enfoui, nous nous sommes rendu compte que le moment magnétique de l'atome de Co en surface demeure pratiquement identique par rapport aux surface parfaites. Par contre, il augmente comparativement au moment magnétique mis en évidence pour l'atome en question dans le cas d'un défaut étendu de Co, étant donné que le plan de subsurface dans le cas présent est riche en Pt alors que son semblable dans le système contenant un défaut d'empilement de Co est dénué d'atomes de Pt (0 % de Pt). À cause de la présence d'une coordinence plus élevée, l'atome de Co qui fait ici l'objet d'un anti-site, exhibe un moment magnétique de magnitude plus faible (tableau 3.4) si nous nous référons à la conjoncture où cet anti-site est en surface (tableau 3.3). Quant au film doté d'un anti-site de Pt en subsurface, la terminaison qui est en Pt affiche un moment magnétique de l'ordre de $0.35 \mu_B$ (tableau 3.4), ce qui est atténué si nous nous remettons à la surface parfaite terminaison Pt (tableau 2.4). Ceci converge vers la tendance obtenue concernant le défaut étendu de Pt où le moment magnétique de l'atome de Pt diminue en magnitude relativement à la surface idéale (tableau 3.2). Cependant le moment magnétique du Pt reste largement supérieur à celui révélé par l'étude portant sur le défaut d'empilement de Pt, irréfutablement en raison du plan de subsurface qui est riche en Co (dans le film avec défaut étendu de Pt, le plan de subsurface est constitué de Pt). Un tel constat nous renseigne une fois de plus sur la nature du moment magnétique induit du Pt. Pour les mêmes raisons que l'anti-site de Co, notamment la forte coordinence en subsurface, l'anti-site

Plan	Atome	m (μ_B)	Plan	Atome	m (μ_B)
S	Co	1.97	S	Pt	0.35
S-1	Co anti-site	1.88	S-1	Pt anti-site	0.26
	Pt ₁	0.38		Co ₁	2.06
	Pt ₂	0.40		Co ₂	1.99
S-2	Co	1.88	S-2	Pt	0.38
S-3	Pt ₃	0.39	S-3	Co ₃	1.89
	Pt ₄	0.38		Co ₄	1.90
	Pt ₅	0.39		Co ₅	1.97
Centre	Co	1.90	Centre	Pt	0.40

TABLE 3.4 – Profile magnétique des films avec un anti-site en subsurface. À gauche : résultats du calcul magnétique pour une surface avec un anti-site de Co. À droite : résultats du calcul magnétique pour une surface avec un anti-site de Pt. Les nombres 1, 2, 3, 4 et 5 renvoient aux positions des atomes dans la figure 3.5.

de Pt déploie un moment magnétique réduit par rapport à son homologue en surface. Un effet supplémentaire du certainement à la présence des anti-sites apparaît dans ce contexte, et qui n'a pas lieu lorsque ce type de défaut est en surface, est que ces anti-sites sont ressentis par les plans profonds. La preuve en est que les moment magnétique des atomes appartenant au plan (S-3) notés 3, 4, et 5 dans la figure 3.5, sont légèrement différents les un des autres selon la position qu'ils occupent par rapport aux anti-sites en question (tableau 3.4). Il y a lieu de noter que cette incidence est beaucoup plus prononcée dans le cas de l'anti-site de Pt enfoui que dans le cas de l'anti-site de Co enfoui.

Les courbes de densités d'états électroniques projetées par atome (DOS) relatives à ces systèmes avec défaut ponctuels enfouis sont montrées dans la figure 3.6. Nous remarquons à travers la figure 3.6 (a) en rapport avec le film muni d'un anti-site de Co enfoui, que la bande "d" de l'atome de Co (S) est légèrement plus étroite et caractérisée par une forte densité d'états au niveau de Fermi (E_F), par comparaison avec la bande "d" correspondant à l'anti-site (Co). Cela est cohérent étant donné que l'atome de Co en surface présente un moment magnétique plus élevé en magnitude, du à la réduction de l'indice de coordination. Dans la situation où nous avons un anti-site de Pt en subsurface, nous constatons que le moment magnétique de ce dernier est maigre par rapport au moment affiché par l'atome de Pt (S). Ce fait se répercute sur les courbes de densités d'états par l'obtention d'une bande "d" pour l'atome de Pt en surface, assez rétrécie (étroite) que celle de l'anti-site de Pt.

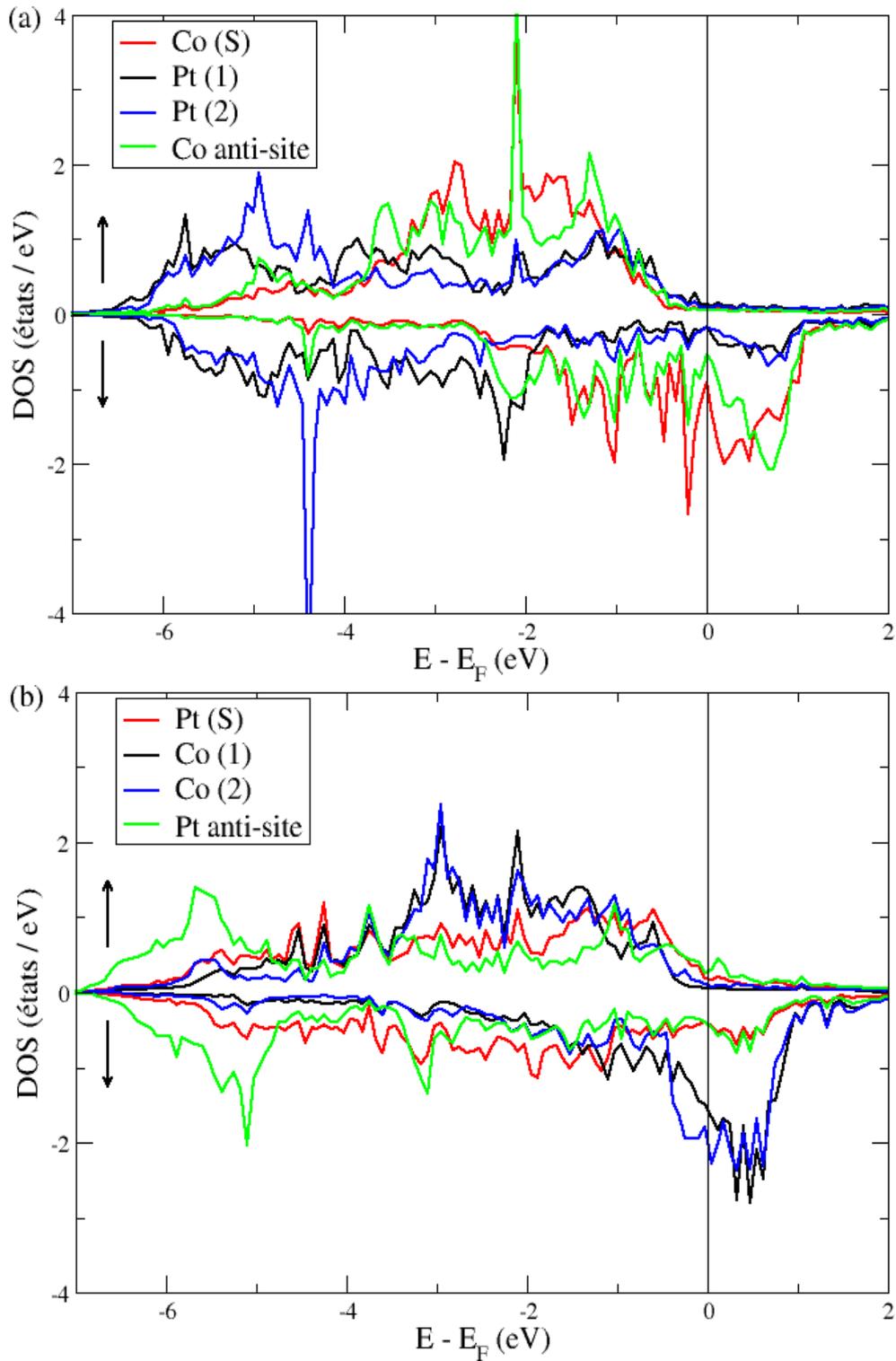


FIGURE 3.6 – Densités d'états électroniques projetées par atome pour les surfaces (avec anti-site enfoui) de l'alliage CoPt L1₀ : (a) surface avec anti-site de Co ; (b) surface avec anti-site de Pt. La ligne noire verticale représente le niveau de Fermi.

Nous avons aussi exploré un autre type de défauts localisés, en l'occurrence les lacunes. De manière similaire aux anti-sites, nous avons concrétisé cette imperfection en considérant toujours des slabs de neuf plans atomiques constitués chacun de quatre atomes. La procédure à suivre afin de réaliser une lacune est simple et consiste en la création d'une carence d'atomes, un atome dans notre cas, soit en surface ou en subsurface des films considérés (terminaison Co et terminaison Pt). À l'image de ce qui a précédé, les calculs magnétiques ont été amorcés depuis une conformation ferromagnétique et les films sont complètement relâchés.

3.3.3 Lacunes en surface

À l'instar de ce qui a été énoncé antérieurement, nous avons élagué le plan de surface qui est composé de quatre atomes, de l'atome central qui est soit du Co ou du Pt, en relation avec la terminaison prise en compte. Deux situation se présentent donc à nous : si le plan de surface

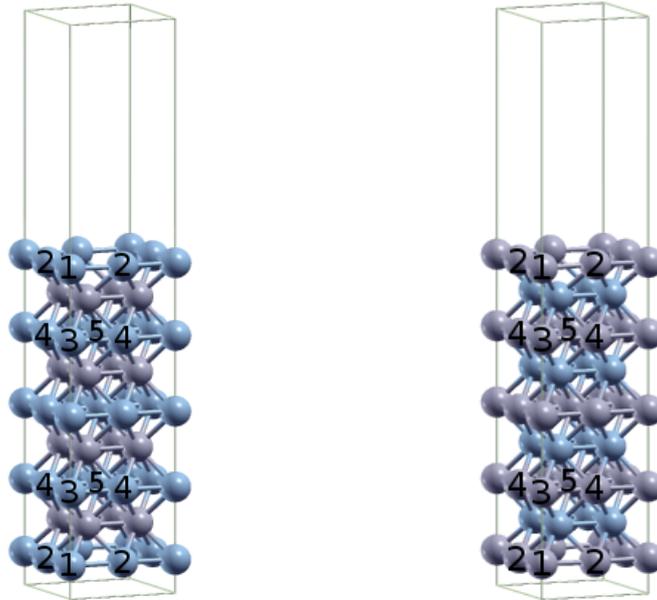


FIGURE 3.7 – Super-cellules utilisées pour les calculs de surfaces (avec lacune) dans le CoPt L1₀. À gauche : slab (001), lacune de Co. À droite : slab (001), lacune de Pt. Les sphères bleues et magentas représentent respectivement les atomes de Co et de Pt. Les nombres 1, 2, 3, 4 et 5 réfèrent aux atomes ayant des moments magnétiques différents.

est démunie d'un atome de Co, alors nous sommes en face d'une surface présentant une lacune de Co. Par contre, si la terminaison est dénudée d'un atome de Pt, à ce moment là nous aurons affaire à une surface montrant une lacune de Pt. Pour ce qui est des distances inter-couches, les atomes notés 1 et 2 dans la figure 3.7 ne sont pas à la même hauteur, et ce pour les deux cas de figures considérés, similairement aux anti-sites en surface où nous avons constaté une certaine rugosité de la surface. Effectivement, dans le cas du système ayant une lacune de Pt nous avons une contraction de la distances entre la surface et la subsurface comparativement

à la distance inter-plans en volume, (-13.64 %) et (-10.86 %) respectivement pour les atomes 1 et 2. Au sujet du film doté d'une lacune de Co en surface, nous obtenons aussi une contraction (-7.54 %) et (-8.50 %) pour les atomes notés 1 et 2 respectivement. En comparaison avec les surfaces parfaites où nous avons mis en évidence des contraction de l'ordre de (-5.60 %) pour la surface terminaison Pt (tableau 2.4) et (-4.30 %) pour la surface terminaison Co (tableau 2.3), nous constatons dans le cas présent que la contraction des distances inter-plans est beaucoup plus accentuée, sans doute à cause de la carence de matière introduite par ces lacunes. De manière générale, nous assistons en surface à une contractions des distances inter-couches (hormis certains cas particuliers tels que le défaut étendu de Pt que nous avons traité plus haut), mais il y a une limite, en raison des interactions imposées par la présence d'une forte densité de matière, notamment concernant les surfaces parfaites. D'un point de vue lacunes, par ce que la densité de matière est moindre, cette limite est repoussée. En d'autres termes, le fait qu'il y ait moins de matière favorise la contraction. C'est pourquoi nous avons une plus forte contraction des distances au sein de ces systèmes présentant des lacunes. S'agissant de la reconstruction des atomes dans le plan, nous avons relevé une contraction dans le plan de subsurface constitué d'atomes de Co (-7.06 %), dans le cas du système ayant une lacune de Pt, et aussi une contraction de (-1.12 %) pour la couche de subsurface en Pt concernant le système présentant une lacune de Co. Les contributions des atomes au magnétisme totale des films considérés sont amassées dans le tableau 3.5 ci-dessous. En surface, pour le film doté d'une lacune de Co, nous notons que le magnétisme des atomes reste quasi identique à celui étalé par les surfaces parfaites, notamment celle avec une terminaison Co (tableau 2.3). En revanche, dans la conjoncture où nous avons une lacune de Pt, nous prenons acte d'une légère augmentation du moment magnétique en surface ($0.49 \mu_B$) relativement au film avec une terminaison Pt où nous avons mis en exergue un moment de $0.42 \mu_B$ (tableau 2.4). Ceci est consistant puisque l'indice de coordination diminue en surface pour ces systèmes avec lacune. Non seulement nous avons une réduction de la coordinence engendrée par la brisure de symétrie lors du processus donnant naissance à une surface, mais nous avons aussi dénudé le plan de surface de l'atome central, ce qui a réduit encore d'avantage le nombre de coordination et par conséquent accentuation du moment magnétique. L'influence de la lacune s'étend jusqu'aux plans profonds, spécifiquement les plans notés (S-2). Cela se manifeste par le fait que les atomes notés Co₃, Co₄ et Co₅, dans le cas du système avec une lacune de Co, et Pt₃, Pt₄ et Pt₅, au sein de la surface munie d'une lacune de Pt, aient des moment magnétiques différents comme montré dans le tableau 3.5. Ce qui est cohérent car ces atomes ne représentent pas le même site atomique. Il y a lieu d'indiquer qu'un tel effet n'a pas été obtenu pour les anti-site en surface (cette incidence n'a été observé que quand les anti-sites sont en subsurface), alors que c'est le cas pour les lacunes, certainement à cause du fait que la lacune n'est pas vraiment un défaut aussi localisé qu'un anti-site, ce qui permet plus de transfert de charge entre la surface et la profondeur du film et par conséquent

un tel effet.

Pour les densités d'états électroniques projetées par atome (DOS), nous avons choisi de mettre en valeur uniquement celles relatives aux atomes appartenant à la surface. Les densités en question sont exhibées dans la figure 3.8. D'après le tableau 3.5, l'atome noté Pt₂ présente un moment magnétique plus intense que l'atome étiqueté Pt₁. De ce fait, la courbe de densité d'états correspondant à l'atome de Pt₂ modélisée en rouge au sein de la figure 3.8 (b), est plus étroite que celle représentant l'atome Pt₁.

Plan	Atome	m (μ_B)	Plan	Atome	m (μ_B)
S	Co ₁	1.99	S	Pt ₁	0.40
	Co ₂	2.01		Pt ₂	0.49
S-1	Pt	0.41	S-1	Co	2.00
S-2	Co ₃	1.98	S-2	Pt ₃	0.45
	Co ₄	1.88		Pt ₄	0.39
	Co ₅	1.85		Pt ₅	0.41
S-3	Pt	0.40	S-3	Co	1.91
Centre	Co	1.93	Centre	Pt	0.41

TABLE 3.5 – Profile magnétique des films avec une lacune en surface. À gauche : résultats du calcul magnétique pour une surface avec une lacune de Co. À droite : résultats du calcul magnétique pour une surface avec une lacune de Pt. Les nombres 1, 2, 3, 4 et 5 renvoient aux positions des atomes dans la figure 3.7.

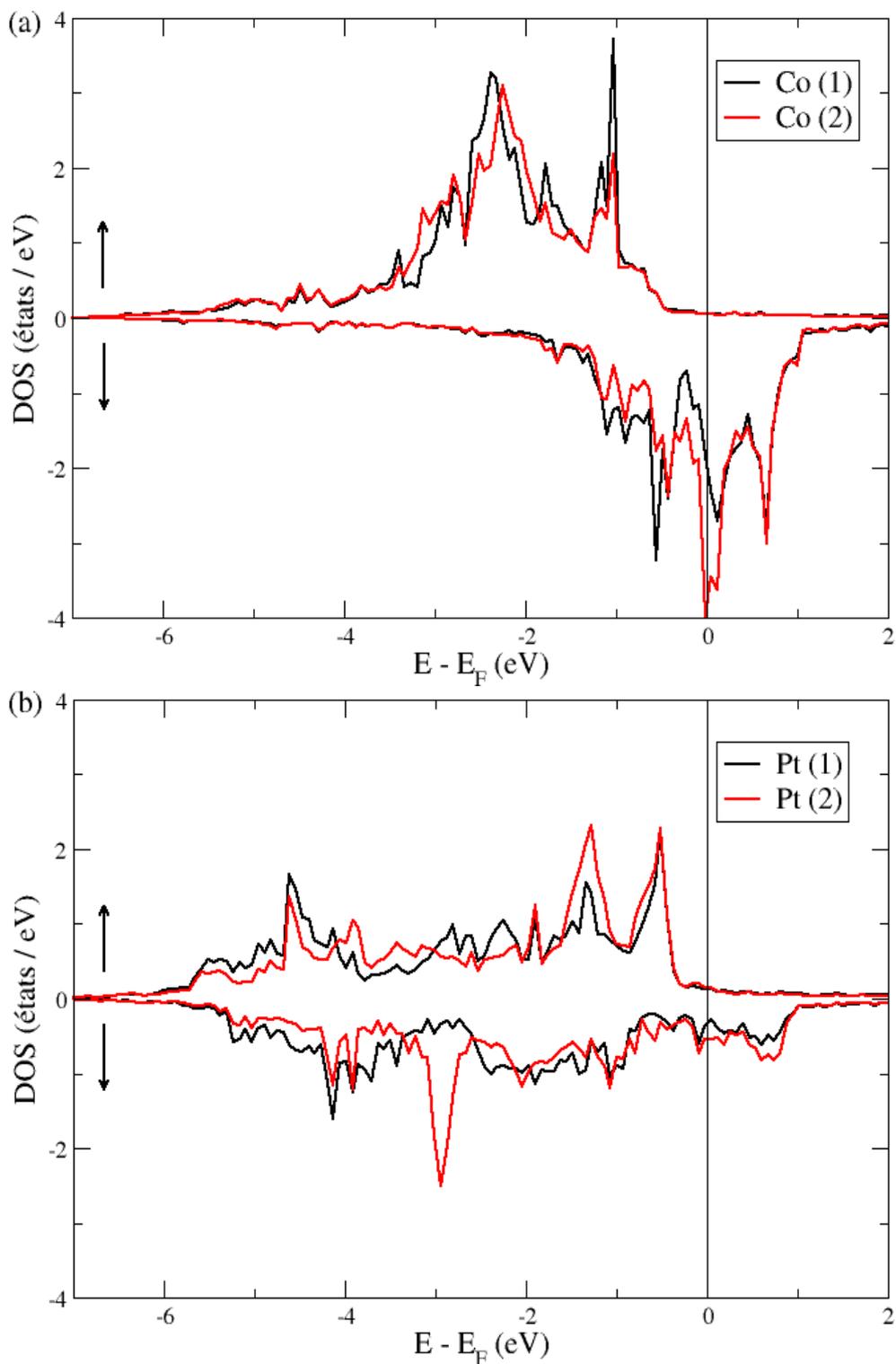


FIGURE 3.8 – Densités d'états électroniques projetées par atome pour les surfaces (avec lacune) de l'alliage CoPt L1₀ : (a) surface avec lacune de Co ; (b) surface avec lacune de Pt. La ligne noire verticale représente le niveau de Fermi.

3.3.4 Lacunes en subsurface

Dans ce cas de figure, nous avons donné corps à la lacune en considérant le plan de subsurface. Nous avons aussi deux situations qui se présentent : soit nous sommes en face d'un film contenant une lacune enfouie de Co ou de Pt, d'après que la terminaison du film soit de type Pt ou Co respectivement, comme le fait ressortir la figure 3.9.

