

Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou

Faculté des Sciences

Laboratoire de Physique et Chimie Quantique

MEMOIRE de MASTER

Option : Physique de la Matière de Basse Dimensionnalité

Présenté par

MESSAOUDI Omar

Sur le sujet intitulé :

« Etude *ab initio* des alliages Co-Pt L₁₂ »

Devant le jury :	BOUARAB	Saïd	Président
	ELKECHAI	Aziz	Examineur
	BOUZAR	Hamid	Directeur de stage

Année universitaire 2013-2014

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ) de l'Université Mouloud MAMMERRI de Tizi-Ouzou, sous la direction de Monsieur H. BOUZAR professeur à l'UMMTO, je tiens à le remercier, tout particulièrement, pour sa patience, sa disponibilité, ses encouragements, et en sa qualité de directeur du LPCQ, pour son accueil et sa prise en charge, qui ont fait de notre passage au LPCQ une expérience enrichissante sur tous les plans. Qu'il trouve ici, l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens également à remercier Monsieur S. BOUARAB, Professeur à l'UMMTO, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance et pour ses conseils avisés.

Je n'oublierais pas d'exprimer ma gratitude à Monsieur ELKACHAI, Maître de conférences classe A à l'UMMTO, pour m'avoir fait l'honneur de juger mon travail, en sa qualité de membre du jury en tant qu'examinateur, et pour toute la minutie et la patience dont il a fait preuve.

J'exprime ma reconnaissance et ma gratitude à tous les enseignants ayant contribué à ma formation, spécialement durant mon cycle de master, j'estime avoir eu la chance d'apprendre aux côtés de grand hommes qui n'hésitaient pas à offrir tout leur savoir.

Je remercie également, Monsieur S. Brahim, Doctorant au LPCQ, pour toute l'aide qu'il m'a apporté et pour avoir su seconder à merveille mon directeur de stage.

Mes remerciements vont aussi, à l'ensemble des membres du LPCQ qui ont été un modèle d'entraide et d'altruisme, et plus spécialement les doctorants qui nous ont guidé et orienté tout au long de notre stage. A mes camarades et amis avec lesquels j'ai partagé les meilleurs moments durant mon cursus, mais aussi les moments les plus difficiles, qu'ils m'ont aidé à surmonter.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à mes chers parents, envers lesquels ma gratitude est incommensurable, et à tous mes amis.

Table des matières

1	INTRODUCTION : Présentation des alliages Co-Pt	1
1.1	Propriétés structurales et diagramme de phases	2
1.2	Propriétés magnétiques	3
2	Cadre théorique : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	5
2.1	La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	5
2.1.1	L'équation à plusieurs corps	5
2.1.2	L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer	6
2.1.3	Les modèles de Hartree et de Hartree-Fock	7
2.2	Formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	8
2.2.1	La densité électronique	8
2.2.2	Le modèle de Thomas et Fermi	9
2.2.3	Les théorèmes de Hohenberg-Kohn	9
2.2.4	Les équations de Kohn-Sham	10
2.3	Implémentation de la DFT	10
2.3.1	La fonctionnelle d'échange corrélation	12
2.3.2	Pseudopotentiels	12
2.3.3	Base d'ondes planes et théorème de Bloch	12
2.4	Code de calcul Quantum ESPRESSO	13
3	Calculs et résultats	15
3.1	Étude en volume de l'alliage Co-Pt $L1_2$	15
3.1.1	Propriétés structurales	15
3.1.2	Optimisation des paramètres de calcul	17
3.1.3	Propriétés magnétiques	20
3.2	Etude en surface de l'alliage Co-Pt $L1_2$	23
3.2.1	Étude des surfaces Co_3Pt (001)	24
3.2.2	Étude des surfaces $CoPt_3$ (001)	27
3.2.3	Étude comparative avec CoPt $L1_0$	30

Table des matières

Table des figures

1.1	Diagramme de phases Co-Pt [22]	2
1.2	Structure $L1_2$	3
2.1	Processus itératif "self-consistent" permettant de résoudre les équations de Kohn-Sham	11
2.2	Schéma représentant les différents choix d'implémentation de la DFT.	11
3.1	Énergie en fonction du paramètre de maille pour le Co_3Pt	16
3.2	Énergie en fonction du paramètre de maille pour le $CoPt_3$.	17
3.3	Énergie du Co_3Pt en fonction des paramètres ; énergie de coupure et nombre de points K.	18
3.4	Énergie du $CoPt_3$ en fonction des paramètres énergie de coupure et nombre de points K.	19
3.5	Densités d'états électroniques projetées par atome (PDOS).	21
3.6	Représentation d'un slab symétrique.	23
3.7	Relaxation de surface pure Co_3Pt dans l'état magnétique, avec représentation des moments magnétiques individuels pour chaque type d'atomes.	26
3.8	Relaxation de surface mixte Co_3Pt dans l'état magnétique, avec représentation des moments magnétiques individuels pour chaque type d'atomes.	27
3.9	Relaxation de surface pure $CoPt_3$ dans l'état magnétique, avec représentation des moments magnétiques individuels pour chaque type d'atomes.	28
3.10	Relaxation de surface mixte $CoPt_3$ dans l'état magnétique, avec représentation des moments magnétiques individuels pour chaque type d'atomes.	29

Liste des tableaux

3.1	Paramètre de maille du CoPt $L1_2$	20
3.2	Moments magnétiques du CoPt $L1_2$	22
3.3	Relaxation de surface pure pour le Co_3Pt para.	25
3.4	Relaxation de surface mixte pour le Co_3Pt para.	26
3.5	Relaxation de surface pure pour le $CoPt_3$ cas para.	28
3.6	Relaxation de surface mixte pour le $CoPt_3$ cas para.	28
3.7	Tableau récapitulatif des moments magnétiques en surface pour CoPt.	30

Chapitre 1

INTRODUCTION : Présentation des alliages Co-Pt

Nous nous proposons, dans le cadre de ce travail, d'étudier les alliages Co-Pt dans la phase $L1_2$. Ce mémoire comporte deux parties principales ; une partie théorique qui met en place le cadre de nos simulations et qui définit les principes de base utilisés par les outils de calcul, puis une partie simulation qui présentera les résultats obtenus et leur discussion.

Dans le chapitre 2, nous présenterons un historique de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les différentes méthodes d'implémentation de cette dernière, puis une description du code de calcul utilisé (Quantum ESPRESSO) et des applications générales que cet outil permet de traiter.

Le chapitre 3 portera sur les résultats de nos simulations et leur discussion, ce dernier sera subdivisé en trois parties. La première partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude en volume du système $L1_2$ et à l'optimisation de nos calculs par le biais du maillage de la zone de Brillouin et l'énergie de coupure. La deuxième partie est réservée à l'étude des différentes surfaces obtenues pour les différentes stœchiométries (Co_3Pt et $CoPt_3$) selon la direction (001) dans les deux cas paramagnétique et magnétique. La troisième partie de ce chapitre sera réservée à l'étude comparative de l'évolution des moments magnétiques en surface pour la structure $L1_2$ et $L1_0$ selon l'axe (001).

Nous terminerons ce rapport par une conclusion générale qui résumera nos résultats et proposera différentes perspectives sur de futures études sur cet alliage.

Présentation des alliages Co-Pt

Le présent chapitre introduit l'alliage Co-Pt, avec un bref aperçu des propriétés magnétiques et structurales. Cet alliage a connu un regain d'intérêt ces dernières années, après avoir été éclipsé par les alliages de terres rares. Avec l'apparition de nouvelles techniques de miniaturisation, il constitue aujourd'hui, avec l'alliage Fe-Pt, l'un des candidats majeurs pour l'enregistrement d'information à haute densité.

1.1 Propriétés structurales et diagramme de phases

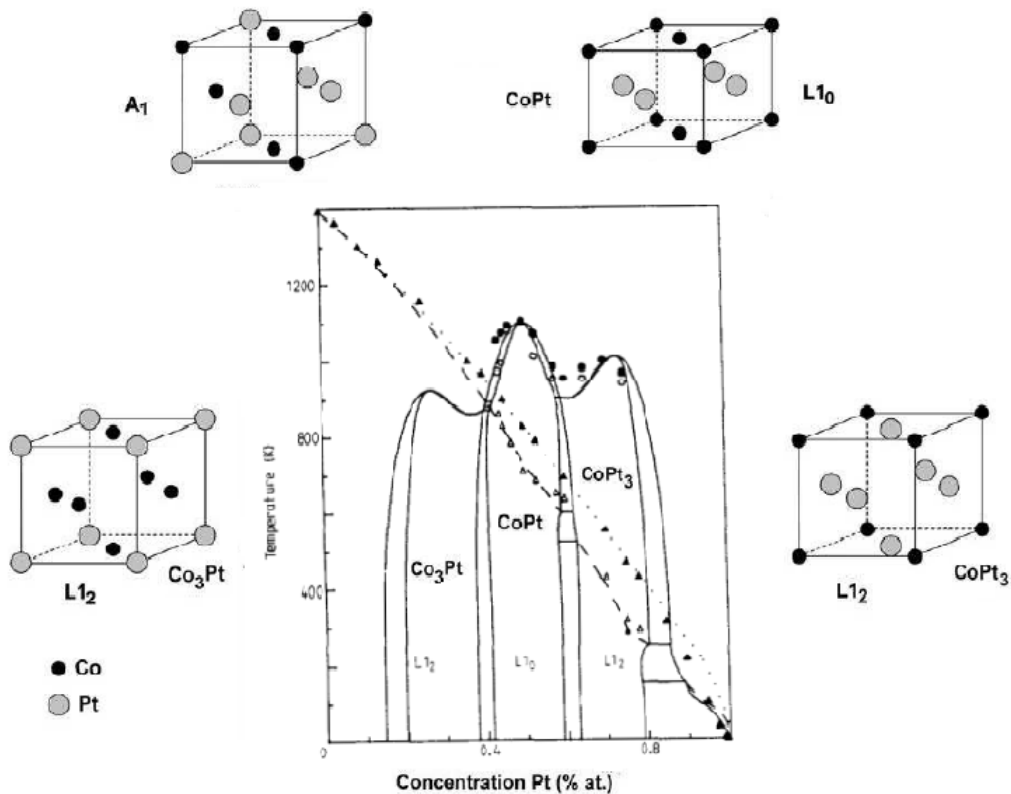


FIGURE 1.1 – Diagramme de phases Co-Pt [22]

L'importance de l'ordre spatial pour la détermination des propriétés magnétique des alliages est bien connu depuis des années. Par exemple, il est établi que la détermination de la température de Curie peut varier selon que le système soit partiellement ou complètement ordonné [4]. Le magnétisme influe aussi sur l'ordre et sur le diagramme de phase à l'équilibre introduisant des changements sur la position et la largeur des phases sur le diagramme [4, 8].

La figure 1.1 montre le diagramme de phases pour $Co_{1-x}Pt_x$. En ligne continue est représentée la phase d'ordre-désordre calculée [22], et les cercles représentent quant à eux les valeurs expérimentales. Les températures de Curie calculées sont représentées par les lignes discontinues et trait plein (à l'équilibre), les triangles correspondent aux valeurs retrouvées expérimentalement pour T_C .

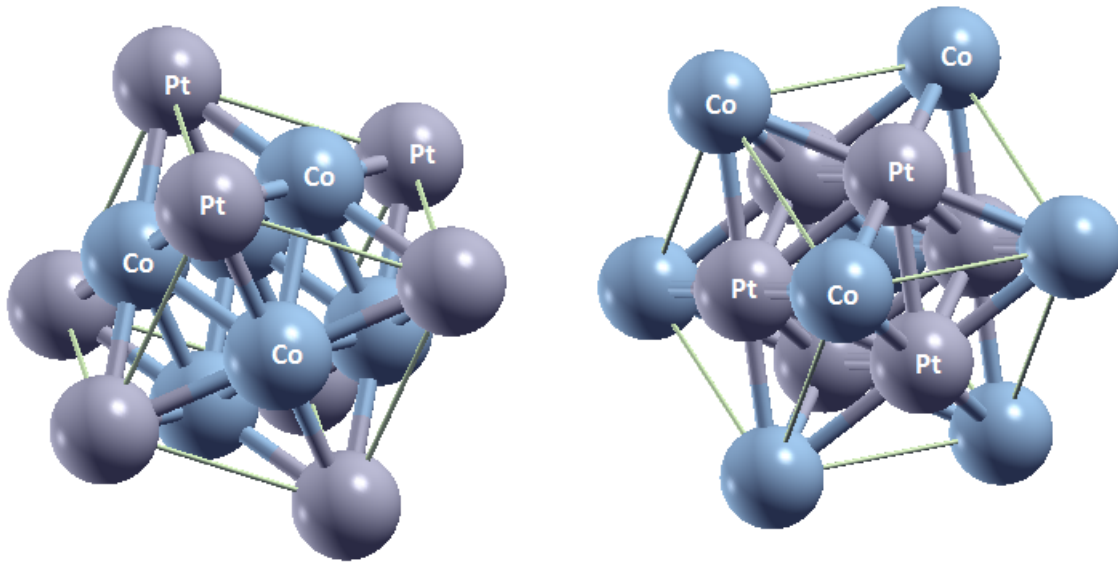
Les études menées sur les alliages $Co_{1-x}Pt_x$ [4] montrent que le moment magnétique des atomes de cobalt dépend essentiellement de la concentration et l'environnement chimique local.

Le diagramme de phase tel que redéfini par Dahmani [7] et Leroux [16] (Figure 1.1), montre qu'on a trois phases pour cet alliage [3] :

- La phase $A1$ cubique face centrée, chimiquement désordonnée.
- La phase $L1_0$ tétragonale (ou quadratique), chimiquement ordonnée, présente suivant l'axe c une alternance de plans purs platine et cobalt.
- La phase $L1_2$ chimiquement ordonnée, qui présente une alternance de plans mixte et pur (selon l'espèce en excès).

