

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

THESE DE DOCTORAT

Spécialité : PHYSIQUE DES MATÉRIAUX ET DES COMPOSANTS

Présentée par :

Katia HAMMAR

THEME

**Étude structurale, électronique et magnétique de
matériaux artificiels : Anisotropie magnétique de
FePt-L1₀ en surface**

DEVANT LE JURY D'EXAMEN COMPOSÉ DE :

Mr. BOUZAR Hamid	Professeur	UMMTO	Président
Mr. ZIANE Abdelhamid	Professeur	UMMTO	Directeur
Mr. LABAYE Yvan	Maître de conférences	IMMM (Le MANS)	Co-directeur
Mr. MAHTOUT Sofiane	Professeur	U.A.M de Béjaia	Examineur
Mr. BELABBAS Imad	Professeur	U.A.M de Béjaia	Examineur
Mme. CHEBALLAH Yamina	Maître de conférences A	UMMTO	Examineur
Mme. MESSAD Leila	Maître de conférences B	UMMTO	Invité

ANNÉE : 16 JUILLET 2022

Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit a été, réalisé au Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ) de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO) en collaboration avec l'institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM).

Tout d'abord, je tiens à remercier chaleureusement Monsieur ZIANE Abdelhamid et Madame MESSAD Leila qui m'ont encadré durant ma thèse. Je suis très reconnaissant de toute l'aide qu'ils ont pu m'apporter au cours de ma thèse.

J'ai également eu la chance d'être dirigée et encadrée, ces trois dernières années, par Monsieur LABAYE Ivan, Maître de conférence à l'Université du Mans, cette thèse n'aurait pas été possible sans ses efforts et le temps qu'il m'a consacré. Qu'il trouve ici ma sincère gratitude pour sa grande patience et les conseils très précieux et pertinents qu'il m'a fourni. Merci d'avoir élargi ma vision de la recherche.

Je remercie Mr. Hamid BOUZAR, directeur du LPCQ, de me faire l'honneur de présider le jury de ma thèse, et d'avoir mis à notre disposition les moyens pour réaliser ce travail.

Que Monsieur MAHTOUT Sofiane, Professeur à l'Université Béjaia, Monsieur BELABBAS Imad, Professeur à l'Université Béjaia, Madame CHEBALAH Yamina, Maître de conférence A à l'université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou, veuillent trouver ici l'assurance de ma sincère reconnaissance pour avoir accepté de faire partie du jury.

Je tiens à présenter mes remerciements et ma reconnaissance à l'équipe NMM du Laboratoire IMMM du Mans qui m'a accueilli au sein de leur laboratoire.

Mes vifs remerciements vont au Pr. B. ARNAUD, Pr. F. CALVAYRAC, Pr. J. M. GRENÈCHE, Pr. N. RANDIANANTOANDRO (de IMMM) et le Pr. M. FARLES (Essen, Allemagne) pour toutes les discussions scientifiques.

Je tiens à présenter mes remerciements et ma reconnaissance à monsieur R. BUSSELEZ pour son aide en informatique, et à monsieur P. BURGESS pour sa disponibilité et le temps qu'il a consacré pour la relecture de la pu-

blication.

Mes remerciements les plus chaleureux vont également à Ghania, Sabrina et Dihia ingénieurs et secrétaire de LPCQ, ainsi qu'à Christiane, la secrétaire de l'IMMM.

Je remercie tous les amis et collègues du laboratoire LPCQ.

J'exprime tout mon amour et ma reconnaissance à toute ma famille en particulier mes parents et Moumen pour m'avoir soutenu et encouragé durant mes longues années d'études. Je les remercie chaleureusement.

Enfin, je ne pouvais terminer sans avoir une pensée spéciale pour Michèle pour son soutien, pour ses conseils et ses encouragements.

Table des matières

Table des figures	VIII
Table des tableaux	X
Introduction	1
1 Généralités sur le magnétisme	5
1.1 Généralités sur les métaux de transition et l'origine du ma- gnétisme	5
1.2 Énergies magnétiques	8
1.2.1 Énergie d'échange	9
1.2.2 Énergie dipolaire	11
1.2.3 Énergie Zeeman	11
1.2.4 Énergie d'anisotropie magnétique	12
1.2.4.1 Anisotropie magnétoélastique	13
1.2.4.2 Anisotropie de forme	14
1.2.5 Détermination expérimentale de l'énergie d'anisotropie	15
1.3 Généralités sur les propriétés structurales et magnétiques de l'alliage $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$	17
1.3.1 Structure cristallographique de l'alliage $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$. . .	18
1.4 Propriétés magnétiques de l'alliage FePt	19
1.4.1 Études théoriques et expérimentales	19
2 Méthodes de calcul ab initio de la structure électronique	21
2.1 Le problème à plusieurs corps	21
2.2 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	22
2.2.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn	23
2.2.2 Méthode de Kohn-Sham	24
2.2.3 Approximations de la fonctionnelle d'échange et de cor- rélation	26

2.2.3.1	Approximation de la densité locale (Local Density Approximation)	26
2.2.3.2	Approximation du Gradient Généralisé (Generalized Gradient Approximation)	27
2.3	Calculs de structure électronique	27
2.3.1	Théorème de Bloch et base d'ondes planes	27
2.4	Le code Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)	32
2.5	Approche microscopique de l'anisotropie magnétocristalline	35
2.5.1	Théorie des perturbations	35
2.5.2	Modèle de Bruno	36
2.5.3	Anisotropie magnétocristalline par la méthode Non-self-consistent basée sur le théorème de force	36
2.5.4	Anisotropie magnétocristalline par la méthode Self-consistent	37
3	FePt-L1₀ massif	38
3.1	Optimisation des paramètres de convergence	38
3.1.1	Optimisation de l'énergie de coupure	39
3.1.2	Maillage de la première zone de Brillouin	39
3.1.3	Paramètres de la maille	40
3.2	Propriétés électronique et magnétique du système FePt	41
3.2.1	Densités d'états électroniques	41
3.2.2	Moments magnétiques	42
3.3	Effet de la tétragonalité sur l'énergie d'anisotropie magnétocristalline	43
3.4	Conclusion	46
4	Propriétés structurales, électroniques et magnétiques du L1₀-FePt en couches minces	47
4.1	Introduction	47
4.2	Modèle d'extraction des anisotropies magnétiques de volume et de surface	49
4.3	FePt en surfaces parfaites	52
4.3.1	Choix du modèle de surface	52
4.3.2	Propriétés structurales	53
4.3.3	Propriétés électroniques	55
4.3.3.1	Densités d'états électroniques	55
4.3.4	Propriétés magnétiques	57
4.3.4.1	Moments magnétiques de spin	57
4.3.4.2	Ecart des moments magnétiques orbitaux	58
4.3.4.3	Énergies d'anisotropies magnétocristallines	59
4.4	Couches minces avec des défauts lacunaires	61

4.4.1	Propriétés structurales	61
4.4.2	Propriétés électroniques	63
4.4.2.1	Densités d'états électroniques	63
4.4.3	Propriétés magnétiques	64
4.4.3.1	Moments magnétiques de spin	64
4.4.3.2	Écarts des moments magnétiques orbitaux . .	66
4.4.3.3	Énergies d'anisotropies magnétocristallines . .	67
4.5	FePt en couches minces avec des défauts d'anti-sites	68
4.5.1	Propriétés structurales	68
4.5.2	Propriétés électroniques	70
4.5.2.1	Densités d'états locales	70
4.5.3	Propriétés magnétiques	71
4.5.3.1	Moments magnétiques de spins	71
4.5.3.2	Écarts des moments magnétiques orbitaux . .	72
4.5.3.3	Énergies d'anisotropies magnétocristallines . .	73
4.6	FePt en couches minces avec des défauts de plans planaires . .	75
4.6.1	Propriétés structurales	75
4.6.2	Propriétés électroniques	76
4.6.2.1	Densités d'états électroniques	76
4.6.3	Propriétés magnétiques	77
4.6.3.1	Moments magnétiques de spins	77
4.6.3.2	Écart des moments magnétiques orbitaux . .	78
4.6.3.3	Énergies d'anisotropies magnétocristallines . .	79
4.7	FePt en couches minces avec des adatoms	80
4.8	Propriétés structurales	81
4.9	Propriétés électroniques	84
4.9.1	Densités d'états électroniques	84
4.10	Moments magnétiques	86
4.10.1	Moments magnétiques de spin	86
4.10.2	Écarts des moments magnétiques orbitaux	86
4.10.3	Énergies d'anisotropies magnétocristallines	88
4.11	Conclusion	90

Bibliographie

96

Table des figures

1.1	Évolution de l'aimantation spontanée du Ni en fonction de la température [20].	7
1.2	Schéma d'un cycle d'hystérésis typique d'un matériau ferromagnétique doux (a) et dur (b). H_c est le champ coercitif, M_R l'aimantation rémanente et M_S l'aimantation à saturation. . .	8
1.3	Schéma illustratif des interaction de super-échange entre deux orbitales d des cations métalliques M_1 et M_2 via l'orbite $2p$ de l'oxygène, (a) : cas ferromagnétique, (b) : cas antiferromagnétique.	10
1.4	Variation du couplage J_{RKKY} en fonction de l'épaisseur t de la couche non magnétique (NM) séparant les couches métalliques M_1 et M_2 [31].	11
1.5	Schéma représentant l'interaction dipôle-dipôle entre deux moments séparés d'une distance r	12
1.6	Aimantation en fonction du champ magnétique orienté selon l'axe d'aimantation facile ou difficile. La zone hachurée donne accès à l'anisotropie effective K_{eff}	16
1.7	Énergies d'anisotropies par unité de surface du superréseau Co/Pd en fonction de l'épaisseur des couches de Co [39]. La pente de la droite correspond à l'anisotropie de volume K_V , son intersection avec l'axe des ordonnées à l'anisotropie de surface $2K_S$ et son intersection avec l'axe des abscisses à l'épaisseur critique $t_{\perp}$	17
1.8	Diagramme de phase de l'alliage FePt [42, 43]	18
2.1	Exemple d'un pseudo potentiel, fonction d'onde réelles et pseudo-fonction d'onde.	30
2.2	Séparation de l'espace physique en région d'augmentation et en région interstitielle.	31
2.3	Organigramme du calcul de Kohn-Sham auto-cohérent.	34

3.1	Évolution de l'énergie totale (a) et de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline (b) du système FePt massif.	39
3.2	Évolution de l'énergies totale et de la MAE en fonction de nombre de points k du système FePt.	40
3.3	Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de la maille tétragonale a_t du système FePt en surface.	41
3.4	Densités d'états électroniques du FePt en volume.	42
3.5	Variation de l'anisotropie magnétocristalline en fonction du rapport de tétragonalité c/a_t dans deux unités différentes . . .	45
3.6	Histogramme des valeurs de la MAE calculées pour le système FePt selon [100] d'après les références [9–12, 47, 105–118]. La courbe noire représente un ajustement de gaussienne des données.	45
4.1	Configurations asymétrique (a) et symétrique (b) du système FePt-L1 ₀	52
4.2	Schéma représentant l'empilement periodique des plans atomiques constituant les couches minces séparées par un vide. .	53
4.3	Énergie totale du slab en fonction de l'espace du vide pour un slab d'épaisseur de 9 couches.	54
4.4	Schéma illustratif vu de profil représentant la relaxation (déplacement selon l'axe Z) et la reconstruction (déplacement selon l'axe X) des atomes de surface.	54
4.5	Distances relatives (Fe-Pt) sur un film parfait de FePt de 19 couches pour les surfaces de terminaisons Fe ou Pt, notées Fe(S) et Pt(S).	56
4.6	Densités d'états électroniques (DOS) de surface (S), de sub-surface (S-1) et de sub-subsurface (S-2) des films de terminaisons parfaites en Fe :(a) et Pt :(b). Les lignes verticales en pointillés représentent le niveau de Fermi.	56
4.7	Moments magnétiques de spin calculés pour les surfaces parfaites avec terminaison Fe (a) ou Pt (b).	57
4.8	Variation des écarts des moments orbitaux ($\Delta \mu_L$) du FePt en film parfait avec terminaison Fe(cercle pleins) et Pt(carrés vides).	59
4.9	Énergies d'anisotropie magnétocristalline effective du FePt en couches minces, avec terminaisons parfaites de Fe (a) ou de Pt (b).	60

4.10	FePt en couches minces avec des lacunes sur les terminaisons Fe) noté $\text{Fe}^\square$) ou Pt (noté $\text{Pt}^\square$) : (a), et les distances interatomiques moyennes relatives du FePt en couches minces avec les défauts lacunaires (b).	62
4.11	Schéma de modification des distances inter-atomiques des surfaces $\text{Fe}^\square$: (a) et $\text{Pt}^\square$: (b). d_1 représente la distance inter-couche entre l'atome premier voisin (1) de la lacune et l'atome de sub-surface (S-1), d_2 la distance entre le second voisin (2) de la lacune et de l'atome de sub-surface (S-1).	63
4.12	Schéma de modification des distances inter-atomiques intracouches. a_0 représente la distance entre atomes premiers voisins dans la cellule non-reconstruite (origine). a_1 et a_2 représentent les nouvelles distances dans la cellule reconstruite.	64
4.13	Comparaison des densités d'états électroniques du FePt en couches minces avec et sans lacunes (surface parfaite) pour les terminaisons Fe : (a) et Pt : (b), respectivement. Fe1 et Fe2 représentent les fer premier et second voisin de la lacune.	65
4.14	Moments magnétiques de spin du Fe et du Pt de terminaison Fe et Pt en présence de lacunes de Fe(a) et Pt(b), respectivement.	65
4.15	Énergie d'anisotropie magnétocristalline effective des couches minces de FePt avec des lacunes de surface $\text{Fe}^\square$ (a) et $\text{Pt}^\square$ (b).	68
4.16	Schéma de déplacement des distances inter-atomiques inter-couches des surfaces (3Fe,1Pt) : (a) et (3Pt,1Fe) : (b). d_1 représente la distance inter-couche entre l'atome premier voisin (1) et l'atome de sub-surface, d_2 entre le second voisin (2) et l'atome de sub-surface.	69
4.17	Distances relatives inter-atomiques inter-couches du FePt en films minces avec les terminaisons Fe et Pt en présence d'antisites.	69
4.18	Schéma de déplacement des distances inter-atomiques intracouches : a_0 représente la distance intra-couche entre l'atome de la cellule non reconstruite, a_1 de la cellule reconstruite et a_2 de la cellule voisine.	70
4.19	Densités d'états électroniques (DOS) de plan de surface pour les films FePt de terminaison (3Fe,1Pt) : (a) et (3Pt,1Fe) : (b). Fe1 (Pt1) représente les fer premier voisin et Fe2 (Pt2) second voisin. Les lignes verticales en pointillés marquent le niveau de Fermi.	71
4.20	Écarts des moments magnétiques orbitaux des films minces de surface (3Fe,1Pt) et (3Pt,1Fe).	72

4.21	Énergies d'anisotropie magnétocristalline effective du FePt en couches minces pour les surfaces (3Fe,1Pt) : (a) et (3Pt,1Fe) : (b).	74
4.22	Distances inter-atomiques relatives du FePt en couches minces avec les doubles terminaisons FeFe et PtPt.	75
4.23	Densités d'états électroniques (DOS) des atomes de Fe (S) et de Pt(S) avec les doubles terminaisons Fe-Fe (a) ou Pt-Pt (b). Les lignes verticales en pointillés représentent le niveau de Fermi.	76
4.24	Moments magnétiques de spin des films avec les doubles terminaisons Fe-Fe (a) et Pt-Pt (b).	77
4.25	Énergies d'anisotropie magnétocristalline effective du FePt avec double terminaison Fe-Fe (a) et Pt-Pt (b).	79
4.26	Schéma des différents sites d'adsorption des adatoms sur la surface (001) du FePt en film mince, (a) : vue globale (adsorbat + substat), et (b) : vue de dessus.	81
4.27	FePt en couches minces avec les adatoms de Fe et de Pt sur les terminaisons Fe ou Pt.	82
4.28	Distances relatives interatomiques du FePt en couches minces avec des adatoms Fe ou Pt.	83
4.29	Densités d'états électroniques des différentes configurations avec adatoms de Fe et Pt.	84
4.30	Moments magnétiques de spin du FePt de terminaisons de Fe et Pt en présence d'adatom de Fe ou de Pt, (a) : Fe ^s -Fe ^a , (b) : Fe ^s -Pt ^a , (c) : Pt ^s -Fe ^a , (d) : Pt ^s -Pt ^a	87
4.31	Écart des moments magnétiques orbitaux des films minces FePt (001) avec les terminaisons Fe et Pt en présence d'adatoms de Fe ou de Pt sur les surfaces de Fe ou de Pt	87
4.32	Énergies d'anisotropie magnétocristalline effective du FePt en films minces avec des adatoms de Fe ou de Pt.	88