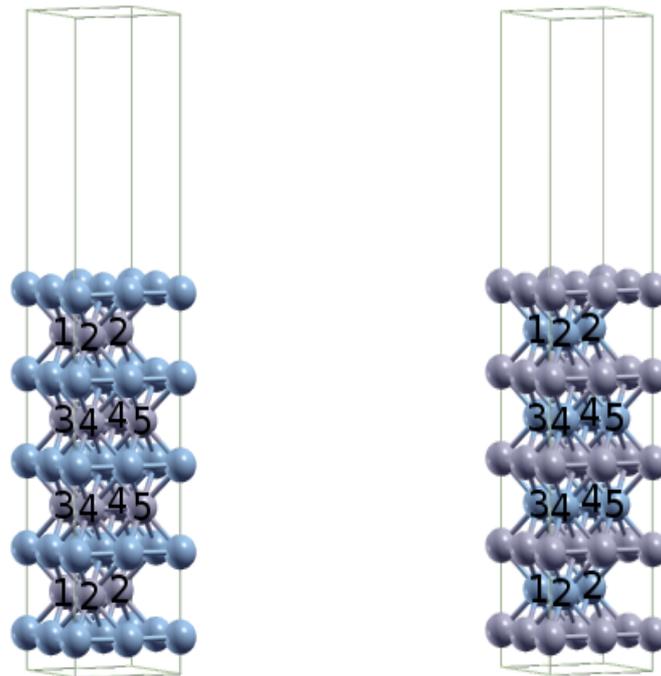


FIGURE 3.9 – Super-cellules utilisées pour les calculs de surfaces (avec lacune enfouie) dans le CoPt $L1_0$. À gauche : slab (001), lacune de Pt. À droite : slab (001), lacune de Co. Les sphères bleues et magentas représentent respectivement les atomes de Co et de Pt. Les nombres 1, 2, 3, 4 et 5 réfèrent aux atomes ayant des moments magnétiques différents.

À l'opposé des conjonctures envisagées antérieurement telles que les anti-sites enfouis et en surface, les lacunes en surface, ici nous n'avons pas rencontré de rugosité des plans atomiques. Une parfaite lisseté caractérisant les couches atomiques à été constatée, et ce dans les deux cas de figures considérés, probablement de par le fait que les lacunes en question sont enfermées à l'intérieur de la matière. À noter que la distance entre le plan de surface et celui de subsurface subit une contraction, (-13.53 %) et (-7.91 %) respectivement pour le film ayant une lacune de Pt enfouie et celui muni d'une lacune de Co en subsurface. Dans le cas des anti-sites enfouis, il est vrai qu'ils sont aussi encerclés par de la matière, mais nous avons quand même assisté à l'apparition de certaines aspérités dans les plans contenant ces défauts. Tout s'explique par le fait que les atomes appartenant aux plans comportant une lacune, sont plus libre de se mouvoir que leurs semblables lorsque ces même plans renfermaient en leur sein un anti-site. D'ailleurs, la relaxation est beaucoup plus importante quand nous avons une lacune en surface

qu'un anti-site. Ces atomes peuvent bouger plus aisément, comme ils peuvent être astreints plus facilement à adopter une configuration lisse, comme c'est le cas ici car le plan atomique contenant la lacune est emprisonné au sein de la matière. Quant à la reconstruction du plan de surface, nous avons noté une contraction pour les deux situations traitées, (-13.75 %) pour le film exhibant une lacune de Pt enfouie et (-0.74 %) s'agissant du système montrant une lacune de Co en subsurface. La reconstruction dans ce dernier cas est moindre, en raison certainement de la composition chimique de la couche de surface qui est en Pt. Comme le Pt est un atome lourd et volumineux comparativement à l'atome de Co, il requiert donc beaucoup plus d'espace. D'un point de vue magnétique, les résultats obtenus pour ces surfaces avec lacunes enfouies sont reportés dans le tableau 3.6. En ce qui concerne le film exposant une lacune de Pt enfouie, nous

Plan	Atome	m (μ_B)	Plan	Atome	m (μ_B)
S	Co	2.00	S	Pt	0.40
S-1	Pt ₁	0.33	S-1	Co ₁	1.95
	Pt ₂	0.41		Co ₂	2.04
S-2	Co	1.91	S-2	Pt	0.40
S-3	Pt ₃	0.43	S-3	Co ₃	1.99
	Pt ₄	0.39		Co ₄	1.93
	Pt ₅	0.40		Co ₅	1.86
Centre	Co	1.89	Centre	Pt	0.40

TABLE 3.6 – Profile magnétique des films avec une lacune en subsurface. À gauche : résultats du calcul magnétique pour une surface avec une lacune de Pt. À droite : résultats du calcul magnétique pour une surface avec une lacune de Co. Les nombres 1, 2, 3, 4 et 5 renvoient aux positions des atomes dans la figure 3.9.

nous apercevons qu'en surface, le moment magnétique affiché par l'atome de Co est quasi équivalent à celui détecté lors de l'étude portant sur les surfaces idéales, notamment dans la posture où la terminaison est en Co (tableau 2.3). La même situation se présente pour l'atome de Pt (S) au sein du système montrant une lacune de Co en subsurface, hormis une légère différence qui est négligeable et estimée à $0.02 \mu_B$ avec le moment exhibé par l'atome de Pt (S) dans la surface parfaite terminaison Pt (tableau 2.4). Aussi, les moments magnétiques des atomes de Co (Co₂) en subsurface augmentent imperceptiblement par rapport à leurs correspondant (Co (S-1)) au sein de la surface présentant une terminaison Pt (tableau 2.4). Incontestablement, cette augmentation est induite par la réduction de l'indice de coordination due à l'omniprésence de la lacune en subsurface. Nous notons aussi que par ce que les atomes Pt₁ et Co₁ dans les systèmes contenant une lacunes enfouie de Pt ou de Co respectivement, ont une coordinence plus élevée, ils présentent des moments magnétiques qui sont inférieurs à ceux déployés par

leurs voisins immédiats situés dans le même plan. Analogiquement aux cas précédents, le fait que l'influence de la lacune s'étend pour atteindre les couches situées plus bas, se répercute par l'apparition d'une configuration magnétique disparate au niveau de la couche (S-3). En effet, les atomes notés Pt₃, Pt₄, Pt₅ et Co₃, Co₄, Co₅ issus respectivement des films présentant une lacune enfouie de Pt ou de Co, montrent des moments magnétiques différents. Signalons que ces atomes ne représentent pas le même site atomique, et que cet impact est visiblement plus accentué dans le cas du film muni d'une lacune de Co en subsurface.

Dans la figure 3.10 sont reportées les courbes de densités d'états électroniques projetées (DOS), pour ces systèmes avec une lacune enfouie. Les seuls atomes pris en compte sont ceux appartenant aux plans de surface et de subsurface. Conformément aux résultats donnés dans le tableau 3.6, les atomes symbolisés Pt₂ et Co₂ respectivement au sein des films exhibant une lacune de Pt ou de Co, dévoilent des moments magnétiques plus intenses vis à vis de ceux affichés par leurs homologues notés Pt₁ et Co₁, respectivement. Une telle constatation se manifeste sur le profil des densités d'états par l'obtention de bandes "d" pour les atomes Pt₂ et Co₂ plus étroites que celles mises en évidence pour les autres atomes (Pt₁ et Co₁). Notons que les atomes Pt₁, Pt₂ et Co₁, Co₂ ne représentent pas des sites atomiques identiques, car ils ne sont pas équidistants des lacunes en question.

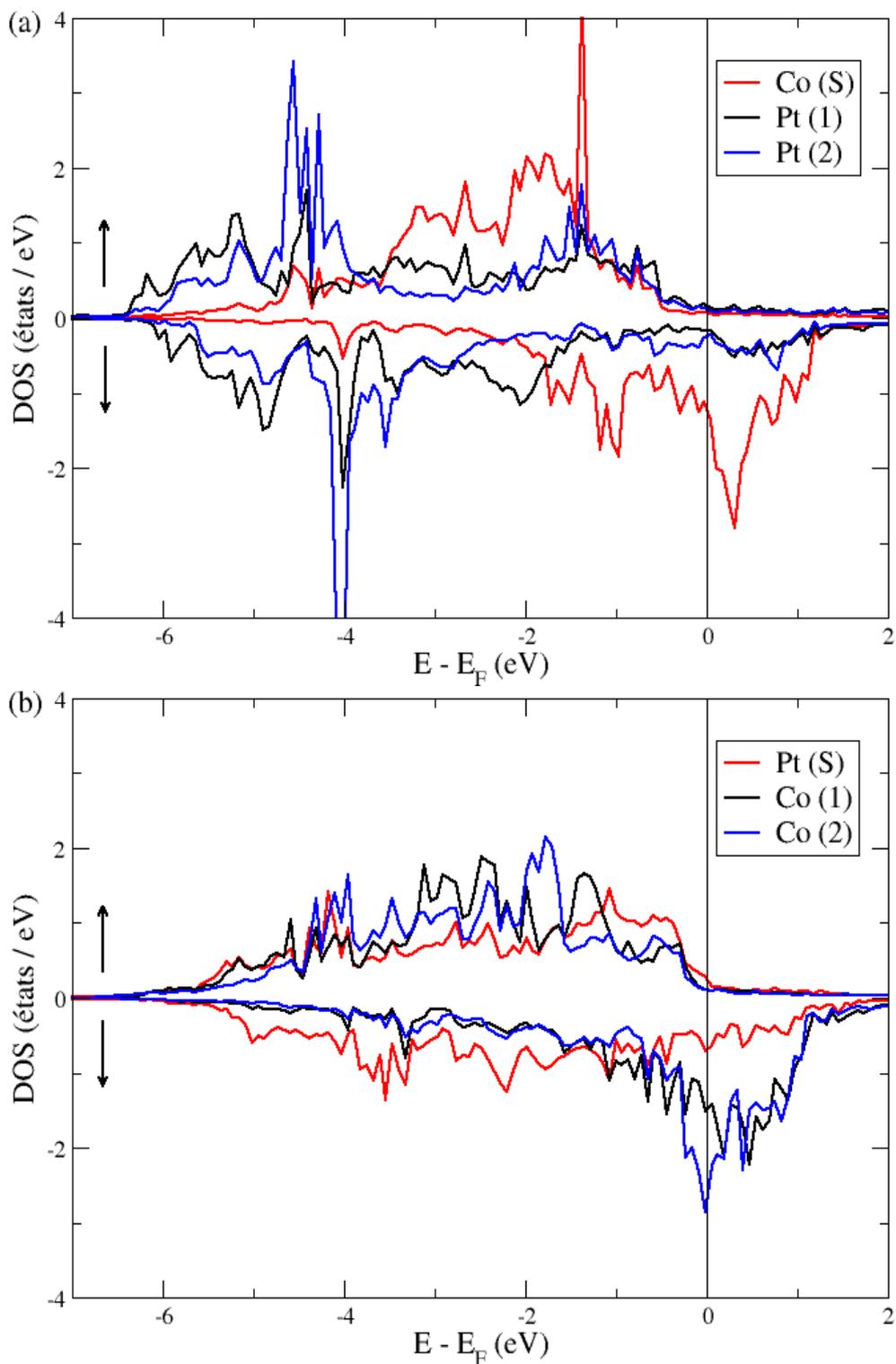


FIGURE 3.10 – Densités d'états électroniques projetées par atome pour les surfaces (avec lacune enfouie) de l'alliage CoPt L1₀ : (a) surface avec lacune de Pt ; (b) surface avec lacune de Co. La ligne noire verticale représente le niveau de Fermi.

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre où nous avons traité les surfaces avec défauts de l'alliage CoPt L1₀, nous avons constaté dans le cas des surfaces avec défauts étendus, une forte contraction des distances inter-couches en surface au sein du défaut d'empilement de Co (-24.80 %), et une dilatation (12.50 %) concernant le défaut étendu de Pt. D'un point de vue magnétique, l'atome de Co en surface dans le film présentant un défaut étendu de Co, affiche un moment magnétique quasi analogue à celui qu'a fait ressortir l'étude portant sur l'alliage CoPt L1₀ en volume, et ce pour le même atome. Quant à l'atome de Pt, son moment magnétique diminue carrément par rapport au volume (-70 %).

En ce qui concerne les défauts localisés ou ponctuels que sont les anti-sites, nous avons relevé que l'anti-site de Pt en surface est repoussé de sa position initiale (+6.69 %), contrairement à la conjoncture où il se trouve en subsurface (-0.43 %). S'agissant de l'anti-site de Co, nous avons noté son enfouissement, qu'il soit en surface ou en subsurface (-14.33 %) et (-1.39 %) respectivement. Sur le plan magnétique, nous avons remarqué que le magnétisme des atomes en surface et entourant les anti-sites, reste quasiment identique à celui déployé par les films parfaits, et ce dans la situation où ces anti-sites sont greffés dans le plan de surface. En subsurface en revanche, nous nous sommes aperçus que le moment magnétique de l'atome de Pt en surface, diminue relativement au moment dévoilé par la surface parfaite terminaison Pt (-16.67 %).

Pour ce qui est des lacunes, nous avons établi que la réduction de l'indice de coordination entraîne un certain accroissement du moment magnétique de l'atome de Pt, comparativement au moment exhibé par ce dernier dans le contexte d'une surface parfaite terminaison Pt (+16.67 %), et ceci lorsque la lacune est érigée en surface. En subsurface par contre, nous n'avons déduit aucun changement en surface d'un point de vue magnétique relativement aux films présentant une terminaison parfaite.

Le résultat le plus pertinent dans le cadre de ce chapitre est relatif à la nature du moment magnétique du Pt. Effectivement, le moment magnétique caractéristique de l'atome de Pt fluctue selon que les surfaces traitées sont idéales ou entachées de défauts, qu'ils soient étendus ou localisés. Ce fait étaye parfaitement les fluctuations observées expérimentalement pour le moment magnétique de l'atome de Pt. Le degré d'ordre de l'alliage ainsi que sa composition sont à l'origine donc de la fluctuation du moment magnétique de l'atome de Pt.

Après que nous ayons étudié les surfaces parfaites et les surfaces munis de défauts, nous nous pencherons dans le chapitre qui suit sur des situations un peu exotiques relatives aux ad-atomes et aux files d'atomes supportées.

Chapitre 4

Étude des ad-atomes et des files d'atomes supportées

4.1 Introduction

Nous avons exploré dans le cadre de ce chapitre les ad-atomes de Co et de Fe, ainsi que les files d'atomes de Co, Fe et de FeCo supportées par un film (001) de l'alliage CoPt $L1_0$ présentant une terminaison Pt. Nos motivations quant au choix d'une surface terminaison Pt au détriment d'une terminaison Co comme support ou substrat, résident dans le fait que la terminaison Pt exhibe une anisotropie magnétique uni-axiale largement plus intense comparativement à celle dévoilée pour les films avec une terminaison Co (plus de détails seront donnés dans le chapitre 5). Ajouté à cela, Ouazi et al [16] ont mis en évidence une anisotropie magnétique uni-axiale énorme pour des îlots de FeCo déposés sur du Pt (111), en comparaison aux autres îlots considérés tels que le CoPt ou le Co. D'où notre penchant pour un substrat de CoPt terminé par du Pt, et le choix portant sur l'étude d'une file d'atomes constituée de Fe et de Co. Néanmoins, ceci ne nous a pas empêché de traiter aussi le cas relatif à un ad-atome de Pt supporté par une terminaison Co.

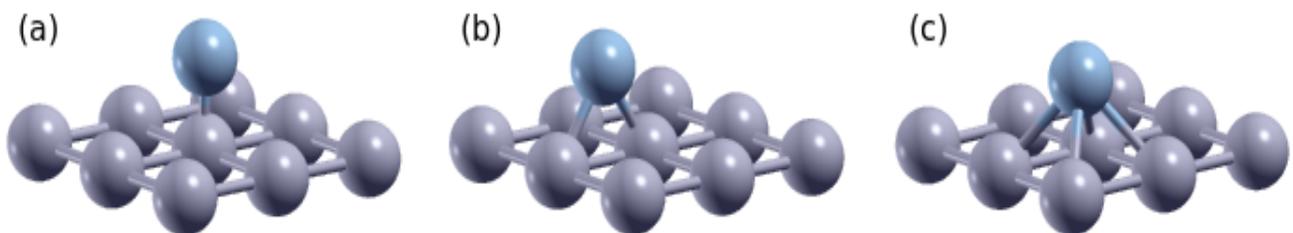


FIGURE 4.1 – Figure illustrant les différents positionnements de l'ad-atome. (a) : position top. (b) : position bridge. (c) : position hollow.

Nous pouvons retenir trois sites différents pour l'étude portant sur les ad-atomes. La figure 4.1

les mets en valeur :

- Le site "top" est l'emplacement juste au dessus de l'un des atomes appartenant au plan de surface, comme le montre la figure 4.1 (a).
- Le site "bridge" est situé exactement au centre et au dessus de deux atomes faisant partie du plan de surface, formant ainsi une sorte de pont comme son nom l'indique entre les deux atomes en question, figure 4.1 (b).
- Le site "hollow", quant à lui, est localisé au centre de la maille carrée constituée par quatre atomes faisant objet de motif. Nous remarquons comme le fait ressortir la figure 4.1 (c), qu'il existe quatre sites hollow identiques. À noter que le site hollow représente la position naturelle des atomes de Co et de Pt au sein de l'alliage CoPt de structure $L1_0$.

Nous commencerons d'abord par relater nos résultats concernant les ad-atomes, et par la suite nous passerons aux files d'atomes supportées par une surface CoPt $L1_0$ terminaison Pt.

4.2 Étude des ad-atomes

À l'image des surfaces avec défauts ponctuels, nous avons aussi considéré dans le cadre de cette étude portant sur les ad-atomes, des slabs formés de neuf plans atomiques contenant chacun quatre atomes par plan, contrairement aux surfaces parfaites et avec défauts étendus où nous avons tenu compte que d'un seul atome par plan. Une configuration ferromagnétique à été considérée pour les calculs magnétiques et les films ont été entièrement relâchés.

4.2.1 Ad-atome de Co sur une surface CoPt $L1_0$ terminaison Pt

Comme première étape, nous avons exploré tous les cas de figure possibles relatif aux sites susceptibles d'être occupés par l'ad-atome de Co. Conformément à nos attentes, la position "hollow" s'est avérée être la configuration la plus stable d'un point de vue énergétique, en comparaison aux autres positionnements "top" et "bridge" de l'atome de Co explicités antérieurement (figure 4.1). En d'autres termes, l'état de base ou fondamental est représenté par

	Top	Bridge	Hollow
Énergie (eV)	-130.30576	-130.95215	-131.84665

TABLE 4.1 – Énergie totale du système pour différentes positions de l'ad-atome.

l'emplacement "hollow" pour l'ad-atome de Co. Cela semble rationnel puisque ce site symbolise la position naturelle du Co, et du Pt aussi d'ailleurs, dans l'alliage CoPt $L1_0$. La figure 4.2 illustre l'ad-atome de Co en position "hollow" sur un substrat de CoPt $L1_0$ terminaison Pt. Nous remarquons que l'atome de Co faisant ici objet d'ad-atome, se situe systématiquement au dessus de l'atome de Co noté (1) dans la figure 4.2, et est équidistant des atomes étiquetés (2) se trouvant en subsurface. Il y a lieu de préciser que nous avons un ad-atome de Co de

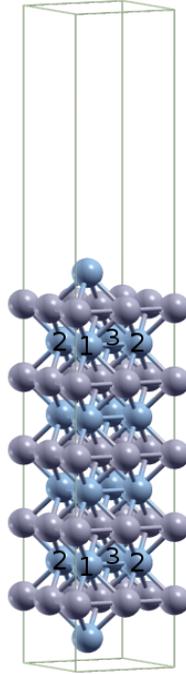


FIGURE 4.2 – Super-cellule utilisée pour les calculs de surfaces, dans le cas d'un ad-atome de Co sur un film (001) de CoPt $L1_0$ terminaison Pt. Les sphères bleues et magentas représentent respectivement les atomes de Co et de Pt. Les nombres 1, 2 et 3 réfèrent aux atomes ayant des moments magnétiques différents.

part et d'autre du film, et ce en conséquence à notre choix qui a porté sur l'utilisation de slabs symétriques.