A basse température, on observe une succession de phases ordonnées Co_3Pt , $CoPt$ et $CoPt_3$ tandis que la phase $A1$ correspond à des températures plus élevées. La phase $A1$ est stable pour toutes les concentrations pour des températures s'élevant au dessus de 1400 K. Pour de plus basses températures, mais avoisinant les 1400 K, et pour le coté riche en cobalt, le système s'ordonne de manière ferromagnétique mais reste atomiquement désordonné. Aux alentours de 840 K une phase Co_3Pt ordonnée ($L1_2$) apparaît pour le coté riche en cobalt. La phase $L1_0$ équiatomique apparaît quant à elle pour une température maximum de 1100 K. Enfin la phase $CoPt_3$ ordonnée ($L1_2$) apparaît, pour le coté riche en platine, aux alentours de 1000 K.

Dans le cadre de notre travail nous allons nous intéresser aux deux alliages de la phase $L1_2$, à savoir le Co_3Pt et le $CoPt_3$. La structure se présente sous une forme cristallographique ordonnée cubique simple avec un motif de quatre atomes par maille, soit un atome de cobalt entouré par trois atomes platine pour le $CoPt_3$ ou l'inverse pour le Co_3Pt (Figures 2.1).



(a) Maille cubique simple avec un motif de 4 atomes par maille (1 Pt+ 3 Co). Structure $L1_2$ Co_3Pt

(b) Maille cubique simple avec un motif de 4 atomes par maille (1 Co+ 3 Pt). Structure $L1_2$ $CoPt_3$

FIGURE 1.2 – Structure $L1_2$.

1.2 Propriétés magnétiques

Le système Co-Pt cristallise dans la structure cubique à faces centrées ($A1$) pour les températures au dessus de 1100 K, cette phase est paramagnétique quelque soient les concentrations d'atomes [22]. Les phases $L1_2$ $CoPt_3$ et $L1_0$ $CoPt$ sont paramagnétiques à hautes températures et deviennent ferromagnétique à plus basse température. La transition para et magnétique est représentée en pointillés sur le diagramme de phases.

Les alliages Co-Pt présentent certaines propriétés magnétiques qui en font les favoris de l'enregistrement de données à haute densité à coté des alliages FePt.

Une forte anisotropie magnétique apparaît pour la phase ordonnée $L1_0$, de composition équiatomique, mais elle reste moins importante que pour le FePt. Un autre effet intéressant observé pour

l'alliage $CoPt_3$ est l'apparition d'une anisotropie pour les surfaces (111) de films minces de cet alliage développés sur différents types de substrats. L'anisotropie magnétique perpendiculaire (**PMA**¹) reste un pré-requis pour différents types d'enregistrement magnétique (Magnéto-optique, enregistrement perpendiculaire, ...), elle apparaît dans les films multi-couches ou dans les structures cristallographiques favorisant l'axe C telle la structure hcp. Le $CoPt_3$ et d'autres alliages similaires Co-Pt riches en platine exhibent ce genre de comportement (**PMA**) [6] même si les deux structures d'équilibre - Cubique à faces centrées chimiquement désordonné à hautes températures et $L1_2$ en dessous de ~ 1000 K - présentent une symétrie cubique.

La démarche expérimentale entreprise pour l'étude de cette anisotropie magnétique est l'examen de films de l'alliage $CoPt_3$ par spectroscopie **EXAFS**². Les récents travaux menés par Harris *et al.*, 2010 [6] ont été réalisés sur une série de quatre films $CoPt_3(111)$ obtenus par épitaxie sur un substrat de saphir (0001). Les résultats montrent une préférence pour les paires Co-Co parallèles au film, quand ce dernier exhibe une anisotropie, et un ordre chimique aléatoire dans le cas contraire. Les résultats de Harris suggèrent aussi que les clusters de Co ne sont pas plus que quelques atomes dans le plan et une seule mono-couche en dehors du plan. Ces travaux confirment une corrélation entre l'anisotropie magnétique perpendiculaire et la ségrégation du Co dans les films minces $CoPt_3$, et permettent d'établir une échelle de longueur de l'ordre de 10 Å pour les clusters de Cobalt.

On peut aussi parler d'autres propriétés des systèmes Co-Pt, alliages et multi couches, qui en font l'un des meilleurs candidats pour les applications Magnéto-Optiques (MO), telle la température de Curie T_C plus grande que la température ambiante, mais assez basse pour permettre l'écriture par diode laser [28]. Ces alliages montrent aussi une grande réponse magnéto-optique pour la lumière bleue, une propriété qui n'apparaît pas pour les alliages amorphes terres rares-métaux de transition.

Ces seules propriétés, décrites de manière sommaire, justifient à elles seules l'intérêt suscité par ce système, délaissé durant de longues années au profit de l'étude des terres rares qui sont restés les candidats favoris du stockage magnétique d'information, mais la technologie moderne, dans un souci de miniaturisation grandissant, favorise à nouveau les alliages et multicouches de type Co-Pt et Fe-Pt.

1. Perpendicular Magnetic Anisotropy
2. Extended X-Ray Absorption Fine Structure

Chapitre 2

Cadre théorique : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Dans ce chapitre, nous introduisons le cadre théorique que nous utilisons dans nos simulations, à savoir la DFT, qui est à l'heure actuelle considérée comme une méthode ab initio de par la rigueur des théorèmes de Hohenberg-Kohn, mais aussi les développements permettant d'aboutir aux équations mono-électroniques de Kohn-Sham, bien que l'on parle parfois de méthode semi-empirique à cause du terme d'échange-corrélation qui rend impossible toute solution exacte, et qui doit être approximé afin de pouvoir évaluer cette fonctionnelle.

Nous retracerons ainsi l'historique de son évolution depuis l'équation multi-électronique de Schrödinger jusqu'aux différentes méthodes ayant permis, de manière directe ou indirecte, d'aboutir à la DFT que nous connaissons aujourd'hui.

Enfin la dernière partie de ce chapitre sera consacrée au code de calcul utilisé dans nos simulations, Quantum ESPRESSO, qui est une suite Open-Source basée sur la DFT, les ondes planes, et les pseudo-potentiels.

2.1 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

2.1.1 L'équation à plusieurs corps

En mécanique quantique, afin de décrire un système cristallin ou moléculaire, nous avons recours à l'équation de Schrödinger dans sa forme la plus exacte "**L'équation à N corps**". Pour pouvoir résoudre cette équation, nous nous ramenons à diverses approximations, décrites dans ce chapitre. Le traitement de ce problème consiste à trouver les solutions de l'équation de Schrödinger suivante :

$$\hat{H}_T \Psi(\mathbf{R}_I, \mathbf{r}_i, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{R}_I, \mathbf{r}_i, t)}{\partial t} \quad (2.1)$$

dans laquelle :

- \hat{H}_T représente l'hamiltonien total à N corps ;
- La fonction d'onde $\Psi(\mathbf{R}_I, \mathbf{r}_i, t)$ est une fonction de toutes les coordonnées nucléaires, électroniques et du temps ;
- $\mathbf{R}_I, \mathbf{r}_i$ représentent les coordonnées nucléaires et électroniques, respectivement ;

Par souci de simplification, la dépendance en spin a été omise dans l'expression de la fonction d'onde. Cependant, il convient de noter que la fonction d'onde reste dépendante des degrés de liberté de spin électronique.

Dans le cas stationnaire, l'expression de la fonction d'onde devient indépendante du temps, et l'équation (2.1) se simplifie en :

$$\hat{H}_T \Psi(\mathbf{R}_I, \mathbf{r}_i) = E \Psi(\mathbf{R}_I, \mathbf{r}_i) \quad (2.2)$$

où E est l'énergie du système décrit par $\Psi(\mathbf{R}_I, \mathbf{r}_i)$.

L'opérateur, \hat{H}_T , hamiltonien total, associé à un système possédant plusieurs particules en interaction, est la somme de l'opérateur énergie cinétique totale, \hat{T}_T , et l'opérateur décrivant les énergies d'interaction, \hat{V}_T .

$$\hat{H}_T = \hat{T}_T + \hat{V}_T \quad (2.3)$$

Dans le cas non relativiste, l'hamiltonien s'exprime alors de manière plus explicite :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{e-e} \quad (2.4)$$

Où \hat{T}_n représente l'énergie cinétique des N noyaux de masse M_n , \hat{T}_e l'énergie cinétique des M électrons de masse m_e , \hat{V}_{n-e} l'interaction coulombienne attractive noyau-électron, \hat{V}_{n-n} l'interaction coulombienne répulsive noyau-noyau et \hat{V}_{e-e} l'interaction coulombienne répulsive électron-électron.

Soit :

$$\begin{aligned} \hat{H}_T = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\Delta_{\mathbf{R}_i}^2}{M_n} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\Delta_{\mathbf{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \\ & + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \end{aligned} \quad (2.5)$$

Toute la complexité du problème nous apparaît alors au travers des termes de cette équation, les noyaux interagissent entre eux et avec les électrons, qui sont eux-mêmes en interaction mutuelle. Pour un solide contenant N noyaux et M électrons, le problème à traiter est un problème à (N+M) particules en interaction que nous savons être quasi-impossible à résoudre sans les approximations adéquates. Nous introduisons, alors, trois niveaux d'approximation [11] :

1. l'approximation de Born-Oppenheimer (premier niveau d'approximation) ;
2. l'approximation Hartree-Fock ou le formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (deuxième niveau d'approximation) ;
3. les approximations inhérentes à la résolution des équations (troisième niveau d'approximation).

2.1.2 L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer a été publiée en 1927, aux balbutiements de la mécanique quantique, par Max Born et Robert Oppenheimer, elle permet de soulager la lourdeur de la tâche qu'est le calcul des niveaux d'énergie et des fonctions d'onde d'une molécule. Elle stipule que l'on peut découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, en estimant que le mouvement des noyaux est beaucoup plus lent que celui des électrons à cause de l'importante différence des masses mises en jeu. Le rapport de masse ($\frac{m_e}{M_n}$) est toujours inférieur à 5.10^{-4} , ceci nous amène à considérer que l'échelle de temps associée aux différentes excitations électroniques est beaucoup plus petite que celle caractérisant les ions¹, ce qui nous porte à considérer qu'à chaque position occupée par les ions dans leur déplacement, la structure électronique est totalement relaxée dans son état fondamental. Ce résultat nous amène à envisager la séparation des variables électroniques et nucléaires. La fonction d'onde peut alors s'écrire comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les noyaux, $\Phi(\mathbf{R})$, et d'une autre fonction d'onde décrivant les électrons et qui ne dépend que de manière paramétrique des positions ioniques, $\psi_R(\mathbf{r})$.

$$\psi_R(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Phi(\mathbf{R})\psi_R(\mathbf{r}) \quad (2.6)$$

Le nouvel Hamiltonien issu de cette approximation s'écrit :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} (+\hat{V}_{n-n} = \hat{V}_{ext} = C^{ste}) \quad (2.7)$$

1. Temps de relaxation relativement instantané des électrons par rapport au déplacement ionique.

Soit :

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\Delta_{\mathbf{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} (+ \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} = C^{ste}) \quad (2.8)$$

Le terme d'énergie cinétique nucléaire, indépendant des électrons, s'annule ($\hat{T}_n = 0$) et le terme énergie de répulsion noyau-noyau devient une constante évaluée simplement pour une géométrie donnée. Les termes non constants de l'hamiltonien issus de cette approximation sont : l'énergie cinétique du gaz d'électrons, l'énergie potentielle due aux interactions électron-électron et l'énergie potentielle des électrons dans le potentiel externe des noyaux. L'hamiltonien n'est de ce fait constitué que par des contributions de type électronique.

Bien que cette approximation réduise de façon considérable le degré de complexité de l'équation de Schrödinger, la fonction "électronique" restant à résoudre est toujours une fonction de plusieurs corps qu'on ne peut découpler en raison de leur interaction mutuelle. Nous avons alors recours à un deuxième niveau d'approximation pour réaliser une solution effective de l'équation de Schrödinger pour les matériaux réels.

2.1.3 Les modèles de Hartree et de Hartree-Fock

Les modèles de Hartree et de Hartree-Fock se basent sur une expression particulière des solutions, il s'agit en fait de décomposer la fonction d'onde Ψ en N fonctions $\Psi_i(r_i)$. Il apparaît alors, dans l'expression de l'énergie, le terme potentiel suivant qu'on définit comme étant le potentiel de Hartree (potentiel coulombien V_c) :

$$V_c(\mathbf{r}) = -e \int_{R^3} \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2.9)$$

Ce potentiel décrit l'interaction d'un électron de coordonnée \mathbf{r} avec le nuage électronique ρ , e représente la charge de l'électron. La résolution des equations dans ces deux approximations ne diffère que d'un terme.

Approximation de Hartree

Dans cette approximation, on ignore l'anti-symétrie de la fonction d'onde, et on cherche les solutions sous la forme

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\mathbf{r}_i) \quad (2.10)$$

L'équation de Hartree s'écrit alors

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \int d^3 \frac{|\psi_j(\mathbf{r}_j)|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \psi_i(\mathbf{r}_i) = \psi_i \epsilon_i \quad (2.11)$$

Cette équation peut s'interpréter simplement comme étant celle d'un électron de coordonnée \mathbf{r}_i se déplaçant dans un potentiel qui consiste en un champ Coulombien attractif dû aux noyaux de charge $Z.e$, et un potentiel répulsif dû à la densité de charge de tous les autres électrons, $\rho_j(\mathbf{r}_j) = -e|\psi_j(\mathbf{r}_j)|^2$, densité que nous ne connaissons pas bien sur, ce qui en fait un problème auto-cohérent.

$$V_i(\mathbf{r}_i) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \int d^3 \frac{|\psi_j(\mathbf{r}_j)|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.12)$$

Les solutions, n'étant pas anti-symétriques, ne rendent pas compte du principe de Pauli. Peu de systèmes sont simulés à partir de cette approximation et on lui préfère celle de Hartree-Fock.