Liste des tableaux

3.1	Comparaison des paramètres de maille d'équilibre avec les valeurs théoriques et expérimentales du système FePt massif issues de la littérature.	41
3.2	Comparaison des moments magnétiques de spins et des moments orbitaux calculés du FePt en volume avec des valeurs issues de la littérature.	43
4.1	Comparaison des valeurs de moments magnétiques de spin avec les valeurs trouvées dans la littérature.	58
4.2	Comparaison des valeurs de K_v obtenues par ajustement avec la valeur trouvée par le calcul sur le FePt massif (K_v^B).	60
4.3	Distances inter-atomiques inter-couches (d_i) et intra-couches (a_i) des surfaces $\text{Fe}^\square$ et $\text{Pt}^\square$. d_1 représente la distance au premier voisin, d_2 au second voisin. a_0, a_1 et a_2 sont définies sur la figure 4.12.	63
4.4	Distances inter-atomiques inter-couches (d_i) et intra-couches (a_i) des surfaces $\text{Fe}^\square$ et $\text{Pt}^\square$. d_1 représente la distance au premier voisin, d_2 au second voisin. a_0, a_1 et a_2 sont définies sur la figure 4.12. M_1 et M_2 sont les moments magnétiques de spin des atomes premier et second voisin en surface.	66
4.5	Comparaison des $\Delta \mu_L$ moyens du FePt en couches minces de surface avec et sans lacunes, pour les terminaisons Fe et Pt.	66
4.6	Comparaison des valeurs de K_v obtenus par ajustement avec la valeur trouvée par le calcul en massif (K_v^B).	67
4.7	Distances inter-atomiques inter-couches (d_i) et intra-couches (a_i) individuelles pour les films avec les terminaisons (3Fe,1Pt) et (3Pt,1Fe). d_1 représente la distance au premier voisin, d_2 au second voisin et d_3 anti-site (S) à l'atome de premier voisin de sub-surface. a_0 représente la distance de la cellule non reconstruite, a_1 de la cellule reconstruite et a_2 de la cellule voisine.	71

4.8	Comparaison des moments magnétiques de spins des atomes premier, second voisins et anti-site (notés 1,2,3 sur la figure 4.16) pour les films de terminaisons (3Fe,1Pt) et (3Fe,1Pt).	72
4.9	Comparaison des valeurs des $\Delta \mu_L$ (par atome) en surface et en volume des films minces (3Fe,1Pt), (3Pt,1Fe), et films parfaits.	73
4.10	Comparaison des valeurs de K_v obtenu par l'ajustement avec la valeur du FePt massif (K_v^B).	73
4.11	Comparaison des distances interatomiques calculées avec ceux de la littérature.	76
4.12	Comparaison des valeurs de $\Delta \mu_L$ des films minces, allant de la surface au volume, pour les terminaisons Fe-Fe, Pt-Pt, et surfaces parfaites.	78
4.13	Comparaison des valeurs de K_v obtenues par ajustement avec la valeur trouvée par le calcul sur le FePt massif (K_v^B).	79
4.14	Comparaison des moments magnétiques de spins, en surface (S) et en sub-surface(S-1) pour les terminaisons Fe-Fe et Pt-Pt.	80
4.15	Énergies d'adsorption et distances entre les adatoms et les substrats dans les différentes configurations.	83
4.16	Distances relative inter-atomique ($\Delta d_{ij}/d_0$) entre adatome et atome de surface. $\Delta a/a_0$ représente la variation des distances intra-couche des atomes de la surface.	84
4.17	Comparaison des valeurs de K_v obtenues par ajustement avec la valeur trouvée par le calcul sur le FePt massif (K_v^B).	89
4.18	Énergies d'anisotropie de surface (K_s) pour les différentes configuration de l'adsorption.	89
4.19	Énergies d'anisotropie de surface (K_s) des surfaces parfaites, surfaces avec défauts lacunaires et planaires.	89

Introduction

Les études sur les matériaux magnétiques suscitent un grand intérêt au sein de la communauté scientifique et technique, du fait de leur application dans de nombreux domaines. Parmi ces domaines l'enregistrement magnétique reste un challenge majeur[1].

Ce challenge réside dans l'augmentation de la capacité de stockage des disques durs tout en diminuant la taille du support d'information passant de l'échelle du micromètre à celle du nanomètre, qui peut alors être affecté par la limite super-paramagnétique.

Afin de maintenir la stabilité thermique, la barrière énergétique qui se définit par le produit de l'anisotropie (K_{eff}) et du volume (V) du grain individuel ($E_B = K_{eff}.V$) doit être supérieure à l'énergie de fluctuation thermique ($k_B.T$, k_B la constante de Boltzman). Or, la diminution du volume des grains conduit à la diminution de la barrière énergétique ($K_{eff}.V$). Ceci est l'un des obstacles majeurs à la miniaturisation des dispositifs de stockage magnétique.

L'une des principales stratégies qui permet de dépasser cette limite et de maintenir la stabilité thermique consiste à augmenter l'anisotropie magnétique des matériaux afin de conserver l'information magnétique stockée. Pour cela les matériaux magnétiques à anisotropie perpendiculaire, en particulier, l'alliage FePt dans la phase ordonnée $L1_0$ de constante d'anisotropie suffisamment grande ($K_u \simeq 7-10 \cdot 10^7$ erg/cm³) [2–4] permet des densités de stockage allant jusqu'à 4 Tb/in² [5]. En effet, l'alliage FePt- $L1_0$ offre des applications potentielles technologiques telles que l'enregistrement magnétique assisté par la chaleur (HAMR) [6, 7] ou comme support d'enregistrement ultra haute densité [8]. La forte anisotropie magnétocristalline (MAE) de FePt- $L1_0$ résulte de la forte interaction spin-orbite (SOI) du Pt ainsi que l'hybridation entre les états $3d$ du Fe et $5d$ du Pt [9–12].

Par ailleurs, au cours des dernières années, des travaux théoriques et expérimentaux se sont concentrés sur l'étude des propriétés magnétiques à dimension réduite. En raison de la réduction de la coordination des systèmes magnétiques, une énergie magnétique significative provient de la surface ou

de l'interface [13].

L'anisotropie magnétocristalline qui évolue avec l'épaisseur des films minces [14] ainsi que les terminaisons de surfaces [15, 16] peut être séparée phénoménologiquement en contribution de volume et en contribution de surface et/ou d'interface. L'anisotropie magnétique de surface a été mise en évidence expérimentalement par Gradmann et al. [17] quelques années après sa prédiction par Louis Néel. Cependant, elle reste un défi pour les études théoriques et expérimentales, elle est peu connue dans le cas des films minces.

L'objectif ambitieux de ce travail consiste à étudier l'énergie d'anisotropie magnétocristalline des films minces FePt-L1₀ orientés selon la direction (001), en particulier, l'évolution des énergies d'anisotropie de surface en fonction de l'environnement atomique (terminaisons de surface) et cristallographique (surface parfaite ou avec défaut) des films minces considérés. Pour une bonne estimation des énergies d'anisotropie de surface en valeur et en direction, nous avons proposé une méthode d'extraction des énergies d'anisotropie volumique et surfacique basée sur un modèle phénoménologique classique. Les résultats trouvés pouvant ensuite être exploités pour simuler des systèmes macroscopiques [18, 19], en utilisant des modèles de simulations atomiques.

Ce manuscrit s'articule autour de quatre chapitres.

Dans le premier chapitre nous rappelons quelques notions sur le magnétisme. Nous exposons les différents termes d'énergie magnétique et nous décrivons les matériaux étudiés.

Le second chapitre, donne un bref aperçu sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, qui est à la base des méthodes de calculs ab-initio de la structure électronique, comme elle expose les différentes approximations sur lesquelles repose cette théorie, et le code de calcul VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package), ainsi qu'un bref aperçu sur les modèles théoriques utilisés pour calculer les énergies d'anisotropies.

Le troisième chapitre présentera les résultats obtenus concernant les paramètres de convergence, les propriétés électroniques et magnétiques du FePt-L1₀ en massif. Un intérêt particulier sera porté à l'anisotropie magnétocristalline.

Le quatrième et dernier chapitre est essentiellement divisé en deux parties. Dans la première partie nous présentons une introduction méthodologique de la modélisation des surfaces, ainsi que le modèle phénoménologique utilisé pour la meilleure estimation des énergies d'anisotropie de surface.

Nous supposons que l'anisotropie de surface est portée par le plan de surface, et celle du volume par les plans internes avec une valeur proche de la valeur d'anisotropie de volume trouvée dans le système FePt-L1₀ en massif. Nous utiliserons la théorie de la fonctionnelle de la densité pour calculer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques, en particulier l'énergie d'anisotropie magnétique effective du FePt-L1₀ films minces de surface parfaite avec terminaisons fer ou platine.

La deuxième partie est consacrée à la détermination des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des films minces de FePt avec des défauts lacunaires, défauts en anti-sites, défauts de plans étendus et adatome.

Notre but est de dégager des tendances générales de comportement de l'énergie d'anisotropie magnétique de surface avec la composition en surface.

Enfin, une conclusion générale contenant les principaux résultats obtenus et une perspective de recherche est présentée à la fin de ce manuscrit.

Chapitre 1

Généralités sur le magnétisme

Dans ce chapitre, nous allons présenter brièvement quelques notions et concepts essentiels du magnétisme, avec un éclairage particulier sur la notion d'anisotropie. Nous clôturerons ce chapitre par une introduction des propriétés magnétiques et structurales des alliages FePt qui constituent le sujet de cette thèse.

1.1 Généralités sur les métaux de transition et l'origine du magnétisme

Le Fer, le Cobalt et le Nickel sont des métaux de transition de la première série du tableau périodique, connus par la présence de moment magnétique non nul qu'ils soient purs ou en alliage. Ils possèdent une aimantation spontanée en absence de champ magnétique. Le magnétisme de ces métaux est d'un intérêt fondamental et technologique car ils entrent dans la composition de la grande majorité des matériaux magnétiques utilisés dans la vie de tous les jours.

Les propriétés magnétiques des matériaux résultent de leurs moments magnétiques atomiques provenant du spin et du moment cinétique de leurs électrons. Les matériaux magnétiques sont classés selon leur comportement magnétique en deux catégories : matériaux magnétiques non-coopératifs ou non-ordonnés tel les diamagnétiques et les paramagnétiques [20, 21] et les matériaux magnétiques coopératifs (magnétisme ordonné) comme les ferromagnétiques, les antiferromagnétiques et les ferrimagnétiques [20, 21].

Dans le magnétisme non coopératif, les interactions entre les atomes sont soit intrinsèquement faibles, soit faibles devant l'agitation thermique. Les matériaux qui relèvent de ces modèles n'ont pas d'aimantation spontanée et

ne présentent donc pas d'ordre magnétique à longue distance (cas des matériaux paramagnétiques et diamagnétiques).

Les matériaux diamagnétiques sont des matériaux qui ne comportent que des atomes non-magnétiques, sous l'influence d'un champ magnétique extérieur, le mouvement orbital des électrons est légèrement modifié. Le courant induit génère une aimantation dans la direction opposée de celle du champ magnétique appliqué. Ils sont caractérisés par une susceptibilité magnétique relative négative et très faible de l'ordre 10^{-5} [22].

Les matériaux paramagnétiques sont caractérisés par la présence d'une compétition entre les corrélations d'échange qui veulent aligner les moments atomiques et l'énergie thermique. Dans l'état paramagnétique c'est l'énergie thermique qui l'emporte. En présence d'un champ magnétique extérieur, l'agitation thermique empêche l'alignement partiel de ces moments magnétiques atomiques dans la direction du champ magnétique appliqué. Ils sont caractérisés par une aimantation positive et une susceptibilité positive de l'ordre 10^{-4} à 10^{-5} .

Pour le magnétisme coopératif, on a de fortes interactions d'échange, suffisantes pour développer un ordre magnétique à longue distance pour des températures inférieures à la température critique. Les spins portés sur des atomes voisins sont soit parallèles pour les ferromagnétiques ou antiparallèles pour les antiferromagnétiques.

Les matériaux ferromagnétiques présentent un alignement des moments magnétiques qui est dû à l'échange d'électrons [21].

Sous l'influence des forces d'échange, les moments magnétiques s'ordonnent parallèlement [20, 24]. A basse température l'aimantation du matériau atteint son maximum et décroît avec l'augmentation de la température jusqu'à s'annuler pour une température critique notée : T_C pour les matériaux ferromagnétiques et T_N pour les matériaux anti-ferromagnétiques. Au delà de cette température critique les matériaux ont un comportement paramagnétique (voir figure 1.1).

Dans les matériaux antiferromagnétiques les moments magnétiques voisins s'arrangent de façon antiparallèles. Leurs moments magnétiques sont donc opposés [20, 23].

Les matériaux antiferromagnétiques se composent donc de deux sous-réseaux magnétiques aimantés en sens opposé. L'aimantation de l'ensemble est donc nulle.

La susceptibilité d'un matériau antiferromagnétique atteint son maximum pour une température critique dite température de Néel T_N [23, 24]. Au delà de cette température, le matériau se comporte comme un paramagnétique.

Dans le cas où les moments sont antiparallèles mais de module différents [21, 24], on parle de matériaux ferrimagnétiques. Dans ces matériaux, il y a au moins deux sous réseaux magnétiques opposés mais des moments magnétiques différents. Ces matériaux présentent une aimantation non nulle en l'absence de champ magnétique.

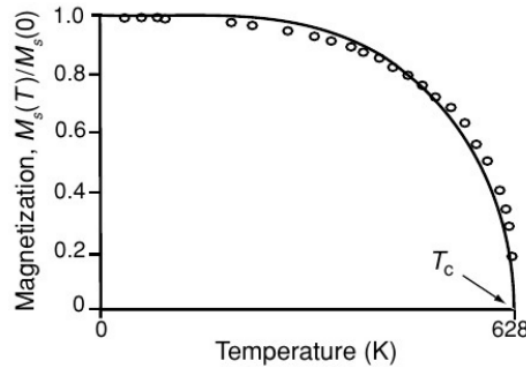


FIGURE 1.1 – Évolution de l'aimantation spontanée du Ni en fonction de la température [20].

Les matériaux magnétiques sont caractérisés par des propriétés dites intrinsèques et extrinsèques.

Les propriétés intrinsèques, telles la température de Curie, l'aimantation à saturation et l'anisotropie magnétocristalline, dépendent de la composition chimique de la structure magnétique.

Les propriétés extrinsèques (champ coercitif et aimantation rémanente) dépendent elles, de la microstructure magnétique.

Lorsqu'un champ magnétique alternatif, H , est appliqué à un échantillon, la magnétisation répond selon un schéma connu sous le nom de cycle d'hystérésis (figure 1.2). En général, et d'un point de vue pratique, on utilise le cycle d'hystérésis des matériaux magnétiques pour remonter à certaines grandeurs physiques, telles que l'aimantation rémanente (M_R) qui est l'aimantation résiduelle à champ nul après la saturation et le champ coercitif (H_C) qui correspond au champ inverse qu'il faut appliquer pour ramener l'aimantation à zéro après la saturation.

On classe les matériaux magnétiques en deux catégories selon la valeur du champ coercitif du matériau : matériaux durs et matériaux doux.

Pour les matériaux magnétiques doux, la coercivité doit être aussi petite que possible (au dessous de 10^2 A/m^{-1}). Ces matériaux sont faciles à magnétiser. On trouve leur domaine d'application dans les moteurs électriques, les noyaux de transformateur et autres composants. Ils se caractérisent par une forte aimantation à saturation et un cycle d'hystérésis relativement étroit.

L'étroitesse du cycle conduit à une faible dissipation d'énergie par effet d'hystérésis, ce qui est souhaitable pour les noyaux destinés à être utilisés dans des champs magnétiques alternatifs.

Les matériaux magnétiques doux les plus courants sont le fer doux, les alliages Fe-Si, Ni-Fe et les ferrites douces.

Les matériaux magnétiques durs sont caractérisés par des cycles d'hystérésis larges donc des champs coercitifs élevés (entre 10^3 et 10^5 A/m⁻¹). Ils sont souvent utilisés pour fabriquer des aimants permanents.

Le phénomène d'hystérésis est présent dans de nombreux domaines allant de la mécanique à la biologie et caractérise un effet mémoire des actions subies par un système. Pour les hystérésis magnétiques, leur interprétation demande une compréhension des mécanismes d'aimantation et de désaimantation ¹.

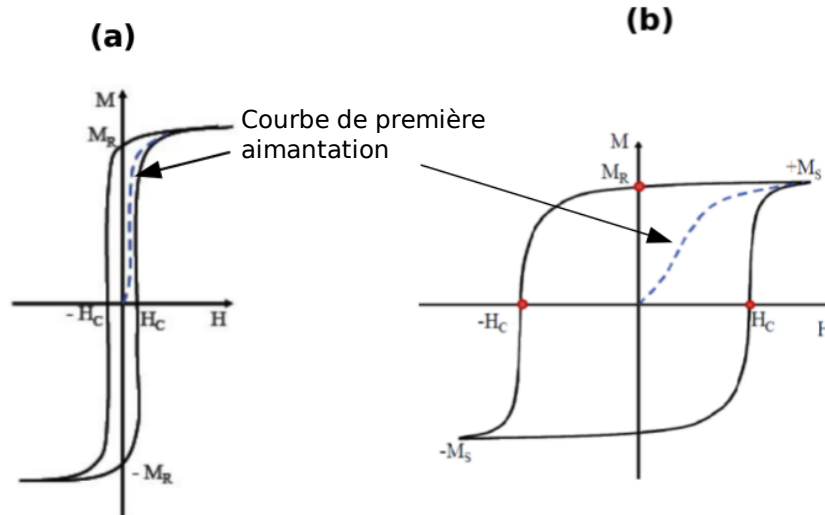


FIGURE 1.2 – Schéma d'un cycle d'hystérésis typique d'un matériau ferromagnétique doux (a) et dur (b). H_C est le champ coercitif, M_R l'aimantation rémanente et M_S l'aimantation à saturation.