Tout calcul fait, nous avons relevé une forte contraction de la distance séparant l'ad-atome de Co du plan de surface constitué de Pt. En effet, cette contraction est estimée à (-15.88 %) relativement à la distance inter-plan en bulk considérée comme référence. Nous pouvons faire une certaine analogie avec le cas d'une lacune de Co en surface. Tout se passe ici comme si nous avons trois lacunes de Co dans le plan de l'ad-atome, sachant que dans ce contexte nous sommes en face d'une alternance de plans atomiques (de Co et de Pt) contenant chacun quatre atomes. Ce qui fait que nous avons une déficience de trois atomes de Co en surface induisant ainsi un amincissement de la densité de matière autour de l'atome de Co restant, bien-sûre par rapport à la situation où nous avons une lacune de Co en surface. Cette forte contraction constatée

comparativement à ce cas que nous venons de cité est certainement la conséquence de cette carence d'atomes que nous avons introduite. S'agissant des atomes de Co appartenant au plan de subsurface, ils ne se trouvent pas tous à la même ordonnée suivant l'axe "z". Effectivement, la distance entre le plan de surface et les atomes de subsurface subit une contraction (-3.42 %), (-2.73 %) et (-0.96 %) respectivement pour les atomes notés Co_1 , Co_2 et Co_3 . Ceci signifie que le plan de subsurface présente une certaine irrégularité, puisque nous obtenons différent taux de contraction, chose qui est logique car les atomes (1), (2) et (3) dans la figure 4.2 ne sont pas équidistants de l'ad-atome de Co. Pour ce qui est de la reconstruction de surface, cette dernière n'a été établie que pour le plan de surface composé d'atomes de Pt (-1.49 %). D'un point de vue magnétique, les résultats sont collectés dans le tableau 4.2 ci-dessous. Le moment magnétique affiché par l'ad-atome de Co augmente de (6.5 %) en comparaison à celui exhibé par le même type d'atome en surface dans la situation où nous avons un film parfait terminaison Co, en raison certainement de la réduction de l'indice de coordination autour de l'ad-atome

Plan	Atome	m (μ_B)
Ad-atome	Co	2.13
S	Pt	0.41
S-1	Co_1	2.00
	Co_2	1.94
	Co_3	1.80
S-2	Pt	0.41
S-3	Co	1.90
Centre	Pt	0.40

TABLE 4.2 – Profile magnétique du système formé par un ad-atome de Co sur un film (001) de CoPt $L1_0$ terminaison Pt. Les nombres 1, 2 et 3 renvoient aux positions des atomes dans la figure 4.2.

en question. Gambardella et al [113] en étudiant le même type d'ad-atome sur un substrat de Pt (111), ont trouvé un moment magnétique pour le Co valant $2.14 \mu_B$. Ceci concorde parfaitement avec nos résultats donnant un moment de $2.13 \mu_B$ pour l'ad-atome de Co, en dépit du fait que Gambardella et al [113] ont considéré un substrat de Pt (111). Il est vrai que ce ne sont pas des systèmes identiques car nous avons pris en compte un support de CoPt, mais nous ne pouvons pas nier l'existence de similitudes entre les deux investigations puisque nous avons considéré une terminaison en Pt. Quant aux atomes de Co appartenant au plan de subsurface et distingués par les nombres (1), (2) et (3), ils présentent des moments magnétiques différents comme le montre le tableau 4.1 car ils ne représentent pas des sites atomiques équiva-

lents (les atomes (1), (2) et (3) ne sont pas tous situés à la même distance de l'ad-atome de Co).

La figure 4.3 ci-dessous met en valeur les densités d'états électroniques projetées (DOS) pour l'ad-atome de Co et l'atome de Pt en surface. Nous avons aussi choisi d'inclure la structure

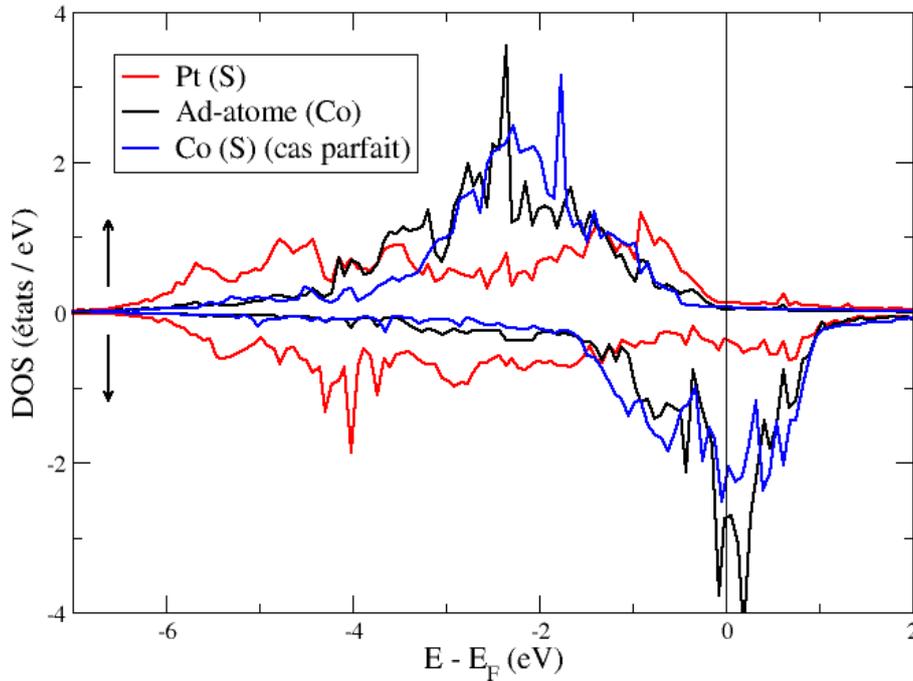


FIGURE 4.3 – Densités d'états électroniques projetées par atome pour une surface de l'alliage CoPt $L1_0$ terminaison Pt munie d'un ad-atome de Co. Co (S) représente le cas parfait. La ligne noire verticale représente le niveau de Fermi.

électronique de l'atome de Co se trouvant en surface d'un film parfait, et noté Co (S) dans la figure 4.3 ci-dessus, et ce dans le but de prendre acte des conséquences de la réduction de la coordinence introduite par l'ad-atome. Le fait que l'ad-atome de Co ait un moment magnétique plus large par rapport à son correspondant Co (S), se manifeste sur les courbes de densités d'états par l'obtention d'une dissymétrie entre la bande de spins up et la bande de spins down plus importante pour l'ad-atome, comme le montre si bien la courbe en noir dans figure 4.3 et où la bande de spin minoritaire est moins occupée relativement à celle de l'atome de Co (S). La réduction de l'indice de coordination engendre donc une différence d'occupation plus accentuée (l'échange splitting est plus prononcé dans le cas de l'ad-atome de Co comparativement à l'atome Co (S)), et une augmentation de la densité d'états au voisinage du niveau de Fermi (E_F). C'est pourquoi le moment magnétique dévoilé par l'ad-atome de Co est plus intense que celui affiché dans le cas d'une surface parfaite par le même type d'atome [84, 114].

4.2.2 Ad-atome de Pt sur une surface CoPt $L1_0$ terminaison Co

Là aussi, après avoir considéré toute les positions possibles et envisageables pour l'ad-atome de Pt, nous avons noté que la configuration d'énergie minimale est représentée par l'emplacemement "hollow". À noter que ce fait était prévisible à partir du moment où le site "hollow"

	Top	Bridge	Hollow
Énergie (eV)	-127.69547	-130.51941	-131.51159

TABLE 4.3 – Énergie totale du système pour différentes positions de l'ad-atome.

incarne la position naturelle du Pt dans l'alliage CoPt $L1_0$, au même titre que l'atome de Co. La figure 4.4 met en lumière le positionnement "hollow" de l'ad-atome de Pt supporté par un film de CoPt $L1_0$ terminaison Co. Similairement à l'ad-atome de Co, le Pt se trouve exactement

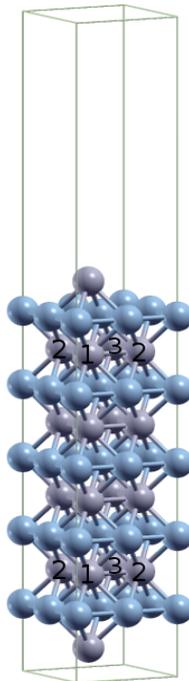


FIGURE 4.4 – Super-cellule utilisée pour les calculs de surfaces, dans le cas d'un ad-atome de Pt sur un film (001) de CoPt $L1_0$ terminaison Co. Les sphères bleues et magentas représentent respectivement les atomes de Co et de Pt. Les nombres 1, 2 et 3 réfèrent aux atomes ayant des moments magnétiques différents.

au dessus de l'atome de Pt noté (1) dans figure 4.4, et se situe à égale distance des atomes notés (2) se trouvent en subsurface. Comme montré par la figure ci-dessus, le slab utilisé est symétrique car nous avons deux ad-atomes dans chacune de ses extrémités.

D'un point de vue cristallographique, une contraction de la distance séparant l'ad-atome de

Pt du plan de surface composé de Co est relevée, (-26.42 %). Cette contraction est beaucoup plus prononcée en comparaison avec celle constatée dans le cas où nous avons un ad-atome de Co, en raison certainement de la nature chimique de la terminaison supportant ce dernier qui est en Pt. En effet, le fait que le plan de surface soit en Pt empêche l'ad-atome de Co de se rapprocher fortement de la surface, sachant que le Pt est plus lourd et volumineux. En revanche, dans la situation présente l'atome de Pt est déposé sur une terminaison en Co, et comme ce dernier est moins lourd, alors un plus grand rapprochement entre l'ad-atome et la surface se produit. Aussi, relativement au système présentant une lacune de Pt en surface, la contraction est largement plus importante dans le cas traité actuellement. Cela est sans doute dû au manque de matière autour de l'ad-atome en question (une déficience de trois atomes de Pt est présente en surface, puisque nous avons une alternance de plans atomiques comportant chacun quatre atomes), favorisant ainsi une forte contraction en surface. En ce qui concerne les distances séparant les atomes de subsurface du plan de surface, nous avons noté différents taux de contraction (-5.51 %) et (-0.21 %), respectivement pour les atomes étiquetés Pt₁ et Pt₂ dans la figure 4.4. Par contre, la distance séparant l'atome désigné par Pt₃ du plan de surface subit une dilatation qui est estimée à (+5.94 %). Il ne faut pas perdre de vue que les atomes en question ne sont pas équidistants par rapport à l'atome de Pt faisant objet d'ad-atome. En conséquence du fait que l'atome de Co soit moins volumineux, la reconstruction constatée pour le plan de surface (constitué d'atomes de Co) (-9.67 %) est plus intense que celle divulguée par le cas précédent et qui concerne un plan de surface en Pt. S'agissant du magnétisme, les résultats sont rassemblés dans le tableau 4.4. Du à la réduction de la coordinence, un accroissement de (26.19 %) du magnétisme affiché par l'atome de Pt est constaté, et ce relativement à la situation où nous avons une surface parfaite présentant une terminaison du même type d'atome. Pour ce qui est des atomes de subsurface symbolisés Pt₁, Pt₂ et Pt₃, nous prenons acte de l'apparition d'une configuration magnétique hétéroclite (tableau 4.4). Ceci n'est que la conséquence du fait que ces atomes là ne représentent pas le même site atomique (ils ne sont pas tous situés à égale distance vis à vis de l'ad-atome de Pt).

Les densités d'états électroniques projetées (DOS) pour l'ad-atome de Pt et l'atome de Co en surface sont montrées dans la figure 4.5 ci-dessous. Dans la perspective de faire ressortir l'effet de la réduction du nombre de coordination introduite par l'ad-atome, la structure électronique de l'atome de Pt en surface (Pt (S)) issue de l'étude portant sur les films parfaits, est aussi incluse dans la figure 4.5. Comme l'ad-atome de Pt exhibe un moment magnétique plus large par rapport à son semblable Pt (S), nous obtenons une courbe de densité d'états plus rétrécie pour l'ad-atome en question, comme le mettent en évidence les courbes modélisées en noir et en bleu dans la figure 4.5.

Plan	Atome	m (μ_B)
Ad-atome	Pt	0.53
S	Co	2.01
S-1	Pt ₁	0.38
	Pt ₂	0.41
	Pt ₃	0.35
S-2	Co	1.92
S-3	Pt	0.41
Centre	Co	1.92

TABLE 4.4 – Profile magnétique du système formé par un ad-atome de Pt sur un film (001) de CoPt $L1_0$ terminaison Co. Les nombres 1, 2 et 3 renvoient aux positions des atomes dans la figure 4.4.

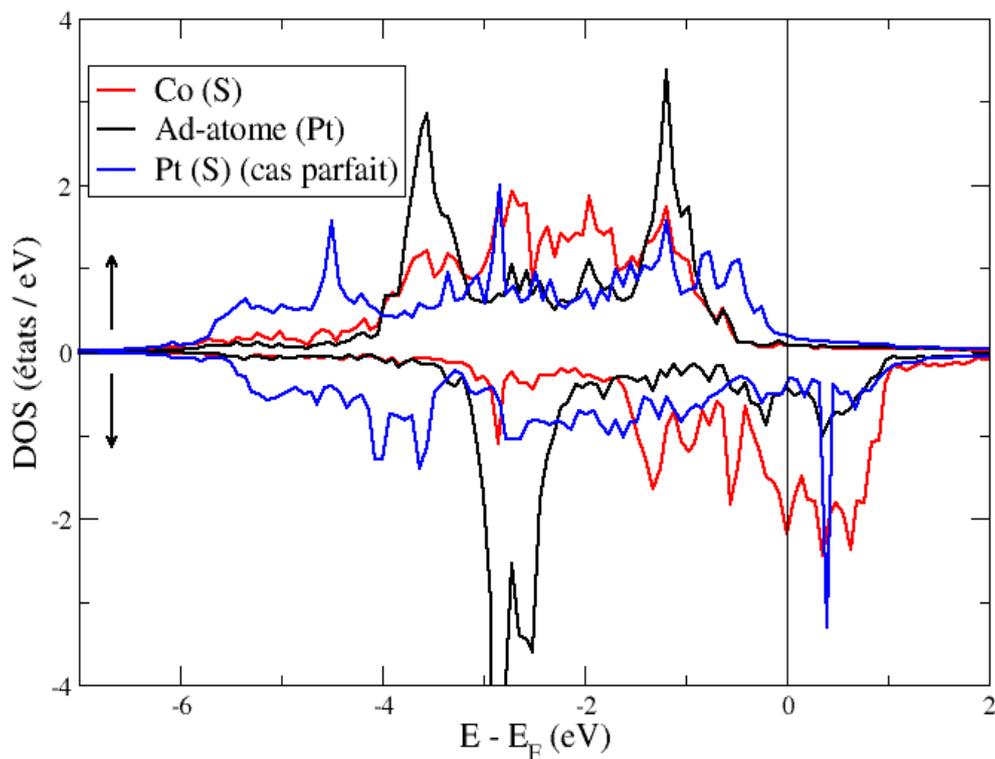


FIGURE 4.5 – Densités d'états électroniques projetées par atome pour une surface de l'alliage CoPt $L1_0$ terminaison Co munie d'un ad-atome de Pt. Pt (S) représente le cas parfait. La ligne noire verticale représente le niveau de Fermi.

4.2.3 Ad-atome de Fe sur une surface CoPt $L1_0$ terminaison Pt

Contrairement aux deux situations envisagées antérieurement, l'état de base pour un atome de Fe supporté par un film de l'alliage CoPt $L1_0$ terminaison Pt, est donné par l'emplacement "bridge". Il y a lieu de préciser que le Fe ne rentre pas dans la composition du substrat en ques-

	Top	Bridge	Hollow
Énergie (eV)	-131.96165	-132.56527	-132.19291

TABLE 4.5 – Énergie totale du système pour différentes positions de l'ad-atome.

tion qui est en CoPt, à l'opposé du Co et du Pt. La figure 4.6 met en valeur le positionnement "bridge" de l'ad-atome de Fe. Ainsi, l'atome en rouge faisant office d'ad-atome est localisé au

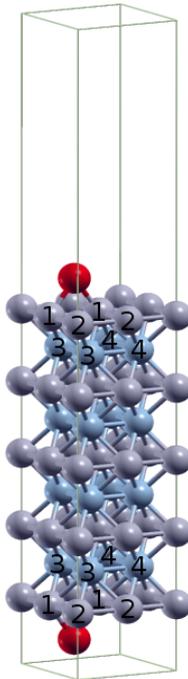


FIGURE 4.6 – Super-cellule utilisée pour les calculs de surfaces, dans le cas d'un ad-atome de Fe sur un film (001) de CoPt $L1_0$ terminaison Pt. Les sphères bleues, magentas et rouges représentent respectivement les atomes de Co, Pt et de Fe. Les nombres 1, 2, 3 et 4 réfèrent aux atomes ayant des moments magnétiques différents.

centre et au dessus de l'arrête joignant les atomes de Pt tatoués (1) dans la figure 4.6, et aussi au centre de celle reliant les atomes de Co en subsurface distingués par le nombre (3). Bien évidemment, il se trouve à égale distance des atomes de Pt et de Co notés respectivement (2) et (4). Identiquement à ce qui a précédé, les slabs sont symétriques.

Sur le plan cristallographique, nous constatons tantôt une contraction et tantôt une dilatation pour la distance séparant l'ad-atome de Fe des atomes de Pt en surface. En effet, si nous considérons les atomes de Pt notés (2) dans la figure 4.6, nous sommes en face d'une contraction de la distance en question (-8.02 %). Par contre, si nous tenons en compte les atomes étiquetés (1), nous relevons une dilatation (3.48 %). Ce fait est cohérent puisque ces atomes ne représentent pas le même site atomique (ils ne sont pas identiques vis à vis de l'ad-atome de Fe). Pour ce qui est de la distance entre le plans de surface et celui de subsurface, plusieurs taux de contraction et de dilatation ont été établis, (-9.95 %), (-9.52 %), (1.50 %) et (1.82 %) respectivement entre les atomes notés (1) et (3), (1) et (4), (2) et (3) et (2) et (4). À noter que les atomes de Co en subsurface distingués par les nombres 3 et 4, ne sont pas situés à égale distance de l'atome de Fe. Quant à la reconstruction, elle s'est avérée tangible uniquement pour le plan de surface et celui de subsurface. La distance entre les atomes cotés (1) au sein de la figure 4.6 subit une dilatation qui est estimée à (2.60 %), contrairement à celle séparant les atomes griffonnés (2) qui présente une contraction (-0.74 %), et ce relativement au paramètre de maille d'équilibre de l'alliage CoPt $\mathbf{L1}_0$ valant 2.69 Å. Pour la distance séparant les atomes (1) et (2), elle subit aussi une dilatation (0.74 %). S'agissant de la subsurface, nous avons relevé une dilatation de la distance entre les atomes marqués (3) (8.92 %), identiquement que les atomes notés (4). Pour sa part, la distance séparant les atomes (3) et (4) présente aussi une dilatation (0.74 %). Concernant les résultats du calcul magnétique entrepris, ils sont recueillis

Plan	Atome	m (μ_B)
Ad-atome	Fe	3.30
S	Pt ₁	0.41
	Pt ₂	0.37
S-1	Co ₃	1.97
	Co ₄	1.85
S-2	Pt	0.40
S-3	Co	1.91
Centre	Pt	0.41

TABLE 4.6 – Profile magnétique du système formé par un ad-atome de Fe sur un film (001) de CoPt $\mathbf{L1}_0$ terminaison Pt. Les nombres 1, 2, 3 et 4 renvoient aux positions des atomes dans la figure 4.6.

dans le tableau 4.6 ci-dessus. L'ad-atome de Fe présente une augmentation du moment magnétique évaluée à (49.32 %) par rapport à celui affiché par ce même élément chimique en volume sous sa structure cubique centré (cc), et valant 2.21 μ_B [107]. En comparaison avec l'alliage FePt $\mathbf{L1}_0$ en volume où le Fe exhibe un moment magnétique compris entre 2.77 μ_B et 3.06

μ_B [22–24, 26, 28, 107, 115], nous constatons aussi une accentuation conséquente, inéluctablement en raison de la faible coordinence régnant dans ce cas présent. Khajetoorians et al [116] en étudiant un ad-atome de Fe sur un substrat de Pt (111) ont trouvé un moment magnétique de l'ordre de $3.40 \mu_B$, ce qui est comparable à notre résultat ($3.30 \mu_B$) en dépit d'un certain écart entre les valeurs en question que nous imputons à la nature du substrat utilisé. Pour ce qui est de la surface et de la subsurface, nous observons l'émergence de configurations magnétiques disparates. Effectivement, les atomes de Pt en surface notés Pt_1 et Pt_2 , ainsi que les atomes de Co en subsurface étiquetés Co_3 et Co_4 , dévoilent des moments magnétiques différents, et ce à cause du fait que ces atomes ne symbolise pas les même sites atomiques (vis à vis de l'ad-atome de Fe, les atomes Pt_1 et Pt_2 ne sont pas équivalents, de même pour les atomes Co_3 et Co_4).