Approximation de Hartree-Fock

Hartree et Fock ont proposé une autre classe de solutions, vérifiant le principe de Pauli, sous forme de déterminant de Slater :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_N, s_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1, s_1) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_1, s_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_N, s_N) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_N, s_N) \end{vmatrix}, \quad (2.13)$$

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

L'hypothèse d'anti-symétrie fait apparaître un terme d'échange entre l'électron situé en \mathbf{r} et celui situé en \mathbf{r}' . On obtient l'équation suivante

$$-\frac{1}{2}\Delta\psi_i + V(\mathbf{r})\psi_i + V_C(\mathbf{r})\psi_i - \sum_j \int d\mathbf{r}' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_j^*(\mathbf{r}')\psi_i(\mathbf{r}')\psi_j(\mathbf{r})\delta_{s_i s_j} = \varepsilon_i \psi_i \quad (2.14)$$

On observe que la seule différence avec la méthode de Hartree (2.11) réside dans le dernier terme (négatif) : dans la méthode de Hartree-Fock, chaque orbitale² est soumise à un champ moyen électrostatique. Ce nouveau terme est appelé terme d'échange ; il provient du mouvement corrélé des électrons dû à l'anti-symétrie de la fonction d'onde.

Pendant, ces nouvelles équations ne possèdent de solutions exactes que dans le cas d'une approximation grossière : le gaz d'électrons libres.

2.2 Formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

2.2.1 La densité électronique

La densité électronique représente une quantité centrale dans le formalisme de la DFT. C'est une mesure de la probabilité de présence dans un volume infinitésimal $d\mathbf{r}$ centré en \mathbf{r} . C'est une quantité scalaire dépendant de 3 variables d'espace notée $\rho(\mathbf{r})$, elle est déterminée par la fonction d'onde à N électrons qui dépend, elle même, de 4N variables (3N spatiales et N coordonnées de spin) :

$$\rho(\mathbf{r}) = N \sum_{s_1} \cdots \sum_{s_N} \int d\mathbf{r}_2 \cdots \int d\mathbf{r}_N |\Psi(\mathbf{r}, s_1, \mathbf{r}_2, s_2, \dots, \mathbf{r}_N, s_N)|^2 = \langle \Psi | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle, \quad (2.15)$$

Dans les théories de **HF** et **DFT**, la fonction d'onde est typiquement représentée par un déterminant de Slater unique construit à partir des N orbitales ϕ_k avec les occupations correspondantes n_k , la densité se simplifie alors comme suit :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^N n_k |\varphi_k(\mathbf{r})|^2. \quad (2.16)$$

La densité électronique est une observable et peut être mesurée expérimentalement (ex. diffraction X). Elle possède aussi deux propriétés importantes :

1. $\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0$
2. $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$

2. Principe selon lequel les électrons (Généralisé par la suite aux fermions) ne peuvent pas se trouver au même endroit dans le même état quantique.

2.2.2 Le modèle de Thomas et Fermi

Développée en 1927, cette méthode repose sur un modèle statistique afin d'approximer la distribution électronique autour d'un atome, les électrons sont alors distribués uniformément dans l'espace des phases, avec une paire d'électrons par volume élémentaire r^3 . L'énergie cinétique obtenue dans ce formalisme est une fonctionnelle de la densité électronique :

$$T_{TF}[\rho] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int n\rho^{5/3}(r)d^3r. \quad (2.17)$$

On peut alors aboutir à l'énergie d'un atome en combinant cette fonctionnelle avec l'expression classique des interactions noyau-électron et électron-électron qui peuvent elles aussi être exprimées en termes de densité électronique.

$$E_{TF}[\rho] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(r)d^3r + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' \quad (2.18)$$

La précision de cette équation est limitée, parce que la fonctionnelle de l'énergie cinétique est approximée, mais aussi parce qu'elle ne tient pas compte des énergies d'échange des électrons, conséquence du principe de Pauli³, ni de la corrélation électronique.

2.2.3 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn

Dans le formalisme de la DFT, l'utilisation de la densité de charge comme fonction principale permet d'approcher le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger par un calcul de type champ moyen classique (Hartree), aboutissant néanmoins à une solution exacte pour l'état fondamental. Elle fournit aussi une simplification considérable de ce problème en réduisant le nombre de degrés de liberté de $3N$ (N étant le nombre d'électrons du système) aux trois degrés de liberté d'une fonction scalaire dans l'espace à trois dimensions. Cette nouvelle formulation de l'équation de Schrödinger basée sur la densité $\rho(\mathbf{r})$, est la conséquence des deux théorèmes de Hohenberg et Kohn.

Premier théorème de Hohenberg-Kohn

Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$, le potentiel $V_{ext}(r)$ est uniquement déterminé, à une constante additive près, par la densité $n_0(r)$ de la particule dans son état fondamental.

Le schéma ci-dessous illustre la conséquence de ce théorème. Il permet ainsi de compléter le cycle de résolution de l'équation de Schrödinger (représenté par la double flèche); ainsi on peut déterminer les différents états électroniques, l'état fondamental et la densité lui correspondant, ce qui signifie que toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées.

$$\begin{array}{ccc} V_{ext}(r) & \Leftarrow & \rho_0(r) \\ \downarrow & & \uparrow \\ \Psi_i(\{r\}) & \rightarrow & \Psi_0(\{r\}) \end{array}$$

Second théorème de Hohenberg-Kohn

Il existe une fonctionnelle $E[\rho(\mathbf{r})]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique valide pour tout potentiel externe V_{ext} . L'énergie de l'état fondamental est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, on lui associe la densité électronique exacte de l'état fondamental ρ_0 .

3. Qualitativement on peut la percevoir comme la zone de l'espace où la probabilité de trouver un électron autour du noyau dépasse un certain seuil, arbitrairement fixé.

Ce théorème montre que l'énergie se met sous forme de fonctionnelle et que la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité exacte de l'état fondamental.

Les deux théorèmes exposés par Hohenberg-Kohn permettent de reformuler le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger multi-électronique. Cependant, afin de fournir les fondements nécessaires pour pouvoir exploiter de façon effective ces deux théorèmes, nous avons recours à des approximations qui correspondent aux équations de Kohn-Sham.

2.2.4 Les équations de Kohn-Sham

L'approche proposée par Kohn-Sham demeure la méthode la plus fiable et la plus précise dans la résolution de l'équation de Schrödinger ; en effet, le seul terme qu'elle laisse indéterminé constitue la contribution la plus faible à l'énergie totale du système, à savoir le terme d'échange-corrélation, dont elle fournit une approximation. Elle repose sur deux approximations permettant de rendre les théorème de Hohenberg-Kohn exploitables d'un point de vue pratique :

1. Le système réel étudié est assimilé à un système de fermions sans interactions de même densité (les interactions inter-électroniques sont présentées comme des corrections aux autres termes) .
2. Pour traiter le terme d'énergie cinétique plus précisément, on introduit des orbitales mono-électroniques

On peut maintenant définir un hamiltonien mono-électronique et écrire les équations de Kohn et Sham, qui contrairement à l'équation de Schrödinger, peuvent être résolues analytiquement.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta^2 + V_s(\mathbf{r})\right]\Phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\Phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.19)$$

Le potentiel effectif mono-électronique apparaissant dans l'équation s'exprime comme :

$$V_s = V_{noy} + \int \frac{\rho_s(\mathbf{r})\rho_s(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + V_{XC}[\rho_s(\mathbf{r})] \quad (2.20)$$

où V_{noy} représente le potentiel créé par les noyaux, le second terme est appelé terme d'Hartree (interaction coulombienne classique entre paires d'électrons) et enfin V_{XC} terme d'échange corrélation électronique qui englobe aussi les corrections à l'énergie cinétique. Ce dernier terme n'étant pas connu exactement, le choix d'une fonction d'échange est l'un des principaux choix d'approximation en DFT.

La résolution des équations de Kohn-Sham permet de déterminer les orbitales $\Phi_i(\mathbf{r})$ qui nous permettent de remonter à la densité électronique du système multi-électronique d'origine.

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.21)$$

L'ensemble des équations de Schrödinger mono-électroniques (équations de Kohn-Sham) ainsi obtenues (**eq. 2.19**) doivent être résolues numériquement suivant un processus itératif self-consistent, représenté schématiquement sur la figure 2.1.

2.3 Implémentation de la DFT

Les choix d'implémentation de la DFT, représentés sur la figure 2.2, concernent les quatre parties principales de l'équation, à savoir :

- **L'énergie cinétique** : qui peut être traitée de manière non-relativiste pour les éléments relativement légers et relativiste pour les éléments lourds.
- **Le choix du potentiel** : Qui dépend du choix de la base utilisée pour décrire le système.

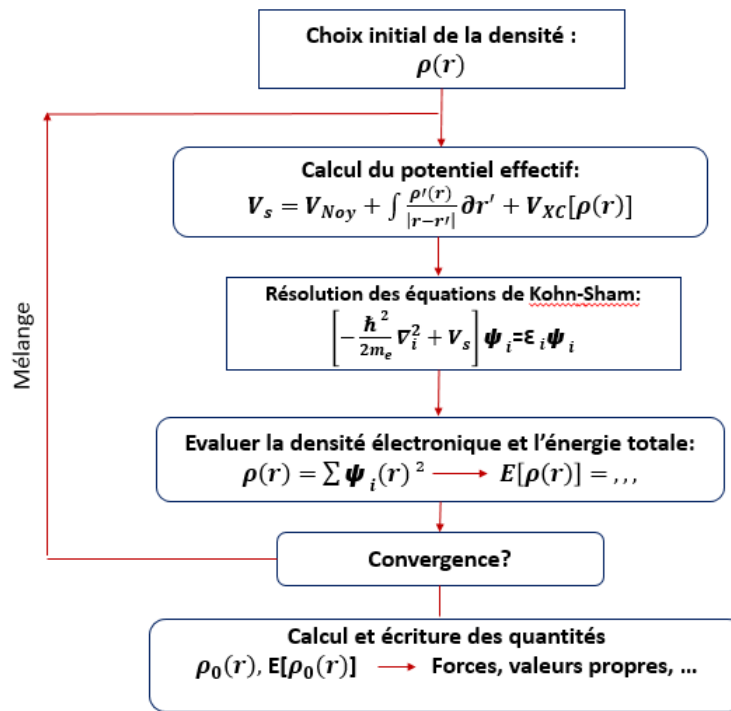


FIGURE 2.1 – Processus itératif "self-consistent" permettant de résoudre les équations de Kohn-Sham

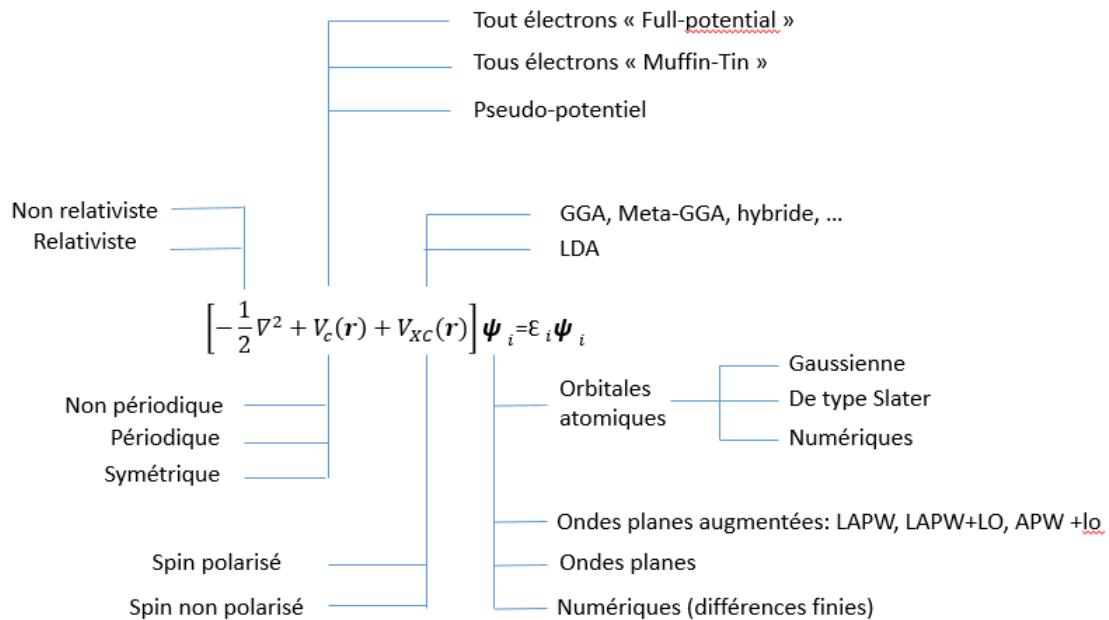


FIGURE 2.2 – Schéma représentant les différents choix d'implémentation de la DFT.

- **Le terme d'échange-corrélation** : Qui est évalué selon l'approche que l'on juge adéquate pour le type de propriétés que nous cherchons à étudier (ex. La LDA rend bien compte de la structure géométrique, mais a tendance à sous-estimer le magnétisme).
- **La base choisie pour la fonction d'onde** : De type orbitales localisées dans le cas des molécules ou ondes planes dans le cas des réseaux cristallins ... etc.

2.3.1 La fonctionnelle d'échange corrélacion

- *L'approximation de la densité locale* : La densité électronique est supposée localement uniforme avec, comme expression pour la fonctionnelle d'échange corrélacion :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}))dv \quad (2.22)$$

L'approximation **LDA** (Local Density Approximation), dans le cas modèle du gaz uniforme d'électrons (électrons de conduction d'un métal), donne une expression exacte pour le terme d'échange et une excellente approximation pour le terme de corrélacion. Pour les systèmes avec contraintes de spin, elle prend le nom de **LSDA** (Local Spin Density Approximation)

- *L'approximation du gradient généralisé (GGA) et fonctionnelles hybrides* : Cette approximation vient corriger les défauts des méthodes **LDA** et **LSDA**, elle considère des fonctions d'échange-corrélacion qui dépendent non seulement de la densité en chaque point, mais aussi, de son gradient.

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta)dv \quad (2.23)$$

Les fonctionnelles hybrides prennent ce qu'il y a de bon dans les méthodes **LDA** et **Hartree-Fock**, elles sont basées sur un combinaison empirique de ces énergies à celle de la GGA.