1.2 Énergies magnétiques

L'énergie régissant le comportement magnétique d'une couche ferromagnétique dans l'état d'équilibre est magnétiquement déterminée par un com-

1. The hysteresis loop is central to technical magnetism ; physicists endeavour to explain it, materials scientists aim to improve it and engineers work to exploit it : M.Coey [20]

promis entre quatre énergies concurrentes [25] :

$$E_{tot} = E_{ech} + E_{dip} + E_{zeeman} + E_{anis} \quad (1.1)$$

Les énergies sont respectivement l'énergie d'échange, l'énergie dipolaire (anisotropie de forme), l'énergie Zeeman et l'énergie d'anisotropie magnétique.

1.2.1 Énergie d'échange

L'énergie d'échange a une origine purement quantique, liée à la répulsion coulombienne entre deux électrons proches voisins tout en respectant le principe d'exclusion de Pauli qui interdit aux deux électrons d'entrer dans le même état quantique.

Pour un matériau ferromagnétique, le couplage est positif et tend à aligner tous les spins dans la même direction.

La forme la plus simple de l'énergie d'échange entre deux spins S_i et S_j est exprimée par le modèle d'Heisenberg, un modèle qui permet de traiter de manière quantique la dépendance en spin d'un système de plusieurs électrons. D'un point de vue pratique, on traite souvent l'hamiltonien de Heisenberg de manière classique :

$$E_{ech} = - \sum_{i,j} J_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (1.2)$$

où $J_{i,j}$ est l'intégrale d'échange entre les sites i et j et $\vec{S}_i, \vec{S}_j$ sont les moments magnétiques supposés centrés sur les atomes magnétiques i et j . Une valeur positive de $J_{i,j}$ favorise un alignement parallèle des moments magnétiques (ferromagnétique), tandis qu'une valeur négative de $J_{i,j}$ favorise un alignement antiparallèle (matériau ferrimagnétique ou antiferromagnétique) [26]. Les interactions d'échange peuvent être de courte ou de longue portée. Les mécanismes d'échange sont classés en deux catégories : les échanges directs et les échanges indirects.

Pour l'**échange direct** (entre sites i et j) l'énergie cinétique des électrons est minimisée par formation de liaison chimique, l'orbitale liante est favorisée, l'énergie d'échange est extrêmement faible et souvent négative ($J < 0$). Dans les solides, l'interaction d'échange directe requiert un recouvrement d'orbitale. Les distances éloignées entre les ions magnétiques ne permettent pas toujours ce recouvrement, de nombreux mécanismes d'échange sont **indirects** tel le super-échange, l'interaction RKKY,...etc. Pour les isolants à base d'éléments d , le mécanisme de **super-échange** est

très courant lorsque les ions magnétiques sont séparés par des ions non-magnétiques. La figure 1.3 schématise un exemple typique de super-échange, cas des atomes d'orbitale p de l'oxygène qui se chevauchent avec les orbitales d . Les électrons p sont ainsi délocalisés sur deux ions d produisant l'interaction d'échange indirecte.

Généralement, la nature du superéchange dépend de l'amplitude des moments magnétiques des atomes de métal, de chevauchement orbital entre le métal et l'élément non métallique et de l'angle de liaison. Le couplage est plus fort, généralement anti-ferromagnétique, lorsque l'angle approche les 180° .

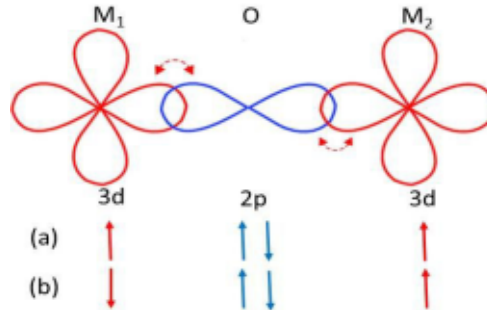


FIGURE 1.3 – Schéma illustratif des interactions de super-échange entre deux orbitales d des cations métalliques M_1 et M_2 via l'orbitale $2p$ de l'oxygène, (a) : cas ferromagnétique, (b) : cas antiferromagnétique.

L'échange indirect RKKY (Ruderman Kittel [27], Kasuya [28], Yosida [29]) se produit dans les métaux avec des moments magnétiques localisés sur des sites dans une matrice métallique non magnétique (voir figure 1.4-a). Cette interaction se fait par l'intermédiaire des électrons de conduction du cristal [21, 30].

L'hamiltonien de l'interaction RKKY est un hamiltonien d'échange entre le spin S_1 d'un premier moment magnétique local et le spin S_2 d'un second moment magnétique distant. Il s'exprime comme suit :

$$H_{RKKY} = -J_{RKKY}(t)\vec{S}_1\vec{S}_2 \quad (1.3)$$

où J_{RKKY} est la constante de couplage de l'interaction RKKY qui dépend de la distance t .

L'interaction RKKY est une interaction très forte et à longue distance, elle est oscillante avec la distance entre sites (Figure 1.4-b [31]).

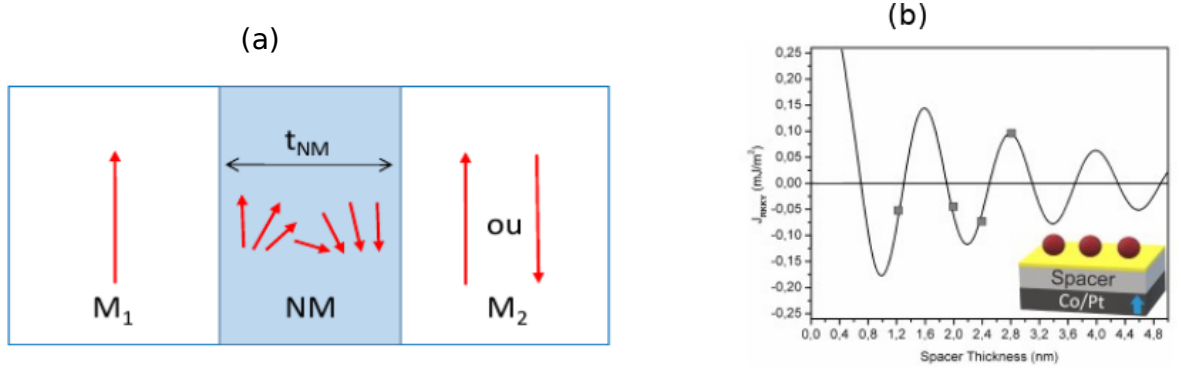


FIGURE 1.4 – Variation du couplage J_{RKKY} en fonction de l'épaisseur t de la couche non magnétique (NM) séparant les couches métalliques M_1 et M_2 [31].

1.2.2 Énergie dipolaire

L'énergie dipolaire E_{dip} est considérée comme l'une des sources d'anisotropie la plus importante dans les matériaux macroscopiques. Le couplage dipolaire est une interaction à longue portée entre deux dipôles magnétiques. L'énergie des deux dipôles magnétiques μ_1 et μ_2 séparés par une distance r (figure 1.5) est donnée par :

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - \frac{3}{r^2} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r}) (\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r})) \quad (1.4)$$

L'effet de l'interaction dipolaire consiste à démagnétiser le système magnétique, elle peut donc également être appelée terme de démagnétisation. Pour un film mince ou un matériau magnétique massif, le matériau magnétique sera divisé en petits volumes appelés domaines magnétiques, pour réduire l'énergie totale. La taille du domaine magnétique est déterminée par la compétition entre l'énergie de la paroi du domaine et l'énergie de démagnétisation (énergie dipolaire versus énergie d'échange versus énergie d'anisotropie).

1.2.3 Energie Zeeman

L'énergie Zeeman décrit l'interaction entre les moments magnétiques (μ_1 et μ_2) et le champ magnétique appliqué H . Elle tend à aligner les spins selon la direction du champ appliqué. L'énergie Zeeman peut être définie comme :

$$E_{Zeeman} = -\mu_0 \vec{M} \cdot \vec{H}, \quad (1.5)$$

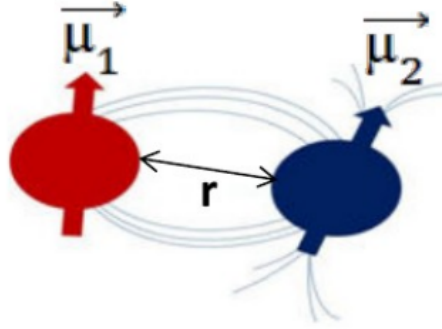


FIGURE 1.5 – Schéma représentant l'interaction dipôle-dipôle entre deux moments séparés d'une distance r .

avec M l'aimantation du matériau, H le champ appliqué et μ_0 la perméabilité du vide.

1.2.4 Énergie d'anisotropie magnétique

L'anisotropie est une propriété fondamentale des matériaux magnétiques [32, 33].

L'énergie d'anisotropie magnétocristalline traduit l'existence d'un terme d'énergie libre dépendant de l'orientation de l'aimantation par rapport aux axes cristallins. Il est plus facile d'aimanter un échantillon dans certaines directions cristallographiques que dans d'autres [34].

L'aimantation totale d'un cristal préfère s'aligner le long d'axes privilégiés pour minimiser son énergie.

Cette anisotropie est la conséquence de l'interaction spin-orbite, qui est un effet relativiste qui couple le moment cinétique de spin avec le moment cinétique orbital.

L'énergie d'anisotropie magnétocristalline E_{anis} dépend fortement de la structure cristalline. L'anisotropie présente dans une structure cubique n'est pas la même que celle présente dans une structure hexagonale. En symétrie cubique, trois axes de faciles aimantations perpendiculaires les uns aux autres existent. Dans le cas d'une symétrie hexagonale, l'anisotropie prend une seule direction préférentielle orientée suivant l'axe c de la structure. Le matériau présente ainsi une anisotropie uni-axiale.

Pour les cristaux cubiques (Fe, Ni), l'énergie d'anisotropie s'écrit :

$$E_{anis}^{cub} = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2 \alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2, \quad (1.6)$$

où $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ sont les cosinus directeurs de l'aimantation par rapport aux axes cubiques, et K_1, K_2 sont les constantes d'anisotropies du matériau.

Pour les cristaux hexagonaux (Co), l'expression de l'énergie d'anisotropie est donnée par :

$$E_{anis} = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^6 \theta \cos(6\phi) \quad (1.7)$$

θ et ϕ sont les angles sphériques usuels, entre l'aimantation et la direction d'anisotropie uni-axiale.

Il existe d'autres types d'interactions qui peuvent apporter de l'anisotropie au système, comme l'anisotropie magnétoélastique, l'anisotropie de forme ou l'anisotropie de surface. Ce dernier terme a été évoqué pour la première fois par Louis Néel en 1954 [13] et se présente généralement comme une anisotropie perpendiculaire à la surface d'une couche ultra-mince. Cette anisotropie tend à rendre l'aimantation perpendiculaire au plan de la couche, comme montré par Carcia et *al.* [35] sur des super-réseaux de Pd/Co.

Dans un matériau massif, l'anisotropie magnétocristalline et l'anisotropie de forme représentent les contributions principales à l'anisotropie magnétique. La présence de surfaces ou d'interfaces induit des anisotropies supplémentaires modifiant profondément le comportement de l'aimantation.

1.2.4.1 Anisotropie magnétoélastique

L'énergie d'anisotropie magnétoélastique résulte des contraintes extérieures liées à la déformation de la maille cristalline. Cette déformation agit sur la distance inter-atomique, change la direction de l'aimantation au sein du matériau et induit une modification des propriétés magnétiques. Cet effet induit une énergie appelée énergie magnéto-élastique.

L'existence d'une anisotropie magnétoélastique est essentiellement dûe au couplage spin-orbite [23].

Généralement, c'est dans le cas de films minces et de nanoparticules que le paramètre de maille peut présenter une déformation importante. Cet effet peut induire des contraintes élastiques à la surface ou à l'interface et qui dépendent de l'épaisseur du film. Ces contraintes peuvent s'étendre au-delà d'une seule épaisseur [14]. L'énergie magnétoélastique par unité de volume prend la forme :

$$E_{me} = -K_{me} \sin^2 \theta \quad (1.8)$$

avec $K_{me} = 3/2 \lambda \sigma$, l'anisotropie magnétique induite par la contrainte σ , λ est la constante de magnétostriction. On remarque que cette énergie à le

même type de dépendance en $\sin^2\theta$ que le premier terme de l'anisotropie uni-axiale.

1.2.4.2 Anisotropie de forme

L'anisotropie de forme appelée aussi énergie magnétostatique provient du champ démagnétisant $\vec{H}_d$ qui dépend de l'orientation de l'aimantation par rapport à la forme du matériau. L'aimantation choisit naturellement la direction de l'échantillon pour laquelle le champ démagnétisant est minimal. En effet, lorsque le matériau est sphérique, l'énergie magnétostatique est nulle, mais elle prend des valeurs non négligeables si la symétrie n'est plus sphérique. Lorsque le matériau est un ellipsoïde allongé, la contribution de l'énergie magnétostatique peut être de même ordre de grandeur que l'énergie magnétocristalline. L'anisotropie de forme est une propriété extrinsèque des matériaux non sphériques [23], son expression est donnée par :

$$E_{forme} = -\frac{1}{2} \int \mu_0 \vec{M} \vec{H}_d dV = \frac{1}{2} \mu_0 V (N_x M_x^2 + N_y M_y^2 + N_z M_z^2) \quad (1.9)$$

avec N_x, N_y, N_z et M_x, M_y, M_z les composantes de tenseur du champ démagnétisant et de l'aimantation suivant les directions x, y et z respectivement. μ_0 est la perméabilité du vide et V est le volume de la particule.

Anisotropie de surface

L'anisotropie de surface, comme l'a souligné Néel en 1954 [13], est basée sur la rupture de symétrie à la surface magnétique par rapport au volume. Il a proposé un modèle phénoménologique du couplage magnétocristallin décrivant à la fois l'énergie d'anisotropie magnétostrictive et l'énergie d'anisotropie magnétocristalline de surface.

A l'aide des constantes de magnétostriction, mesurées expérimentalement, il a prédit l'ordre de grandeur de l'anisotropie magnétocristalline de surface. En plus de l'importance historique ce modèle, il permet de donner une interprétation extrêmement simple de l'origine physique du phénomène, ainsi que des ordres de grandeurs corrects.

La densité d'énergie d'anisotropie de surface E_s est exprimée par l'équation :

$$E_s = K_s \sin^2\theta \quad (1.10)$$

avec K_s la constante d'anisotropie de surface, θ l'angle entre l'aimantation et la normale à la surface.

Dans le cas des systèmes de petites tailles, la contribution de l'anisotropie de

surface à l'anisotropie effective du système devient prépondérante.

Il n'est pas toujours facile de distinguer les différents types d'anisotropie, c'est pourquoi on utilise une constante d'anisotropie effective K_{eff} qui regroupe les différentes contributions d'anisotropie :

$$K_{eff} = f(K_v, K_{forme}, K_s) \quad (1.11)$$

où K_v , K_{forme} et K_s sont les constantes d'anisotropie de volume, de forme et de surface, respectivement.

Dans le cas de nanoparticules sphériques de diamètre D , cette dernière expression prend la forme suivante [36] :

$$K_{eff} = K_v + K_s/D \quad (1.12)$$

où D est le diamètre des nanoparticules et K_s est une anisotropie de surface effective dans la même direction que celle du volume.

1.2.5 Détermination expérimentale de l'énergie d'anisotropie

L'anisotropie magnétique peut être mesurée à partir de la réponse dynamique ou statique d'un matériau à une excitation magnétique.

La réponse dynamique peut être mesurée par résonance ferromagnétique (FMR) ou par diffusion Brillouin (BLS pour Brillouin Light Scattering).

Pour mesurer la réponse statique de couches magnétiques, on utilise des méthodes de magnétométrie de torsion, de magnétométrie de torsion oscillante, l'effet K_{err} magnéto-optique, le VSM (Vibrating Sample Magnetometer) ou le magnétomètre SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) [37, 38].

L'énergie d'anisotropie magnétique peut être extraite à partir de la différence de comportement d'un matériau magnétique soumis à un champ magnétique dans et hors de la direction d'aimantation facile. Comme le montre la figure 1.6, l'aire hachurée entre les courbes d'aimantation mesurées pour les deux directions du champ appliqué permet d'obtenir l'énergie d'anisotropie magnétique.

$$K_{eff} = \int_{axe\ difficile} \mu M \cdot dH - \int_{axe\ facile} \mu M \cdot dH \quad (1.13)$$

Dans les films minces magnétiques, en raison de la brisure de symétrie ainsi que du rapport volume/surface, les surfaces ont un impact important sur les propriétés magnétiques. Ce qui donne une anisotropie de surface/interface comme l'avait prédit Néel [13].

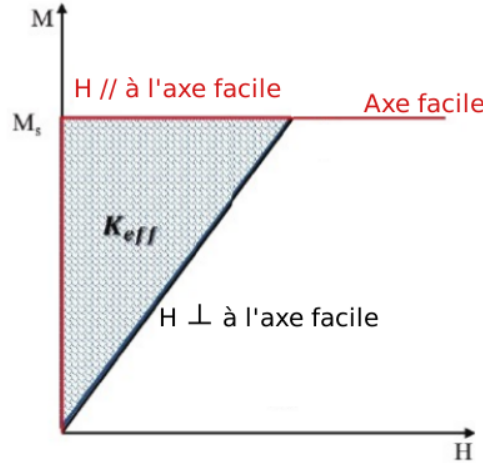


FIGURE 1.6 – Aimantation en fonction du champ magnétique orienté selon l’axe d’aimantation facile ou difficile. La zone hachurée donne accès à l’anisotropie effective K_{eff} .