Les structures électroniques de l'ad-atome de Fe ainsi que des atomes de Pt en surface sont données dans la figure 4.7 ci-dessous. À titre de comparaison, nous avons aussi inclus la struc-

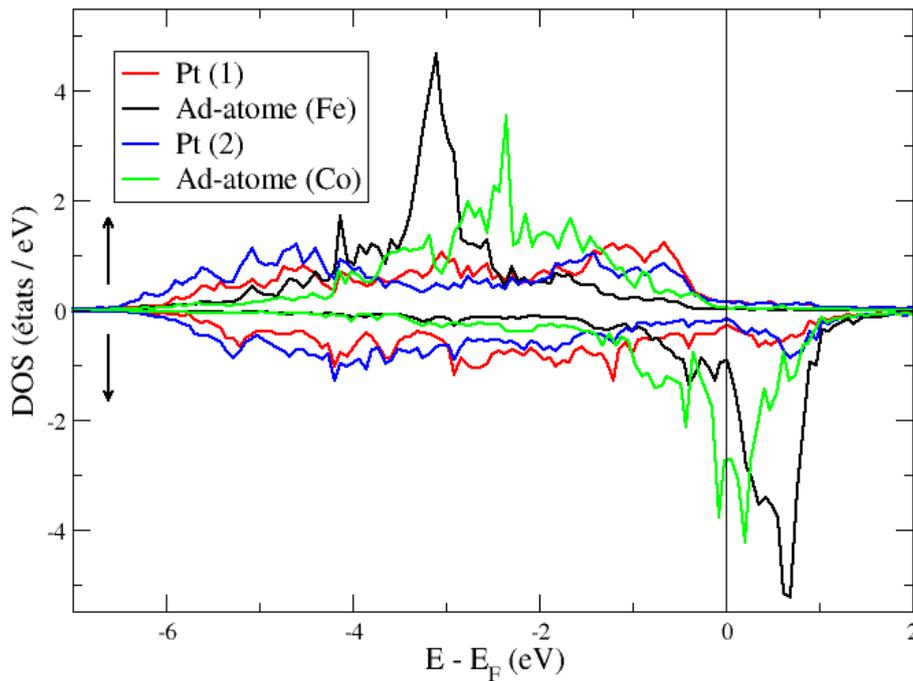


FIGURE 4.7 – Densités d'états électroniques projetées par atome pour une surface de l'alliage CoPt $L1_0$ terminaison Pt munie d'un ad-atome de Fe. La ligne noire verticale représente le niveau de Fermi.

ture électronique de l'ad-atome de Co. Du au fait que l'atome Pt_1 soit beaucoup plus proche de l'ad-atome de Fe comparativement à l'atome Pt_2 , il déploie un moment magnétique légèrement supérieur ($0.41 \mu_B$), comme le montre le tableau 4.6. Sur le spectre des densités d'états, ceci se fait sentir par l'obtention d'une bande "d" pour l'atome noté Pt_1 plus rétrécie et présentant une légère augmentation de la densité d'états au niveau de Fermi (E_F), et ce relativement à la bandes "d" caractéristique de l'atome Pt_2 . Quant à l'ad-atome de Fe, nous remarquons qu'il

affiche une différence d'occupation entre la bande de spins up et la bande de spins down plus accentuée par rapport à son semblable l'ad-atome de Co (l'échange splitting est plus prononcé pour l'ad-atome de Fe comparativement à l'ad-atome de Co). Cela semble être rationnel du moment que l'ad-atome de Fe exhibe un magnétisme beaucoup plus prononcé.

4.3 Étude des files d'atomes

Similairement à l'étude qui a porté sur les ad-atomes, nous avons considéré des slabs de neuf plans atomiques avec quatre atomes dans chaque plan. Nous avons choisi arbitrairement d'allonger les lignes d'atomes suivant la direction "y". Il y a lieu de noter que nous nous sommes occupés de files d'atomes infinies. Quant aux calculs magnétiques, ils ont été entrepris en tenant compte d'une conformation ferromagnétique et les films ont été entièrement relaxés.

4.3.1 File d'atomes de Co sur une surface CoPt $L1_0$ terminaison Pt

Nous avons construit une telle file conformément à la position d'équilibre qu'a fait ressortir l'étude relative à l'ad-atome de Co. En d'autres termes, tous les atomes entrant dans la composition de cette file se trouvent sous la configuration "hollow". La figure 4.8 ci-dessous met en évidence la ligne d'atomes de Co supportée par du CoPt $L1_0$ terminaison Pt. Nous voyons

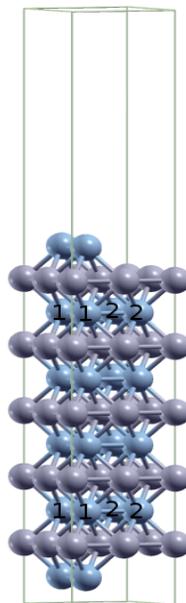


FIGURE 4.8 – Super-cellule utilisée pour les calculs de surfaces, dans le cas d'une file d'atomes de Co sur un film (001) de CoPt $L1_0$ terminaison Pt. Les sphères bleues et magentas représentent respectivement les atomes de Co et de Pt. Les nombres 1 et 2 réfèrent aux atomes ayant des moments magnétiques différents.

bien que le motif d'atomes constituant la file se trouve systématiquement au-dessus des atomes

de Co situés en subsurface et notés (1). Il n'est peut-être pas aisé de distinguer l'allongement infini de la file d'atome en se basant seulement sur la super-cellule élémentaire, mais en la reproduisant suivant les trois directions de l'espace (x , y , z) nous prenons acte du fait qu'elle soit infinie selon la direction " y ", et isolée de son image suivant l'axe " x ".

En ce qui concerne les distances inter-plans, comparativement à l'ad-atome de Co, nous avons constaté une faible contraction (-12.09 %) quant à la distance séparant la file de Co du plan de surface constitué de Pt, sans doute à cause de la coordinence élevée que nous avons dans ce cas présent, impliquant plus d'interactions entre les atomes composant la file, et par conséquent une moindre contraction de la distance inter-plans en question. Le plan de subsurface présente quant à lui une certaine irrégularité s'agissant du positionnement des atomes, la preuve en est que les distance entre le plan de surface et les atome de subsurface distingués par les nombres (1) et (2), sont différentes. En effet, nous obtenons une contraction (-1.12 %) et une dilatation (0.16 %) respectivement pour les distances séparant le plan de surface des atomes de Co en subsurface que nous avons noté (1) et (2); ceci semble cohérent puisque ces atomes ne sont pas équivalents d'un point de vue cristallographique par rapport à la file d'atomes de Co. Quant à la reconstruction, la distance entre les atomes composant la file reste invariante, ce qui astreint les atomes de Pt de surface à adopter une configuration identique suivant l'axe " y " selon lequel la file est allongée. Par contre, suivant l'axe " x " nous relevons une contraction du paramètre du plan de surface (-2.23 %). Pour ce qui est des contributions de chaque atome au magnétisme totale de la super-cellule, elles sont regroupées dans le tableau 4.7. Relativement au cas de figure correspondant à l'ad-atome de Co, les moments magnétique déployés par les atomes de Co entrant dans la composition de la file, affichent un amenuisement de magnitude estimé à (-5.16 %), du incontestablement à l'augmentation du nombre de coordination introduite par la file d'atomes. Gambardella et al [117] en scrutant une ligne d'atomes de Co déposée sur un support de Pt (997) (Co / Pt (997)), et allongée suivant la direction " x " ont abouti à un moment magnétique de $2.08 \mu_B$ par atome de Co; la même valeur peut être trouvée dans les références [118, 119]. Ceci semble être assez proche de notre valeur ($2.02 \mu_B$), toute en ne perdant pas de vue que Gambardella et al [117] ont considéré une surface de Pt (997) vicinale comme substrat, et que les files de Co sont localisés en bordure de marche (step edges). Quant aux travaux de Shick et al [120] qui sont relatifs aussi à l'étude d'une file monoatomique de Co supportée par une surface de Pt (111) vicinale (surface step edge), le moment magnétique par atome de Co est de $2.13 \mu_B$, ce qui est assez élevé par comparaison avec notre résultat, en raison certainement des différences existant entre les surfaces faisant objet de substrats, comme mentionné antérieurement. Au sujet des atomes de Co appartenant à la subsurface et notés (1) et (2), nous remarquons qu'ils exhibent des moments magnétiques différents (tableau 4.7), selon leurs positionnement par rapport à la file d'atomes (d'un point de vue cristallographique,

Plan	Atome	m (μ_B)
File d'atomes (F)	Co	2.02
S	Pt	0.41
S-1	Co ₁	1.99
	Co ₂	1.81
S-2	Pt	0.40
S-3	Co	1.90
Centre	Pt	0.41

TABLE 4.7 – Profile magnétique du système formé par une file d'atomes de Co sur un film (001) de CoPt $\mathbf{L1}_0$ terminaison Pt. Les nombres 1 et 2 renvoient aux positions des atomes dans la figure 4.8.

ces atomes ne représentent pas des sites atomiques identiques).

La figure 4.9 dévoile les densités d'états électroniques projetées par atome (DOS), pour le système formé d'une file d'atomes de Co déposée sur un substrat de CoPt $\mathbf{L1}_0$ terminaison Pt. Nous avons représenté uniquement la structure électronique de l'atome de Co issu de la file et noté dans la figure Co (F), et celle relative à la surface constituée de Pt ainsi que la structure électronique en rapport avec l'ad-atome de Co. Cette dernière a été ajoutée afin de faire apparaître l'incidence de l'augmentation de la coordinence caractérisant la file d'atomes, comparativement à la situation où nous avons un seul atome en surface (ad-atome). Analogiquement à la discussion que nous avons faite concernant la figure 4.3 correspondant aux densités d'états électroniques projetées pour l'ad-atome de Co sur une surface de CoPt $\mathbf{L1}_0$, et où nous avons comparé la structure électronique de l'ad-atome de Co à celle de l'atome noté Co (S) (figure 4.3), nous relevons ici le même constat. Effectivement, si nous comparons les courbes de densités d'états de l'ad-atome de Co et de l'atome étiqueté Co (F) représentées respectivement en bleu et en rouge, nous notons un faible exchange splitting dans le cas de l'atome de Co issu de la file comme le montre la figure 4.9 ; ceci est rationnel puisque la coordinence est plus élevée pour cet atome et, par la même, une hybridation plus importante des orbitales engendrant ainsi une diminution d'un point de vue magnitude du moment magnétique.

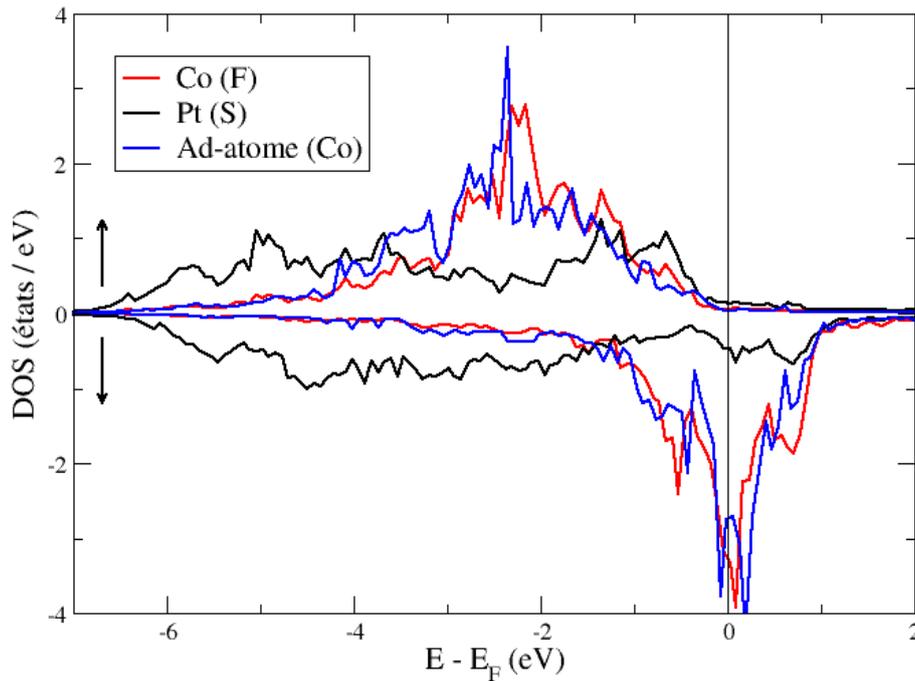


FIGURE 4.9 – Densités d'états électroniques projetées par atome pour une surface de l'alliage CoPt $L1_0$ terminaison Pt supportant une file d'atomes de Co. La ligne noire verticale représente le niveau de Fermi.

4.3.2 File d'atomes de Fe sur une surface CoPt $L1_0$ terminaison Pt

Identiquement au cas antérieur, nous avons disposé les atomes constituant la file en respectant la position d'équilibre trouvée à travers l'étude portant sur l'ad-atome de Fe. Autrement dit, les atomes de Fe alignés suivant la direction "y" occupent la position "bridge". La figure 4.10 montre une surface de l'alliage CoPt $L1_0$ terminaison Pt supportant une file d'atomes de Fe.

Cristallographiquement, nous avons relevé une dilatation de la distance séparant la file d'atome et le plan de surface (8.02 %). S'agissant du plan de subsurface, nous avons constaté deux taux de contraction différents. En effet, les distances entre le plan de surface et les atomes appartenant à la subsurface notés (1) et (2), subissent respectivement une contraction de (-3.58 %) et (-1.82 %). Il y a lieu de signaler que les atomes distingués par les chiffres (1) et (2) ne sont pas identiques vis à vis de la file d'atomes de Fe, ce qui implique des interactions d'intensités inéquivalentes et par conséquent l'apparition de cette aspérité au niveau de la couche de subsurface. La reconstruction quant à elle n'a été effective que pour le plan de surface constitué d'atomes de Pt, particulièrement pour les arrêtes situés en dessous des atomes de Fe qui ont subi une contraction estimée à (-1.49 %). La distance selon l'axe "y" est restée inchangée, à cause notamment du fait que la distance séparant les atomes composant la file soit restée invariante, ce qui a contraint certainement les atomes de Pt à adopter une configuration similaire suivant l'axe "y". S'agissant des résultats magnétiques obtenus, ils sont recueillis dans le tableau 4.8.

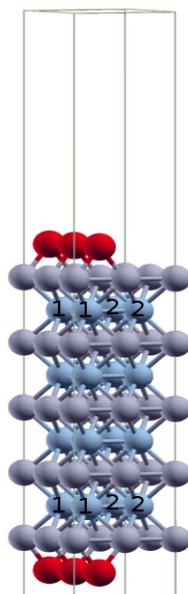


FIGURE 4.10 – Super-cellule utilisée pour les calculs de surfaces, dans le cas d'une file d'atomes de Fe sur un film (001) de CoPt $L1_0$ terminaison Pt. Les sphères bleues, magentas et rouges représentent respectivement les atomes de Co, Pt et de Fe. Les nombres 1 et 2 réfèrent aux atomes ayant des moments magnétiques différents.

les moments magnétiques exhibés par les atomes appartenant à la file considérée subissent un abaissement de magnitude valant (-4.24 %), et ce comparativement à la situation où nous avons un ad-atome de Fe; ceci paraît rationnel puisque nous avons une plus forte coordinence dans le cas présent. En ce qui concerne les atomes de Co situés en subsurface et étiquetés (1) et (2), nous constatons que leurs moments magnétiques sont légèrement différents (tableau 4.8); ce qui est cohérent vu que ces atomes ne sont pas équivalents d'un point de vue positionnement par rapport à la file d'atomes de Fe. En d'autres termes, ces atomes n'appartiennent pas à des sites atomiques identiques.

Dans la figure 4.11 nous montrons la structures électroniques de l'atome de Fe issu de la file et symbolisé dans la figure Fe (F), de la surface composée de Pt ainsi que celle de l'ad-atome de Fe, et ce afin de faire ressortir l'impacte de l'augmentation de l'indice de coordinence en passant de la situation où nous avons un atome en surface (ad-atome), à une file d'atomes infinie. De manière identique à la discussion faite pour le cas antérieur, nous déduisons ici le même constat. Le fait que la coordinence soit moindre pour l'ad-atome, engendre un exchange splitting beaucoup plus prononcé relativement à celui correspondant à l'atome de Fe (F) appartenant à la file, comme l'illustrent si bien les courbes en rouge et en bleu au sein de la figure 4.11; La preuve en est que le moment magnétique affiché par l'ad-atome de Fe est plus intense en magnitude que son homologue issu de la file d'atomes.

Plan	Atome	m (μ_B)
File d'atomes (F)	Fe	3.16
S	Pt	0.41
S-1	Co ₁	1.97
	Co ₂	1.84
S-2	Pt	0.40
S-3	Co	1.90
Centre	Pt	0.41

TABLE 4.8 – Profile magnétique du système formé par une file d'atomes de Fe sur un film (001) de CoPt $L1_0$ terminaison Pt. Les nombres 1 et 2 renvoient aux positions des atomes dans la figure 4.10.

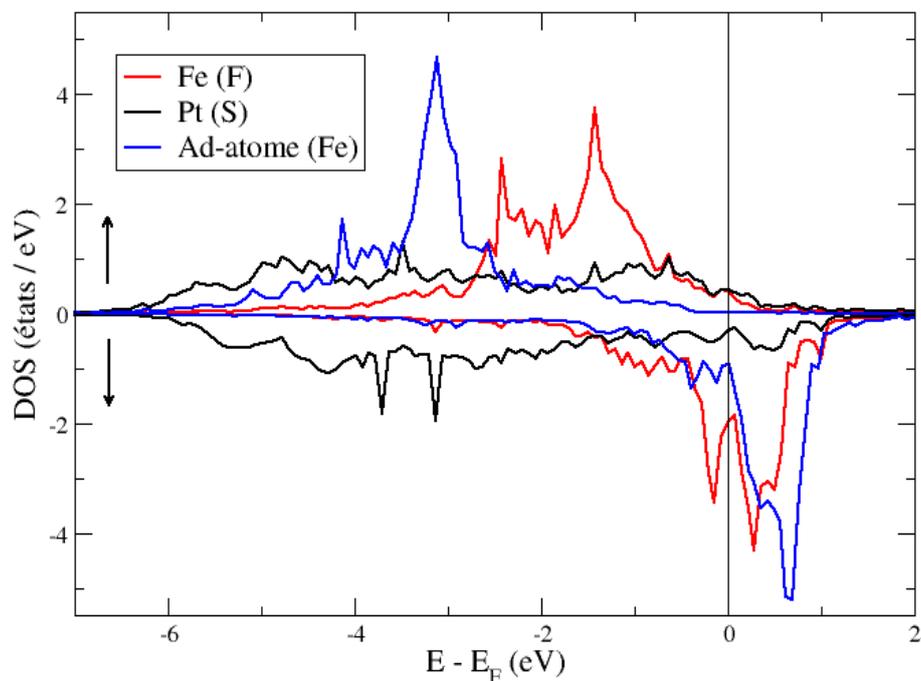


FIGURE 4.11 – Densités d'états électroniques projetées par atome pour une surface de l'alliage CoPt $L1_0$ terminaison Pt supportant une file d'atomes de Fe. La ligne noire verticale représente le niveau de Fermi.

4.3.3 File d'atomes de FeCo sur une surface CoPt L1₀ terminaison Pt

Dans ce cas de figure, nous avons d'abord entrepris notre étude en respectant les différentes positions d'équilibre qu'a fait ressortir le calcul sur les ad-atomes de Fe et de Co, à savoir la position "bridge" pour le Fe et la position "hollow" pour le Co, mais il s'est avéré qu'après tous calculs faits que les atomes composant la file sont propulsés à l'infini ; ce qui été prévisible car les atomes de Fe et de Co érigés respectivement en position "bridge" et "hollow", sont très proches l'un de l'autre et par conséquent cette tendance à l'éloignement des atomes en question. C'est pourquoi nous avons opté pour la configuration "hollow", et ce pour les deux types d'atomes considérés, comme illustré dans la figure 4.12 ci-dessous.

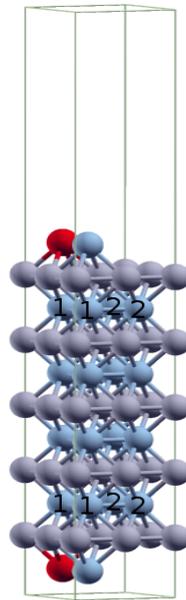


FIGURE 4.12 – Super-cellule utilisée pour les calculs de surfaces, dans le cas d'une file d'atomes de FeCo sur un film (001) de CoPt L1₀ terminaison Pt. Les sphères bleues, magentas et rouges représentent respectivement les atomes de Co, Pt et de Fe. Les nombres 1 et 2 réfèrent aux atomes ayant des moments magnétiques différents.