2.3.2 Pseudopotentiels

L'approximation pseudo-potentielle est basée sur le fait que les électrons de cœur ne sont pas affectés par l'environnement chimique de l'atome au quel ils appartiennent, on considère alors que leur contribution à l'énergie de liaison reste inchangée que l'on forme, à partir d'atomes isolés, une molécule ou un cristal. Ainsi pour le calcul de l'énergie totale d'un système, seuls les électrons de valence seront pris en compte dans la résolution des équations de **Kohn-Sham**. Cette approximation a été introduite pour la première fois par **Hans Hellmann** en 1934.

Le terme coulombien de l'équation de **Schrödinger** est remplacé par un potentiel effectif, ou pseudo-potentielle, afin de rendre pratique l'usage d'un ensemble d'ondes planes. Les pseudo-potentiels dérivants des premiers principes sont calculés à partir d'un état atomique de référence et doivent satisfaire à la condition que les états propres doivent avoir la même énergie et la même amplitude (et donc la même densité), dans un calcul pseudo-potentielle et tous-électrons de valence, à partir d'un certain rayon de coupure⁴ de cœur r_c .

Il existe plusieurs formes de pseudo-potentiels, les plus répandus et utilisés de nos jours sont ceux à norme conservée et ultrasoft. Ces derniers permettent d'avoir le meilleur compromis entre les ressources utilisées pour le calcul et les résultats obtenus.

2.3.3 Base d'ondes planes et théorème de Bloch

Pour décrire les systèmes cristallins infinis nous avons recours à l'utilisation des conditions aux limites périodiques. Ce qui signifie que nous pouvons utiliser le théorème de **Bloch** pour simplifier la résolution de l'équation de **Schrödinger**. Le théorème de **Bloch** stipule que :

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})U_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.24)$$

4. Les pseudo-potentiels à rayon de coupure plus grand sont dits "plus doux" (softer) et offrent une convergence plus rapide mais sont moins transférables.

avec

$$U_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r})$$

Dans ces équations, $\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ est la fonction d'onde, $U_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ est une fonction qui est périodique suivant le réseau, \mathbf{G} somme sur tous les vecteurs du réseau réciproque. Dans notre cas, nous évoluons dans une base d'ondes planes⁵ et $C_{\mathbf{G}}$ sont les coefficients d'expansion. En limitant l'expansion des ondes planes à un groupe de vecteurs \mathbf{G} , nous sélectionnons les ondes planes ayant une périodicité compatible avec nos conditions aux limites du réseau direct.

La base d'ondes planes n'est complète que pour un nombre infini de vecteurs \mathbf{G} . Mais, pour un calcul numérique, nous devons limiter l'expansion de ces ondes à un certain point limite (i.e. prendre un nombre fini de vecteurs \mathbf{G}). Le point où la base est tronquée est appelé coupure d'ondes planes⁶. Les rayons de coupure sont toujours pris en unités d'énergie correspondant à l'énergie cinétique du plus haut point inclus $\mathbf{k} + \mathbf{G}$.

$$|\mathbf{k} + \mathbf{G}| \leq \sqrt{2.E_{cut}} \quad (2.25)$$

2.4 Code de calcul Quantum ESPRESSO

Quantum ESPRESSO est une suite de codes de calcul, pour les structures électroniques et la modélisation de matériaux, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, une base d'ondes planes et les pseudo-potentiels [12]. Cette suite de codes est construite autour de l'usage des conditions aux limites périodiques qui permet de traiter les systèmes cristallins. Les systèmes finis sont aussi traités en utilisant des super-cellules. Quantum ESPRESSO peut être utilisé, aussi bien pour les métaux que pour les isolants. Les cœurs atomiques peuvent être représentés par des pseudo-potentiels à norme conservés (NCPPs), Ultrasoft (USPPs), ou par des bases de type PAW⁷. Plusieurs fonctions d'échange-corrélation sont disponibles (LDA, GGA, ou plus avancées Hubbard U corrections, meta-GGA et fonctionnelles hybrides).

Simulations de base [12]

Parmi les simulations de base pouvant être réalisées avec Quantum ESPRESSO, nous citons :

- Le calcul des orbitales de **Kohn-Sham** pour des systèmes périodiques ou isolés, et de leurs énergies fondamentales ;
- Optimisation structurale⁸ complète des systèmes microscopiques et macroscopiques.
- L'état fondamental des systèmes magnétiques, incluant le magnétisme non colinéaire et le couplage spin-orbite.
- Dynamique moléculaire *ab initio* ;
- Théorie de la fonctionnelle de la densité en perturbation (DFPT⁹), afin de calculer les secondes et troisièmes dérivées de l'énergie pour une longueur d'onde arbitraire, ce qui nous permet d'obtenir les courbes de dispersion de phonons, les interactions électron-phonons et phonons-phonons, spectres infrarouge ...etc. ;
- Calcul de la résonance magnétique nucléaire (RMN) ;

Bien sûr, Quantum ESPRESSO possède des fonctionnalités plus avancées et d'autres en cours de développement, tel la **TDFT**, qui sont décrites en détail dans la base d'aide de la suite.

5. Elles sont appelées ainsi parce que les surfaces de phase constante sont des plans parallèles, perpendiculaires à la direction de propagation.

6. *plane-wave cutoff*

7. Projector-augmented wave

8. forces Hellmann-feynman

9. Density functional perturbation théorie

PWscf

Les calculs de nature *self-consistent* sont réalisés grâce à l'algorithme **Pwscf**¹⁰ ; celui-ci implémente une approche itérative afin d'atteindre la convergence, utilisant à chaque étape une technique de diagonalisation, dans le cadre de la méthode pseudo-potentiel et ondes planes [1].

L'algorithme implémente les pseudo-potentiels à norme conservée et ultrasoft mais aussi la méthode **PAW** (*projector augmented waves*). Pour le potentiel d'échange-corrélation, **PWscf** peut utiliser et la **GGA** et la **LDA**, incluant la polarisation de spin et le traitement du magnétisme non-colinéaire, comme par exemple le magnétisme induit par des effets relativistes (interaction spin-orbite) ou en présence d'interactions magnétiques complexes (ex. la présence de frustration). La convergence s'obtient via la méthode de **Broyden** [14], l'échantillonnage de la zone de Brillouin (**BZ**) en prenant des directions spéciales pour les points **K**, fournis dans le fichier d'entrée, ou alors calculés à partir d'une grille uniforme de départ. Les symétries cristallines sont automatiquement détectées et exploitées pour simplifier et réduire les coûts de calcul.

L'optimisation structurale (relaxation) est réalisée en utilisant l'algorithme de Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (**BFGS**), et peut impliquer les coordonnées atomiques, la forme et la taille de la cellule primitive.

Ce chapitre met donc en place le cadre théorique dans lequel sont réalisées nos simulations, et permet d'avoir une idée globale sur les mécanismes et la nature des calculs effectués. Les détails concernant la mise en place de l'environnement de calcul sont donnés dans le chapitre suivant, ainsi que les résultats obtenus et leur discussion.

10. Plane waves self consistent field

Chapitre 3

Calculs et résultats

Dans le présent chapitre sont présentés, les calculs effectués, les résultats obtenus ainsi que leur discussion. La première partie décrit les détails de l'environnement de simulation et son optimisation, ensuite une caractérisation des propriétés de notre alliage en volume. La seconde partie consiste en l'étude des différentes surfaces obtenues pour les différentes stœchiométries de la structure $L1_2$ selon la direction (001).

3.1 Étude en volume de l'alliage Co-Pt $L1_2$

objectifs

- Caractérisation des propriétés structurales et magnétiques de notre alliage en volume.
- Caractérisation des propriétés structurales et comportement des surfaces en relaxation.
- Caractérisation des propriétés magnétiques en surface selon le type et l'environnement.
- Etude comparative avec l'alliage CoPt dans la phase $L1_0$.

3.1.1 Propriétés structurales

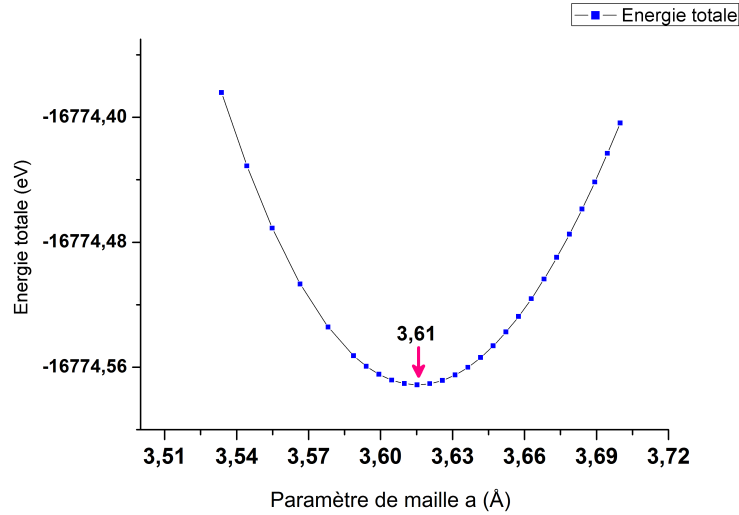
Pour l'étude des propriétés structurales de notre alliage, nous effectuons deux types de calculs, l'un en spin non polarisé et l'autre en spin polarisé, afin de déterminer le paramètre de maille optimal et la phase la plus stable. Bien sûr, comparer la stabilité d'une phase par rapport à une autre revient à comparer leurs énergies, celle ayant l'énergie la plus basse étant la plus stable.

La simulation consiste en la minimisation de l'énergie du système pour un paramètre de maille donné, nous calculons ainsi de manière auto-cohérente (*self-consistent*) les énergies correspondant à différents paramètres générés au préalable à partir des données de référence [15]. Nous traçons ensuite l'évolution des énergies minimales du système en fonction du paramètre de réseau, les courbes obtenues nous permettent ainsi de remonter au paramètre optimal du système.

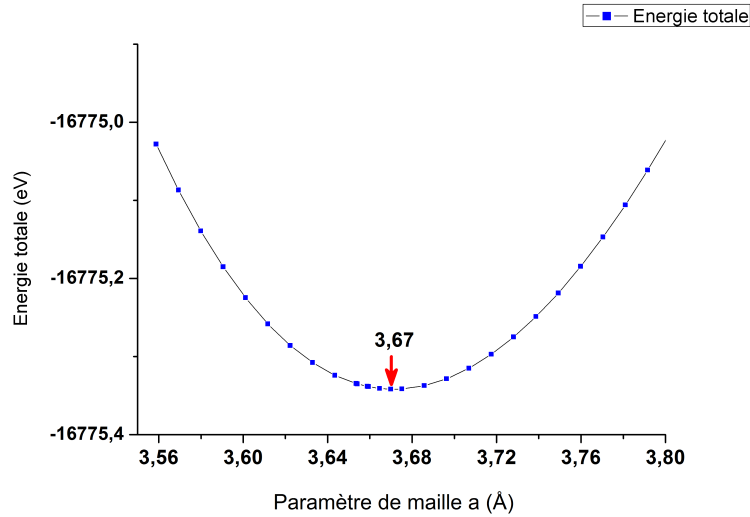
Remarque : Bien qu'un fit mathématique des courbes aurait été suffisant, pour remonter au paramètre optimal correspondant à l'énergie la plus basse, nous avons opté, vu la puissance de calcul disponible, pour une augmentation du nombre de points au voisinage du paramètre, afin de pouvoir déterminer ce dernier avec une plus grande précision.

a- Co_3Pt

On voit bien qu'un minimum d'énergie apparaît pour un paramètre de maille donné, c'est le paramètre optimal qui stabilise le système. Par ailleurs, en comparant ces deux courbes (Figure 3.1-(a) et Figure 3.1-(b)), nous remarquons que l'énergie la plus basse correspond à l'état magnétique et donc le



(a) Énergie en fonction du paramètre de maille dans l'état paramagnétique pour le Co_3Pt .



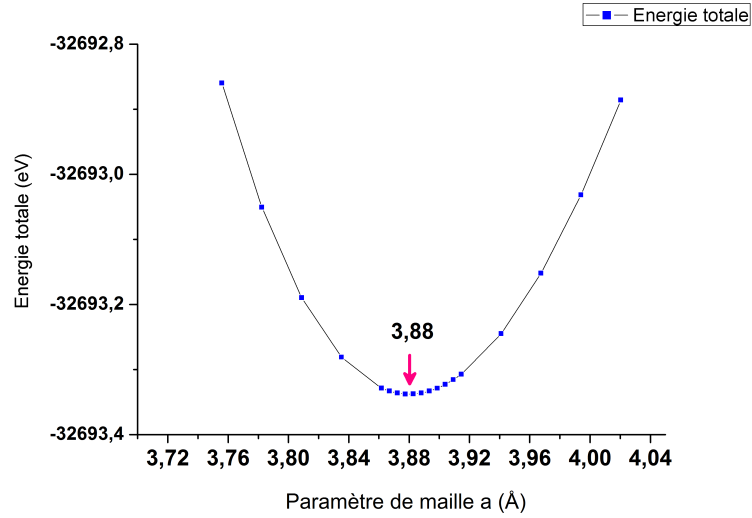
(b) Énergie en fonction du paramètre de maille dans l'état magnétique pour le Co_3Pt .

FIGURE 3.1 – Énergie en fonction du paramètre de maille pour le Co_3Pt .