L’anisotropie effective K_{eff} a donc deux contributions majeures, une anisotropie de volume K_V et une anisotropie de surface K_S , exprimée sous la forme :

$$\begin{aligned} K_{eff} &= K_V + 2K_S/t, \\ K_{eff}.t &= K_V.t + 2K_S \end{aligned} \tag{1.14}$$

où t correspond à l’épaisseur du film et le facteur 2 représente les deux surfaces libres.

L’origine de l’anisotropie provient principalement de deux sources : l’interaction spin-orbite et l’interaction magnétique dipolaire.

La contribution volumique (K_V) englobe l’anisotropie de volume magnéto-cristalline et l’anisotropie de forme qui tend à aligner l’aimantation dans la direction de la plus grande taille de l’échantillon.

Comme illustré sur la figure 1.7 pour des multicouches Co/Pd, la pente de la droite représentant $K_{eff}.t$ en fonction de l’épaisseur t permet d’extraire les paramètres K_V , K_S et l’épaisseur critique $t_{\perp}$ en deçà de laquelle l’aimantation est perpendiculaire aux couches.

L’intersection avec l’axe vertical donne la contribution totale à l’anisotropie de surface ou d’interface (K_S), dont la contribution relative augmente avec la diminution de l’épaisseur t du film magnétique.

La pente donne la contribution volumique (K_V) qui est généralement plus

petite que le terme d'énergie de démagnétisation ($-\frac{1}{2} \mu_0 M_s^2$) dans les échantillons macroscopiques.

L'épaisseur critique est donnée par $t_{\perp} = \frac{-2K_s}{K_v}$. Au-dessus de l'épaisseur critique, la contribution volumique est supérieure à la contribution surfacique. Par conséquent, l'énergie d'anisotropie effective devient négative, l'aimantation est parallèle aux couches magnétiques.

Ce modèle phénoménologique permet de représenter l'anisotropie magnétique en fonction de l'épaisseur des couches minces.

Inspiré par ce modèle phénoménologique, et en utilisant les calculs *ab initio*, nous allons présenter dans le chapitre 4 la quantification des énergies d'anisotropie magnétocristalline des films minces FePt.

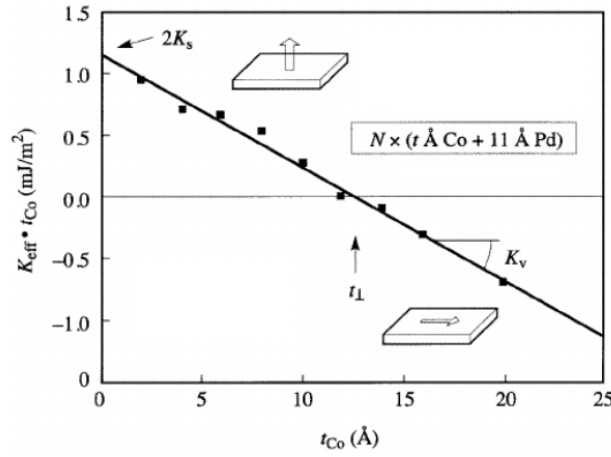


FIGURE 1.7 – Énergies d'anisotropies par unité de surface du superréseau Co/Pd en fonction de l'épaisseur des couches de Co [39]. La pente de la droite correspond à l'anisotropie de volume K_v , son intersection avec l'axe des ordonnées à l'anisotropie de surface $2K_s$ et son intersection avec l'axe des abscisses à l'épaisseur critique $t_{\perp}$.

1.3 Généralités sur les propriétés structurales et magnétiques de l'alliage $\text{Fe}_x \text{Pt}_{1-x}$

Le système Fe-Pt est d'un grand intérêt pour ses propriétés magnétiques. La forte anisotropie de la phase ordonnée du système équiatomique FePt, le magnétisme des couches minces ou des multicouches, ont attiré l'attention de nombreuses équipes en raison des applications possibles pour l'enregistrement magnétique [40], ou pour la fabrication d'aimants permanents [41].

1.3.1 Structure cristallographique de l'alliage $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$

Le système $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ est un alliage binaire composé de deux métaux de transition Fe ($3d$) et Pt ($5d$), ayant une configuration électronique : $3d^7 4s^1$ pour le Fe et $4s^1 5d^9$ pour le Pt. L'alliage $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ cristallise dans la structure CuAu et se présente sous plusieurs phases selon la valeur de x et la température (voir la figure 1.8).

Selon la composition chimique, trois phases peuvent se distinguer : une phase chimiquement désordonnée A_1 (Fe, Pt), et deux phases chimiquement ordonnées, $L1_0$ et $L1_2$.

- La structure ordonnée $L1_0$ présente la phase tétragonale centrée avec une composition théorique $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$. Elle est difficile à obtenir expérimentalement.

- La structure ordonnée $L1_2$ qui est une alternance de plans mixtes et purs, est présentée sous deux configurations : la phase $\text{Fe}_{75}\text{Pt}_{25}$ riche en Fe et pauvre en Pt, et la phase $\text{Fe}_{25}\text{Pt}_{75}$ riche en Pt et pauvre en Fe.

- La structure A_1 présente un alliage désordonné de la structure cristallographique cfc.

Dans la suite de ce travail, nous allons nous focaliser sur l'étude de la structure atomique et le magnétisme du système FePt dans la phase $L1_0$ dans sa structure primitive (structure tétragonale), qui est un empilement alterné de deux sous-réseaux occupés par des atomes de Fe puis Pt situés aux positions respectives (0 0 0) et (0,5 0,5 0,5) de la maille élémentaire, avec des constantes de réseau $a = b \neq c$, et des angles $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

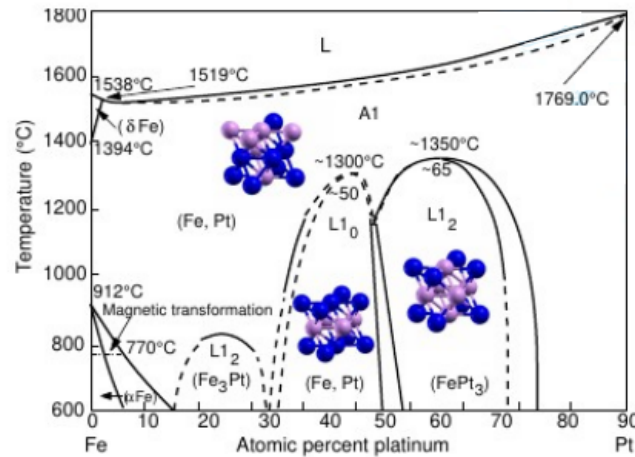


FIGURE 1.8 – Diagramme de phase de l'alliage FePt [42, 43]

1.4 Propriétés magnétiques de l'alliage FePt

Le magnétisme de l'alliage FePt est essentiellement dû à la différence entre le nombre d'électrons de spins majoritaires et de spins minoritaires qui peuplent les bandes $3d$, ainsi que l'accroissement de l'énergie cinétique lié au transfert d'électrons, par une hybridation des bandes $3d$ (spin up) vers les bandes $3d$ (spin down).

La description qualitative de la condition nécessaire à l'apparition du magnétisme est donnée par le modèle des électrons itinérants, connu sous le nom de modèle de Stoner [44] formulé par :

$$I \cdot n(E_F) > 1, \quad (1.15)$$

où I est le paramètre de Stoner ou paramètre d'échange répulsif entre les électrons des bandes de spins opposés, et $n(E_F)$ est la densité d'état au niveau de Fermi E_F .

Ce modèle permet d'expliquer le ferromagnétisme des éléments $3d$ (Fe, Co, Ni) et le paramagnétisme des éléments $4d$ (Pd)- $5d$ (Pt). Le passage de la première série à la seconde a pour conséquence de diminuer les densités d'états au niveau de Fermi. Les bandes d , responsables du magnétisme de ces éléments de transition sont fortement perturbées. Ainsi, dans le cas du FePt, par hybridation, les moments magnétiques de spin et orbital du Fe et du Pt augmentent par rapport à ceux du Fe(bcc) et du Pt(fcc).

1.4.1 Études théoriques et expérimentales

L'alliage FePt dans la phase $L1_0$ est l'un des matériaux qui présente une grande anisotropie magnétique uni-axiale [45, 46]. La gigantesque valeur de la constante d'anisotropie, environ 7×10^7 erg/cm³, conduit à un champ coercitif de 116 kOe dans le cas d'un retournement cohérent de l'aimantation d'une particule mono-domaine de FePt.

D'un point de vue fondamental, l'origine de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline dans le système FePt et d'autres alliages de métaux de transition ou métaux nobles a fait l'objet d'intenses recherches théoriques [9–12, 47–50]. Il a été montré que l'hybridation entre les orbitales $5d$ du Pt (forte interaction spin-orbite (SOI)) et celles de $3d$ du Fe (fortement polarisées) est à l'origine de la forte énergie d'anisotropie magnétocristalline dans le FePt [9–12, 47]. Pour les métaux de transition $3d$, en utilisant la théorie des perturbations, et cela en supposant que la partie échange est plus grande que la largeur de la bande $3d$ qui est à moitié remplie, Bruno [51] a montré que l'énergie d'anisotropie magnétocristalline devrait être directement proportionnelle à

l'anisotropie du moment orbital. Suivant ce raisonnement, il a été calculé pour le FePt qu'une contribution dominante à l'énergie d'anisotropie magnétocristalline provient de l'atome de Fe [9, 50], où l'anisotropie du moment orbital du Fe serait renforcée par l'hybridation avec les états $5d$ du Pt. Cependant, ce rôle dominant de l'anisotropie du moment orbital dans les métaux $3d$ a été remis en question pour les alliages binaires $3d-5d$ [52]. Selon Solov'ev et ses co-auteurs [11], l'énergie d'anisotropie magnétocristalline serait entièrement liée au sous-réseau de Pt, tandis que les atomes $3d$ n'agiraient que comme une source de magnétisme en induisant du décalage d'échange des bandes dans l'atome de Pt via l'hybridation orbitale. De ce point de vue [47], l'anisotropie du moment orbital du Pt serait le facteur dominant.

Chapitre 2

Méthodes de calcul ab initio de la structure électronique

Afin d'étudier le comportement des matériaux à l'échelle atomique et de comprendre les propriétés des matériaux d'un point de vue théorique, la mécanique quantique fournit un outil puissant qui permet de traiter l'équation de Schrödinger. La résolution de cette équation poly-électronique étant très complexe, sa simplification en un système d'équations mono-électroniques est plus aisée à résoudre numériquement, notamment grâce à quelques approximations.

Deux catégories principales peuvent être distinguées : les méthodes semi-empiriques qui font appel à des résultats expérimentaux et les méthodes de premiers principes ou ab initio qui ne requièrent aucun paramètre ajustable. Les méthodes ab initio permettent de simuler et de calculer les différentes propriétés physico-chimiques de systèmes de plus en plus complexes.

Afin d'étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du système FePt-L1₀ en volume et en films minces, nous avons utilisé code de calcul ab-initio VASP. Dans ce qui suit, nous rapporterons les principaux points sur lesquels reposent ces codes, à savoir les approximations fondamentales associées à la DFT, qui est à la base de nos calculs.

2.1 Le problème à plusieurs corps

La détermination des propriétés d'un système composé de N électrons en interaction, et de M ions repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger, qui permet d'obtenir la fonction d'onde à plusieurs corps Ψ , pour un système d'électrons et de noyaux en interaction (de l'ordre de 10^{23} particules à l'échelle macroscopique).

Ce problème peut être résolu en utilisant des méthodes approximatives. Le système quantique à N électrons est décrit par une fonction $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \cdots \mathbf{r}_N, R_1, R_2 \cdots R_M)$, où $\mathbf{r}$ est la coordonnée spatiale de chaque électron, R est la coordonnée spatiale des noyaux.

Les propriétés des systèmes quantiques non relativistes indépendants du temps sont déterminées par l'équation de Schrödinger [53] :

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \cdots \mathbf{r}_N, R_1, R_2 \cdots R_M) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \cdots \mathbf{r}_N, R_1, R_2 \cdots R_M) \quad (2.1)$$

$\hat{H}$, Ψ et E sont respectivement l'hamiltonien, la fonction d'onde à N corps et l'énergie totale du système.

L'hamiltonien du système solide en unités atomiques est donné par :

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_{i=1}^M \frac{1}{2M} \nabla_{\mathbf{R}_i}^2 - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \sum_i^M \sum_{j>i}^M \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \\ & - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \end{aligned} \quad (2.2)$$

où, M et N sont le nombre de noyaux et d'électrons dans le système, M_i , Z et $\mathbf{R}$ sont la masse, numéro atomique et la position des noyaux et $\mathbf{r}$ la position des électrons. Les deux premiers termes de l'équation 2.2 représentent, respectivement, la contribution de l'énergie cinétique des noyaux et des électrons. Les autres termes constituant l'énergie potentielle de Coulomb représentent, respectivement, la répulsion ion-ion, l'attraction ion-électron et la répulsion électron-électron. Cependant, la répulsion numérique directe de l'équation de Schrödinger 2.2 reste difficile, à cause du couplage des mouvements des électrons et des noyaux dont les coordonnées ne peuvent pas être traitées séparément. Bien que l'approximation de Born-Oppenheimer permet de découpler les électrons et les ions, l'équation aux valeurs propres reste difficile à évaluer. Plusieurs approximations ont été développées afin rendre la résolution de cette équation par calcul accessible.

2.2 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité, notée DFT pour "Density Functional Theory", est une théorie exacte qui permet la bonne description des propriétés de l'état fondamental. Afin de résoudre le problème à plusieurs

électrons, la DFT consiste à utiliser la densité électronique comme une variable centrale inconnue, plutôt que la fonction d'onde à plusieurs électrons. Cette approche a été proposée initialement par Thomas et Fermi dans les années 1920 [54, 55]. Ce modèle simplifie considérablement le problème, puisque la densité ne contient que trois degrés de liberté. Le problème d'électrons à plusieurs corps est basé uniquement sur la densité d'électrons $n(r)$, généralisé plus tard par Hohenberg et Kohn [56].

2.2.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

La DFT a été formulée par deux théorèmes fondamentaux. Ces théorèmes concernent tout système constitué d'électrons évaluant dans un potentiel extérieur $v_{ext}(r)$.

Théorème 1

Le premier théorème [56] consiste à justifier théoriquement la relation entre le potentiel et la densité électronique. A une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique $v_{ext}(r)$. L'énergie de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons en interaction placés dans un potentiel externe $v_{ext}(r)$ est une fonctionnelle unique de la densité électronique $n(r)$:

$$E[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[n(\mathbf{r})] \quad (2.3)$$

où $E[n(\mathbf{r})]$ est la fonctionnelle d'énergie, $F[n(\mathbf{r})]$ est une fonctionnelle universelle de la densité électronique $n(r)$ uniquement, qui contient les contributions cinétique et coulombienne à l'énergie et qui ne dépend pas du système. Le terme $\int n(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ représente l'interaction noyaux-électrons. Le problème est donc de déterminer $F[n(\mathbf{r})]$ qui est indépendant de $v_{ext}(\mathbf{r})$. $F[n(\mathbf{r})]$ est la somme d'une fonctionnelle d'énergie cinétique $T[n(\mathbf{r})]$ et une fonctionnelle d'interaction électron-électron V_{ee} donnée par :

$$F[n(r)] = T[n(r)] + V_{ee}[n(r)] \quad (2.4)$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \int \int n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[n(r)] \quad (2.5)$$

où l'intégrale représente la répulsion électron-électron, $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ est l'énergie d'échange et de corrélation qui décrit toutes les contributions quantiques à N-corps qui ne sont pas prises en compte dans l'approximation de Hartree [57].

Théorème 2

La fonctionnelle de l'énergie totale $E[n(\mathbf{r})]$ du système poly-électronique est minimale lorsque la densité électronique $n(\mathbf{r})$ coïncide avec celle de l'état fondamental.

Nous appliquons le principe variationnel à l'énergie totale de l'état fondamental non dégénéré $E[n(\mathbf{r})]$, avec la densité électronique $n(\mathbf{r})$ comme variable variationnelle :

$$\frac{\delta E}{\delta n} = \epsilon \quad (2.6)$$

où ϵ est une constante de Lagrange qui impose la contrainte relative à la conservation du nombre de particules :

$$\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N_e, \quad (2.7)$$

Nous obtenons l'équation fondamentale de la DFT suivante :

$$\frac{\delta E[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta F[n(\mathbf{r})]}{\delta n} \quad (2.8)$$

La résolution de cette équation nécessite la connaissance de la fonctionnelle universelle $F[n(\mathbf{r})]$, ce que ne donnent pas les théorèmes de Hohenberg et Kohn.

2.2.2 Méthode de Kohn-Sham

En 1965, Kohn et Sham [58] ont proposé une méthode dans laquelle le système réel à plusieurs particules est remplacé par un autre système fictif de N électrons sans interaction mais entourées par un potentiel effectif fictif v_{ext} .

L'énergie exacte de l'état fondamental d'un système en interaction dans un potentiel extérieur v_{ext} est donnée sous la forme suivante :

$$E[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + \int v_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (2.9)$$

Le principe variationnel appliqué à cette dernière équation donne :

$$\frac{\delta E[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{T_s[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + v_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \epsilon \quad (2.10)$$

L'idée de Kohn et Sham était d'établir un système où l'énergie cinétique pourrait être déterminée exactement, car c'était un problème majeur dans la théorie de Thomas-Fermi.