D'un point de vue relaxation, nous avons remarqué que l'atome de Fe et de Co composant la file ne se trouvent pas à la même ordonnée suivant l'axe "z". En effet, la distance entre l'atome de Fe et le plan de surface subit une contraction de (-10.32 %) par rapport à la distance inter-plans de référence en volume. Quant à la distance séparant l'atome de Co de la surface, elle subit aussi une contraction (-11.28 %). Pour le plan de subsurface, comme les atomes notés (1) et (2) dans la figure 4.12 sont inéquivalents vis à vis de la file d'atomes, ils relaxent différemment induisant ainsi une certaine rugosité du plan de subsurface. Une contraction de (-1.23 %) est constatée pour la distance entre le plan de surface et les atomes étiquetés (1) de la subsurface, par contre, s'agissant des atomes cotés (2) nous relevons une dilatation (+0.59 %) (le plan de subsurface présente une certaine irrégularité quant aux positions des atomes). Pour ce qui est de

la reconstruction, elle a caractérisé uniquement la surface. Suivant la direction "x" nous avons noté une légère contraction du paramètre du plan (-1.86 %), alors qu'il est resté inchangé selon la direction "y". D'un point de vue magnétique, les résultats sont collectés dans le tableau 4.9. L'atome de Co faisant partie de la file de FeCo exhibe un moment magnétique pratiquement identique à celui affiché par son semblable dans le cas d'une file d'atomes de Co (tableau 4.7). De même pour l'atome de Fe relativement à son homologue dans une ligne d'atomes de Fe (tableau 4.8). Pour ce qui est des atomes de Co se trouvant en subsurface et étiquetés (1) et (2), ils présentent des moments magnétiques différents en magnitude ; ceci est cohérent car les atomes en question ne font pas objet de sites atomiques équivalents (vis à vis de la file, ces atomes ne sont pas identiques).

Plan	Atome	m (μ_B)
File d'atomes (F)	Fe	3.17
	Co	1.98
S	Pt	0.40
S-1	Co ₁	2.00
	Co ₂	1.83
S-2	Pt	0.40
S-3	Co	1.92
Centre	Pt	0.40

TABLE 4.9 – Profile magnétique du système formé par une file d'atomes de FeCo sur un film (001) de CoPt $L1_0$ terminaison Pt. Les nombres 1 et 2 renvoient aux positions des atomes dans la figure 4.12.

Dans la figure 4.13 nous représentons les structures électroniques des atomes de Co et de Fe issus de la file de FeCo et notés Co (F) et Fe (F) dans la figure, ainsi que celle de la surface constituée de Pt. À partir du moment où la bande de spins down du Fe est moins occupée, la dissymétrie entre les bandes de spins majoritaires et minoritaires est plus prononcée dans le cas du Fe comparativement au Co (l'échange splitting est plus large pour le Fe) ; ce qui est consistant car le Fe est connu pour son magnétisme assez fort par rapport au Co.

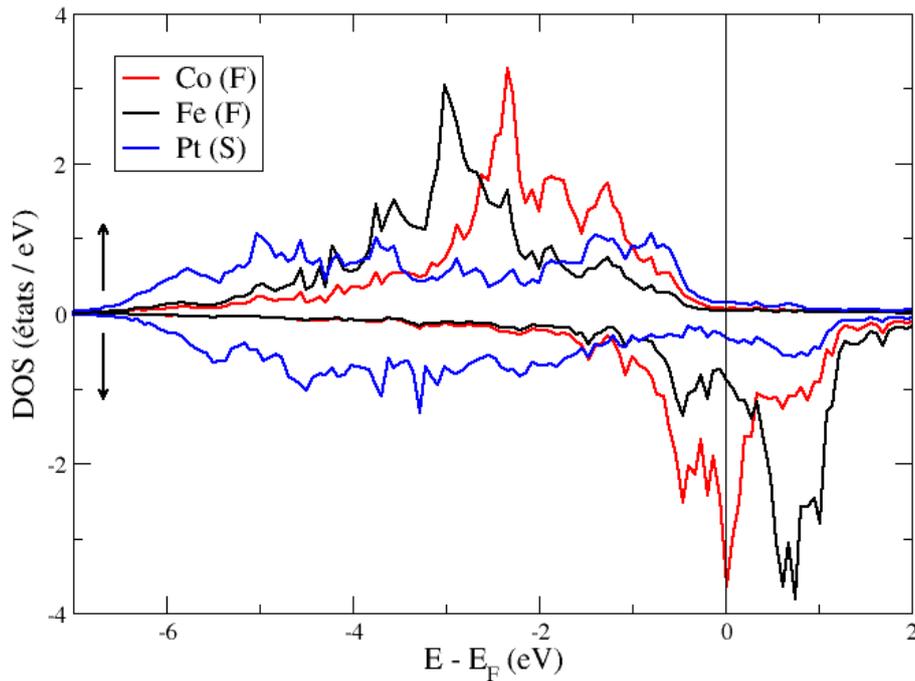


FIGURE 4.13 – Densités d'états électroniques projetées par atome pour une surface de l'alliage CoPt $L1_0$ terminaison Pt supportant une file d'atomes de FeCo. La ligne noire verticale représente le niveau de Fermi.

4.4 Conclusion

Dans le cadre de ce chapitre relatif aux ad-atomes et aux files d'atomes supportées par un substrat de CoPt $L1_0$ terminaison Pt, nous avons constaté que le site "hollow" est plus favorable énergétiquement pour l'ad-atome de Co et de Pt, contrairement au Fe qui manifeste une préférence pour la position "bridge". Quant au magnétisme, la réduction de la coordinence booste les moments magnétiques des différents ad-atomes considérés. En effet, une augmentation de (6.5 %) et (26.19 %) respectivement pour les moments magnétiques des atomes de Co et de Pt, comparativement à ceux exhibés par ces mêmes atomes dans le contexte des surfaces parfaites, a été constatée.

Concernant les files d'atomes, du à une augmentation de l'indice de coordination, un amenuisement de magnitude des moments magnétiques à été relevé, et ce relativement aux ad-atomes. Effectivement, une réduction de (-5.16 %) et (-4.24 %) ont été notées respectivement pour les atomes appartenant à la file de Co et les atomes issus de la file de Fe. Pour ce qui est de la file de FeCo, les moments magnétiques des atomes de Fe et de Co restent pratiquement invariants en comparaison à une file d'atomes pure de Fe ou de Co.

Chapitre 5

Anisotropie uni-axiale dans les films minces de CoPt $L1_0$: impact des défauts et de la réduction de la dimensionnalité

5.1 introduction

L'alliage binaire CoPt présente sous sa structure tétragonale $L1_0$ une importante anisotropie magnéto-cristalline, causée par la combinaison des interactions d'échange et de couplage spin-orbite à travers l'hybridation des orbitales "3d" magnétiques du Co, et les orbitales "5d" du Pt [3, 8, 13, 16, 18, 19, 21, 23, 27, 31, 121–126]. Elle lui permet d'être un candidat potentiel pour le stockage d'information de haute densité. En explorant la dépendance de l'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline (MAE) vis à vis de l'épaisseur des films minces considérés, nous démontrons le rôle cruciale de la nature chimique de la surface d'un point de vue magnitude de la MAE. À titre d'exemple, les films présentant une terminaison Pt affichent une énorme MAE pouvant être dans certains cas plus large de (1000 %) que celle déployée par les couches minces terminaison Co. Outre les films minces parfaits, nous avons aussi examiné l'effet de défauts disposés en surface, tels que ceux traités précédemment (défauts d'empilement, anti-sites). Ces deux types de défauts réduisent considérablement la MAE relativement aux films terminaison Pt.

5.2 Anisotropie magnétique en volume

L'alliage CoPt $L1_0$ en bulk est maintenant un exemple classique de matériaux exhibant une importante anisotropie magnétique uni-axiale, estimée à 1 meV [3–7]. La structure cristallographique de ce matériau, en l'occurrence la $L1_0$ qui présente une tétragonalité, joue un rôle pertinent quant à l'origine de l'anisotropie magnétique dans cet alliage [22], comme dans d'autres alliages d'ailleurs tels que le FePt, en dépit du fait que la contribution de cette tétrago-

nalité à la MAE soit faible, comme argumenté par Razee et al [25]. Conséquemment, pour faire ressortir la pertinence de la tétragonalité en question dans l'obtention de l'anisotropie magnétique dans le contexte de l'alliage CoPt $L1_0$, nous avons calculé cette dernière en fonction du rapport c/a de la maille conventionnelle et c/a_t de la maille primitive. Nous avons tenu compte de trois directions, deux d'entre elles dans le plan, à savoir [100] et [110], et une direction hors du plan [001]. La MAE est alors définie comme étant la différence d'énergie du système entre la configuration où l'aimantation est suivant le plan (in plane magnetization) et la configuration hors du plan (out of plane magnetization) :

$$MAE = E_{[100]([110])} - E_{[001]}. \quad (5.1)$$

Une valeur positive de la MAE signifie que nous sommes en face d'une anisotropie uni-axiale (out of plane magnetic anisotropy), par contre une quantité négative augure la présence d'une anisotropie planaire (in plane magnetic anisotropy). Les résultats trouvés sont présentés dans la figure 5.1 ci-dessous. Comme mentionné plus haut, deux possibles orientations des moments

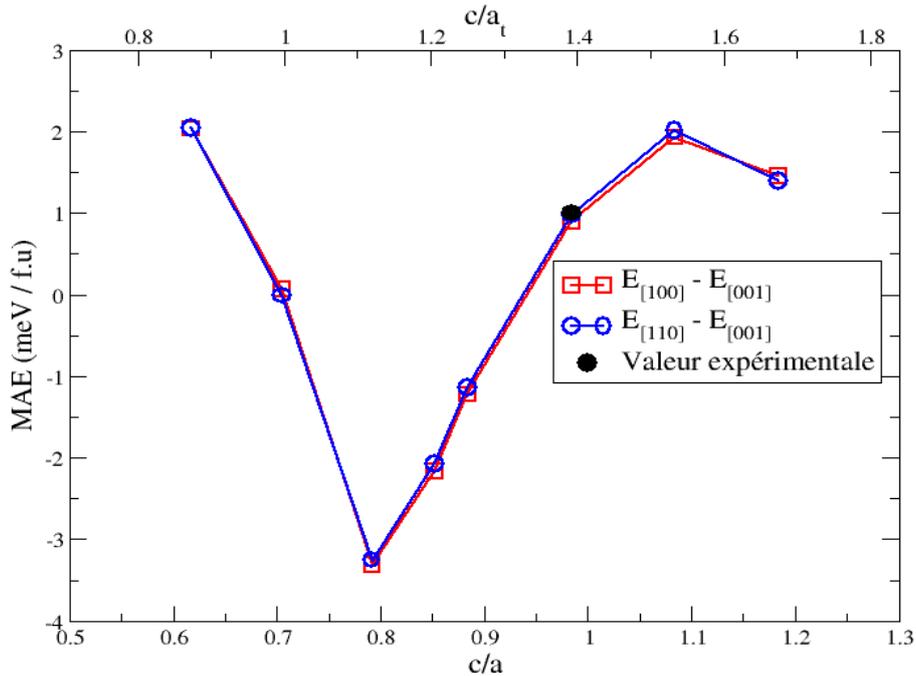


FIGURE 5.1 – MAE de l'alliage CoPt $L1_0$ en bulk en fonction du rapport c/a et c/a_t sous un volume constant.

magnétiques dans le plan ont été considérées, [100] et [110], mais les MAE obtenues sont pratiquement identiques. À l'équilibre, la MAE atteint une valeur de 0.91 meV lorsque l'aimantation est pointée suivant la direction [100], et 0.97 meV quand les moments magnétiques sont orientés selon la direction [110]. Ainsi, la valeur expérimentale représentée par le cercle plein dans la figure 5.1, et estimée à 1 meV [127] est convenablement reproduite par nos simulations. Les autres valeurs expérimentales peuvent être (50 %) plus large [110]. Pour des ratios compris

entre 0.6 et 1.2, la MAE présente un minimum et deux maximums. La plus large anisotropie planaire correspond au ratio 0.8. La tétragonalité affecte certainement la structure électronique des atomes et conséquemment la magnitude et le signe de la MAE. Autre résultat pertinent mis en exergue dans le cadre de cette étude, est le fait que lorsque la tétragonalité disparaît dans la cellule primitive ($c/a_t = 1$ et donc $c/a = \frac{1}{\sqrt{2}}$), la MAE devient pratiquement nulle ; ce qui prouve l'importance de cette tétragonalité quant à l'émergence d'une anisotropie magnétique dans cette alliage. En fait, avec cette configuration ($c/a_t = 1$ et $c/a = \frac{1}{\sqrt{2}}$), la structure de l'alliage CoPt se transforme en une structure cubique de type B₂. Conformément à la théorie des perturbations, pour les systèmes à symétrie cubique la MAE devient proportionnelle à ξ^4 au lieu de ξ^2 (ξ représente la constante de couplage spin-orbite (SOC)), comme c'est le cas des systèmes tétragonaux tels que l'alliage CoPt L1₀. C'est pourquoi la structure cubique B₂ est caractérisée par une faible MAE. En revanche, la tétragonalité introduit une levée de dégénérescence des états électroniques via le champ cristallin tétragonale (crystal field splitting), et par conséquent une contribution supplémentaire à la MAE [27]. La figure 5.2 ci-dessous montre le travail réalisé par Sakuma [22] en 1994 pour l'alliage CoPt. Nous constatons une concordance qualitative de

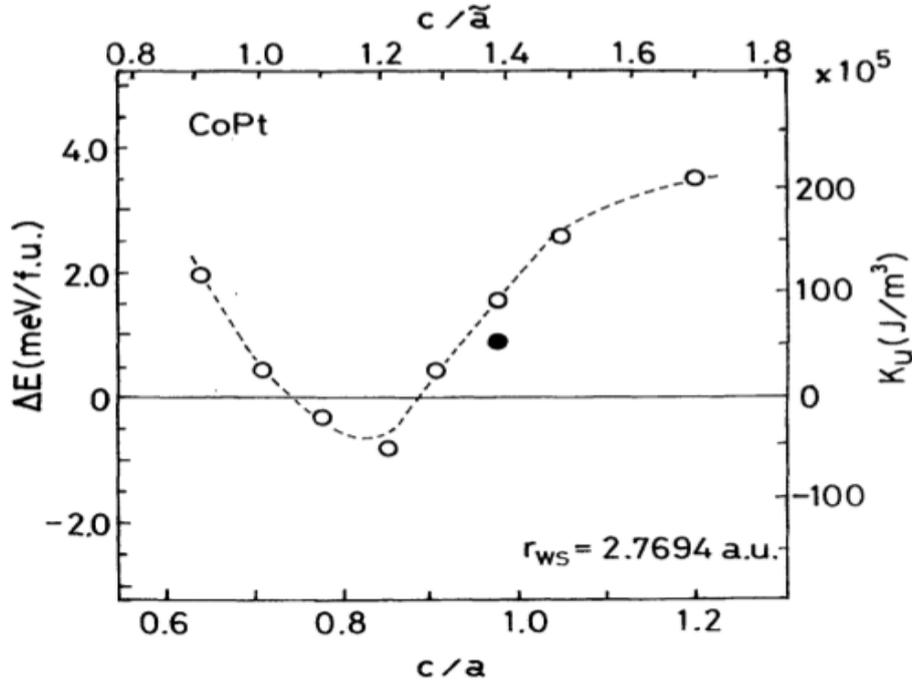


FIGURE 5.2 – MAE de l'alliage CoPt L1₀ en bulk en fonction du rapport c/a et c/\tilde{a} sous un volume constant [22].

nos calculs avec les résultats en question, même mieux encore, nos résultats sont plus précis dans la mesure où nous arrivons à reproduire la valeur expérimentale alors que pour les calculs de Sakuma [22], nous remarquons un net écart entre leur valeur théorique et l'expérience. Ajouté à cela, nous trouvons une MAE pratiquement nulle pour la configuration correspondant à $c/a_t = 1$ et $c/a = \frac{1}{\sqrt{2}}$, ce qui est plausible pour des raisons de symétrie. Sakuma [22] quant

à lui, a trouvé une anisotropie conséquente pour une telle situation qu'il incombe au fait que la maillage de la zone de Brillouin n'est pas assez précis pour une meilleur convergence des calculs.

Afin d'analyser nos résultats relatifs aux calculs d'anisotropie magnétique, nous avons fait appel au modèle de Bruno [84] dépourvu de la contribution du spin-flip à la MAE, comme le montre l'équation suivante :

$$\text{MAE} = \frac{\xi_i}{4}(L_{[001]}^i - L_{[100]}^i), \quad (5.2)$$

où i symbolise le type d'atome considéré, et L le moment magnétique orbital calculé lorsque les moments magnétiques sont orientés suivant la directions [100] ou [001]. Il y a lieu de noter que nous nous sommes focalisés dans cette analyse uniquement sur la direction [100], puisque comme nous l'avons mentionné précédemment, les MAE sont pratiquement identiques entre les deux configurations considérées dans le plan. L'essence du modèle de Bruno est de relier la MAE à l'anisotropie du moment orbital (OMA) ($L_{[001]} - L_{[100]}$), et de conclure que l'orientation des moments magnétiques est favorisée lorsque le moment magnétique orbitale est maximisé. En d'autre terme, l'axe de facile aimantation coïncide avec la direction présentant le moment magnétique orbitale le plus large. Ce modèle s'applique raisonnablement quand la bande de spins majoritaires est complètement occupée et que la bande de spins minoritaires est partiellement occupée. Bruno [84] en se fondant sur la théorie des perturbations a élaboré son modèle en assumant un exchange splitting large devant la largeur de bande des métaux de transitions "3d". Par conséquent, sa validité est probablement limitée au Co uniquement. Néanmoins, nous pensons qu'il est instructif de l'appliquer aussi aux métaux de transition "5d" tel que le Pt. Dans la figure 5.3 sont tracées les anisotropies du moment orbital (OMAs) pour le Co et le Pt dans le CoPt L1₀ en volume en fonction du rapport c/a , identiquement à ce qui a été fait dans la figure 5.1. Nous notons que la contribution du Pt contrecarre celle du Co. Pendant que l'OMA du Co augmente en fonction du ration c/a , favorisant ainsi une orientation hors du plan des moments magnétiques, l'OMA du Pt présente une pente négative et favorise une orientation planaire des moments magnétiques. Si nous sommions les deux courbes, en assumant que le Co et le Pt aient la même constante de couplage spin-orbite, ξ ; ce qui n'est pas le cas bien évidemment puisque la constante de couplage spin-orbite du Pt est à un ordre de grandeur supérieur à celle du Co, nous recouvrons qualitativement la forme de la courbe donnée dans la figure 5.1 ayant un minimum correspondant à $c/a = 0.8$.

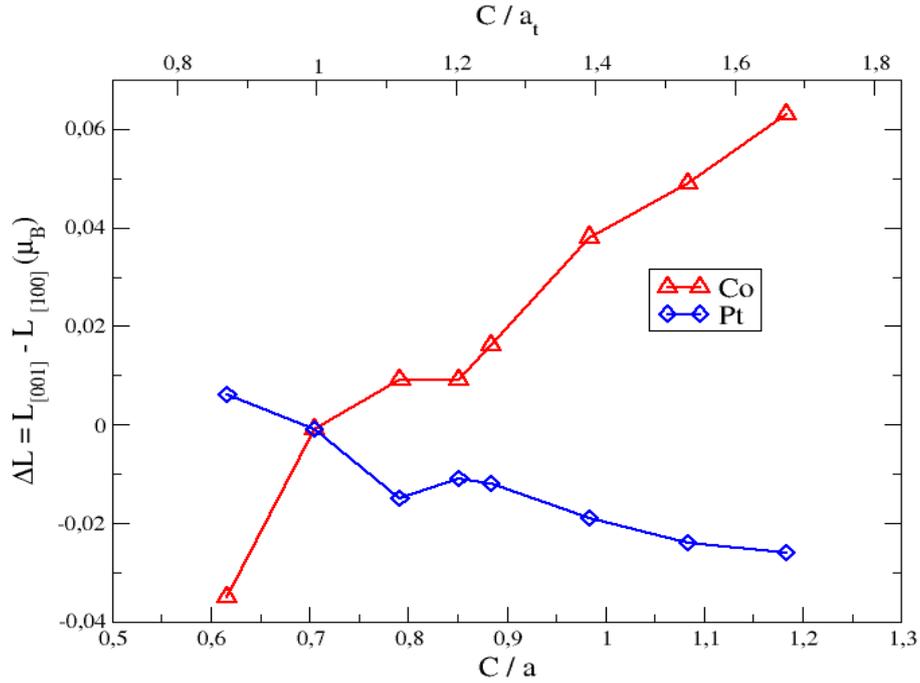


FIGURE 5.3 – Anisotropie du moment magnétique orbital (OMA) dans le CoPt L1₀ en volume, $\Delta L = L_{[001]} - L_{[100]}$, calculée pour le Co et le Pt séparément.