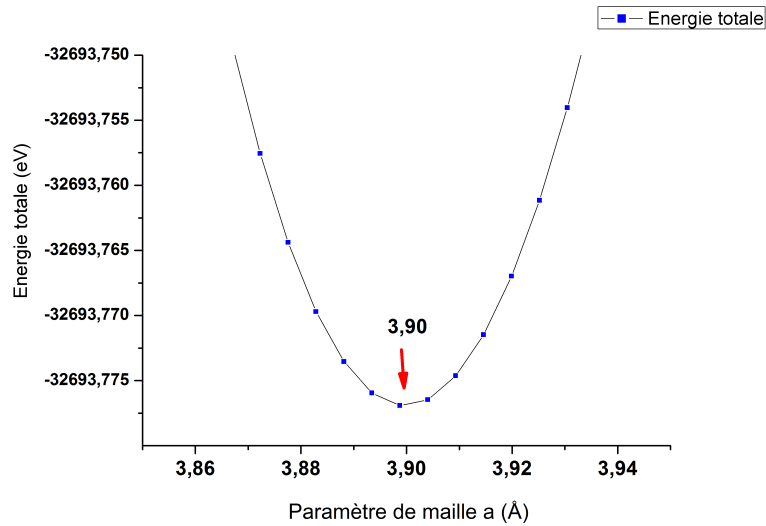
paramètre de maille du système est celui calculé en spin polarisé, ayant pour valeur $a = 3.67$ Å qui est en accord avec les valeurs retrouvées dans la littérature [15] et l'expérience.

b- $CoPt_3$

Nous entreprenons la même démarche que pour Co_3Pt et nous obtenons les figures 3.2, le paramètre de maille optimal retrouvé dans ce calcul correspond aussi à l'état magnétique et prend pour valeur $a = 3.90$ Å qui est assez proche des valeurs retrouvées dans la littérature [15] et l'expérience [20].



(a) Énergie en fonction du paramètre de maille dans l'état paramagnétique pour le $CoPt_3$.



(b) Énergie en fonction du paramètre de maille dans l'état magnétique pour le $CoPt_3$.

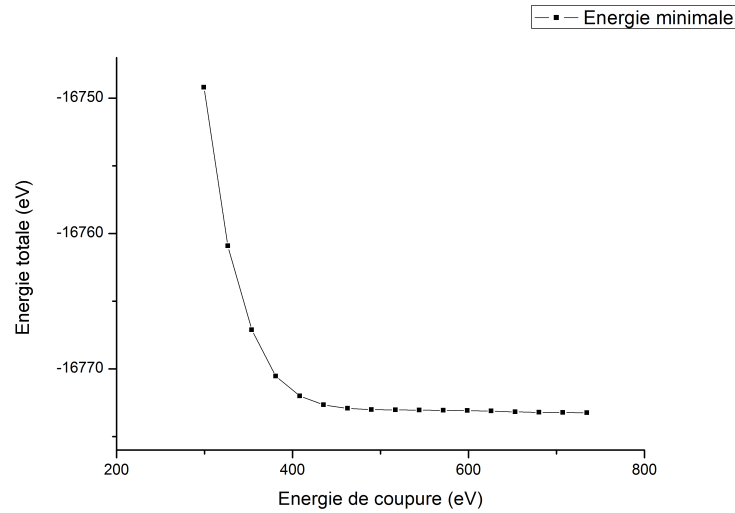
FIGURE 3.2 – Énergie en fonction du paramètre de maille pour le $CoPt_3$.

3.1.2 Optimisation des paramètres de calcul

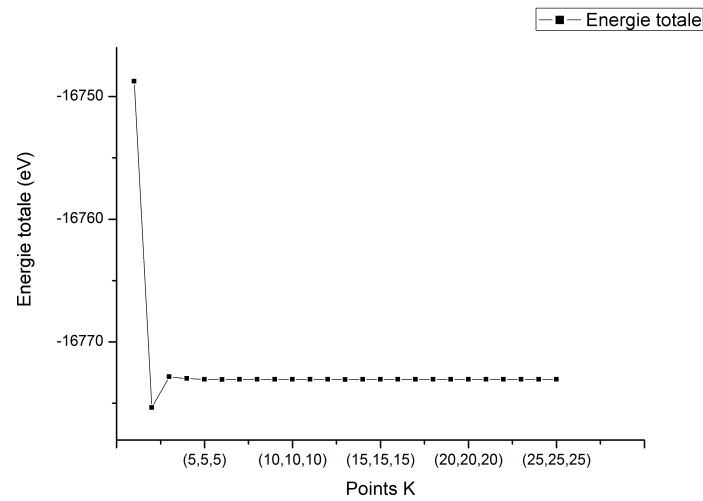
Pour un paramètre de maille de référence, nous effectuons une première étude afin de déterminer l'influence de l'énergie de coupure (E_{cut}), et l'échantillonnage de la zone de Brillouin, sur la précision et la fiabilité des résultats.

a- Co_3Pt

Le paramètre de maille ($a = 3.66$) pris comme référence nous permet de situer la limite de l'influence de l'énergie de coupure sur l'énergie minimale de notre système. La figure 3.3-(a) montre que l'énergie du système ne se stabilise qu'au delà d'une certaine valeur de l'énergie de coupure (E_{cut}) aux alentours de 500 eV. Nous choisissons ainsi de fixer notre énergie de coupure à 50 Ry (680.28 eV) que nous estimons être un bon compromis entre ressources et précision de calculs.



(a) Énergie du Co_3Pt en fonction de l'énergie de coupure E_{cut}



(b) Énergie du Co_3Pt en fonction du nombre de points \mathbf{K} .

FIGURE 3.3 – Énergie du Co_3Pt en fonction des paramètres ; énergie de coupure et nombre de points \mathbf{K} .

L'autre paramètre de calcul à optimiser est l'échantillonnage (maillage) de la zone de Brillouin c-à-d la densité de points \mathbf{K} définis dans la zone de Brillouin.

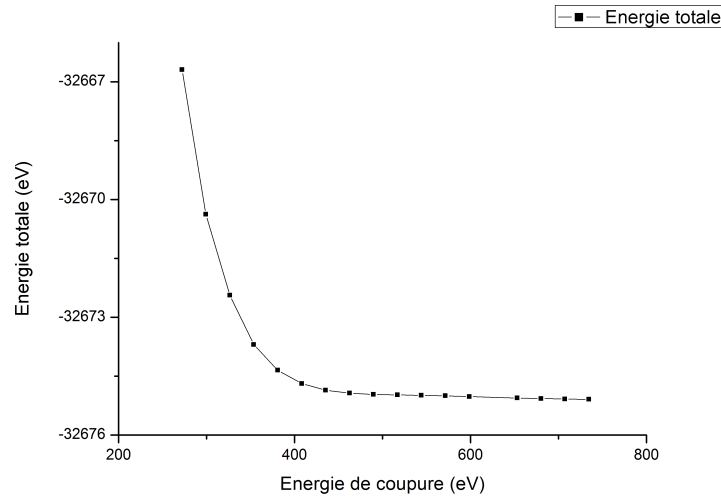
Nous traçons alors l'évolution de l'énergie du système en fonction du nombre de points \mathbf{K} dans une direction de l'espace, le milieu étant isotrope.

La figure 3.3-(b) montre l'évolution de l'énergie de stabilité du système en fonction du nombre de points \mathbf{K} dans chaque direction de l'espace (K_x, K_y, K_z). On voit bien que le système atteint très vite la stabilité, aux alentours de 10 points dans chaque direction. Nous choisissons de fixer la densité des points \mathbf{K} à 14 points, densité que nous estimons être satisfaisante d'un point de vue précision de calculs et usage de ressources.

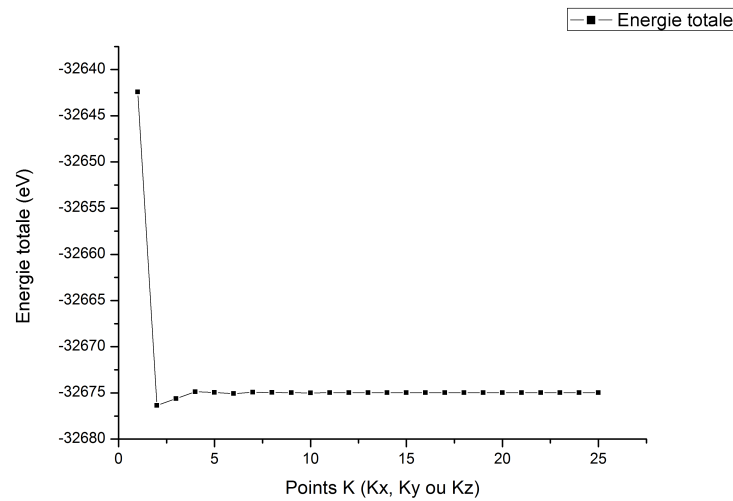
b- $CoPt_3$

Les figures 3.4-(a) et 3.4-(b) représentent les résultats obtenus pour la même étude sur les paramètres d'optimisation, à savoir l'énergie de coupure et le nombre de points \mathbf{K} . Nous pouvons observer

que nous obtenons les mêmes résultats que pour l'alliage Co_3Pt , ce qui nous permet de fixer, pour le reste de nos simulations, ces deux paramètres. L'énergie de coupure $E_{cut} = 50Ry(680.28Ry)$ et le nombre de points \mathbf{K} (K_x, K_y, K_z) = (14, 14, 14)



(a) Énergie du pour $CoPt_3$ en fonction de l'énergie de coupure E_{cut}



(b) Énergie du $CoPt_3$ en fonction du nombre de points \mathbf{K} .

FIGURE 3.4 – Energie du $CoPt_3$ en fonction des paramètres énergie de coupure et nombre de points \mathbf{K} .

Résumé :

Pour toutes les simulations effectuées dans le cadre de notre étude de l'alliage CoPt, nous fixons deux paramètres importants, à savoir :

- L'énergie de coupure $E_{cut} = 680.28$ eV (50 Ry)
- Nombre de points \mathbf{K} à 14 dans chaque direction.

Une étude a aussi été réalisée afin de déterminer quel type de pseudo-potentiels fournit des résultats concluants et comparables avec ceux donnés par la littérature ou l'expérience. Nous avons ainsi opté

	Paramagnétique	Spin Polarisé
	$a(\text{Å})$	$a(\text{Å})$
Co_3Pt	3.62	3.67(3.66 [15](3.66) [20])
$CoPt_3$	3,88	3,90(3,86 [15](3,83) [20])

TABLE 3.1 – Paramètre de maille du CoPt $L1_2$.

pour des pseudo-potentiels de type **PBE**¹ **Kjpw** disponibles dans la librairie **PSL** de QUANTUM ESPRESSO.

Nous dressons un tableau récapitulatif du calcul des paramètres de maille pour les deux types d'alliages dans les deux phases paramagnétique et magnétique, mais aussi les résultats fournis par la littérature et l'expérience.

Sont donnés dans l'ordre suivant : les résultats de nos calculs, les valeurs d'articles de référence et entre parenthèses les valeurs expérimentales de référence.

Nous pouvons alors observer que nos résultats sont très proches des données prises comme référence, avec des écarts aux valeurs expérimentales ne dépassant pas les 2%, ce que nous estimons être très concluant. Ceci nous permet d'avancer dans notre travail et de passer à l'étude des propriétés magnétiques de notre système.

3.1.3 Propriétés magnétiques

Dans cette partie, nous nous intéresserons aux propriétés magnétiques de notre alliage dans les deux stœchiométries. Nous calculerons ainsi le moment magnétique global par cellule élémentaire, ensuite, nous tracerons les densités d'états projetées (**PDOS**²) afin de pouvoir déterminer les moments magnétiques par atome.

Remarque : Le cobalt et le platine étant deux métaux de transition, seule la contribution de la couche d sera prise en compte dans le tracé des **PDOS**, la contribution des couches s et p étant négligeable.

a- Calculs et résultats

A la fin d'un calcul **SCF**, nous pouvons voir le moment magnétique total pour le quel le système se stabilise, ce dernier étant donné par cellule élémentaire. Dans notre cas, la cellule élémentaire contient quatre atomes de deux types différents, nous ne pouvons alors remonter au moment magnétique par atome individuel qu'en passant par un outil de post traitement³, implémenté dans la suite QUANTUM ESPRESSO, nous permettant de tracer les densités projetées par atome. Nous obtenons ainsi les résultats représentés sur les figures 3.5.

Sont représentées sur ces figures les densités des porteurs majoritaires (up) et minoritaires (down) des deux types d'atomes pour chaque alliage. Nous pouvons ainsi observer une dissymétrie d'occupation au niveau de Fermi favorisant les porteurs majoritaires et faisant apparaître ainsi une phase magnétique ordonnée i.e un état ferromagnétique pour les deux alliages en le volume.

Il s'agit maintenant de déterminer la contribution de chaque atome à ce magnétisme, le calcul des **PDOS** nous permet justement de remonter aux valeurs des moments portés par chaque atome. Nous avons alors obtenu les résultats présentés dans le tableau ci-dessous.

1. Perdrew-Burke-Enzerhof.
2. Projected Density Of States
3. Post processing

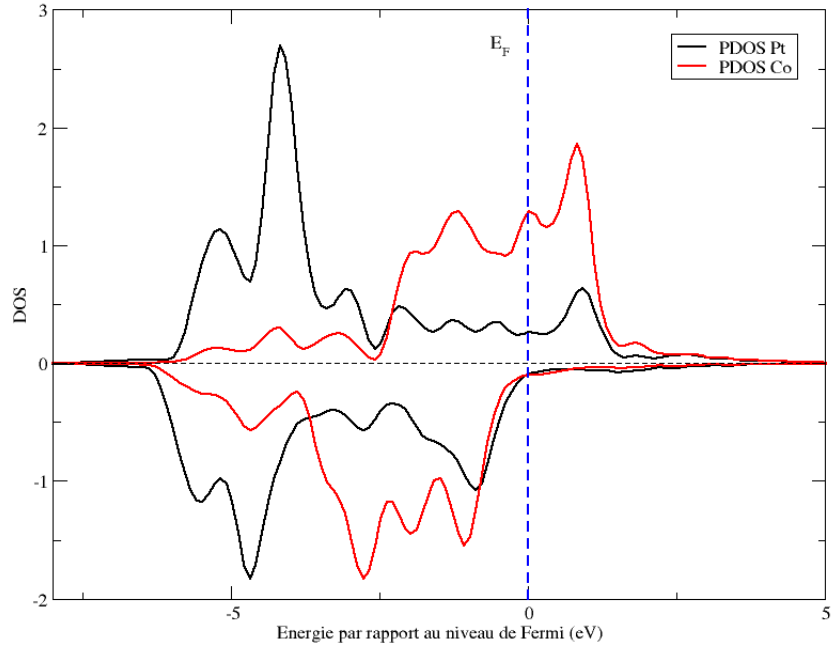
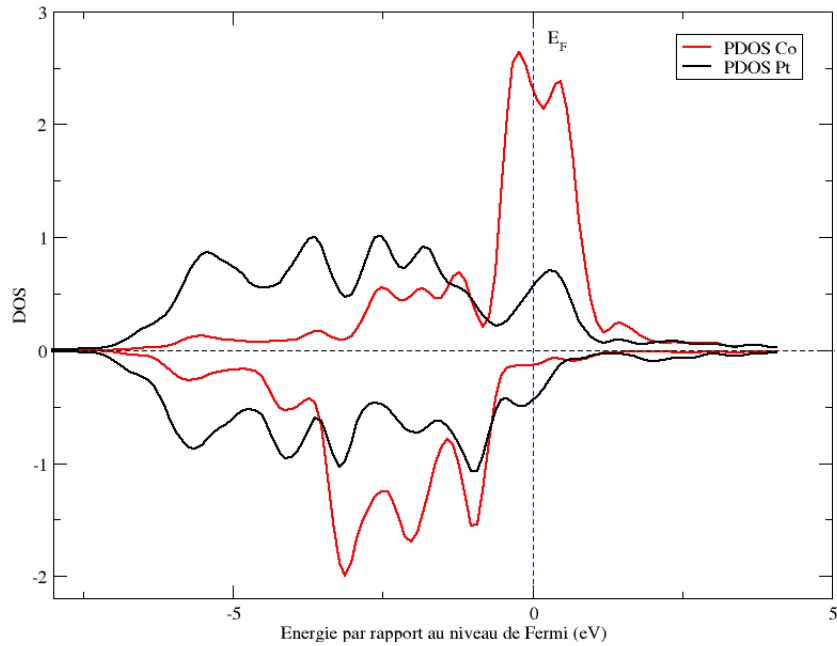
(a) Densités d'états projetées pour Co_3Pt en volume.(b) Densités d'états projetées pour $CoPt_3$ en volume.