La comparaison de cette équation avec l'équation similaire pour un système d'électrons non-interagissants, se déplaçant dans un potentiel effectif v_{ext} ,

$$\frac{\delta E [n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s [n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + v_{KS}(\mathbf{r}) = \epsilon \quad (2.11)$$

Les deux équations sont identiques sous la condition que le potentiel effectif de Kohn-Sham ($v_{KS}(\mathbf{r})$) soit donné par :

$$v_{KS}(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{XC}(\mathbf{r}) \quad (2.12)$$

avec $v_H(\mathbf{r})$ le potentiel de Hartree,

$$v_H(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2.13)$$

et

$v_{XC}(\mathbf{r})$ le potentiel d'échange-corrélation,

$$v_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc} [n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.14)$$

Les équations de Kohn et Sham qui permettent de résoudre le problème et de trouver la densité $n(r)$ qui minimise l'énergie du système d'une manière auto-cohérente, sont alors :

$$H_{KS} \psi_i(\mathbf{r}) = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{KS}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i^{KS} \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

$$v_{KS}(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{XC}(\mathbf{r}) \quad (2.16)$$

La densité électronique associée est donc :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.17)$$

où ϵ_i^{KS} et $\psi_i(\mathbf{r})$ sont les valeurs propres et les fonctions d'ondes propres mono-électroniques (dites de Kohn et Sham) à partir desquelles on détermine la densité $n(r)$.

En remplaçant dans l'équation 2.9, l'énergie cinétique et la densité électronique par celles trouvées en résolvant les équations de Kohn-Sham, on trouve l'énergie totale de l'état fondamental du système :

$$E[n(r)] = \sum_i^N \varepsilon_i + \int v_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_H[n(r)] + E_{xc}[n(r)] \quad (2.18)$$

L'équation 2.15 peut être considérée comme une équation de Schrödinger à une particule où le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif défini en 2.16.

L'efficacité de l'approche de Kohn-Sham dépend de la détermination de l'énergie d'échange et de corrélation dont l'expression analytique n'est connue que pour un gaz d'électrons libres. Cependant, plusieurs approximations et paramétrisations sont proposées pour traiter le potentiel d'échange-corrélation.

2.2.3 Approximations de la fonctionnelle d'échange et de corrélation

2.2.3.1 Approximation de la densité locale (Local Density Approximation)

L'une des approximations proposées par Kohn et Sham est l'approximation de la densité locale (LDA), dans laquelle l'énergie d'échange-corrélation est évaluée pour un gaz d'électrons homogène de densité n :

$$E_{XC}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) V_{XC}^{LDA}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.19)$$

Cette énergie peut être séparée en deux composantes :

$$V_{XC}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = V_X^{LDA}[n(\mathbf{r})] + V_c^{LDA}[n(\mathbf{r})] \quad (2.20)$$

où V_{XC}^{LDA} est une fonction de la densité. La partie échange de la LDA est donnée analytiquement par :

$$V_X^{LDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int n(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r} \quad (2.21)$$

Les calculs Monte-Carlo quantiques de Ceperley et Alder [59] ont par ailleurs permis d'obtenir des valeurs précises de la partie corrélation $V_c^{LDA}[n(\mathbf{r})]$. Ces valeurs ont ensuite été interpolées par Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [60] et par Perdew et Zunger [61].

La généralisation de la LDA en tenant compte de la polarisation de spin conduit à l'approximation de la densité de spin locale (LSDA) :

$$E_{XC}^{LSDA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int V_{XC}^{LSDA}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.22)$$

D'un point de vue pratique, cette approximation s'applique pour des systèmes dont la densité est homogène tels que les systèmes métalliques. Cependant, ce type de fonctionnelle ne marche pas bien pour les systèmes dont la densité électronique varie brusquement, comme pour les structures ioniques ou moléculaires.

2.2.3.2 Approximation du Gradient Généralisé (Generalized Gradient Approximation)

Dans l'approximation du gradient généralisé (GGA), le gradient de la densité $\nabla n(r)$ est introduit afin de rendre compte de la non homogénéité de la densité électronique réelle :

$$E_{XC}^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int V_{XC}^{GGA}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \vec{\nabla} n_{\uparrow}, \vec{\nabla} n_{\downarrow}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.23)$$

Il existe de nombreuses fonctionnelles GGA : la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Par (LYP) [62] et la fonctionnelle d'échange de Becke (B88) [63] ainsi que la fonctionnelle d'échange-corrélation proposée par Perdew et Wang (PW91) [64].

Les calculs de structures et des énergies de l'état fondamental obtenues avec l'approximation GGA donne de meilleurs résultats que la LDA, notamment pour les systèmes magnétiques, et cela en raison de la contribution des orbitales d qui sont corrélées.

2.3 Calculs de structure électronique

2.3.1 Théorème de Bloch et base d'ondes planes

Le théorème de Bloch [65] énonce que la fonction d'onde d'un électron $\psi_{j,k}$, placée dans un potentiel périodique, peut s'écrire comme le produit d'une fonction périodique du système $u_j(\mathbf{r})$ et d'une fonction d'onde plane $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$,

$$\psi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_j(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.24)$$

où $\mathbf{k}$ est un vecteur de la première zone de Brillouin du réseau réciproque. La fonction $u_j(\mathbf{r})$ a la même périodicité que le réseau direct, peut être exprimée en termes de base d'onde plane discrète des vecteurs d'onde $\mathbf{G}$ du réseau réciproque comme suit :

$$u_j(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{j,\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.25)$$

où $\mathbf{G}\cdot\mathbf{R} = 2\pi m$, m est un nombre entier, $\mathbf{R}$ sont les vecteurs du réseau cristallin et $c_{j,\mathbf{G}}$ sont les coefficients d'onde plane.

En remplaçant cette expression dans l'équation 2.24 on obtient la fonction d'onde mono-électronique écrite comme une combinaison linéaire d'ondes planes,

$$\psi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{j,\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (2.26)$$

Les ondes planes sont une méthode de représentation des fonctions d'onde électroniques. Elles offrent un ensemble de base complet qui est indépendant du type de cristal. Pour une description exacte de la fonction d'onde mono-électronique, la dimension de l'ensemble de base des ondes planes doit être infinie, ce qui est irréalisable numériquement. Néanmoins, en pratique, une énergie de coupure, notée E_{cut} , est utilisée pour restreindre l'ensemble à une sphère dans l'espace réciproque dont le vecteur d'onde $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ vérifie :

$$\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (2.27)$$

Plus E_{cut} est grande, plus la base est étendue, plus le temps de calcul est important.

La diagonalisation donne les solutions des équations de Kohn-Sham pour un vecteur donné $\mathbf{k}$ de la zone de Brillouin. L'énergie totale du système s'obtient en intégrant sur la zone de Brillouin. Il faut discrétiser le problème pour pouvoir réaliser numériquement l'intégration. Plus la supercellule est grande, plus la 1^{ère} zone de Brillouin est petite, plus la discrétisation est limitée. Cette opération de discrétisation s'appelle le maillage de point $\mathbf{k}$ de la zone de Brillouin. Différentes méthodes ont été proposées ; la plus simple et la plus courante est celle proposée par Monkhorst et Pack [68], qui permet d'obtenir une grille uniforme de points $\mathbf{k}$ de dimension choisie.

Les différents paramètres permettant de résoudre numériquement les équations de Kohn-Sham sont : la taille de la supercellule, le maillage aux points $\mathbf{k}$ (nécessaire pour intégrer dans la zone de Brillouin) et l'énergie de coupure, qui limite la taille de la base dans laquelle sont décrites les fonctions d'ondes. Ces paramètres nous serviront tout au long de ce travail.

Pseudo-Potentiels

L'idée fondamentale d'un "pseudo-potentiel" [69–71] est de réduire le nombre d'électrons pris en compte dans la densité électronique totale pour faciliter le calcul.

En effet, les propriétés physiques intéressantes d'un matériau sont principalement liées au comportement des électrons de valence, les électrons fortement liés au noyau dits "électrons de cœur" sont très peu influencés par l'environnement extérieur, contrairement aux électrons de valences qui sont très sensibles. Ainsi, les électrons "de valence" sont impliqués dans la formation de la liaison chimique, et les électrons "de cœur" sont des électrons gelés dans le pseudo-potentiel. Autrement dit, le fort potentiel atomique est remplacé par un pseudo-potentiel plus doux, qui reproduit les effets des électrons de cœur et du noyau.

Les méthodes de construction des pseudo-potentiels sont divisées en deux catégories selon la base utilisée pour développer les pseudo-fonctions : (a) les méthodes de conservation de la norme, (b) les méthodes de non-conservation de la norme. Dans toutes ces méthodes, le pseudo-potentiel doit vérifier un certain nombre de propriétés : (a) il doit être additif, i.e. il doit être la somme des pseudo-potentiels lorsque plusieurs atomes sont en présence ; (b) il doit être transférable, i.e. pour des environnements chimiques différents on doit pouvoir utiliser le même potentiel ; (c) il induit des variations de potentiel plus faibles que dans le cas du potentiel de cœur réel.

L'approximation des pseudo-potentiels consiste à considérer que les électrons de valence sont en interaction avec le potentiel créé par le noyau et les électrons de cœur. La région de cœur, qui contient plus ou moins d'électrons, est définie lors de la construction du pseudo-potentiel par un rayon de coupure. En dehors de cette région de cœur, le pseudo-potentiel agit comme le potentiel réel sur les électrons de valence (Figure 2.1).

Il existe plusieurs formalismes de pseudo-potentiels qui diffèrent par la conservation ou non de la charge dans la région de cœur. Les pseudo-potentiels ne conservant pas cette norme sont appelés ultra-doux (ultra-soft). La première génération de pseudo-potentiels ultra-doux a été proposée par Vanderbilt [73], ils sont appelés USPP. Ces pseudo-potentiels atteignent une pseudo-fonction d'onde beaucoup plus douce et utilisent moins d'ondes planes pour des calculs de même précision que ceux à norme conservée.

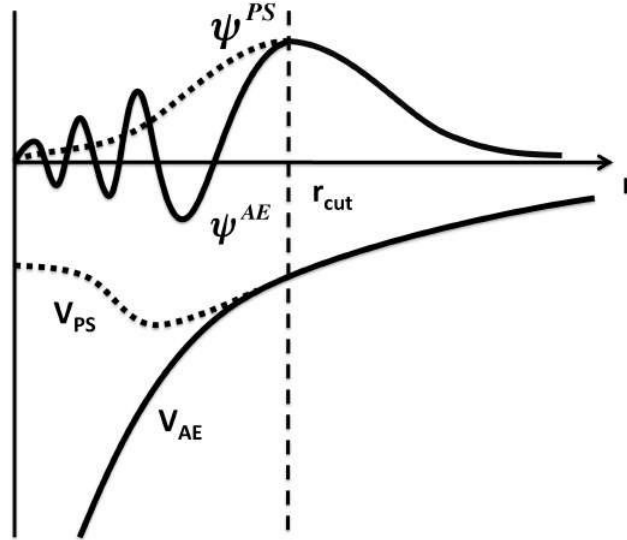


FIGURE 2.1 – Exemple d'un pseudo potentiel, fonction d'onde réelles et pseudo-fonction d'onde.

Formalisme PAW (Projector Augmented Wave)

L'idée de la méthode PAW est d'améliorer le concept de pseudopotentiel en combinant cette méthode à la méthode LAPW (Linear Augmented-Plane-Wave).

En raison du comportement de la fonction d'onde électronique qui varie peu entre les atomes à cause du faible potentiel et oscille très rapidement autour des noyau à cause du fort potentiel, la fonction d'onde est décomposée en deux régions, une région d'augmentation et une région interstitielle (voir figure 2.2).

L'approche PAW consiste à utiliser des fonctions d'onde atomiques partielles à l'intérieur des cœurs, et l'autre un ensemble de fonctions d'onde planes dans la région interstitielle.

La région d'augmentation définie par une sphère autour du noyau. A l'intérieur des cœurs, un grand nombre d'électrons peut être trouvé dans une petite sphère de volume, les fonctions d'ondes oscillent rapidement entraînant de fortes variations d'amplitude de la densité de charges électronique totale. Des fonctions d'onde atomiques partielles sont utilisées à l'intérieur des cœurs.

La région interstitielle couvre tout l'espace en dehors des régions d'aug-

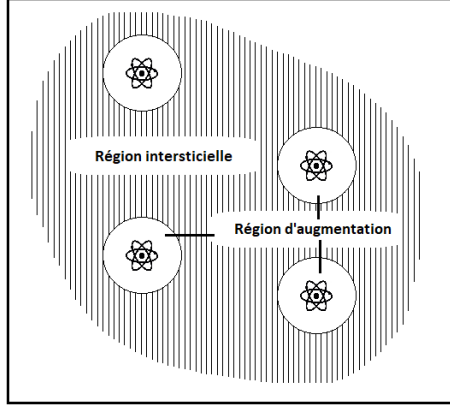


FIGURE 2.2 – Séparation de l'espace physique en région d'augmentation et en région interstitielle.

mentation. La densité électronique totale est faible et relativement constante. Par conséquent, les états de valence peuvent être décrits facilement par une onde plane.

La décomposition de Fourier du potentiel créé par cette distribution de charges possède des composantes de grands vecteurs d'onde, par conséquent, le traitement en onde planes n'est pas favorisé [61].

Ainsi, la fonction d'onde des états de cœur s'écrit comme une décomposition de trois contributions :

$$|\psi_c\rangle = |\tilde{\psi}_c\rangle + |\phi_c\rangle - |\tilde{\phi}_c\rangle. \quad (2.28)$$

où $|\tilde{\psi}_c\rangle$ est une pseudo-fonction d'onde de cœur similaire à la fonction d'onde de cœur en dehors de la région d'augmentation. $|\phi_c\rangle$ est une fonction d'onde tout électrons identique à l'état de cœur $|\psi_c\rangle$ mais exprimée comme le produit d'une fonction radiale avec des harmoniques sphériques. $|\tilde{\phi}_c\rangle$ identique à la pseudo-fonction d'onde $|\tilde{\psi}_c\rangle$ mais, exprimée aussi comme le produit d'une fonction radiale avec des harmoniques sphériques.

Dans le cas d'une fonction d'onde mono-électronique de valence, on a :

$$|\psi_v\rangle = |\tilde{\psi}_v\rangle + \sum_{i,a} \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_a \rangle (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle). \quad (2.29)$$

où les $\tilde{p}_i$ sont un ensemble de fonctions appelées "projecteurs".

L'implémentation pratique de la DFT, employée tout au long de cette étude, est principalement celle du package de simulation ab initio de Vienne (VASP) [74, 75], utilisant des pseudo-potentiels PAW [75]. La paramétrisation GGA de Perdew, Burke et Ernzerhof [76] est choisie pour la fonctionnelle d'échange-corrélation.

Cette méthode permet de décrire avec précision les oscillations dans les régions centrales qui maintiennent l'orthogonalité entre la valence et les électrons centraux. Cela conduit à un calcul d'onde plane entièrement électronique qui représente une énorme dépense de calcul. La structure électronique des électrons de cœur reste inchangée dans différents environnements chimiques et les problèmes liés aux électrons de cœur peuvent être surmontés en utilisant un pseudo-potentiel.

2.4 Le code Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)

Le code VASP [74, 75], est un code permettant d'effectuer des calculs de DFT en utilisant l'approche périodique. Il utilise le formalisme de la DFT dans laquelle la fonctionnelle d'échange-corrélation est évaluée à partir des calculs quantiques Monte Carlo de Ceperley et Adler. La fonctionnelle d'échange corrélation est analytiquement paramétrisée par Perdew et Zunger [61].

Les fonctions d'onde développées dans l'espace réciproque sont définies pour un nombre infini de points k de la zone de Brillouin, chaque point contribuant au potentiel électronique dont on déduit l'énergie totale. Afin de pouvoir évaluer numériquement les intégrales portant sur les états occupés de chacun des points, il convient de restreindre le calcul à une grille de points k de taille finie. Pour générer automatiquement cette grille de points k dans VASP, la méthode de Monkhorst et Pack est utilisée.

Dans le code VASP, le calcul de l'état fondamental électronique est effectué de manière itérative et auto-cohérente, en séparant l'étape de diagonalisation de l'Hamiltonien de Kohn-Sham de la détermination de la densité de charge qui minimise l'énergie de Kohn-Sham.

Les données de sortie de l'étape $i - 1$ servent de données d'entrée à l'étape i (figure 2.3). Le point de départ est donné par un ensemble de fonctions d'onde d'entrée de densité n_0 . La construction et la résolution de l'Hamiltonien de Kohn-Sham (équation 2.15) permet de construire de nouvelles fonctions d'ondes dont les occupations donnent une nouvelle densité n_1 . Ces deux densités sont ensuite mélangées et la résultante n_2 est soumise aux tests de convergence.

Plusieurs algorithmes peuvent être utilisés pour la diagonalisation de l'Ha-

miltonien, reposant soit sur la minimisation par gradient conjugué via un algorithme de type Davidson, soit sur la minimisation du résidu (RMM-DIIS).

Une fois que l'état fondamental électronique est obtenu pour une géométrie donnée, les forces sont déterminées par le théorème de Hellman-Feynman [77]. A partir de ces forces, une nouvelle géométrie est prédit. Ces étapes sont ensuite répétées jusqu'à ce qu'un critère de convergence énergétique soit atteint.