5.3 Anisotropie magnétique des films minces de CoPt L1₀

Comme indiqué antérieurement, nous avons scruté la dépendance de la MAE vis-à-vis de l'épaisseur des films considérés. Nous commencerons par analyser les résultats obtenus pour les films minces parfaits terminaison Co. Une des épaisseurs traitées est représentée dans la figure 5.4 (a). De manière analogue à Zhang et al [29], nous avons tracé dans la figure 5.5 la MAE totale en fonction de l'épaisseur des films, en considérant le long de l'axe "x" le nombre de séquences de CoPt, X . Un modèle de séquence de CoPt est montré dans la figure 5.4. Par conséquent, pour un film de 9 plans terminaison Co, $X = 4$. Nous notons que la MAE des films minces terminaison Co a un comportement oscillatoire, induit par les effets de confinements quantiques. Effectivement, comme discuté par Zhang et al [29], les états du puits quantique peuvent apparaître à cause du confinement ; ce qui peut influencer et modifier la structure électronique des films en question et donc les MAE correspondantes. Pour $X = 1$, les moments magnétiques préfèrent s'orienter dans le plan contrairement aux films caractérisés par une plus grande épaisseur ($X \geq 2$). Il y a lieu de noter que nos résultats sont en accord avec les résultats obtenus par Zhang et al [29] concernant le même type de terminaison. Nos résultats sont même plus précis dans la mesure où nous avons entrepris un calcul en relâchant tout les atomes, contrairement à Zhang et al [29] qui ont figé leurs structures.

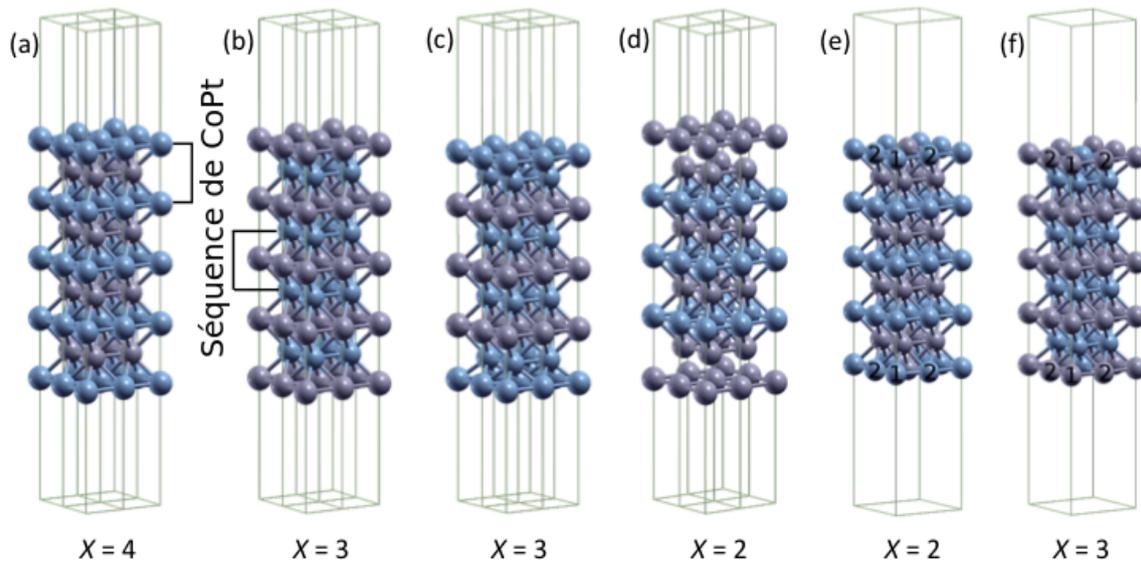


FIGURE 5.4 – Super-cellules utilisées pour la simulation des films minces (001) de CoPt L1₀. Les sphères bleues et magentas représentent respectivement les atomes de Co et de Pt. (a) film terminaison Co, (b) film terminaison Pt, (c) défaut d’empilement de Co, (d) défaut d’empilement de Pt, (e) film avec anti-site de Pt et (f) film avec anti-site de Co. Les nombres 1 et 2 dans les deux derniers cas réfèrent aux atomes ayant des moments magnétiques différents. Pour chaque cas, le nombre de séquence de CoPt, X , est donné.

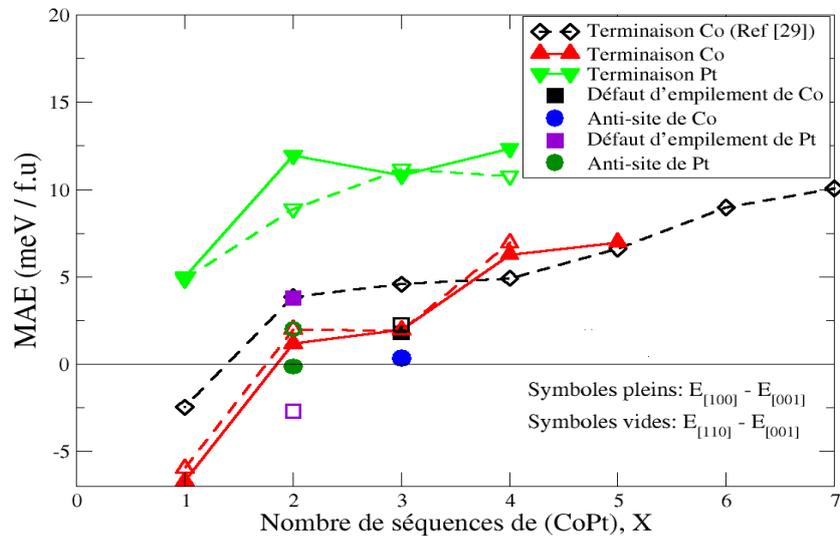


FIGURE 5.5 – MAE totale des films minces de CoPt en fonction de X (nombre de séquences de CoPt). Plusieurs cas ont été considérés : films minces terminaison Co (triangles rouges), films minces terminaison Pt (triangles verts), défauts d’empilements de Co (carrés noirs), défaut d’empilement de Pt (carrés magentas), anti-sites de Co (cercles bleus) et anti-site de Pt (cercles verts). Les diamants représentent les résultats de Zhang et al [29] obtenus pour la terminaison Co en considérant la direction [110]. Pour plus d’exhaustivité, deux directions dans le plan ont été considérées : [100] et [110] représentées respectivement par les symboles pleins et vides.

Chapitre 5 : Anisotropie uni-axiale dans les films minces de CoPt L1₀ : impact des défauts et de la réduction de la dimensionnalité

Analogiquement à l'étude faite en volume, deux orientations possibles des moments magnétiques dans le plan ont été considérées : [100] et [110]. Elles sont quasi-équivalentes mais avec une légère préférence pour la direction [100]. Conséquemment, dans la suite de notre analyse nous nous focaliserons uniquement sur cette dernière.

La MAE peut être décomposée, comme ceci se fait habituellement, en une contribution du volume, K_b , et une contribution de la surface, K_s :

$$\text{MAE} = X \times K_b + 2 \times K_s. \quad (5.3)$$

Alors que cette décomposition est raisonnable pour les films épais, elle est cependant discutable s'agissant des couches très minces (ultra thin films) considérées dans le cadre de ce travail. La valeur de K_s extraite de la formule précédente nous renseignera donc sur l'impact de la basse dimensionnalité sur la MAE totale. Nous pouvons voir aisément à travers la figure 5.6 ci-dessous que pour des épaisseurs $X < 4$, la surface contribue négativement à la MAE totale et contredit la contribution du volume.

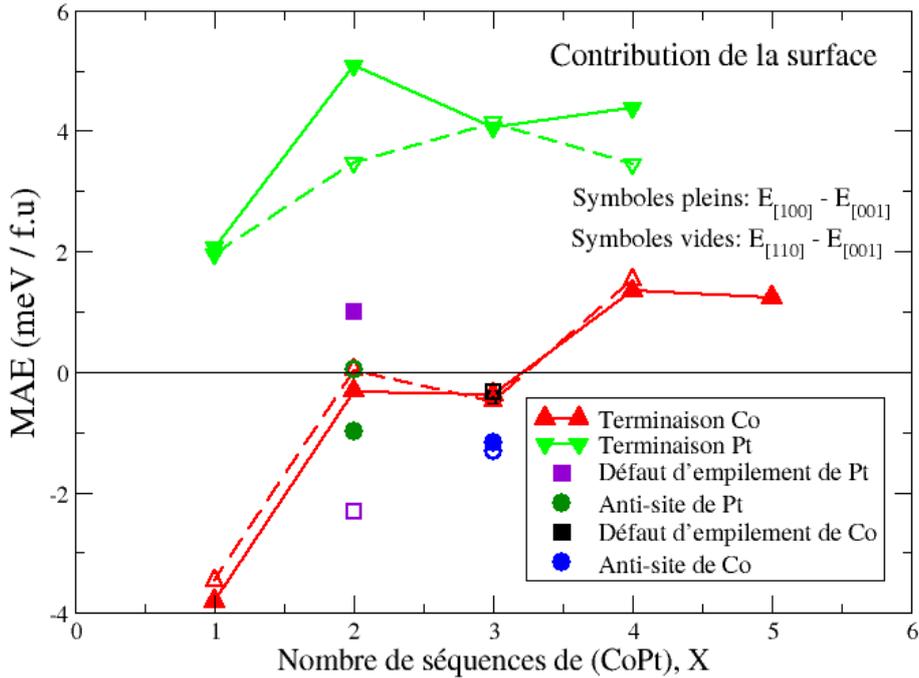


FIGURE 5.6 – MAE de surface des films minces de CoPt en fonction de X (nombre de séquences de CoPt). Plusieurs cas ont été considérés : films minces terminaison Co (triangles rouges), films minces terminaison Pt (triangles verts), défauts d'empilements de Co (carrés noirs), défaut d'empilement de Pt (carrés magentas), anti-sites de Co (cercles bleus) et anti-site de Pt (cercles verts). Deux directions dans le plan ont été considérées : [100] et [110] représentées respectivement par les symboles pleins et vides.

Dans la perspective de fournir une référence commune afin de faire une comparaison entre tous

les types de terminaisons étudiés, nous avons étendu le concept utilisé pour les films terminaison Co et tracé les MAE en fonction du nombre de séquences de CoPt (figures 5.5 et 5.6). Un film terminaison Pt comportant neuf couches atomiques est donc caractérisé par $X = 3$ (figure 5.4 (b)). Par conséquent, ce dernier doit être comparé au film terminaison Co composé de sept plans atomiques, car celui-ci présente la même épaisseur en terme de nombre de séquence de CoPt. Une telle comparaison indique l'impact du recouvrement des films terminaison Co par du Pt. En effet, à travers les figures 5.5 et 5.6 nous constatons que de larges valeurs de la MAE sont obtenues après le revêtement des films par du Pt, pouvant être dans certains cas plus large de (1000 %) que celles affichées par la terminaison Co. Fait intéressant, la contribution de la surface à la MAE totale favorise une orientation perpendiculaire des moments magnétiques dans le cas de films revêtus par du Pt, à l'opposé des films terminaison Co ayant une épaisseur $X < 4$ (figure 5.6).

Nous sommes convaincus qu'augmenter l'épaisseur des films n'affectera en rien la contribution de la surface à la MAE totale. Cela a été déjà discuté par Zhang et al [29] concernant le cas de la terminaison Co, et nous nous attendons à ce que le même phénomène se produise dans le cas de la terminaison Pt (figure 5.5 et 5.6). Du coup, à partir d'une épaisseur représentée par $X = 4$ pour la terminaison Co et une épaisseur $X = 3$ pour la terminaison Pt (figure 5.6), ce qui correspond à 9 plans atomiques pour les deux cas de figures, nous pouvons affirmer que nous sommes en face de systèmes correspondant à des spécimens de surfaces. Ceci corrobore notre analyse au niveau du chapitre 2 relative au fait qu'une épaisseur de neuf plans atomiques est suffisante pour simuler une surface.

S'agissant des défauts d'empilements, de sorte à faire la comparaison des MAE obtenues dans ce cas précis avec celles trouvées dans le cas des films parfaits, nous avons considéré à nouveau la même référence qui n'est rien d'autre que le nombre de séquences de CoPt. Ainsi, le défaut d'empilement de Co étudié est caractérisé par $X = 3$ (carrés noirs au sein des figure 5.5 et 5.6) alors que pour le défaut d'empilement de Pt $X = 2$ (carrés magentas dans les figures 5.5 et 5.6). Nous constatons que le défaut étendu de Co conduit à une MAE totale et de surface, K_s , pratiquement similaire à celles mises en évidence pour le film parfait terminaison Co ; ceci illustre l'importance d'avoir du Pt en surface afin d'accroître la MAE. En ce qui concerne le défaut étendu de Pt, la MAE obtenue est large devant celle relative au film terminaison Co constitué de cinq plans atomiques ($X = 2$), mais elle reste inférieure à la MAE déployée par le film terminaison Pt contenant sept plans atomique et ayant le même nombre de séquences (CoPt) ($X = 2$). Ce fait indique que l'augmentation de l'épaisseur du Pt couvrant les films de CoPt n'induit pas nécessairement une augmentation de la MAE totale. Quant à la contribution de la surface à la MAE totale, elle est ici positive et large contrairement au cas du défaut étendu

de Co.

Pour ce qui est des défauts localisés ou ponctuelles que sont les anti-sites, nous relevons qu'ils ont un impacte dramatique sur la MAE des films minces comme illustré par les figures 5.5 et 5.6. Manifestement, la contribution de la surface favorise fortement une orientation des moments magnétiques dans le plan. C'est la plus large anisotropie planaire trouvée.

De manière à interpréter le comportement anisotropique des différents films étudiés, spécialement le fait qu'une terminaison Pt exhibe une anisotropie magnétique géante par rapport à une terminaison Co, nous avons fait appel une fois de plus au modèle de Bruno [84] :

$$\text{MAE} = \sum_i \frac{\xi_i}{4} (L_{[001]}^i - L_{[100]}^i), \quad (5.4)$$

où i représente le type d'atome (Co ou Pt). Similairement à l'étude en volume, les comportements de l'OMA du Co et du Pt dans les films minces sont contradictoire. En générale, l'OMA du Co favorise une orientation uni-axiale des moments magnétiques (out of plane magnetic anisotropy) à l'opposé de l'OMA du Pt qui elle, pousse l'aimantation à se mettre dans le plan (in plane magnetic anisotropy). Dans la figure 5.7, nous avons tracé la MAE de surface des films caractérisés par un nombre de séquences de CoPt $X = 3$ en fonction de la concentration de Pt au sein de la couche couvrant le film mince terminaison Co. Dès lors, dans le cas de la terminaison Pt (revêtement du film terminaison Co par une mono-couche de Pt) la concentration de Pt est de (100 %), alors que pour l'anti-site de Co celle-ci correspond à (75 %). Pour le défaut d'empilement de Co, la concentration de Pt est de (-100 %). La MAE de surface semble augmenter en fonction de la concentration de Pt mais pas de façon régulière. Nous avons tracé sur la même figure l'OMA par atome pour le Co et nous constatons que cette quantité augmente progressivement en magnitude avec la concentration de Pt. Quant à l'OMA par atome pour le Pt, elle s'avère corrélée l'évolution irrégulière de la MAE de surface. Il y a lieu de mettre l'accent sur le fait que les films minces ayant une large OMA par atome de Pt par comparaison avec l'OMA par atome de Co, conduit à une contribution négative de la surface à la MAE totale (in plane surface MAE). Il y a uniquement le film mince terminaison Pt avec une large MAE de surface perpendiculaire qui, est caractérisé par une large OMA de Co.

Il existe cependant une autre méthode pour analyser nos calculs sur l'anisotropie magnétique, qui s'inscrit dans le cadre de la théorie des perturbations au second ordre.

Ici nous discutons la tendance générale de la MAE pour les différents systèmes étudiés. Les détails de la structure électronique ont certainement un impact sur les propriétés liées au couplage spin-orbite (SOC). Notre but est de simplifier cette image compliquée et fournir les principaux

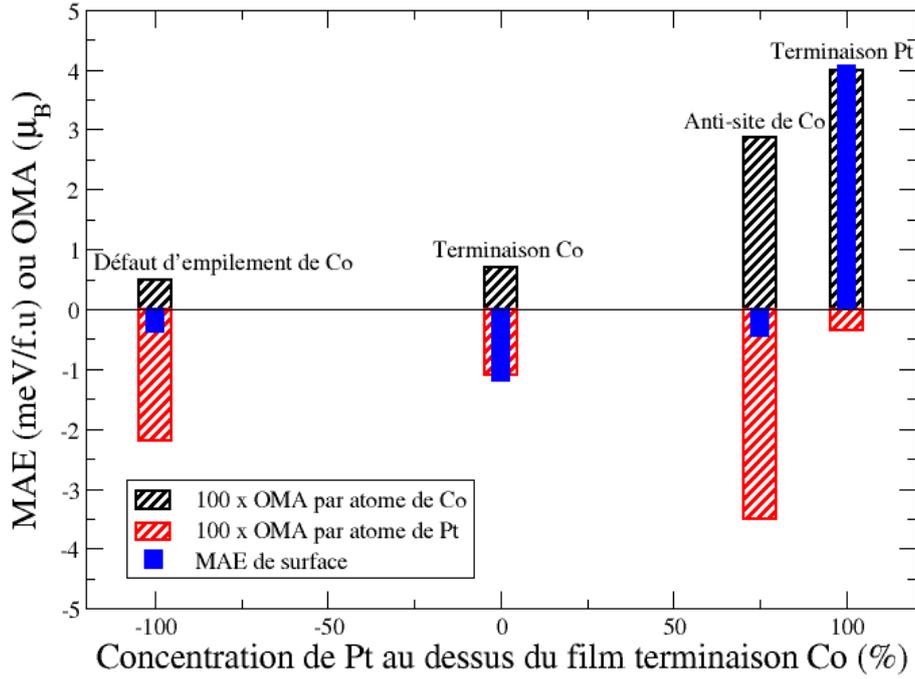


FIGURE 5.7 – Outre les OMA par atome pour le Co et le Pt, la MAE de surface est tracée en fonction de la concentration de Pt au sein de la couche couvrant le film mince terminaison Co caractérisé par $X = 3$.

ingrédients susceptibles d'affecter la MAE. Rappelons tout d'abord qu'en vertu de la théorie des perturbations au second ordre [85] :

$$\text{MAE} = \xi^2 \sum_{o,u,\sigma,\sigma'} (2\delta_{\sigma\sigma'} - 1) \frac{|\langle o^\sigma | l_z | u^{\sigma'} \rangle|^2 - |\langle o^\sigma | l_x | u^{\sigma'} \rangle|^2}{\epsilon_u^{\sigma'} - \epsilon_o^\sigma}, \quad (5.5)$$

où $o^\sigma(u^{\sigma'})$ et $\epsilon_o^\sigma(\epsilon_u^{\sigma'})$ représentent respectivement les états propres et les valeurs propres des états occupés (inoccupés) dans l'état de spin $\sigma(\sigma')$; ξ est la constante de couplage spin-orbite (SOC). l_z et l_x sont les opérateurs de moment angulaire. Dans un alliage tel que le CoPt, nous avons une contribution qui provient de chaque constituant, Co et Pt, à la MAE donnée par l'équation précédente. Néanmoins, il ne faut pas perdre de vue que la constante de SOC du Pt, ξ_{Pt} est à un ordre de grandeur supérieure à celle du Co, ξ_{Co} . Les contributions positives et négatives à la MAE sont données respectivement par les opérateurs l_z et l_x . Les éléments de matrice non nuls impliquant les états électroniques "d" sont :

$$\langle xz | l_z | yz \rangle = 1, \quad (5.6)$$

$$\langle xy | l_z | x^2 - y^2 \rangle = 2, \quad (5.7)$$

$$\langle z^2 | l_x | xz, yz \rangle = \sqrt{3}, \quad (5.8)$$

$$\langle xy | l_x | xz, yz \rangle = 1, \quad (5.9)$$

et

$$\langle x^2 - y^2 | l_x | xz, yz \rangle = 1. \quad (5.10)$$

En considérant que les bandes de spins majoritaires sont occupées, ce qui est le cas bien évidemment (figure 5.8), l'équation (5.5) se simplifie et ne comprendra que deux termes, l'un impliquant le couplage entre les états de spins minoritaires occupés et inoccupés, $(\sigma\sigma') = (\downarrow\downarrow)$, et l'autre le couplage entre les états de spins majoritaire occupés et les états de spins minoritaires inoccupés, $(\sigma\sigma') = (\uparrow\downarrow)$. Notons que pour le terme $\downarrow\downarrow(\uparrow\downarrow)$ les éléments de matrice $l_z(l_x)$ favorise un axe de facile aimantation hors du plan (orientation perpendiculaire de l'aimantation), et concurrencent les éléments de matrice $l_x(l_z)$. Une analyse similaire à la notre est donnée dans le contexte des films de FeRh [128].