FIGURE 3.5 – Densités d'états électroniques projetées par atome (PDOS).

En volume, le cobalt possède un moment magnétique de $1.62\mu_B$ /atome [18] tandis que le platine possède un moment nul conformément au critère de Stoner⁴ [2]. Les résultats obtenus et présentés dans le tableau ci-dessus nous permettent d'observer l'évolution du moment magnétique qui, comme on pouvait le prévoir, augmente avec le paramètre de maille. Les figures 3.5 montrent aussi une forte hybridation des couches 3d/Co et 5d/Pt conduisant à l'apparition d'un moment magnétique ($\sim 0.3\mu_B$) induit sur les atomes de platine. Pour le cobalt dans l'alliage Co_3Pt , bien que le paramètre de maille augmente, on observe un abaissement du moment magnétique par rapport à celui du cobalt pur, ceci peut s'expliquer par le fait qu'il y ait augmentation du moment local sur les atomes de cobalt puis un

4. Modèle de Stoner pour le ferromagnétisme.

	Co_3Pt	$CoPt_3$
Mom. total/atome	1.43 (1.43 [15] (1.45 [13]))	0.74(0.73 [15] (0.67 [4]))
Co (μ_B)	1.8	2.05
Pt (μ_B)	0.37	0.31

TABLE 3.2 – Moments magnétiques du CoPt $L1_2$.

transfert de charges, dû à l'hybridation, vers les atomes de platine. Tandis que dans l'alliage $CoPt_3$, l'atome de cobalt se retrouve quasi isolé et son moment magnétique approche celui porté par un atome libre ~ 2.375 (calcul effectué sous **VASP**⁵) avec une apparition d'un moment localisé sur les atomes de platine d'une valeur de $0.31\mu_B$.

Les résultats trouvés dans le cadre de cette étude menée en volume concordent avec les résultats fournis par la littérature de référence et l'expérimentation, ceci nous permet ainsi de passer à l'étude en surface des alliages Co_3Pt et $CoPt_3$ dont les propriétés sont beaucoup plus intéressantes d'un point de vue applications technologiques et magnétisme.

5. The Vienna Ab initio simulation package.

3.2 Etude en surface de l'alliage Co-Pt $L1_2$

Nous entamons donc notre étude sur les différentes surfaces des alliages Co/Pt dans la phase $L1_2$, selon une direction de symétrie choisie au préalable. Celle-ci constitue l'un des objectifs principaux de notre travail, à savoir la caractérisation des propriétés magnétiques des surfaces et de leurs comportements. Cette étude nous permettra aussi de réaliser une comparaison avec l'alliage phare de la famille Co-Pt i.e CoPt dans la phase $L1_0$ [15, 21, 9] qui cristallise dans le réseau tétragonal avec une anisotropie magnétique, le favorisant ainsi d'un point de vue applications technologiques [27, 26, 10, 5] (direction de facile aimantation).

Le premier problème auquel nous nous confrontons est la méthode à utiliser pour pouvoir modéliser nos surfaces, ensuite quelle technique de relaxation allons-nous utiliser afin de laisser notre système se rééquilibrer.

a- Méthode du slab symétrique

Dans le but de réaliser une étude sur une surface, nous devons d'abord la simuler. Nous pouvons modéliser celle-ci par un cristal qui serait infini dans deux directions de l'espace mais fini selon la normale à la surface en question [24]; il paraît alors naturel de prendre avantage des conditions aux limites périodiques, selon les deux directions infinies, mais pas pour la troisième. La meilleure façon de réaliser ce modèle est la technique de la super-cellule, où le système est reproduit "infiniment" dans deux directions de l'espace sauf suivant l'axe normal à la surface, la cellule doit contenir assez de "vide" pour que les deux systèmes, définis chacun dans une cellule, n'interagissent pas, i.e que la densité électronique tende vers zéro dans la limite de la super-cellule. La figure 3.6 illustre assez bien ce principe.

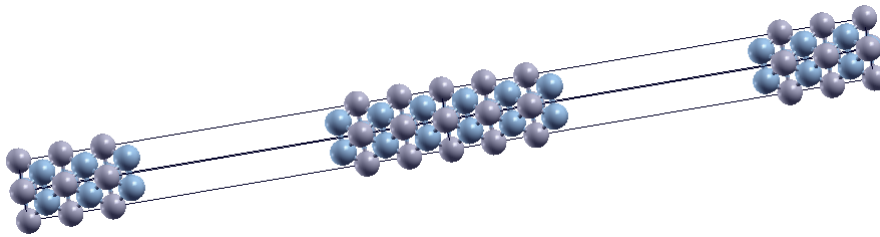


FIGURE 3.6 – Représentation d'un slab symétrique.

L'autre question, dans le cas de la technique de la super-cellule, est le choix du modèle à utiliser. Il existe, en vérité, deux modèles principaux : le slab symétrique et le slab asymétrique. Pour le slab asymétrique nous choisissons de relaxer un certain nombre de plans, afin de simuler les plans de surface, tout en gardant les plans inférieurs, qui sont censés reproduire le bulk, figés. L'inconvénient de cette approche est l'apparition d'une densité de charge répartie de manière inhomogène induisant ainsi un dipôle. Ce qui, dans le cadre de notre étude qui porte sur le magnétisme, est un réel problème. Nous choisissons alors de nous tourner vers la technique du slab symétrique, cette approche repose sur le fait que le plan central est un plan miroir totalement fixe selon la géométrie du volume, et les plans "centraux" sont eux aussi considérés comme des plans reproduisant le volume. Les derniers plans, des deux cotés, reproduisent les plans de surface. L'avantage de cette technique est que tout dipôle créé, lors de la relaxation, sera automatiquement annulé. Seul inconvénient de cette méthode, contrairement au modèle asymétrique, est l'introduction d'un grand nombre de plans afin de reproduire fidèlement le volume et les plans de surface.

b- Technique de relaxation

La technique de relaxation utilisée lors de nos simulations fait relaxer tous les plans simultanément, contrairement à ce qui est préconisé (relaxation plan par plan). Bien qu'une erreur soit à l'origine de ce choix, des calculs de vérification ont été effectués, dans différentes configurations, afin de savoir si elle reste applicable. Les résultats obtenus sont très fortement en faveur de la relaxation simultanée de tous les plans, non seulement parce que les résultats obtenus sont les mêmes (à la précision de calcul près) que ceux obtenus en relaxant les plans un par un, mais aussi parce qu'elle représente un gain de temps de calcul considérable (jusqu'à 10 fois moins de temps) et que les énergies retrouvées après relaxation sont légèrement plus basses.

Le gain de temps de calcul peut être expliqué par fait que, dans la méthode de la relaxation plan par plan, des contraintes supplémentaires sont engendrées lorsqu'on maintient en place les plans durant la relaxation. Ces plans se retrouvent, de ce fait, loin de leurs positions d'équilibre. Cette instabilité du système implique des forces supplémentaires qui doivent être prises en compte lors de la relaxation suivante, alourdissant ainsi les calculs et multipliant le temps de traitement.

Nous décidons alors de nous fier à la puissance de notre code de calcul en ce qui concerne le traitement simultané des plans composant notre slab.

c- Détails de calculs

Nous avons choisi, dans le cadre du modèle du slab symétrique, de prendre un nombre de plans qui est un compromis entre le temps de calcul et la bonne représentation des plans de volume et de surface. Notre slab est simulé par 11 plans avec 2 atomes/plan, portant ainsi le nombre total d'atomes par super-cellule à 22, ce qui est considérable au regard des moyens de traitement dont nous disposons. La distance qui sépare deux surfaces, est aussi un paramètre qui doit être contrôlé afin que ces dernières n'interagissent pas entre elles, nous choisissons de le fixer à 18 Å (rapport c/a de la super-cellule = 10). Des études menées au préalable [23] indiquent qu'en général une distance de 15 Å est largement suffisante, mais nous avons choisi de prendre une marge de sécurité dans le cas où les plans relaxeraient dans le sens d'une expansion.

L'autre paramètre important à ajuster est l'échantillonnage de la zone de Brillouin ; nous choisissons de fixer alors la densité de points $\mathbf{K}=(K_x, K_y, K_z) = (8, 8, 1)$, le choix de K_z étant justifié par le fait que, dans la direction z de l'espace réel, le rapport c/a est très grand ($c/a = 10$).

Le calcul de la relaxation se fait par le biais de la méthode **BFGS**⁶, et la condition de convergence porte en même temps sur l'énergie et la force. Bien entendu, un calcul **SCF** est effectué avant chaque cycle **BFGS**.

La surface que nous avons choisi de simuler, dans le cadre de notre étude, est la surface (001). Étant la surface la plus simple, elle est la plus adaptée pour fournir une base solide et un point de comparaison pour d'ultérieures études sur les différentes surfaces de notre alliage.

3.2.1 Étude des surfaces Co_3Pt (001)

Nous entamons donc notre travail par la modélisation des différentes surfaces obtenues pour l'alliage Co_3Pt ; nous obtenons ainsi deux types de surfaces : pures et mixtes. L'étude se fait d'abord pour le cas paramagnétique afin d'établir le type de relaxation et simplifier ainsi les calculs dans le cas magnétique en utilisant les positions déjà relaxées du cas paramagnétique. Nous pouvons aussi, par le biais de ces deux études, déterminer l'effet du magnétisme sur les propriétés structurales des surfaces.

6. Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS)

a-1 Surface pure Co_3Pt , cas paramagnétique

Le tableau ci-dessous montre la relaxation sur les plans du slab par rapport aux positions dans le volume, le taux de relaxation nous permet aussi d'identifier les plans correspondants aux plans de surface et subsurface, mais aussi ceux devant représenter le volume. Les plans étant symétriques par rapport au plan central, nous choisissons de ne représenter qu'un seul côté, les autres ayant exactement les mêmes valeurs mais avec un signe moins.

Les quantités d_x (avec $x = 1, 2, 3, \dots$) représentent les distances entre deux plans successifs ; nous calculons alors leurs variations par rapport au volume selon la formule suivante :

$$\frac{\delta d_x}{d_0} = \frac{d_x - d_0}{d_0}$$

avec d_0 la distance en volume de deux plans successifs selon l'axe 1 0 0.

	$d_x - d_0$	$\frac{\delta d_x}{d_0} (\%)$
d_1	0.473	-5.4
d_2	0.507	+1.39
d_3	0.503	+0.51
d_4	0.5004	+0.09
d_5	0.5005	+0.11

TABLE 3.3 – Relaxation de surface pure pour le Co_3Pt para.

Les résultats présentés sur ce tableau, nous permettent de bien voir la relaxation des différents plans selon l'axe perpendiculaire à la surface, lors de la création de cette dernière. Ils nous permettent aussi de voir comment, pour faire face à cette brisure de symétrie, se comporte chaque plan, et d'identifier ceux correspondant à la surface, subsurface, et ceux qu'on peut assimiler à des plans de volume. D'après les résultats précédents, nous pouvons au moins identifier 3 plans de surface et 3 plans de volume (avec le plan central fixe).

Les positions finales, relaxées, obtenues dans l'étude de la surface paramagnétique, seront utilisées comme positions de départ dans le calcul portant sur le cas magnétique. Nous allons ainsi voir si l'introduction du magnétisme produit une quelconque influence sur la relaxation, mais plus important encore : comment le magnétisme de cet alliage évolue lors de la création de surface ?

a-2 Surface pure Co_3Pt , cas magnétique

Nous prenons comme positions de départ celles retrouvées lors du calcul paramagnétique pour la même surface, le but étant de rapprocher les plans le plus possible de leurs positions d'équilibre afin d'accélérer la convergence et réduire le temps de calcul.

Les résultats obtenus sont résumés dans la figure 3.7.

Remarque : Les plans sont assimilés à des plans de volume ou de surface en fonction du taux de relaxation, mais aussi du moment magnétique, en identifiant ce dernier à celui retrouvé en volume.

Nous pouvons observer sur la figure 3.7, que la relaxation produit globalement les mêmes effets que pour le cas para, la plus grande différence se situant en fait aux alentours des 1% pour le plan de surface, ce qui est négligeable. On peut dire ainsi que le magnétisme influe très peu sur les propriétés structurales lors de la création de surface, mais ce résultat reste à être confirmé dans la suite de notre étude.