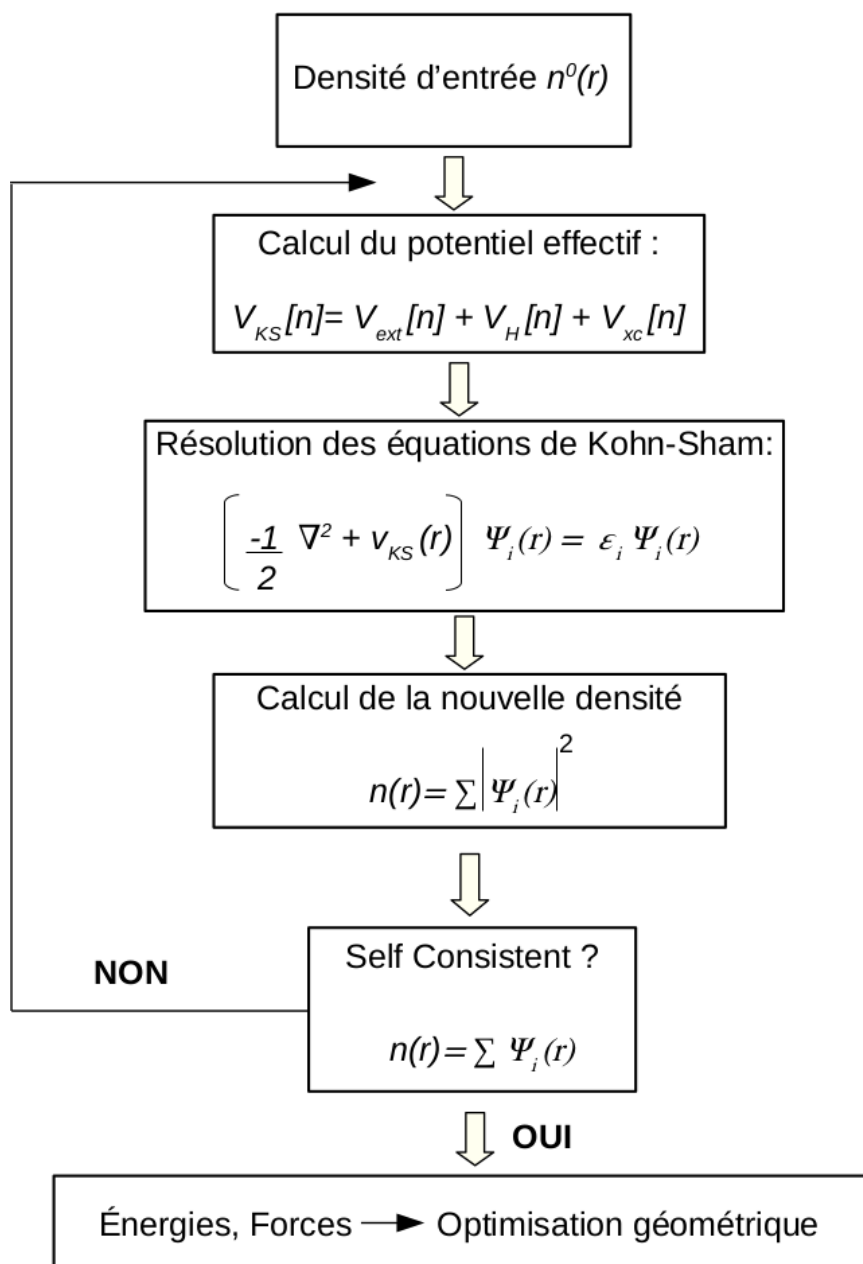


FIGURE 2.3 – Organigramme du calcul de Kohn-Sham auto-cohérent.

2.5 Approche microscopique de l'anisotropie magnétocristalline

Étant donnée que l'anisotropie magnétique est le compromis des différentes énergies magnétiques (voir chapitre 1), l'énergie d'anisotropie magnétocristalline, en particulier, est la différence d'énergie totale d'un système de moments magnétiques alignés selon différents axes cristallographiques. Un axe facile est une direction cristallographique pour laquelle l'aimantation soit conduit à la plus faible énergie possible du système.

L'anisotropie magnétocristalline est due au moment de spin associé au moment cinétique orbital couplé par l'interaction spin-orbite [28, 29, 51, 83–85], qui peut être décrite théoriquement par l'équation de Dirac. L'interaction spin-orbite (SOI) est un effet relativiste qui peut être ajouté comme une perturbation à l'hamiltonien non relativiste ($H_{KS} = H_0 + H_{SO}$).

L'interaction spin-orbite décompose généralement les états dégénérés dans une description non relativiste (ordre de quelques à quelques centaines de meV). Dans le cas d'un potentiel à symétrie sphérique, le terme SOI est donnée par :

$$H^{SO} = -\frac{1}{4c^2} \sigma \cdot (\nabla V(r) \times \mathbf{p}) = -\frac{1}{4c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \zeta \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (2.30)$$

où c est la vitesse de la lumière, σ opérateur de spin, $V(r)$ l'énergie potentielle de l'électron, ζ est la constante du couplage spin-orbite, $\mathbf{L}$ et $\mathbf{S}$ sont les moments angulaire orbital et de spin, respectivement.

2.5.1 Théorie des perturbations

Lorsque l'interaction spin-orbite (SOI) est petite (comme dans les métaux de transition 3d), l'interaction spin-orbite peut être traitée comme une perturbation de second ordre (2PT) [78, 79] de l'état fondamental scalaire relativiste à N corps, dont l'énergie est exprimée par la formule :

$$MCA = E_z - E_x \approx \zeta^2 \sum_{o,u} \left[\frac{|\langle o | l_z | u \rangle|^2 - |\langle o | l_x | u \rangle|^2}{\varepsilon_u - \varepsilon_o} \right] \quad (2.31)$$

où ζ est la constante du couplage spin-orbite, u et o représentent les états de spin minoritaires occupés et inoccupés, respectivement, et l_z et l_x sont

respectivement les composantes z et x des opérateurs de moment cinétique. Étant donné que l'énergie d'anisotropie magnétocristalline (MAE) est inversement proportionnelle à la différence d'énergie entre les états propres occupés et inoccupés, les contributions les plus importantes des énergies d'anisotropie magnétocristalline peuvent être attendues dans le cas où les états sont placés juste au voisinage du niveau de Fermi.

2.5.2 Modèle de Bruno

Le moment orbital est une grandeur essentiellement liée à la constante du couplage spin-orbite et l'énergie d'anisotropie magnétocristalline dans les systèmes magnétiques. En utilisant la méthode de perturbation du second ordre en ignorant les excitations de spin-flip, Bruno [51] a montré que, pour les systèmes non cubiques, l'énergie d'anisotropie magnétocristalline est proportionnelle à l'anisotropie du moment orbital.

$$MAE \approx -\frac{\zeta}{4}[\mu_L^{difficile} - \mu_L^{facile}] \approx -\frac{\zeta}{4}\Delta\mu_L \quad (2.32)$$

où $\mu_L^{difficile}$ et μ_L^{facile} sont les moments orbitaux dans les directions d'aimantations difficile et facile, respectivement.

2.5.3 Anisotropie magnétocristalline par la méthode Non-self-consistent basée sur le théorème de force

Cette méthode consiste dans un premier temps à faire converger un calcul polarisé en spin sans interaction spin-orbite (SOI). La densité de charge obtenue est utilisée pour initialiser un calcul entièrement relativiste. Le terme spin-orbite de l'hamiltonien (H_{SO}) calculé pour un axe d'aimantation donné est ajouté à l'hamiltonien scalaire relativiste H_0 et de nouvelles valeurs propres sont calculées par diagonalisation sans effectuer d'autres cycles auto-cohérents [80–82]. Avec la méthode du théorème de Force [86–88, 106], la MAE est définie comme la différence des énergies de bandes, entre les deux orientations de l'aimantation, les niveaux de Fermi (E_F) sont en général différents pour les deux orientations, car ils sont calculés indépendamment,

$$MAE = E_{difficile}^{bande} - E_{facile}^{bande} = \int^{E_{F_1}} E n_{dif}(E) dE - \int^{E_{F_2}} E n_2(E) dE \quad (2.33)$$

où les indices 1 et 2 représentent, respectivement, les aimantations difficile et facile et $E(n)$ est la densité d'état électronique.

Si l'on suppose que les cycles d'auto-cohérence introduisent des modifications négligeables dans la matrice de densité de charge et dans le potentiel d'échange et de corrélation. Le théorème de Force, est valide pour des matériaux ayant un faible couplage spin-orbite (les métaux de transition 3d), mais il ne peut être appliqué aux systèmes avec un grand SOC [89–91].

2.5.4 Anisotropie magnétocristalline par la méthode Self-consistent

Dans cette méthode, l'anisotropie magnétocristalline est obtenue par le calcul direct de la différence d'énergie totale entre deux directions différentes obtenues des deux calculs auto-cohérents en incluant le couplage spin-orbite dans l'équation KS :

$$MAE = E_{difficile}^{totale} - E_{facile}^{totale} . \quad (2.34)$$

En principe, cette approche est “exacte” et directe. Cependant, elle est la plus exigeante en terme de calcul car l'équation Eq. 2.34 implique la soustraction de deux grands nombres, ce qui nécessite des critères de convergence.

Les anisotropies magnétocristalline du système FePt-L10 en volume et en surface présentes dans ce manuscrit seront calculés en utilisant cette dernière méthode.

Chapitre 3

FePt-L1₀ massif

Dans ce chapitre, à l'aide de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code de simulation ab initio VASP, nous allons présenter quelques propriétés du système FePt dans la phase L1₀ tout en optimisant les paramètres de maille, l'énergie de coupure et le maillage de la première zone de Brillouin, une étape nécessaire pour la vérification de la bonne reproduction des propriétés structurale, électronique et magnétique.

3.1 Optimisation des paramètres de convergence

Afin de trouver la structure FePt la plus stable et valider nos résultats, une étude préliminaire sur l'optimisation géométrique s'avère nécessaire. En effet, nous avons réalisé une série de calculs à l'aide du code VASP [92]. Pour décrire l'échange électronique et l'énergie de corrélation, nous avons adopté l'approximation du gradient généralisé polarisé en spin (GGA) proposée par Perdew, Becke et Ernzerhof (PBE) [76]. La méthode des ondes augmentées par projecteur (PAW) [75, 93] est utilisée pour décrire les interactions électron-ion. Nous avons choisi la configuration électronique d'électrons de valence $3d^7 4s^1$ pour le Fe et $5d^9 5s^1$ pour le Pt et un remplissage des niveaux électroniques du type Methfessel-Paxton (smearing=0,2 eV). Les géométries ont été optimisées à l'aide d'un algorithme de type gradient conjugué pour une convergence des forces sur les atomes inférieure à 0,01 eV/Å, et un critère de convergence sur les énergies de 10^{-7} eV/atome.

La première étape consiste à déterminer la structure de l'état fondamental. Pour cela nous avons réalisé une série de calculs sur l'optimisation des énergies de coupures et du nombre de points K, puis nous avons déterminé

les paramètres de maille.

La deuxième étape consiste à déterminer les propriétés électroniques et magnétiques du système FePt à partir de la structure et des paramètres optimisés à la première étape.

3.1.1 Optimisation de l'énergie de coupure

L'énergie de coupure joue un rôle important dans le temps de convergence des calculs car elle délimine sur la taille de la base d'ondes planes.

Pour cela, nous nous sommes intéressés au calcul de la variation de l'énergie totale du système FePt en fonction de l'énergie de coupure.

La figure 3.1-a illustre l'évolution de l'énergie totale dans le cas de spin polarisé, tandis que la figure 3.1-b représente la variation de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline (MAE définie comme la différence entre les énergies quantifiée dans la direction d'aimantation difficile et facile (voir chapitre 1) en fonction des énergies de coupures.

En effet, les résultats nous montrent que la convergence de l'énergie totale est obtenue à partir d'une valeur de 250 eV. Cependant, l'anisotropie magnétocristalline a besoin d'une valeur plus grande pour se stabiliser. Nous avons donc choisi la valeur de 450 eV pour laquelle l'augmentation de la valeur de l'énergie de coupure n'influe plus sur les valeurs des anisotropies.

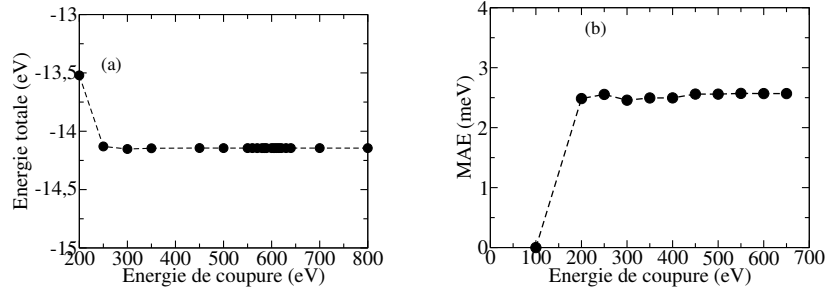


FIGURE 3.1 – Évolution de l'énergie totale (a) et de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline (b) du système FePt massif.

3.1.2 Maillage de la première zone de Brillouin

En utilisant la valeur de l'énergie de coupure optimisée (450 eV), nous allons intégrer l'énergie totale sur l'ensemble des points K généré par le schéma Monkhorst-Pack (MP) [68], selon la méthode du tétraèdre avec

corrections de Blöchl [93].

L'évolution de l'énergie totale en fonction du nombre de points (K_x K_y K_z) pour un intervalle allant de $02 \times 02 \times 01$ jusqu'à $18 \times 18 \times 17$ est représentée sur la figure 3.2-a. Nous remarquons que l'énergie totale du système converge à partir d'une grille de $07 \times 07 \times 06$ (294 points K).

Par contre, comme on peut le voir sur la figure 3.2-b, la valeur de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline en fonction du nombre de points-K n'a pas encore convergé pour 294 points K.

Cependant, les oscillations observées dans les données au-dessus de 648 points K nous permettent d'estimer une région de convergence de la MAE. Bien que ce ne soit pas l'estimation la plus précise, nous sommes assez confiants sur le fait que les données actuelles sont suffisantes pour prédire une MAE proche de la valeur moyenne de 2,55 meV/ f.u.

Pour la suite des calculs nous avons choisi de prendre une grille de $14 \times 14 \times 11$, soit 2156 points K.

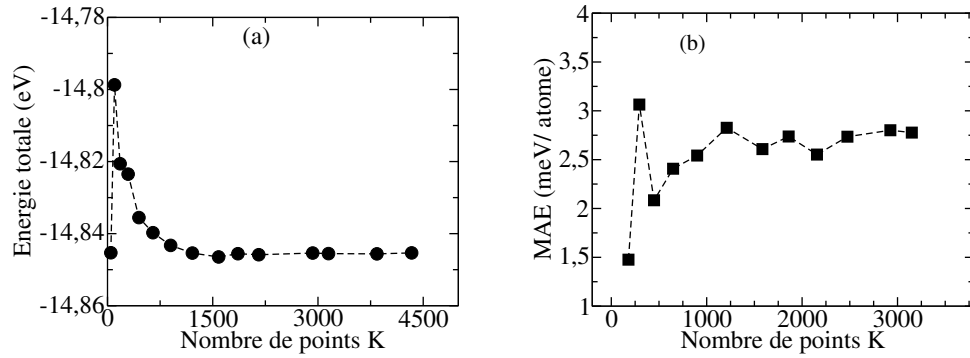


FIGURE 3.2 – Évolution de l'énergies totale et de la MAE en fonction de nombre de points k du système FePt.

3.1.3 Paramètres de la maille

Après avoir fixé l'énergie de coupure à 450 eV et l'échantillonnage de la zone de Brillouin à 2156 points K, nous avons effectué des séries de calculs de la minimisation de l'énergie totale du système en fonction du paramètre de la maille primitive a pour différentes valeurs du paramètre de maille c .

La figure 3.3 montre l'évolution de l'énergie totale du système FePt en fonction du paramètre de maille de la cellule primitive a_t ($a_t = a\sqrt{2}$). Le minimum correspond au paramètre de maille optimisé : $a_t = b = 2,74 \text{ \AA}$, $c = 3,74 \text{ \AA}$) et $c/a_t = 1,36$ ($c/a = 0,96$).

Les paramètres optimisés obtenus pour la structure FePt-L1₀ sont rappelés dans le tableau 3.1, et sont en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature.

	Nos calculs	Calcul [94]	Exp. [95]	Exp. [96]	Exp. [97]
a_t (Å)	2,74	2,71	2,73	2,69	2,71
c (Å)	3,74	3,73	3,73	3,71	3,73
c/a	0,965	0,969	0,966	0,976	0,974

TABLE 3.1 – Comparaison des paramètres de maille d'équilibre avec les valeurs théoriques et expérimentales du systèmes FePt massif issues de la littérature.

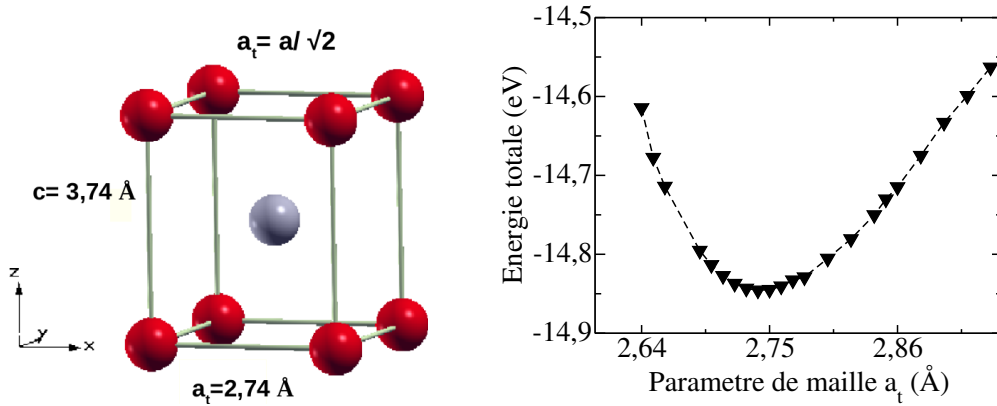


FIGURE 3.3 – Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de la maille tétragonale a_t du système FePt en surface.