Dans notre discussion nous nous focalisons sur la structure électronique des états de Co en dépit du fait que le Pt a un impact important sur la MAE, tel que vu antérieurement. Nous commencerons par analyser la densité d'états électronique (DOS) résolue par orbitale pour les états "d" du Co dans le CoPt en volume (figure 5.8 (a)). Nous remarquons au voisinage du niveau de Fermi E_F , la présence d'états liés virtuels (VBSs) de large amplitude relatives aux spins minoritaires : z^2 et xy en tant que VBSs occupés ainsi que xy , $x^2 - y^2$ et yz comme VBSs inoccupés. Conformément à cette configuration, les éléments de matrice actifs et probablement les plus importants intervenant dans l'équation (5.5) dans le cadre du terme $(\sigma\sigma') = (\downarrow\downarrow)$ sont :

$$\frac{|\langle xy | l_z | x^2 - y^2 \rangle|^2}{\epsilon_{x^2-y^2} - \epsilon_{xy}} - \frac{|\langle z^2 | l_x | yz \rangle|^2}{\epsilon_{yz} - \epsilon_{z^2}} - \frac{|\langle xy | l_x | yz \rangle|^2}{\epsilon_{yz} - \epsilon_{xy}}. \quad (5.11)$$

Ces termes se contrecarrent les uns les autres. Par conséquent, la contribution du terme $(\sigma\sigma') = (\downarrow\downarrow)$ à la MAE est jugée négligeable. Le VBS z^2 occupé et de plus localisé privilégie une orientation dans le plan des moments magnétiques, alors que le VBS xy favorise un axe de facile aimantation perpendiculaire (hors du plan). Quant aux terme $(\sigma\sigma') = (\uparrow\downarrow)$, nous nous attendons à des contribution provenant des VBSs correspondant aux spins majoritaires : xy , yz et xz . Les éléments de matrice actifs seront alors :

$$\frac{|\langle yz | l_x | xy \rangle|^2}{\epsilon_{xy} - \epsilon_{yz}} + \frac{|\langle xz | l_x | xy \rangle|^2}{\epsilon_{xy} - \epsilon_{xz}}, \quad (5.12)$$

où nous avons considéré le couplage avec le VBS minoritaire et inoccupé le plus proche, xy , les autres états possibles conduiront à de larges dénominateurs. Ces termes favorisent une orientation hors du plan (perpendiculaire) des moments magnétiques ; ce qui explique le comportement anisotropique de l'alliage CoPt en volume.

S'agissant de notre analyse quant aux films minces, nous procédons en comparant des films présentant la même référence (épaisseur), à savoir $X = 3$. La densité d'états électronique

(DOS) résolue par orbitale pour les états "d" de l'atome de Co se trouvant en surface du film mince terminaison Co est donnée dans la figure 5.8 (b). Par cette analyse, nous tenterons d'expliquer pourquoi la contribution de la surface à la MAE totale est négative et privilégie un axe de facile aimantation suivant le plan (in plane easy axis). Le fait que le moment magnétique en surface augmente comparativement à la valeur en volume peut être compris à travers la dissymétrie entre les bandes de spins majoritaires et minoritaires (exchange splitting) qui devient large dans le cas de la surface. Ce qui est intéressant ici, c'est que des changements importants se produisent dans les deux bandes de spins, majoritaires et minoritaires. Dans la bande de spins majoritaires, les états liés virtuels (VBSs) au voisinage du niveau de Fermi E_F qui étaient présents dans la structure électronique de l'atome de Co au sein du CoPt en volume, et qui favorisent un axe de facile aimantation perpendiculaire disparaissent (figure 5.8 (b)). Donc, nous nous retrouvons avec uniquement le processus impliquant la contribution du terme $(\sigma\sigma') = (\downarrow\downarrow)$ à la MAE. La surface permet une meilleure localisation des VBSs pointant hors du plan (out of plane), z^2 , xz et yz , qui sont alors moins sujettes à l'hybridation. Au sein de la bande de spins minoritaires, le VBS z^2 devient éminent. Évidemment, suivant la discussion donnée plus haut concernant la phase du volume, la contribution en l_x devient importante favorisant ainsi une orientation dans le plan des moments magnétiques. En outre, le VBS xy diminue en intensité, ce qui n'aide pas à orienter l'aimantation perpendiculairement au plan (out of plane magnetization). Cependant, un nouveau terme impliquant l_z privilégiant une orientation perpendiculaire des moments, apparaît et met en jeu le couplage entre les VBSs xz occupé et yz inoccupé ; mais la contribution en l_x est certainement plus large que celle relative à l_z , engendrant ainsi une contribution négative de la surface (-0.37 meV) à la MAE.

Si un plan de Pt est déposé au-dessus du film précédent (film terminaison Co), nous notons une augmentation dramatique de la MAE avec un changement de signe de la contribution de surface. Cela peut être compris à travers la densité d'états électronique (DOS) résolue par orbitale pour les états "d" de l'atome de Co se trouvant en dessous de la couche de Pt de surface. Conformément à cette configuration, la DOS montrée dans la figure 5.8 (c) ressemble beaucoup à celle mise en évidence pour le CoPt en volume, mais avec une légère différence. Le VBS z^2 diminue en intensité, bien évidemment comparativement au volume, par conséquent la contribution en l_x intervenant dans le terme $(\sigma\sigma') = (\downarrow\downarrow)$ favorisant une orientation des moments dans le plan diminue. Comme illustré dans le tableau 2.4 dans le chapitre 2, il y a une contraction du plan de surface constitué de Pt, (-5.60 %) se rapprochant du plan de subsurface composé de Co, qui lui se meut vers la surface (+1.60 %). La distance inter-plans entre le Co et le Pt en surface est donc inférieur à celle en volume ; ce qui affecte l'intensité des VBSs pointant hors du plan. Ajouté à cela, les VBSs apparus en volume concernant la bande de spins majoritaires sont recouvertes après déposition de Pt en surface du film mince terminaison Co.

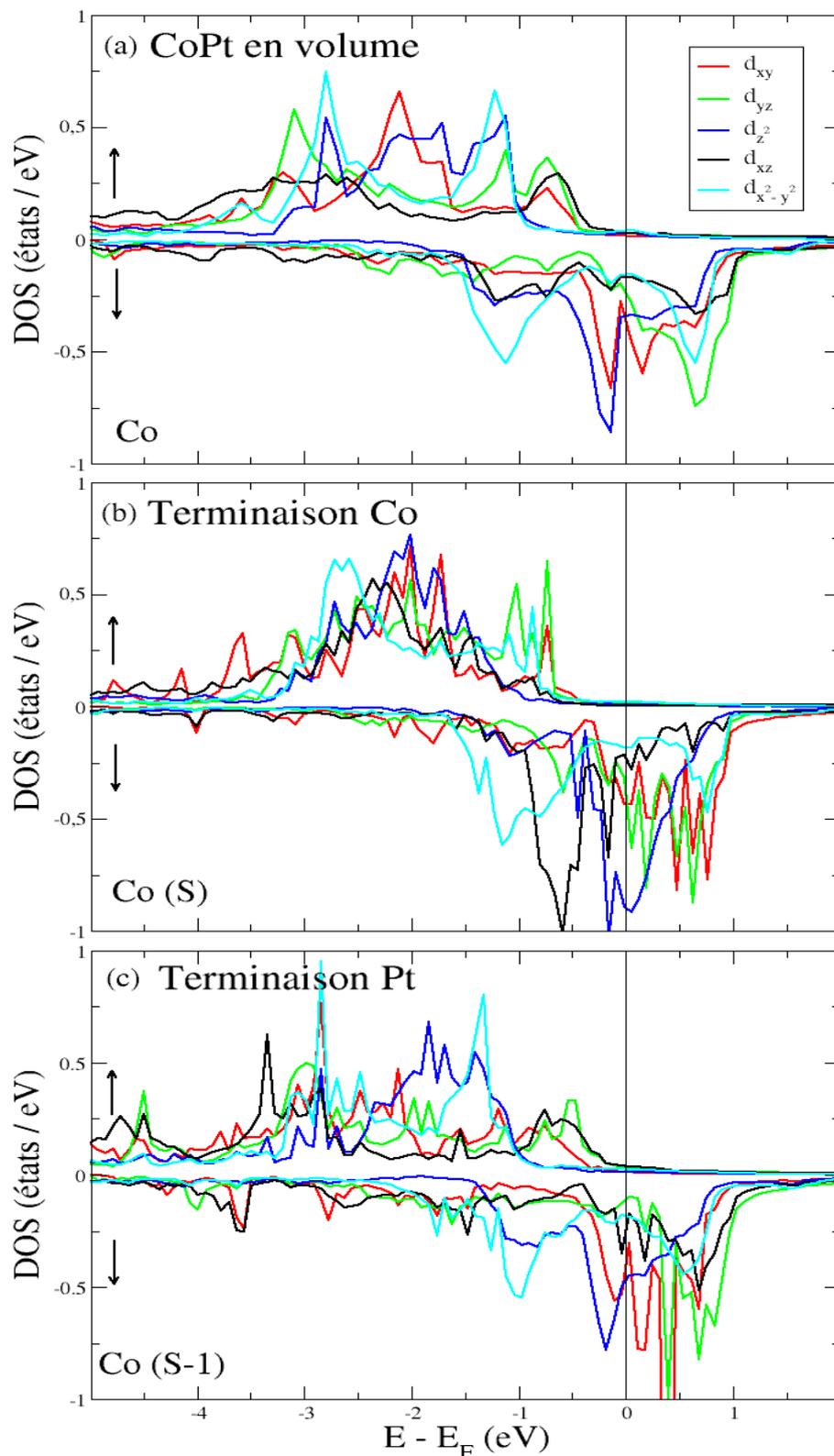


FIGURE 5.8 – Densité d'états électronique (DOS) résolue par orbitale pour l'atome de Co dans le CoPt en volume (a), pour la couche de Co en surface (Co (S)) dans le film mince terminaison Co ($X = 3$) (b) et la couche de Co en subsurface (Co (S-1)) du film mince terminaison Pt ($X = 3$) (c). (a) CoPt en volume. (b) film mince terminaison Co. (c) film mince terminaison Pt. La ligne noire verticale représente le niveau de Fermi.

Ce fait induit la réactivation et l'augmentation de la contribution positive du terme $(\sigma\sigma') = (\uparrow\downarrow)$ à la MAE.

5.4 Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre la propriété fondamentale et cruciale de l'alliage CoPt $L1_0$ qui est l'anisotropie magnétique uni-axiale. Le comportement des films minces de CoPt d'un point de vue anisotropie magnétique vis à vis de l'épaisseur a été analysé en considérant plusieurs types de terminaison : terminaison Co ou Pt ou différents types de défauts : défauts ponctuels tels que les anti-sites ou défauts étendus que sont les défauts d'empilements. Après cette étude systématique, nous avons montré que la magnitude de la MAE est plus importante et intense quand les films sont revêtus par une couche de Pt. Étonnamment concernant ce dernier cas de figure, la MAE peut être plus large de (1000 %) que celle déployée par les couches minces terminaison Co. Nous avons aussi trouvé que pour tous les types de défauts traités, la MAE est dramatiquement réduite. La contribution de la surface à la MAE totale affiche un changement de signe lorsque l'épaisseur des films minces terminaison Co augmente. Excepté pour les films terminaison Pt, la MAE de surface favorise une orientation dans le plan des moments magnétiques (in plane surface MAE) quand l'épaisseur est inférieur à quatre, $X < 4$. Nous avons procédé à une analyse de la structure électronique des films minces en la comparant soigneusement à celle de la phase du volume et nous avons relié le comportement de la MAE à l'emplacement des différents états liés virtuels en utilisant le formalisme de la théorie des perturbation au second ordre. La corrélation entre la MAE et l'OMA a été étudiée.

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons étudié les propriétés magnétiques de l'alliage binaire CoPt $\mathbf{L1}_0$, d'abord en volume puis nous avons examiné l'effet de la réduction de la dimensionnalité sur ces mêmes propriétés, en l'occurrence l'anisotropie magnétique (MAE).

Dans le premier chapitre nous avons rappelé les balbutiements du fondement théorique qu'est la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), sur laquelle sont fondées nos calculs numériques. Aussi nous avons décrit brièvement le code utilisé pour l'étude des systèmes considérés, à savoir le VASP (Vienna ab-initio simulation package) qui est basé sur la méthode des pseudo-potentiels et où les fonctions d'ondes sont développées sur une base d'ondes planes.

Dans le second chapitre où nous avons traité la phase du volume et les surfaces parfaites de CoPt, nous avons pu reproduire les propriétés cristallographiques qui se résume essentiellement à la tétragonalité qu'exhibe ce type d'alliage, ainsi que les propriétés magnétiques mis à part un léger déphasage avec l'expérience, que nous imputant au problème de désordre qui se rencontre souvent sur le plan expérimental s'agissant de l'alliage CoPt $\mathbf{L1}_0$. D'un point de vue surface, la réduction de l'indice de coordination renforce le magnétisme des atomes notamment pour la surface terminaison Co, où nous avons relevé un taux de croissance du moment magnétique valant (4.71 %). Ajouté à cela, une forte relaxation à la surface a été constatée, la contraction en particulier.

Quant au troisième chapitre relatif aux surfaces avec défaut, nous avons noté des relaxations importantes concernant les distance inter-plans (-24.80 %) pour le défaut étendu de Co, et (12.50 %) dans le cas du défaut d'empilement de Pt. Pour ce qui est des propriétés magnétiques, l'atome de Co issu du défaut d'empilement de Co affiche un moment magnétique quasi identique à son homologue en volume. Par contre pour l'atome de Pt, son moment magnétique est réduit relativement au volume (-70 %).

En ce qui concerne les défauts localisés ou ponctuels, nous avons remarqué que l'anti-site de Pt en surface est repoussé de sa position initiale (+6.69 %), contrairement au cas où il se trouve en subsurface (-0.43 %). L'anti-site de Co quant à lui, il subit un enfouissement, qu'il soit

Conclusion générale

en surface ou en subsurface (-14.33 %) et (-1.39 %) respectivement. Magnétiquement, lorsque ces anti-sites sont greffés en surface, nous avons observé que le magnétisme des atomes les entourant reste quasiment inchangé par rapport à celui dévoilé par les surfaces parfaites. En subsurface en revanche, nous nous sommes aperçus que le moment magnétique de l'atome de Pt en surface, diminue relativement à la surface parfaite présentant une terminaison Pt (-16.67 %). S'agissant des lacunes, nous avons établi que la réduction de la coordinence entraîne une certaine amplification du moment magnétique du Pt, par comparaison avec le moment déployé par ce dernier dans le cas d'une surface parfaite terminaison Pt (+16.67 %), et ce lorsque la lacune est en surface.

Dans le chapitre quatre où nous avons étudié les ad-atomes et les files d'atomes, nous avons trouvé que l'état de base ou fondamental est représenté par l'emplacement "hollow" pour l'ad-atome de Co et de Pt; ce qui est assez rationnel puisque ce site caractérise le positionnement naturel de ces atomes au sein de l'alliage CoPt. Pour l'ad-atome de Fe par contre, le site "bridge" est plus favorable énergétiquement. La réduction de la coordinence booste les moments magnétiques des différents ad-atomes considérés. Une augmentation estimée à (6.5 %) et (26.19 %) respectivement pour les atomes de Co et de Pt est constatée, et ce par rapport au magnétisme exhibé par ces mêmes atomes dans le contexte des surfaces parfaites. Pour les files d'atomes, bien évidemment à cause de l'augmentation du nombre de coordination par comparaison avec la situation où nous avons des ad-atomes, le magnétisme déployé par les atomes rentrant dans la composition des files en question subit un amenuisement d'un point de vue magnitude des moments magnétiques.

Pour ce qui du cinquième chapitre relatif à la partie la plus captivante et pittoresque de cette thèse, en l'occurrence l'anisotropie magnétique, nous avons démontré le rôle crucial joué par la nature chimique de la surface d'un point de vue magnitude de l'énergie d'anisotropie magnétique (MAE). Effectivement, un film terminaison Pt présente une énorme MAE par rapport à un film terminaison Co. Aussi, la contribution de la surface à la MAE totale dans le cas des films terminaison Pt est constamment positive; ce qui augure la présence d'une anisotropie magnétique de surface perpendiculaire. C'est là que réside toute l'originalité de notre travail qui certainement pourra avoir des répercussions positives d'un point de vue technologique, dans le domaine du stockage magnétique d'informations. En fin, ce phénomène a été interprété et assimilé par une analyse exhaustive relevant de la théorie des perturbations au second ordre.

Comme perspectives de ce travail de thèse, nous envisageons d'étudier les systèmes avec lacunes, les ad-atomes et les files d'atomes considérées d'un point de vue anisotropie magnétique (MAE); ce qui peut s'avérer très intéressant car la structure électronique sera certainement

Conclusion générale

affectée par ces différents défauts cités et par conséquent un bouleversement sur le plan MAE peut avoir lieu. C'est le dopage de l'anisotropie magnétique. Aussi, nous pouvons projeter de faire la même étude systématique pour l'alliage binaire FePt $L1_0$, surtout qu'il présente une MAE plus importante que son correspondant le CoPt $L1_0$.

Bibliographie

- [1] Kevin R Coffey, Michael A Parker, and J Kent Howard. High anisotropy $L1_0$ thin films for longitudinal recording. *IEEE transactions on magnetics*, 31(6) :2737–2739, 1995.
- [2] David J Sellmyer, Minglang Yan, Yingfan Xu, and Ralph Skomski. High-anisotropy nanocluster films for high-density perpendicular recording. *IEEE transactions on magnetics*, 41(2) :560–565, 2005.
- [3] Dieter Weller and Andreas Moser. Thermal effect limits in ultrahigh-density magnetic recording. *IEEE Transactions on magnetics*, 35(6) :4423–4439, 1999.
- [4] VV Maykov, A Ye Yermakov, GV Ivanov, VI Khrabrov, and LM Magat. Influence of the degree of long-range atomic order on the magnetic properties of CoPt and FePd single crystals. *PHYS. METALS METALLOGR.*, 67(1) :76–82, 1989.
- [5] A Yermakov and VV Maykov. Temperature dependence of magnetic crystallographic anisotropy and spontaneous magnetization of single crystals of FePd and CoPt alloys. *Physics of metals and metallography*, 69(5) :198–201, 1990.
- [6] XiaoMin Yang, Chao Liu, Joachim Ahner, Jun Yu, Timothy Klemmer, Earl Johns, and Dieter Weller. Fabrication of FePt nanoparticles for self-organized magnetic array. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 22(1) :31–34, 2004.
- [7] Alain Perez, Veronique Dupuis, Juliette Tuaille-Combes, Laurent Bardotti, Brigitte Prevel, Estela Bernstein, Patrice Mélinon, Luc Favre, Abdelkrim Hannour, and Matthieu Jamet. Functionalized cluster-assembled magnetic nanostructures for applications to high integration-density devices. *Advanced Engineering Materials*, 7(6) :475–485, 2005.
- [8] L Szunyogh, P Weinberger, and C Sommers. Disorder, ordering, and superstructures of (FePt) and (CoPt) on Pt substrates. *Physical Review B*, 60(17) :11910, 1999.
- [9] P Entel and ME Gruner. Large-scale ab initio simulations of binary transition metal clusters for storage media materials. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21(6) :064228, 2009.
- [10] L Uba, S Uba, O Horpynyuk, VN Antonov, and AN Yaresko. Influence of the crystal structure and chemical order on the magnetic and magneto-optical properties of equiatomic copt alloy. *Journal of applied physics*, 91(2) :775–779, 2002.