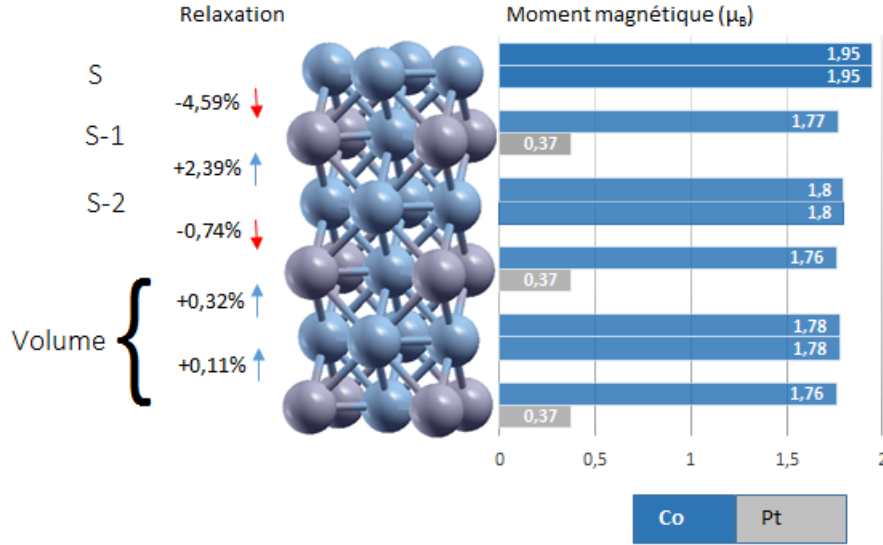


FIGURE 3.7 – Relaxation de surface pure Co_3Pt dans l'état magnétique, avec représentation des moments magnétiques individuels pour chaque type d'atomes.

Nous observons aussi que le moment magnétique du cobalt atteint un maximum de $1.95\mu_B$ pour le plan de surface, et avoisine très rapidement, dès le premier plan de subsurface, son moment en volume. Nous remarquons que le moment magnétique varie très légèrement selon que le plan soit un plan mixte ou un plan de pur cobalt ; dans les plans mixtes, les atomes de platine acquièrent un moment magnétique par hybridation et transfert de charge, contribuant à la baisse du moment du cobalt. Tandis que, dans les plans purs le moment du cobalt s'élève pour atteindre le moment obtenu dans les calculs portant sur le bulk de l'alliage Co_3Pt avec une précision de 0.8% .

b-1 Surface mixte Co_3Pt , cas paramagnétique

Nous entreprenons la même démarche que pour l'étude de la surface pure dans l'état paramagnétique, et nous dressons le tableau de résultats suivant :

	$d_x - d_0$	$\frac{\delta d_x}{d_0} (\%)$
d_1	0.473	-5.31
d_2	0.504	+0.79
d_3	0.501	+0.11
d_4	0.5004	+0.19
d_5	0.5005	+0.11

TABLE 3.4 – Relaxation de surface mixte pour le Co_3Pt para.

On remarque que le volume est atteint très vite, au bout du troisième plan de subsurface, et que seuls les deux plans limites relaxent de manière notable. Nous nous attendons à obtenir, approximativement, les mêmes résultats dans le cas magnétique et ainsi prédire une élévation remarquable du moment magnétique pour le cobalt sur les deux premiers plans, puis les moments magnétiques convergent vers ceux retrouvés en volume, pour le cobalt et platine, sur les plans plus profonds.

b-2 Surface mixte Co_3Pt , cas magnétique

En prenant toujours comme position de départ celle du cas paramagnétique, nous laissons notre système se relaxer. Les résultats sont résumés sur la figure 3.8.

Notre première remarque est de constater que l'état magnétique a une influence non négligeable sur la relaxation. On note que, par rapport à l'état paramagnétique, des variations de l'ordre de 3% apparaissent sur certains plans, ce qui ne peut pas être négligé.

Le moment magnétique du cobalt s'élève jusqu'à atteindre un maximum de $2.033\mu_B$ en surface, avec un moment de $0.423\mu_B$ pour le platine, soit une élévation de près de 25% du moment magnétique du cobalt par rapport au volume et $\sim 14.5\%$ pour le platine. L'atome de cobalt se retrouve dans ce cas précis quasi-isolé et possède un moment proche de celui de l'atome libre ($2.375\mu_B$).

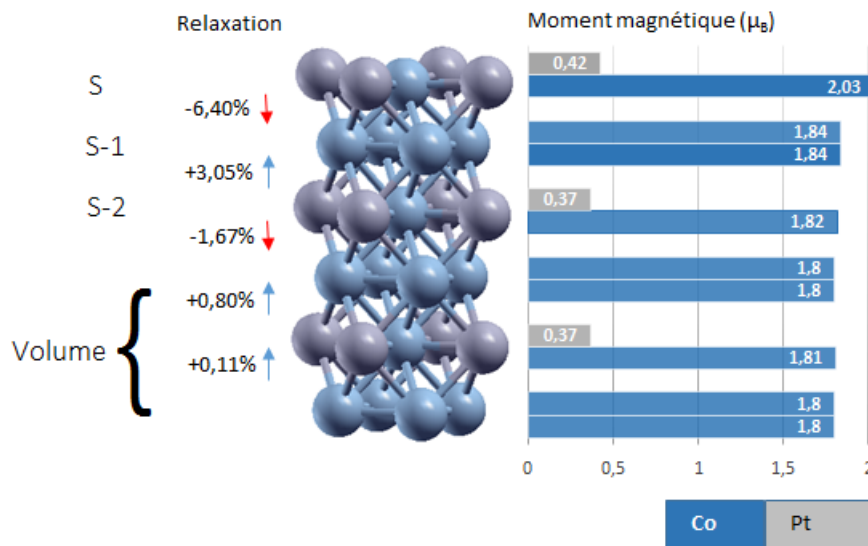


FIGURE 3.8 – Relaxation de surface mixte Co_3Pt dans l'état magnétique, avec représentation des moments magnétiques individuels pour chaque type d'atomes.

3.2.2 Étude des surfaces $CoPt_3$ (001)

Nous réalisons le même travail que celui mené dans le cadre de l'étude sur le Co_3Pt ; nous allons ainsi caractériser les propriétés des deux types de surfaces qui apparaissent aussi pour cette configuration, et nous observerons le comportement et l'influence de l'environnement (riche en platine) sur le magnétisme en général et sur le moment du cobalt en particulier.

a-1 Surface pure $CoPt_3$, cas paramagnétique

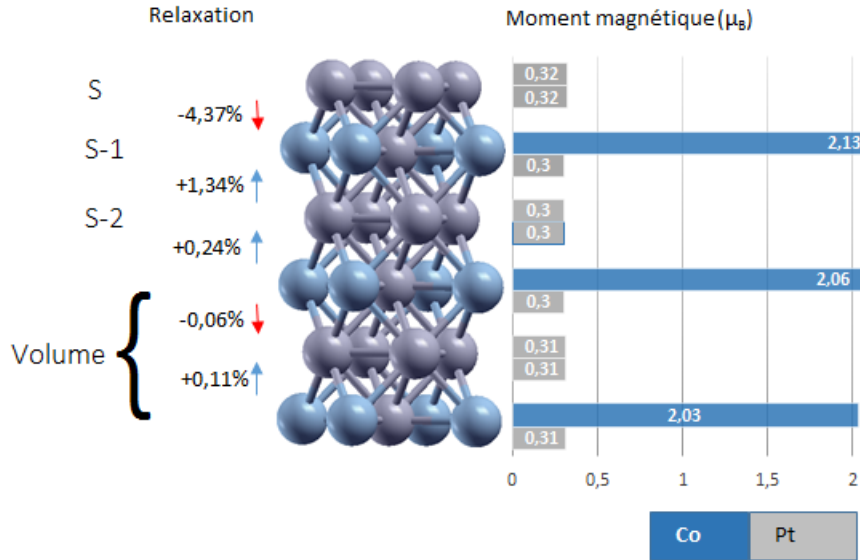
Le tableau ci-dessous présente les résultats obtenus en relaxation dans le cas d'une surface pure à l'état paramagnétique. On remarque que le taux de relaxation est moins prononcé que pour le même type de surface dans un environnement riche en cobalt, et que seul le plan de surface relaxe de manière prononcée.

	$d_x - d_0$	$\frac{\delta d_x}{d_0} (\%)$
d_1	0.4825	-3.49
d_2	0.5019	+0.39
d_3	0.5024	+0.49
d_4	0.5004	+0.14
d_5	0.5005	+0.11

 TABLE 3.5 – Relaxation de surface pure pour le $CoPt_3$ cas para.

a-2 Surface pure $CoPt_3$, cas magnétique

On voit sur la figure 3.9, que le magnétisme accentue l'effet de la relaxation, même si sa contribution reste globalement faible $\sim 1\%$. On peut aussi noter que les moments magnétiques restent quasiment identiques, même pour le cobalt situé sur le plan de subsurface qui n'augmente que de $0.8\mu_B$, ce qui est vraiment négligeable.


 FIGURE 3.9 – Relaxation de surface pure $CoPt_3$ dans l'état magnétique, avec représentation des moments magnétiques individuels pour chaque type d'atomes.

b-1 Surface mixte $CoPt_3$, cas paramagnétique

Nous effectuons les mêmes calculs de relaxation que précédemment pour la surface mixte. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.6. On remarque que le plan de surface relaxe toujours de la

	$d_x - d_0$	$\frac{\delta d_x}{d_0} (\%)$
d_1	0.4777	-4.45
d_2	0.5001	+0.02
d_3	0.5021	+0.43
d_4	0.5025	+0.5
d_5	0.5005	+0.11

 TABLE 3.6 – Relaxation de surface mixte pour le $CoPt_3$ cas para.

même manière et dans le même ordre de grandeur que ceux retrouvés dans les simulations précédentes mais avec une légère différence pour le plan de subsurface. En effet, on remarque que le plan de subsurface, qui est un plan de pur platine, ne relaxe quasiment pas, reste à savoir si l'introduction du magnétisme aura un quelconque effet sur la relaxation.

b-2 Surface mixte $CoPt_3$, cas magnétique

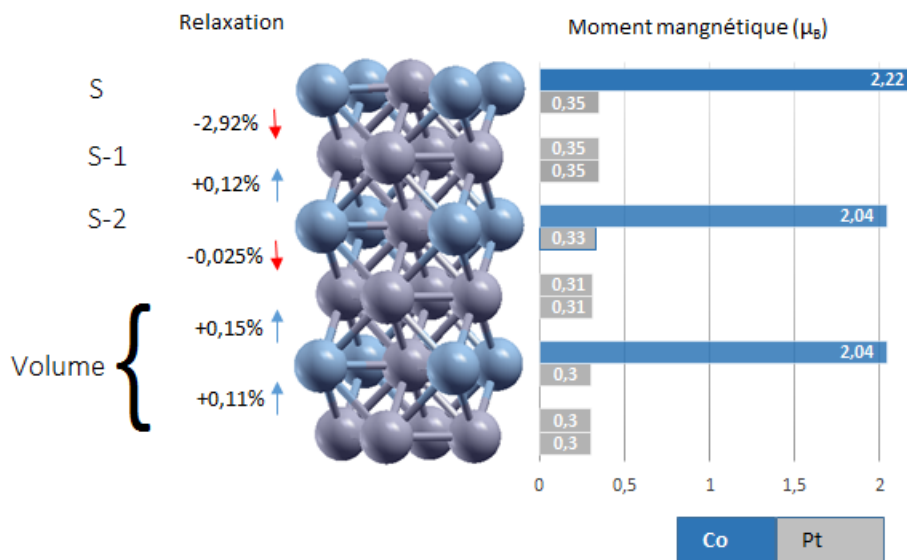


FIGURE 3.10 – Relaxation de surface mixte $CoPt_3$ dans l'état magnétique, avec représentation des moments magnétiques individuels pour chaque type d'atomes.

La figure 3.10 montre les résultats obtenus pour le calcul portant sur la surface mixte dans le cas magnétique. On voit bien que la tendance de la relaxation reste globalement la même, mais moins prononcée que pour le cas paramagnétique. Pour le plan de surface une variation de 2% apparaît par rapport au cas non magnétique, l'influence de l'alimentation possède dans ce cas une influence, qu'il faut prendre en compte, sur les propriétés structurales de la surface.

Le moment magnétique du cobalt avoisine, dans ce type de surface, son moment à l'état d'atome libre, et correspond à une élévation de près de 8%, tandis que celui du platine reste quasiment le même et ne subit aucune variation.

Remarques importantes :

- Lors de cette étude menée sur les deux types de surfaces pour chaque d'alliage, nous avons remarqué une tendance pour les atomes des plans de surface et de subsurface principalement, de se désaligner par rapport à ces mêmes plans. Ainsi nous observons un "décrochage" de l'atome de cobalt par rapport aux atomes de platine (ou inversement), bien que très faible, ce phénomène ne doit pas être, pour autant, négligé.

Nous avons du, à cause de ce phénomène, moyenner les position des plans lors du calcul en relaxation. Cette tendance n'apparaît que sur les plans mixtes de surface ou de subsurface.

- Les moments magnétiques obtenus et représentés dans les résultats précédents, proviennent du calcul des **DOS** projetées que nous n'avons pas jugé utile de représenter. Mais il serait tout de même intéressant de voir le comportement de la fonction d'onde lors de la création de surface.

3.2.3 Étude comparative avec CoPt $L1_0$

Les résultats de l'étude en surface du CoPt proviennent des travaux de M.Brahimi [23]. L'étude sur le CoPt a aussi été réalisée sous Quantum Espresso, ce qui en fait un bon point de comparaison en terme de techniques et méthodes utilisées.

Dans cette brève étude comparative, les résultats ne sont fournis que pour les moments magnétiques des 3 derniers plans de surface. Nous présentons alors les moments obtenus pour le CoPt dans le tableau suivant.