3.2 Propriétés électronique et magnétique du système FePt

3.2.1 Densités d'états électroniques

Dans cette section, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés électroniques du système FePt ferromagnétique.

Comme les métaux de transition sont caractérisés par un remplissage progressif de la bande d , seules les densités électroniques de cette dernière seront représentées.

Considérons les densités d'états électroniques projetées (DOS) en volume illustrées sur la figure 3.4, nous remarquons une asymétrie entre les états majoritaires d qui sont complètement remplis et les états minoritaires d qui sont partiellement remplis. Par conséquent, nous trouvons une densité d'états assez faible au niveau de Fermi (que nous avons ramené à zéro) pour les états majoritaires d , et une forte densité d'états pour les états minoritaires d .

La répartition des énergies entre les spins majoritaires et les spins minoritaires est principalement due aux contributions électroniques du Fe ($3d$). Cependant, la forte hybridation entre les états $3d$ du Fe et $5d$ du Pt ainsi que le décalage au voisinage du niveau de Fermi, expliquent l'induction d'un faible moment magnétique sur le Pt.

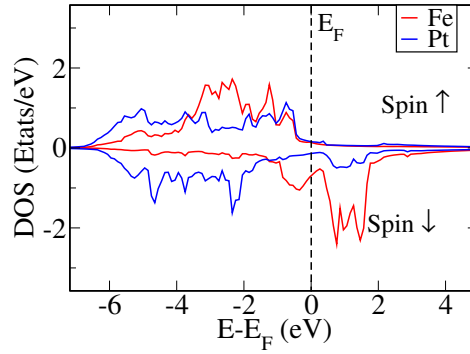


FIGURE 3.4 – Densités d'états électroniques du FePt en volume.

3.2.2 Moments magnétiques

Étant donné que le magnétisme est déterminé par le gain en énergie d'échange dû au moment magnétique total qui apparaît au voisinage du niveau de Fermi, résultant de la différence entre le nombre d'électrons de spin majoritaire et minoritaire qui peuplent les bandes $3d$, le moment magnétique orbital est faible.

En effet, le calcul des moments magnétiques de spin nous donne une valeur totale de $3,29 \mu_B$, avec une contribution majoritaire portée par les atomes de fer ($2,94 \mu_B$), et un faible moment induit sur l'atome de Pt ($0,35 \mu_B$). Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs expérimentales et théoriques regroupées dans le tableau 3.2, où le moment magnétique de fer est prédo-

minant, tandis que le moment magnétique de Pt est faible (induit par le chevauchement des états $3d-5d$).

Par ailleurs, nous avons calculé un moment orbital μ_L de $0,06 \mu_B$ pour l'atome de Fe et $0,05 \mu_B$ pour l'atome de Pt, qui sont comparables aux données rapportées dans la littérature et rappelées dans le tableau 3.2.

	c/a	M_s^{Fe} (μ_B)	M_s^{Pt} (μ_B)	μ_L^{Fe} (μ_B)	μ_L^{Pt} (μ_B)	MAE (meV)
nos calculs	0,96	2,94	0,35	0,06	0,05	2,56
[103]	0,97	2,78	0,32	0,07	0,05	2,70
[105]	0,98	2,96 2,88	0,34 (0,33)	0,07 (0,07)	0,06 (0,05)	4,09 (3,90)
[106]	0,98	2,88	0,30			1,70
[12]	0,98			0,06	0,04	2,73
[10]			0,84	0,08		3,30
[107]	0,96	2,93	0,33	0,08	0,05	2,80
[11]	0,96	2,77	0,35	0,06	0,055	2,26
[108]	0,98	2,89	0,35	0,11	0,05	2,68 2,9 1,3
[100]	0,975	2,83	0,39	0,052	0,057	2,74
[104] (exp)	0,96	2,90	0,34			

TABLE 3.2 – Comparaison des moments magnétiques de spins et des moments orbitaux calculés du FePt en volume avec des valeurs issues de la littérature.

3.3 Effet de la tétragonalité sur l'énergie d'anisotropie magnétocristalline

Dans cette section, nous nous sommes intéressés par l'étude de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline (MAE) du système FePt en volume. Nous rappelons que la MAE est définie comme la différence entre les énergies totales dans les directions d'aimantations difficile (100) et facile (001).

Afin d'étudier l'effet de la tétragonalité sur l'énergie du système FePt, nous avons effectué une série de calculs pour la configuration du volume, en faisant

varier le rapport de la tétragonalité c/a_t de 0,84 à 1,60, tout en maintenant le volume de la cellule primitive constant à 28,08 égal Å³.

Les résultats de la variation de la MAE en fonction du rapport c/a_t représentés sur la figure 3.5, nous montre que les énergies d'anisotropies magnétocristallines sont positives pour des rapports de c/a_t compris entre $1,22 < c/a_t < 1,59$ et entre $0,84 < c/a_t < 0,98$.

La valeur maximale est d'environ 4 meV/ f.u pour $c/a_t = 1,59$, pour une aimantation perpendiculaire au plan et qui correspond à la direction facile aimantation.

La valeur minimale de -1 meV/ f.u est atteinte pour $c/a_t = 1,10$, donc pour une aimantation dans le plan qui correspond à la direction d'aimantation difficile du FePt.

Pour une structure de symétrie cubique : $c/a_t = 1/\sqrt{2}$, nous trouvons une énergie d'anisotropie magnétocristalline qui est nulle.

Cependant, pour les paramètres de maille optimisés : $c/a_t = 1,36$, nous avons calculé une anisotropie magnétocristalline volumique notée K_v^B de 2,56 meV/f.u, soit 1,28 meV/atome, qui concorde avec une MAE de 2,59 meV/f.u trouvée récemment [98].

Dans une étude similaire, l'effet de la tétragonalité sur l'énergie d'anisotropie magnétocristalline a donné une valeur de la MAE de 2,8 meV/f.u pour un rapport $c/a_t = 0,968$ [107]. D'autre part, Daalderop et al. [10] ont montré que l'induction du magnétisme dans la bande 5*d* du Pt par hybridation avec la bande 3*d* du Fe et le fort couplage spin-orbite du Pt (0,06 eV) (dix fois plus important que celle du Fe (0,08 eV) [99]), sont principalement la source de la forte anisotropie magnétocristalline du système FePt-L1₀.

L'ensemble des valeurs des précédents calculs de MAE sont regroupés et illustrés sur la figure 3.6 donnée par Wolloch [100].

Tandis que les valeurs de la MAE s'échelonnent de 1,30 à 4,00 meV/f.u [9–12, 47, 105–118], les résultats expérimentaux sont proches de 1,20 meV/f.u ($\simeq 7 \times 10^7$ erg/cm³) [2–4, 102, 119].

Toutefois, l'écart entre les valeurs calculées peut être attribué aux différentes méthodes de calcul et aux paramètres de simulation utilisés. Néanmoins, il est difficile de faire une comparaison directe avec les valeurs expérimentales (à cause des conditions auxquelles l'échantillon est soumis, à l'imperfection des cristaux, à l'effet de la température...).

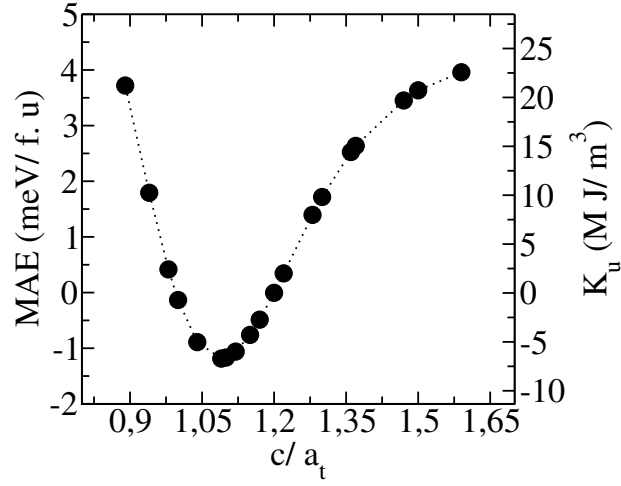


FIGURE 3.5 – Variation de l’anisotropie magnétocristalline en fonction du rapport de tétragonalité c/a_t dans deux unités différentes

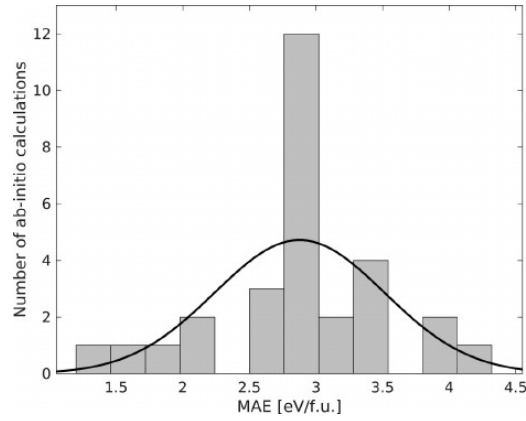


FIGURE 3.6 – Histogramme des valeurs de la MAE calculées pour le système FePt selon [100] d’après les références [9–12, 47, 105–118]. La courbe noire représente un ajustement de gaussienne des données.

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une brève description du système FePt-L1₀ en volume en calculant les paramètres de convergence du code VASP et quelques propriétés physiques du système FePt.

Nous avons obtenu des paramètres de maille $a = 2,74 \text{ \AA}$, $c = 3,74 \text{ \AA}$, pour une énergie de coupure de 450 eV et un maillage de la première zone de Brillouin de $14 \times 14 \times 11$. Les géométries ont été optimisées à l'aide d'un algorithme de type gradient conjugué pour une convergence des forces sur les atomes inférieure à $0,01 \text{ eV/\AA}$.

Le calcul de densités d'états électroniques a montré une forte hybridation entre les états $3d$ et $5d$ des atomes de Fe et Pt, respectivement. Par conséquent, un moment magnétique de spin induit sur l'atome de Pt ($0,35 \mu_B$), et un moment magnétique de spin prédominant sur l'atome Fe ($2,94 \mu_B$) ont été observés. Cependant, les moments orbitaux sont faibles, $0,066 \mu_B$ pour l'atome de Fe et $0,055 \mu_B$ pour l'atome de Pt.

Enfin, nous nous sommes penchés sur l'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline qui est la différence d'énergie entre les état ou l'aimantation est imposée selon l'axe d'aimantation difficile puis facile. L'effet de la tétragonalité sur les énergies d'anisotropies magnétocristallines varie de 4 meV/f.u pour le rapport $c/a_t = 1,59$ à $-1,00 \text{ meV/f}$ pour un $c/a_t = 1,10$ et une MAE nulle pour $c/a_t = 1/\sqrt{2}$. Enfin, pour les paramètres de maille optimisés ($c/a_t = 1,36$), nous avons trouvé une valeur d'anisotropie de volume notée K_v^B de $2,56 \text{ meV/f.u}$ ($1,28 \text{ meV/atome}$).

Les chapitres suivants seront consacrés à l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des couches minces avec différentes terminaisons et environnements atomiques en surface.

Chapitre 4

Propriétés structurales, électroniques et magnétiques du $L1_0$ -FePt en couches minces

4.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques, du FePt- $L1_0$ en couches minces de terminaisons parfaites et imparfaites. La modélisation des surfaces est générée à partir de la structure du massif. Les couches minces représentant un cristal semi-infini, sont obtenues en coupant toutes liaisons entre deux plans cristallographiques adjacents de direction déterminée, ce qui implique une diminution de la coordination atomique et une brisure de symétrie en surface par rapport au volume, modifiant l'équilibre des forces agissant sur les atomes de surface.

Ce chapitre est principalement divisé en deux parties : dans la première partie, nous allons présenter quelques propriétés physiques des surfaces parfaites avec des terminaisons Fe ou Pt. Dans la deuxième partie, nous analyserons des couches minces imparfaites (défauts lacunaires, substitution d'un atome ou d'un plan et l'adsorption).

Au cours de ce travail, nous allons explorer la dépendance de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline (MAE) avec l'épaisseur des films minces, la terminaison (Fe ou Pt en surface) et l'environnement atomique de la surface (surface parfaite ou imparfaite).

Nous allons effectuer une étude systématique sur le système FePt en films minces avec les différentes épaisseurs, en considérant les effets de surfaces, et le type de la terminaison du système FePt. Le passage du volume en surface

influence les propriétés physiques du système FePt. Par conséquent, l'anisotropie magnétique de surface ou d'interface ne sera pas a priori la même que celle du matériau dans la structure volume. Des modifications qui peuvent se manifester sous forme de brisure de symétrie cristallographique [133], expansion ou contraction de distances interatomiques [134, 135], réduction de la coordination, rugosité, modification du couplage spin-orbite et transfert de charge [136, 137] influencent l'anisotropie de surface.

Les premiers travaux sur l'anisotropie magnétocristalline ont été établie par Van Vleck en 1937, en utilisant un modèle d'interaction de paires [84]. En 1954, Louis Néel a étendu l'étude aux surfaces et prédit que l'anisotropie de surface ou d'interface est la résultante de la brisure de la symétrie en surface ou en interface [13], ce qui a été mis en évidence expérimentalement en 1968 par Gradmann et Müller [17] sur des films ultra-fins de NiFe sur le substrat Cu(111). Ils ont observé un axe facile d'aimantation, perpendiculaire au plan du film pour des mono-couches de 1,8 nm de NiFe et que l'anisotropie magnétique évoluait linéairement avec l'inverse de l'épaisseur du film.

En 1985, l'anisotropie magnétique perpendiculaire (PMA) a été observée pour la première fois par Carcia et ses co-auteurs sur des multicouches de Co/Pd [35]. Quelques années plus tard l'étude était étendue à d'autres multicouches à base de Co [138–140].

Une série de calculs de premiers principes sur les multicouches à base de Co [10, 90, 141] a montré que cette anisotropie magnétique est de l'ordre de 1 meV par atome de Co et peut être reliée à l'interaction spin-orbite et au décalage des états électroniques qui dépendent de la direction d'aimantation.

En outre, le magnétisme et l'anisotropie magnétocristalline sont affectés par l'épaisseur des couches minces ainsi que par le type d'atome en surface [15].

D'autre part, il a été montré que la structure et la composition des surface de FePt influencent ses propriétés magnétiques, comme par exemple la présence d'anti-sites en surface [142] ou par la rugosité comme l'a montré Bruno [143]. En appliquant le modèle phénoménologique de Néel sur le cobalt HCP (0001), Bruno a montré que la rugosité de surface diminue l'anisotropie de surface magnétique quelle que soit sa direction [143].

Par ailleurs, dans le but de comprendre et de contrôler l'énergie d'anisotropie magnétique (MAE), de nombreuses recherches expérimentales [150–155] et théoriques [159–164] ont été réalisées. Une importante anisotropie magnétique a été observé sur l'adatom de Co sur la surface de Pt(111). Toutefois, les dépôts des adatoms de Fe et de Co sur des substrats orientés selon (111) de Pd, de Rh ou de Pt ont montré que la magnitude et le signe de la MAE dépend fortement du site d'adsorption, les moments induits sur les sites les plus proches voisins restant inchangés [156]. La MAE des structures

de surface diffère considérablement de la MAE des adatoms isolés. Dans le cas d'adatom isolé il n'y a que peu d'impact sur les moments magnétiques de spin de la couche de surface, contrairement aux anisotropies de surface qui, elles, sont impactées [159]. Ces effets peuvent s'expliquer par la sensibilité des moments magnétiques orbitaux à l'environnement chimique de ceux-ci [160], et aux distances interatomiques [151, 156].

Tandis que pour les faibles épaisseurs, la surface joue un rôle prédominant, pour des systèmes en couches assez épaisses, l'énergie d'anisotropie magnétique effective peut être séparée en anisotropie volumique et anisotropie surfacique. Nous avons donc adopté un modèle théorique calqué sur la détermination expérimentale des anisotropies de surface (voir chapitre 1).

4.2 Modèle d'extraction des anisotropies magnétiques de volume et de surface

L'énergie d'anisotropie magnétocristalline est généralement définie comme la différence entre les énergies totales obtenues pour une orientation de l'aimantation dans les directions d'aimantations difficile et facile. Dans le cas du FePt-L1₀ la direction facile est l'axe c (001) et la direction difficile est le plan perpendiculaire à l'axe c. Donc la direction (100) est une direction difficile :

$$MAE = E_{100} - E_{001} \quad (4.1)$$

Dans le cas de films minces, l'énergie totale pour une direction déterminée de l'aimantation par rapport à l'axe facile peut être écrite sous la forme :

$$E = E_0 + K_v \cdot V \cdot \sin^2\theta + 2K_s^* \cdot S \cdot \sin^2\theta, \quad (4.2)$$

où E_0 est l'énergie du système à l'état fondamental, V et S sont le volume et la surface, K_v et K_s^* sont les anisotropies de volume et de surface (ou d'interface). Le facteur 2 est dû à la présence de deux surfaces.