- [11] Jong-Il Park, Min Gyu Kim, Young-wook Jun, Jae Sung Lee, Woo-ram Lee, and Jinwoo Cheon. Characterization of superparamagnetic “core-shell” nanoparticles and monitoring their anisotropic phase transition to ferromagnetic “solid solution” nanoalloys. *Journal of the American Chemical Society*, 126(29) :9072–9078, 2004.
- [12] Juan Bartolomé, LM García, Fernando Bartolomé, Fernando Luis, F Petroff, C Deranlot, F Wilhelm, and A Rogalev. Magnetic properties of Co nanoparticle granular films capped with Pt. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 316(2) :e9–e12, 2007.
- [13] Florent Tournus, Alexandre Tamion, Nils Blanc, Abdelkrim Hannour, Laurent Bardotti, Brigitte Prével, Philippe Ohresser, Edgar Bonet, Thierry Epicier, and Véronique Dupuis. Evidence of $L1_0$ chemical order in CoPt nanoclusters : Direct observation and magnetic signature. *Physical Review B*, 77(14) :144411, 2008.
- [14] D Alloyeau, C Ricolleau, C Mottet, T Oikawa, C Langlois, Y Le Bouar, N Braidy, and A Loiseau. Size and shape effects on the order–disorder phase transition in CoPt nanoparticles. *Nature materials*, 8(12) :940–946, 2009.
- [15] Nils Blanc, Florent Tournus, Véronique Dupuis, and Thierry Epicier. Measuring the $L1_0$ chemical order parameter of a single CoPt nanoparticle smaller than 4 nm. *Physical Review B*, 83(9) :092403, 2011.
- [16] S Ouazi, S Vlaic, S Rusponi, G Moulas, P Bulushek, K Halleux, S Bornemann, S Mankovsky, J Minár, Julie B Staunton, et al. Atomic-scale engineering of magnetic anisotropy of nanostructures through interfaces and interlines. *Nature communications*, 3 :1313, 2012.
- [17] Sondes Karoui, Hakim Amara, Bernard Legrand, and François Ducastelle. Magnetism : the driving force of order in CoPt, a first-principles study. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 25(5) :056005, 2013.
- [18] J Zemen, J Mašek, J Kučera, JA Mol, P Motloch, and T Jungwirth. Comparative study of tight-binding and ab initio electronic structure calculations focused on magnetic anisotropy in ordered CoPt alloy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 356 :87–94, 2014.
- [19] AI Figueroa, Juan Bartolomé, LM García, Fernando Bartolomé, Oana Bunău, Jolanta Stankiewicz, L Ruiz, JM González-Calbet, F Petroff, C Deranlot, et al. Structural and magnetic properties of granular Co-Pt multilayers with perpendicular magnetic anisotropy. *Physical Review B*, 90(17) :174421, 2014.
- [20] WF Hu, HK Yuan, H Chen, GZ Wang, and GL Zhang. Structural and magnetic properties of CoPt clusters. *Physics Letters A*, 378(3) :198–206, 2014.
- [21] GHO Daalderop, PJ Kelly, and MFH Schuurmans. Magnetocrystalline anisotropy and orbital moments in transition-metal compounds. *Physical Review B*, 44(21) :12054, 1991.

- [22] Akimasa Sakuma. First principle calculation of the magnetocrystalline anisotropy energy of FePt and CoPt ordered alloys. *Journal of the Physical Society of Japan*, 63(8) :3053–3058, 1994.
- [23] IV Solovyev, PH Dederichs, and I Mertig. Origin of orbital magnetization and magnetocrystalline anisotropy in TX ordered alloys (where T= Fe, Co and X= Pd, Pt). *Physical Review B*, 52(18) :13419, 1995.
- [24] PM Oppeneer. Magneto-optical spectroscopy in the valence-band energy regime : relationship to the magnetocrystalline anisotropy. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 188(3) :275–285, 1998.
- [25] S. S. A. Razee, J. B. Staunton, B. Ginatempo, F. J. Pinski, and E. Bruno. *Ab Initio* theoretical description of the interrelation between magnetocrystalline anisotropy and atomic short-range order. *Phys. Rev. Lett.*, 82 :5369–5372, Jun 1999.
- [26] I Galanakis, M Alouani, and H Dreyssé. Perpendicular magnetic anisotropy of binary alloys : A total-energy calculation. *Physical Review B*, 62(10) :6475, 2000.
- [27] P Ravindran, A Kjekshus, H Fjellvåg, P James, L Nordström, Börje Johansson, and O Eriksson. Large magnetocrystalline anisotropy in bilayer transition metal phases from first-principles full-potential calculations. *Physical Review B*, 63(14) :144409, 2001.
- [28] Alexander B. Shick and Oleg N. Mryasov. Coulomb correlations and magnetic anisotropy in ordered $L1_0$ CoPt and FePt alloys. *Phys. Rev. B*, 67 :172407, May 2003.
- [29] Hongbin Zhang, Manuel Richter, Klaus Koepf, Ingo Opahle, Ferenc Tasnádi, and Helmut Eschrig. Electric-field control of surface magnetic anisotropy : a density functional approach. *New Journal of Physics*, 11(4) :043007, 2009.
- [30] Martin Weisheit, Sebastian Fähler, Alain Marty, Yves Souche, Christiane Poinsignon, and Dominique Givord. Electric field-induced modification of magnetism in thin-film ferromagnets. *Science*, 315(5810) :349–351, 2007.
- [31] U Pustogowa, J Zabloudil, C Uiberacker, C Blaas, P Weinberger, L Szunyogh, and C Sommers. Magnetic properties of thin films of Co and of (CoPt) superstructures on Pt (100) and Pt (111). *Physical Review B*, 60(1) :414, 1999.
- [32] O Ersen, C Goyhenex, and V Pierron-Bohnes. Diffusion piloted ordering in codeposited CoPt epitaxial layers : experiment and quenched molecular dynamics simulations. *Physical Review B*, 78(3) :035429, 2008.
- [33] Zhenyu Liu, Yinkai Lei, and Guofeng Wang. First-principles computation of surface segregation in $L1_0$ CoPt magnetic nanoparticles. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 28(26) :266002, 2016.
- [34] Max Born and Robert Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20) :457–484, 1927.

- [35] D. R. Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24 :89–110, 1 1928.
- [36] Wolfgang Pauli. *Writings on Physics and Philosophy*, chapter Exclusion Principle and Quantum Mechanics, pages 165–181. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1994.
- [37] V Fock. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61(1-2) :126–148, 1930.
- [38] J. C. Slater. The theory of complex spectra. *Phys. Rev.*, 34 :1293–1322, Nov 1929.
- [39] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College, Philadelphia, 1976.
- [40] Llewellyn H Thomas. The calculation of atomic fields. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 23, pages 542–548. Cambridge Univ Press, 1927.
- [41] Enrico Fermi. Statistical method to determine some properties of atoms. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6 :602–607, 1927.
- [42] Enrico Fermi. Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente. *Zeitschrift für Physik*, 48(1-2) :73–79, 1928.
- [43] Paul AM Dirac. Note on exchange phenomena in the thomas atom. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 26, pages 376–385. Cambridge Univ Press, 1930.
- [44] CF v Weizsäcker. Zur theorie der kernmassen. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 96(7) :431–458, 1935.
- [45] Edward Teller. On the stability of molecules in the thomas-fermi theory. *Reviews of Modern Physics*, 34(4) :627, 1962.
- [46] Pierre Hohenberg and Walter Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B) :B864, 1964.
- [47] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A) :A1133, 1965.
- [48] D. Ceperley. Ground state of the fermion one-component plasma : A monte carlo study in two and three dimensions. *Phys. Rev. B*, 18 :3126–3138, Oct 1978.
- [49] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 45 :566–569, Aug 1980.
- [50] Lars Hedin and Bengt I Lundqvist. Explicit local exchange-correlation potentials. *Journal of Physics C : Solid state physics*, 4(14) :2064, 1971.

- [51] Ulf von Barth and Lars Hedin. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 5(13) :1629, 1972.
- [52] JF Janak. Itinerant ferromagnetism in fcc cobalt. *Solid State Communications*, 25(2) :53–55, 1978.
- [53] John P Perdew and Alex Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10) :5048, 1981.
- [54] SH Vosko, LI Wilk, and M Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis. *Canadian Journal of physics*, 58(8) :1200–1211, 1980.
- [55] Chengteh Lee, Weitao Yang, and Robert G Parr. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37(2) :785, 1988.
- [56] John P Perdew and Yue Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45(23) :13244, 1992.
- [57] CS Wang, BM Klein, and H Krakauer. Theory of magnetic and structural ordering in iron. *Physical review letters*, 54(16) :1852, 1985.
- [58] John P Perdew. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, 33(12) :8822, 1986.
- [59] Axel D Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, 38(6) :3098, 1988.
- [60] John P. Perdew and Wang Yue. Erratum : Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy : Generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B*, 40 :3399–3399, Aug 1989.
- [61] John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18) :3865, 1996.
- [62] John P Perdew, JA Chevary, SH Vosko, Koblar A Jackson, Mark R Pederson, DJ Singh, and Carlos Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, 46(11) :6671, 1992.
- [63] Michael Filatov and Walter Thiel. Exchange-correlation density functional beyond the gradient approximation. *Physical Review A*, 57(1) :189, 1998.
- [64] John P Perdew, Stefan Kurth, Aleš Zupan, and Peter Blaha. Accurate density functional with correct formal properties : A step beyond the generalized gradient approximation. *Physical review letters*, 82(12) :2544, 1999.

- [65] Jianmin Tao, John P Perdew, Viktor N Staroverov, and Gustavo E Scuseria. Climbing the density functional ladder : Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. *Physical Review Letters*, 91(14) :146401, 2003.
- [66] Axel D Becke. Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange. *The Journal of chemical physics*, 98(7) :5648–5652, 1993.
- [67] J Weber. Indirect near edge emission in pure AgBr. *physica status solidi (b)*, 78(2) :699–709, 1976.
- [68] GB Bachelet, DR Hamann, and M Schlüter. Pseudopotentials that work : From H to Pu. *Physical Review B*, 26(8) :4199, 1982.
- [69] Norman Troullier and José Luís Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical review B*, 43(3) :1993, 1991.
- [70] N Troullier and José Luís Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. ii. operators for fast iterative diagonalization. *Physical Review B*, 43(11) :8861, 1991.
- [71] DR Hamann, M Schlüter, and C Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 43(20) :1494, 1979.
- [72] GP Kerker. Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 13(9) :L189, 1980.
- [73] David Vanderbilt. Optimally smooth norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review B*, 32(12) :8412, 1985.
- [74] N Troullier and JoséLuís Martins. A straightforward method for generating soft transferable pseudopotentials. *Solid State Communications*, 74(7) :613–616, 1990.
- [75] David Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 41(11) :7892, 1990.
- [76] Kari Laasonen, Alfredo Pasquarello, Roberto Car, Changyol Lee, and David Vanderbilt. Car-parrinello molecular dynamics with vanderbilt ultrasoft pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 47 :10142–10153, Apr 1993.
- [77] Peter E Blöchl. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 50(24) :17953, 1994.
- [78] O Krogh Andersen. Linear methods in band theory. *Physical Review B*, 12(8) :3060, 1975.
- [79] G. Kresse and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 59 :1758–1775, Jan 1999.
- [80] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, 54 :11169–11186, Oct 1996.

- [81] Jürgen Hafner. Ab-initio simulations of materials using VASP : Density-functional theory and beyond. *Journal of computational chemistry*, 29(13) :2044–2078, 2008.
- [82] Hendrik J Monkhorst and James D Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13(12) :5188, 1976.
- [83] John H van Vleck. On the anisotropy of cubic ferromagnetic crystals. *Physical Review*, 52(11) :1178, 1937.
- [84] Patrick Bruno. Tight-binding approach to the orbital magnetic moment and magnetocrystalline anisotropy of transition-metal monolayers. *Physical Review B*, 39(1) :865, 1989.
- [85] Ding-sheng Wang, Ruqian Wu, and Arthur J Freeman. First-principles theory of surface magnetocrystalline anisotropy and the diatomic-pair model. *Physical Review B*, 47(22) :14932, 1993.
- [86] HP Myers and W Sucksmith. The spontaneous magnetization of cobalt. In *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, volume 207, pages 427–446. The Royal Society, 1951.
- [87] CJ Aas, L Szunyogh, RFL Evans, and RW Chantrell. Effect of stacking faults on the magnetocrystalline anisotropy of hcp Co : a first-principles study. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 25(29) :296006, 2013.
- [88] Gerd Steinle-Neumann, Lars Stixrude, and Ronald E Cohen. First-principles elastic constants for the hcp transition metals Fe, Co, and Re at high pressure. *Physical Review B*, 60(2) :791, 1999.
- [89] CT Chen, YU Idzerda, H-J Lin, NV Smith, G Meigs, E Chaban, GH Ho, E Pellegrin, and F Sette. Experimental confirmation of the x-ray magnetic circular dichroism sum rules for iron and cobalt. *Physical review letters*, 75(1) :152, 1995.
- [90] Charles Kittel. *Introduction to solid state physics*. Wiley, 2005.
- [91] Rui-Juan Feng, Xiao-Hong Xu, and Hai-Shun Wu. Electronic structure and magnetism in $(\text{CoPt})_n$ ($n \leq 5$) clusters. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 308 :131–136, 2007.
- [92] Miguel Castro, Christine Jamorski, and Dennis R Salahub. Structure, bonding, and magnetism of small Fe_n , Co_n , and Ni_n clusters, $n \leq 5$. *Chemical Physics Letters*, 271 :133–142, 1997.
- [93] Hong-Jun Fan, Chun-Wan Liu, and Meng-Sheng Liao. Geometry, electronic structure and magnetism of small Co_n ($n=2-8$) clusters. *Chemical physics letters*, 273(5) :353–359, 1997.

- [94] Li Xiao and Lichang Wang. Structures of platinum clusters : planar or spherical? *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(41) :8605–8614, 2004.
- [95] Sang H Yang, David A Drabold, James B Adams, Pablo Ordejón, and Keith Glassford. Density functional studies of small platinum clusters. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 9(5) :L39, 1997.
- [96] Vijay Kumar and Yoshiyuki Kawazoe. Evolution of atomic and electronic structure of Pt clusters : planar, layered, pyramidal, cage, cubic, and octahedral growth. *Physical Review B*, 77(20) :205418, 2008.
- [97] Ali Sebetci. A density functional study of bare and hydrogenated platinum clusters. *Chemical physics*, 331(1) :9–18, 2006.
- [98] Ali Sebetci. Does spin-orbit coupling effect favor planar structures for small platinum clusters? *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11(6) :921–925, 2009.
- [99] MN Huda, Manish K Niranjana, BR Sahu, and Leonard Kleinman. Effect of spin-orbit coupling on small platinum nanoclusters. *Physical Review A*, 73(5) :053201, 2006.
- [100] A Fortunelli. Density functional calculations on small platinum clusters : Pt_{nq} ($n=1-4$, $q=0,\pm 1$). *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM*, 493(1) :233–240, 1999.
- [101] Scott Taylor, George W Lemire, Yoon Mi Hamrick, Zhenwen Fu, and Michael D Morse. Resonant two-photon ionization spectroscopy of jet-cooled Pt_2 . *The Journal of chemical physics*, 89(9) :5517–5523, 1988.
- [102] Marc B Airola, Michael D Morse, et al. Rotationally resolved spectroscopy of Pt_2 . *Journal of Chemical Physics*, 116(4) :1313–1317, 2002.
- [103] PA Montano and GK Shenoy. Exafs study of iron monomers and dimers isolated in solid argon. *Solid State Communications*, 35(1) :53–56, 1980.
- [104] JM Sanchez, JL Morán-López, C Leroux, and MC Cadeville. Chemical and magnetic ordering in CoPt. *Journal de physique. Colloques*, 49(8) :107–108, 1988.
- [105] G Inden. In Alloy Phase Diagrams, MRS Symposium, LH Bennett, TB Massalski, and BC Giessen, eds, 1983.
- [106] William B Pearson. *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys : International Series of Monographs on Metal Physics and Physical Metallurgy*, volume 4. Elsevier, 2013.
- [107] Antje Dannenberg, Markus E Gruner, Alfred Hucht, and Peter Entel. Surface energies of stoichiometric FePt and CoPt alloys and their implications for nanoparticle morphologies. *Physical review B*, 80(24) :245438, 2009.
- [108] I Galanakis, M Alouani, and H Dreysse. Calculated magnetic properties of low-dimensional systems : the AuCu-and AuCu 3-type ferromagnets. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 242 :27–32, 2002.

- [109] V Dupuis, G Khadra, S Linas, A Hillion, L Gragnaniello, A Tamion, J Tuaille-Combes, L Bardotti, F Tournus, E Otero, et al. Magnetic moments in chemically ordered mass-selected CoPt and FePt clusters. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 383 :73–77, 2015.
- [110] W Grange, I Galanakis, M Alouani, M Maret, J-P Kappler, and A Rogalev. Experimental and theoretical x-ray magnetic-circular-dichroism study of the magnetic properties of Co₅₀Pt₅₀ thin films. *Physical Review B*, 62(2) :1157, 2000.
- [111] S Ferrer, J Alvarez, E Lundgren, X Torrelles, P Fajardo, and F Boscherini. Surface x-ray diffraction from Co/Pt (111) ultrathin films and alloys : Structure and magnetism. *Physical Review B*, 56(15) :9848, 1997.
- [112] JM Montejano-Carrizales, F Aguilera-Granja, C Goyhenex, V Pierron-Bohnes, and JL Morán-López. Structural, electronic and magnetic properties of Co_nPt_{m-n}, for m=13, 19, and 55, from first principles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 355 :215–224, 2014.
- [113] P Gambardella, S Rusponi, M Veronese, SS Dhesi, C Grazioli, A Dallmeyer, I Cabria, R Zeller, PH Dederichs, K Kern, et al. Giant magnetic anisotropy of single cobalt atoms and nanoparticles. *Science*, 300(5622) :1130–1133, 2003.
- [114] Gerrit van der Laan. Microscopic origin of magnetocrystalline anisotropy in transition metal thin films. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 10(14) :3239, 1998.
- [115] Julia Lyubina, Ingo Opahle, Manuel Richter, Oliver Gutfleisch, Karl-Hartmut Muller, Ludwig Schultz, and Olivier Isnard. Influence of composition and order on the magnetism of Fe–Pt alloys : Neutron powder diffraction and theory. *Applied physics letters*, 89(3) :032506–032506, 2006.
- [116] Alexander Ako Khajetoorians, Tobias Schlenk, Benedikt Schweflinghaus, Manuel dos Santos Dias, Manuel Steinbrecher, Mohammed Bouhassoune, Samir Lounis, Jens Wiebe, and Roland Wiesendanger. Spin excitations of individual Fe atoms on Pt (111) : impact of the site-dependent giant substrate polarization. *Physical review letters*, 111(15) :157204, 2013.
- [117] P Gambardella, A Dallmeyer, K Maiti, MC Malagoli, W Eberhardt, K Kern, and C Carbone. Ferromagnetism in one-dimensional monatomic metal chains. *Nature*, 416(6878) :301–304, 2002.
- [118] M Weinert and Arthur J Freeman. Magnetism of linear chains. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 38(1) :23–33, 1983.
- [119] Ruqian Wu, Chun Li, and Arthur J Freeman. Structural, electronic and magnetic properties of Co/Pd (111) and Co/Pt (111). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 99(1-3) :71–80, 1991.

- [120] Alexander B Shick, František Mácá, and Peter M Oppeneer. Anomalous ferromagnetism of a monatomic Co wire at the Pt (111) surface step edge. *Physical Review B*, 69(21) :212410, 2004.
- [121] Shouheng Sun, CB Murray, Dieter Weller, Liesl Folks, and Andreas Moser. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. *Science*, 287(5460) :1989–1992, 2000.
- [122] G Hadjipanayis and P Gaunt. An electron microscope study of the structure and morphology of a magnetically hard PtCo alloy. *Journal of Applied Physics*, 50(B3) :2358–2360, 1979.
- [123] QF Xiao, E Brück, ZD Zhang, FR De Boer, and KHJ Buschow. Phase transformation and magnetic properties of bulk CoPt alloy. *Journal of alloys and compounds*, 364(1) :64–71, 2004.
- [124] Guillaume Gérardon, Frank Freimuth, Stefan Blügel, and Yuriy Mokrousov. Spin-orbit torques in $L1_0$ FePt/Pt thin films driven by electrical and thermal currents. *Physical Review B*, 91(1) :014417, 2015.
- [125] Márcio M Soares, Anne D Lamirand, Aline Y Ramos, Maurizio De Santis, and Hélio CN Tolentino. Orbital moment anisotropy in ultrathin FePt layers. *Physical Review B*, 90(21) :214403, 2014.
- [126] Till Burkert, Olle Eriksson, Sergei I Simak, Andrei V Ruban, Biplab Sanyal, Lars Nordström, and John M Wills. Magnetic anisotropy of $L1_0$ FePt and $Fe_{1-x}Mn_xPt$. *Physical Review B*, 71(13) :134411, 2005.
- [127] PH Eurin and J Pauleve. Influence of thermomagnetic treatments on the magnetic properties of Co-Pt 50-50 alloy. *IEEE Transactions on Magnetism*, 5(3) :216–219, 1969.
- [128] Dorj Odkhuu. Magnetization reversal of giant perpendicular magnetic anisotropy at the magnetic-phase transition in FeRh films on MgO. *Physical Review B*, 93(6) :064412, 2016.