Plan	Surface Pure Co		Surface Pure Pt	
	Atome	Mom.Magn (μ_B)	Atome	Mom.Magn (μ_B)
S	Co	2.04	Pt	0.41
S-1	Pt	0.4	Co	2.03
S-2	Co	1.94	Pt	0.4

TABLE 3.7 – Tableau récapitulatif des moments magnétiques en surface pour CoPt.

a- Surfaces Co_3Pt

Pour le Co_3Pt , la couche en surface est soit mixte, avec alternance de Co - Pt, ou alors pure et ne contient que des atomes de cobalt. Tandis que pour le CoPt, la surface est soit pure platine ou pure cobalt. Nous ne comparons alors que les différents moments obtenus pour les 3 premières couches.

Pour la surface pure cobalt, le moment magnétique du Co en surface est de $1.95\mu_B$, assez proche du moment en surface pure cobalt du CoPt ($2.04\mu_B$) mais inférieur à ce dernier. Le moment du platine pour la couche S-1 est de $0.37\mu_B$ dans le cas du Co_3Pt et $0.40\mu_B$ dans le cas du CoPt pure Co, ces moment étant quasiment identiques. Pour S-2, le moment magnétique du cobalt se stabilise pour une valeur de $1.94\mu_B$ dans le cas du CoPt pure cobalt tandis qu'il prend $1.8\mu_B$ comme valeur du moment pour le Co_3Pt pure platine qui est la valeur qu'on retrouve dans le bulk pour la structure $L1_2$ du même alliage. Le même comportement peut être observé dans le cas de surface pure platine du CoPt où les moments magnétiques gardent les mêmes valeurs. Le fait que les moments soient plus élevés, dans le cas du cobalt, pour la structure $L1_0$, peut s'expliquer par le prolongement selon l'axe c. Une distance inter-plans plus élevée que celles des surfaces $L1_2$, augmentant ainsi le moment du Co.

Les observations dans le cas de la surface mixte de l'alliage Co_3Pt montrent que le moment magnétique du cobalt atteint $2.03\mu_B$ et celui du platine $0.43\mu_B$, résultats qui sont quasiment identiques à ceux obtenus pour le CoPt dans les deux configurations. Nous pouvons présumer que l'environnement riche en cobalt favorise cette situation, et que la faible proportion et interaction du platine avec le cobalt agissent de manière à ce qu'on obtienne une pseudo surface pure cobalt, ou un film hyper mince de cobalt d'environ 10 \AA .

b- Surfaces $CoPt_3$

Comme pour le Co_3Pt , ce système présente aussi deux types de surfaces, une surface pure platine ou une surface mixte.

Pour la surface pure platine, le moment magnétique en surface est moins important que celui retrouvé pour l'alliage CoPt ($0.32\mu_B$ contre $0.4\mu_B$), mais restent quand même assez proches. Pour S-1, dans ce type de surfaces, le moment du cobalt atteint un maximum de $2.13\mu_B$ qui est plus important que celui retrouvé pour le CoPt dans les deux configurations. Les moments convergent ensuite vers leurs valeurs en volume, dès la couche S-2.

Pour la surface mixte, les moments en surface du cobalt et platine sont respectivement $2.22\mu_B$ et $0.35\mu_B$, ce qui confirme qu'on atteint le maximum du moment du cobalt dans cet environnement riche en platine. L'évolution du moment du platine reste globalement la même quelque soit le type ou la nature de la surface.

D'un point de vue moment magnétique, l'alliage $CoPt_3$, et plus spécifiquement la surface mixte, porte le moment le plus élevé pour les atomes de cobalt. On peut émettre l'hypothèse que les atomes de cobalt se retrouvent ainsi isolés les uns des autres par les atomes de platine sur le même plan mais aussi des atomes de cobalts des plans inférieurs par une mono-couche de platine, faisant tendre ainsi le moment du cobalt à celui retrouvé pour l'atome libre.

CONCLUSION

Nous avons étudié, en utilisant une méthode *ab initio*, les propriétés magnétiques de l'alliage Co-Pt dans la phase $L1_2$ et des surfaces de ce dernier. Cet alliage constitue un bon candidat pour les applications en nanotechnologie et en stockage d'informations à haute densité, ce qui justifie l'intérêt de nos travaux.

Nous avons d'abord étudié le comportement de notre alliage en volume et déterminé les paramètres pertinents (paramètre de maille, énergie de coupure, maillage de la ZB, ...etc.) que nous utiliserons pour la simulation des différentes surfaces. Nous avons choisi la direction de symétrie la plus simple pour étudier le comportement structural et magnétique de notre alliage en surface : seules les surfaces (001) sont étudiées dans le cadre de notre travail.

Nous notons, à travers les résultats obtenus, que les moments magnétiques en surface restent sensiblement les mêmes, quelque soit le type de surface (mixte ou pure) et la stœchiométrie impliquée, et varient entre $1.95\mu_B$ - $2.13\mu_B$ pour le cobalt et $0.32\mu_B$ - $0.42\mu_B$ pour le platine. La seule exception est la surface mixte de l'alliage $CoPt_3$ qui présente un moment magnétique élevé pour le cobalt ($2.22\mu_B$). Ce moment est plus grand encore que ceux retrouvés pour les autres surfaces, même pour la structure $L1_0$ [23] ($2.04\mu_B$). Ces résultats rendent d'autant plus intéressante l'étude du système $CoPt_3$.

Nous avons comparé nos résultats à ceux obtenus dans la structure $L1_0$ qui, rappelons-le, cristallise dans le système tétragonal avec une forte anisotropie magnétique selon l'axe C (001). Les résultats sont du même ordre que ceux retrouvés pour la structure $L1_2$, qu'il s'agisse de la valeur des moments ($\pm 0.1\mu_B$) ou de l'ordre de grandeur de la relaxation ($\sim 4\%$). Seul le cas particulier de la surface mixte $CoPt_3$ diverge avec ces observations, et présente une augmentation du moment magnétique du cobalt.

En nous basant sur ces résultats, on peut proposer, comme perspectives, que les études ultérieures portant sur cet alliage doivent se concentrer sur la surface mixte (001) du $CoPt_3$ et vérifier la présence d'une anisotropie magnétique (ou sinon voir si on peut l'y induire⁷), le but étant de réaliser une étude complète sur cet alliage en particulier, et les alliages $Co - Pt$ de manière générale.

Les surfaces (111) sont aussi intéressantes à étudier, la plupart des travaux expérimentaux se base sur ce genre de surfaces, notamment pour l'alliage $CoPt_3$. L'intérêt étant d'observer des phénomènes tels que la **PMA** sur des cristaux, générés par épitaxie sur des substrats de saphir pour le $CoPt_3$, ou alors sur les dépôts de nanoparticules de cobalt sur du platine (111).

Il serait intéressant de combiner des méthodes *ab initio* et des méthodes de dynamique moléculaire pour étudier les alliages Co-Pt. On pourrait ainsi étudier leur comportement, non seulement à l'état fondamental, mais aussi à différentes températures de croissance (400 K - 1000 K). On pourrait aussi simuler l'environnement expérimental et prédire les résultats des manipulations. Réaliser une telle étude permettrait de confronter la théorie et l'expérience, et aussi, d'orienter les travaux expérimentaux. On peut éventuellement élaborer de nouvelles techniques et méthodes pour une nouvelle approche expérimentale et réduire les coûts de développement.

7. La température de croissance est un exemple de procédés permettant l'induction d'une anisotropie magnétique (**PMA**) [6].

Bibliographie

- [1] *A pseudopotential plane waves program (pwscf) and some case studies*, volume 67. Lecture Notes in Chemistry, 1996.
- [2] N.-W. Ashcroft and N.-D. Mermin. *Physique des solides*. january 2002.
- [3] N. BLANC. *Caractérisation structurale et magnétique de nanoparticules de CoPt : mise en évidence de la transition de phase A_1 vers $L1_0$* . PhD thesis, UNIVERSITE CLAUDE BERNARD (LYON 1), 2006.
- [4] M. Cadeville and J. Morán-López. Magnetism and spatial order in transition metal alloys : Experimental and theoretical aspects. *Physics Reports*, 153(6) :331 – 399, 1987.
- [5] K. R. Coffey, M. Parker, and J. Howard. High anisotropy $L1_0$ thin films for longitudinal recording. *Magnetics, IEEE Transactions on*, 31(6) :2737–2739, Nov 1995.
- [6] J. O. Cross, M. Newville, B. B. Maranville, C. Bordel, F. Hellman, and V. G. Harris. Evidence for nanoscale two-dimensional Co clusters in $CoPt_3$ films with perpendicular magnetic anisotropy. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 22(14) :146002, 2010.
- [7] C. Dahmani. *Interdépendance du magnétisme et de l'ordre spatial dans les alliages Ni-Pt et Co-Pt*. PhD thesis, Université Strasbourg 1 - Louis Pasteur, 1989.
- [8] C. E. Dahmani, M. C. Cadeville, J. M. Sanchez, and MorBn-Lopez. *Phys. Rev.*, 55(1208), 1985.
- [9] P. Entel and M. E. 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] P. Entel and M. E. Gruner. Large-scale ab initio simulations of binary transition metal clusters for storage media materials. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21(6) :064228, 2009.
- [11] C. FRAYRET. *Physico-Chimie de la Matière Condensée Application de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygene dans des électrolytes solides modeles et des conducteurs mixtes*. PhD thesis, UNIVERSITE DE BORDEAUX I, 2004.
- [12] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch. Quantum espresso : a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21(39) :395502, 2009.
- [13] O. Šipr, J. Minár, S. Mankovsky, and H. Ebert. Influence of composition, many-body effects, spin-orbit coupling, and disorder on magnetism of Co-Pt solid-state systems. *Phys. Rev. B*, 78 :144403, Oct 2008.
- [14] D. D. Johnson. Modified broyden's method for accelerating convergence in self-consistent calculations. *Phys. Rev. B*, 38 :12807–12813, Dec 1988.
- [15] S. Karoui, H. Amara, B. Legrand, and F. Ducastelle. Magnetism : the driving force of order in CoPt, a first-principles study. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 25(5) :056005, 2013.

- [16] C. Leroux, M. C. Cadeville, V. Pierron-Bohnes, G. Inden, and F. Hinz. Comparative investigation of structural and transport properties of $L1_0$ NiPt and CoPt phases; the role of magnetism. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 18(9) :2033, 1988.
- [17] D. Makarov. *CoPt and FePt magnetic alloys grown on van der Waals WSe_2 (0001) surfaces and on arrays of SiO_2 spherical particles*. PhD thesis, Konstanz University, 2008.
- [18] P. Modak, A. K. Verma, R. S. Rao, B. K. Godwal, and R. Jeanloz. Ab initio. *Phys. Rev. B*, 74 :012103, Jul 2006.
- [19] R. G. Parr and W. Yang. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford : Oxford University Press, 1989.
- [20] W. B. Pearson. *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*. Oxford : Pergamon, 1964.
- [21] G. Rodríguez-Rodríguez, J. L. Menéndez, A. Pérez-Junquera, A. Hierro-Rodríguez, N. Montenegro, D. Ravelosona, J. M. Alameda, and M. Vélez. Study of domain wall propagation in nanostructured CoPt multilayers by using antisymmetric magnetoresistance. *Journal of Physics : Conference Series*, 200(4) :042021, 2010.
- [22] J. M. Sanchez, MorBn-Lopez, C.Leroux, and M. C. Cadeville. Chemical and magnetic ordering in CoPt. *J.Physics*, C 8 :107, December 1988.
- [23] S.BRAHIMI and H.BOUZAR. Density functional study of CoPt $L1_0$ surfaces. *JIPC1*, Decembre 2013 Constantine.
- [24] D. S. SHOLL and J. A. STECKEL. *DENSITY FUNCTIONAL THEORY : A Practical Introduction*. WILEY, 2009.
- [25] Y. Wang, X. Zhang, Y. Liu, Y. Jiang, Y. Zhang, J. Wang, Y. Liu, H. Liu, Y. Sun, G. S. D. Beach, and J. Yang. Fabrication, structure and magnetic properties of $CoPt_3$, CoPt and Co_3Pt nanoparticles. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 45(48) :485001, 2012.
- [26] Y. Wang, X. Zhang, Y. Liu, Y. Jiang, Y. Zhang, and J. Yang. Microstructure and magnetic properties of $L1_0$ CoPt nanoparticles by Ag addition. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 70(3) :528–533, 2014.
- [27] Y. Wang, X. Zhang, Y. Liu, S. Lv, Y. Jiang, Y. Zhang, H. Liu, Y. Liu, and J. Yang. $\{L10\}$ CoPt–Cu nanoparticles for high-density magnetic recoding by sol–gel technique. *Journal of Alloys and Compounds*, 582(0) :511 – 514, 2014.
- [28] Weller, D., Brandle, H., Gorman, G., Lin, and N. H. Magnetic and magneto-optical properties of cobalt platinum alloys with perpendicular magnetic anisotropy. *Applied Physics Letters*, 61(22) :2726–2728, 1992.

Abstract

An increasing interest is shown for the Co-Pt alloys in the field of high density magnetic recording of information, and more specifically in the perpendicular magnetic recording. This method requires the presence of a perpendicular magnetic anisotropy, which we know is existing for the CoPt L1₀ alloy. Our study explores the structural and magnetic properties of the CoPt L1₂ alloys both in bulk and (001) surfaces. We also compare the magnetism in the L1₂ (001) surfaces with the results obtained for the L1₀ (001) surfaces. This work is a prelude to future studies aiming to characterize the magnetic properties of the Co-Pt L1₂ phase.

Résumé

Les alliages Co-Pt suscitent un intérêt grandissant dans le domaine des technologies de stockage à haute densité d'informations, et plus spécialement dans l'enregistrement magnétique perpendiculaire. L'un des prérequis de cette méthode est la présence d'une anisotropie magnétique perpendiculaire, que nous savons être présente dans le CoPt L1₀. Notre étude explore les propriétés magnétiques et structurales des alliages Co-Pt dans la phase L1₂ en volume et pour les surfaces (001). Nous comparons aussi, le magnétisme des surfaces (001) du CoPt L1₀ à nos résultats pour les surfaces (001) L1₂. Ce travail n'est qu'un prélude aux différentes études visant à caractériser les propriétés de la phase L1₂ du Co-Pt.