Dans le cas où l'aimantation est parallèle à la surface, donc orientée dans la direction de difficile aimantation, l'équation 4.2 devient :

$$\begin{aligned} E_{001} &= E_0 + K_v \cdot V \cdot \sin^2\theta + 2K_s^* \cdot S \cdot \sin^2\theta, \\ &= E_0 + K_v \cdot V \cdot \sin^2(0) + 2K_s^* \cdot S \cdot \sin^2(0), \\ &= E_0 + 0 \end{aligned} \quad (4.3)$$

Dans le cas où l'aimantation est perpendiculaire à la surface, donc orientée selon la direction de facile aimantation, l'équation 4.2 se traduit par :

$$\begin{aligned}
E_{100} &= E_0 + K_v \cdot V \cdot \sin^2\theta + 2K_s^* \cdot S \cdot \sin^2\theta \\
&= E_0 + K_v \cdot V \cdot \sin^2(\pi/2) + 2K_s^* \cdot S \cdot \sin^2(\pi/2) \\
&= E_0 + K_v \cdot V + 2K_s^* \cdot S
\end{aligned} \tag{4.4}$$

A ce stade, on peut exprimer l'équation qui nous permet d'extraire et d'estimer l'énergie d'anisotropie magnétique effective par unité de volume (K_{eff}), qui peut être séparée phénoménologiquement en contribution de volume et de surface [14, 144] :

$$E_{100} - E_{001} = K_{eff} \cdot V = K_v \cdot V + 2K_s^* \cdot S \tag{4.5}$$

Ce modèle classique, connu par les expérimentateurs, est basé sur la dépendance linéaire de l'anisotropie magnétocristalline effective des films minces avec leur épaisseur. Ceci permet de séparer phénoménologiquement les contributions volumique et surfacique en déterminant la pente de la courbe et son intersection avec l'axe vertical.

Par ailleurs, pour une meilleure compréhension du comportement de la MAE dans le cas de films minces, nous avons utilisé deux modèles d'ajustement orientés selon la direction perpendiculaire à la surface.

Dans un premier modèle nommé (t), nous avons supposé que chaque couche du film a une anisotropie volumique (K_v). Les deux couches les plus externes ont à la fois une anisotropie surfacique et une anisotropie volumique. L'énergie d'anisotropie de surface est, donc, calculée directement par la formule : $K_s^* = (K_{eff} \cdot V - K_v \cdot V) / 2S$.

La relation entre K_{eff} et l'énergie d'anisotropie magnétocristalline (MAE) est donc exprimée comme suit :

$$\begin{aligned}
MAE(t) &= K_{eff} \cdot S \cdot t \\
&= K_{eff} \cdot V \\
&= K_v \cdot V + 2K_s^* \cdot S,
\end{aligned} \tag{4.6}$$

t est l'épaisseur des films et MAE(t) est l'énergie d'anisotropie magnétocristalline correspondante à chaque épaisseur t.

Ce modèle, s'il est utilisé sur des films épais, est une approximation valide. Par contre, sur des films plus minces, cette approximation devient grossière.

Afin de résoudre ce problème, nous suggérons une correction au modèle, conformément aux les résultats obtenus (figures 4.5,4.6,4.8). En effet nous avons constaté que pour les différentes propriétés physiques des films minces, la première et la deuxième couches sous la surface sont, respectivement, fortement et légèrement perturbées. À partir de la troisième couche la plus externe, les propriétés du volume sont rapidement atteintes.

Par conséquent dans un modèle nommé (t-2), nous allons considérer que les premières couches les plus externes n'ont que des contributions de surface, et que les autres couches internes ont uniquement des contributions de volume.

Par ailleurs, l'application directe du modèle (t-2) pour un ajustement linéaire nous permet de bien séparer les différentes contributions d'énergies d'anisotropie ; l'anisotropie surfacique pure (K_s) localisée sur les couches externes du film mince et l'anisotropie volumique pure (K_v), localisée sur les couches internes du film mince.

Néanmoins, en raison de fluctuations de l'allure linéaire de l'anisotropie magnétocristalline effective en fonction de l'épaisseur de l'échantillon [145], les anisotropies de surface calculées peuvent être imprécises.

Pour mieux estimer les énergies d'anisotropies de surface, nous devons apporter une correction au modèle (t-2).

Sachant que, quand l'épaisseur des films augmente, l'effet de surface devient négligeable par rapport aux propriétés de volume et ce, quelle que soit la terminaison ou l'environnement atomique au voisinage de surface. L'anisotropie volumique converge vers la valeur trouvée dans le système volumique notée K_v^B .

Nous avons donc imposé une contribution d'anisotropie magnétique en volume (K_v), fixée à la valeur de l'anisotropie calculée pour le système massif (chapitre 3) nommée K_v^B .

À ce stade, nous pouvons dire que les anisotropies de volume et de surface sont bien séparées, et que chaque couche à l'intérieur du film mince porte une anisotropie de volume fixée à la valeur de l'énergie d'anisotropie retrouvée en volume ($K_v = K_v^B$), et que les couches externes ont une contribution de surface K_s .

Cela nous permet d'extraire l'anisotropie de surface K_s avec plus de précision à l'aide de l'expression suivante [146] :

$$K_s = \frac{\sum_{i=1}^N MAE(t_i)}{2S N} - K_v^B \frac{\sum_{i=1}^N i t_0}{2N} + K_v^B t_0 . \quad (4.7)$$

où $MAE(t_i)$ est l'anisotropie effective d'un film mince d'épaisseur t_i , N est le nombre d'échantillons utilisés et t_0 est l'épaisseur d'une couche.

Étant donné que la valeur de l'anisotropie magnétocristalline est de l'ordre de quelques meV par atome, la détermination quantitative de cette grandeur reste délicate.

Par convention, une valeur négative de K_s correspond, à une anisotropie de surface dans le plan, et une valeur positive correspond à une anisotropie

hors du plan.

4.3 FePt en surfaces parfaites

4.3.1 Choix du modèle de surface

Généralement, afin de simuler un système semi-infini, les surfaces sont modélisées par des empilements d'atomes. La méthode utilisée par le code VASP nécessite de définir des systèmes périodiques, représentés par une répétition de la super-cellule, qui n'est rien d'autre qu'une succession de plans atomiques séparée par une région vide le long de la direction perpendiculaire à la surface (slab). La méthode de calcul reproduit ce motif dans les trois directions de l'espace selon les conditions limites périodiques (CLP).

On distingue deux types de configurations des slabs, la configuration symétrique et la configuration asymétrique (figure 4.1). Nous rappelons que pour la configuration asymétrique (figure 4.1-a), les surfaces ont une terminaison différente sur chaque face. Pour la configuration symétrique (figure 4.1-b), on a le même type de terminaison sur chaque face. Les deux plans extérieurs du film sont considérés comme des surfaces libres.

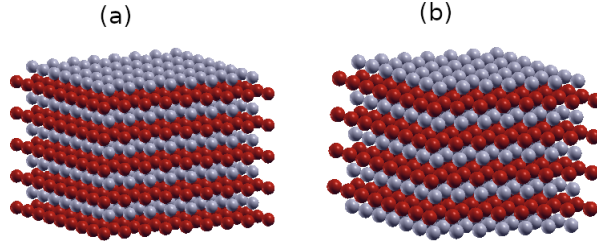


FIGURE 4.1 – Configurations asymétrique (a) et symétrique (b) du système FePt-L1₀.

Afin de simuler un système semi-infini, nous avons utilisé la méthode d'empilement symétrique (figure 4.2). Nous avons utilisé les paramètres de convergence (paramètre de maille, énergies de coupure, maillages) correspondant aux valeurs trouvées en volume.

En outre, pour une bonne description de la surface, et afin de retrouver les caractéristiques du système semi-infini, il faut que la quantité de vide ajoutée soit suffisamment grande pour minimiser les auto-interactions, mais

pas trop pour conserver des temps de calcul raisonnables. Il faut aussi que le slab soit suffisamment épais pour reproduire les propriétés du volume (voir le chapitre 1).

Pour cela, nous avons effectué une série de calculs pour les différentes tailles de l'espace vide. Comme on le voit sur la figure 4.3, la variation de l'énergie totale du système atteint une valeur limite à partir d'un espace vide de l'ordre de 9 Å, mais par précaution, et pour obtenir des précisions suffisantes sur les grandeurs mesurées, nous avons simulé les systèmes avec un espace vide ayant une valeur de 15 Å.

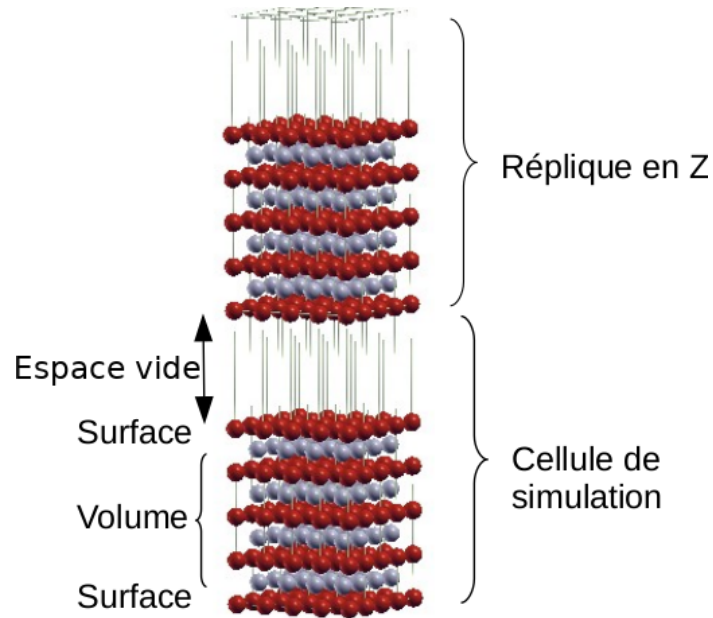


FIGURE 4.2 – Schéma représentant l'empilement périodique des plans atomiques constituant les couches minces séparées par un vide.

4.3.2 Propriétés structurales

Les modifications des distances inter-atomiques en surface dans des systèmes à 2 dimensions sont schématisées sur la figure 4.4. La figure illustre le cas d'une relaxation, où le déplacement des atomes au voisinage de la surface s'effectue perpendiculairement à la surface (selon la direction Z)(positions finales en pointillés bleu).

Sur cette même figure on schématise une reconstruction, où les déplacements

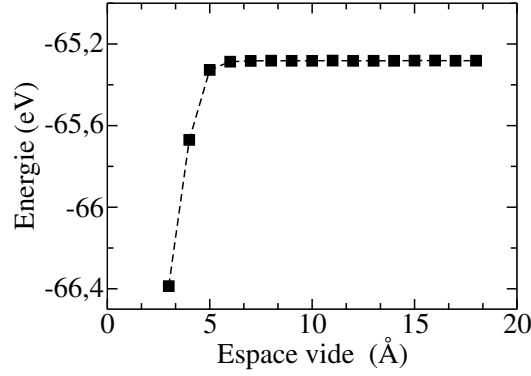


FIGURE 4.3 – Énergie totale du slab en fonction de l'espace du vide pour un slab d'épaisseur de 9 couches.

s'effectuent aussi dans le plan parallèle à la surface (perpendiculaire à Z) (positions finales en pointillés rouge).

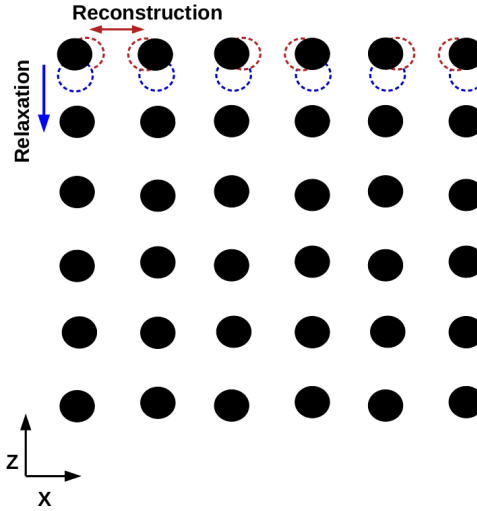


FIGURE 4.4 – Schéma illustratif vu de profil représentant la relaxation (déplacement selon l'axe Z) et la reconstruction (déplacement selon l'axe X) des atomes de surface.

Afin d'optimiser les structures géométriques des films minces (type ABA-BABA) avec des surfaces de terminaisons parfaites dont les atomes A, B occupent un réseau régulier de sites, puis nous avons laissé les atomes des films minces libres dans les trois directions X, Y et Z (voir figure 4.6-a). Nous avons défini les variations relatives des distances inter-atomiques inter-couche par $\Delta d/d_0$, $\Delta d/d_0 = (d_{ij} - d_0)/d_0$, ou d_{ij} est la distance entre l'atome

i (Fe ou Pt d'une couche) et l'atome j (Pt ou Fe d'une autre couche) et d_0 est la distance d'équilibre (Fe-Pt) en volume ($d_0 = 2,69 \text{ \AA}$).

La relaxation inter-atomique dans les trois directions X, Y et Z, pour les couches minces avec les terminaisons Fe ou Pt, montre une modification des positions atomiques selon Z, tandis que les positions X et Y restent fixes.

Un signe négatif de $\Delta d/d_0$ indique une contraction des distances inter-atomiques inter-couches par rapport à la distance d'équilibre, un signe positif une expansion.

Le résultat de la relaxation menée sur un film de 19 couches avec des surfaces parfaites est présentée sur la figure 4.5.

Pour les films minces de terminaison Fe, la première distance inter-atomique entre la couche de surface (S) et la couche de sub-surface (S-1), est contractée de 1,45 %, tandis que la seconde distance entre les atomes des couches de sub-surface (S-1) et de sub-subsurface (S-2) présente une extension de 0,49 %. A partir de la couche (S-3) nous retrouvons les valeurs du volume. De même, pour les films de terminaison Pt, une contraction de 2,55 % de la première distance inter-atomique a été observé. A partir de la troisième couche nous retrouvons les propriétés structurales du volume.

Si l'on compare ces résultats avec les contractions observée sur des couches minces, pour le fer pur, bcc, on trouve une contraction de 1,89 % [124] jusqu'à 3,6 % [125]. Pour le Pt pur cfc, ces contractions varient de 1,5 % [127] à 2,6 % [122] selon les auteurs.

Une autre étude sur un slab asymétrique de 12 plans de FePt, a montré une contraction de 2,3 % pour la face avec terminaison Pt et 1,25 % pour la face avec terminaison Fe [94]. Ces valeurs confirment les contractions mesurées avec nos calculs.

4.3.3 Propriétés électroniques

4.3.3.1 Densités d'états électroniques

Afin de comprendre la structure électronique et les propriétés magnétiques des films minces, nous avons calculé les densités d'états électroniques de différents plans de couches minces avec les terminaisons Fe et Pt pour les plans de surface (S), de sub-surface (S-1) et de sub-subsurface (S-2).

Ces densités d'états électroniques (DOS) sont représentées sur la figure 4.6.

Une forte hybridation entre les états $3d$ du Fe et $5d$ du Pt a été observée. Les états majoritaires d (Spin $\uparrow$) sont complètement remplis, tandis que les

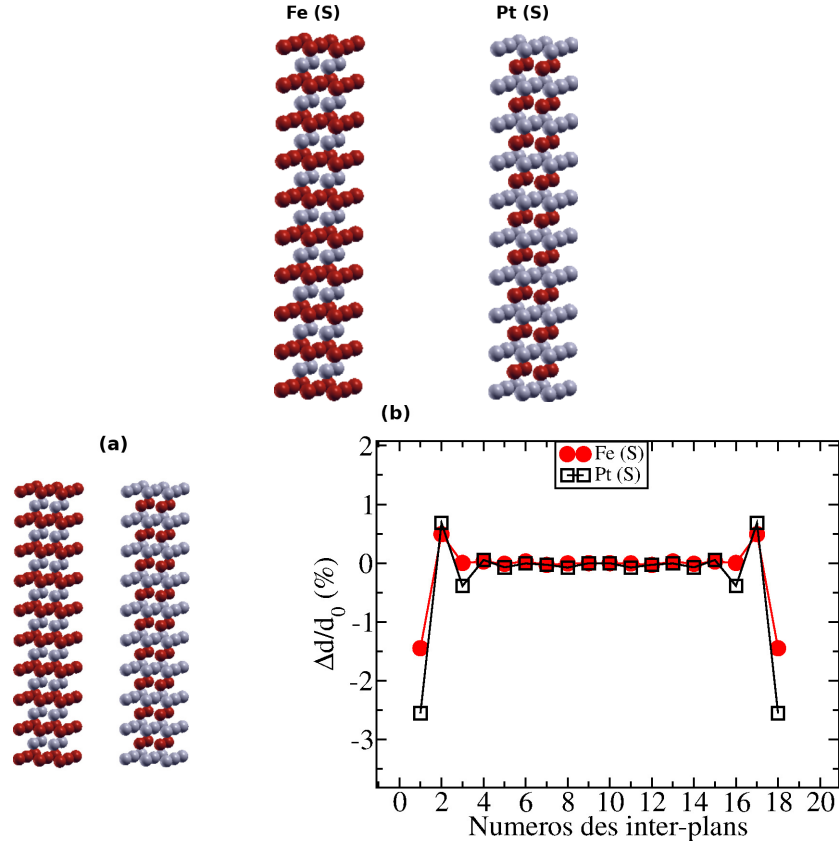


FIGURE 4.5 – Distances relatives (Fe-Pt) sur un film parfait de FePt de 19 couches pour les surfaces de terminaisons Fe ou Pt, notées Fe(S) et Pt(S).

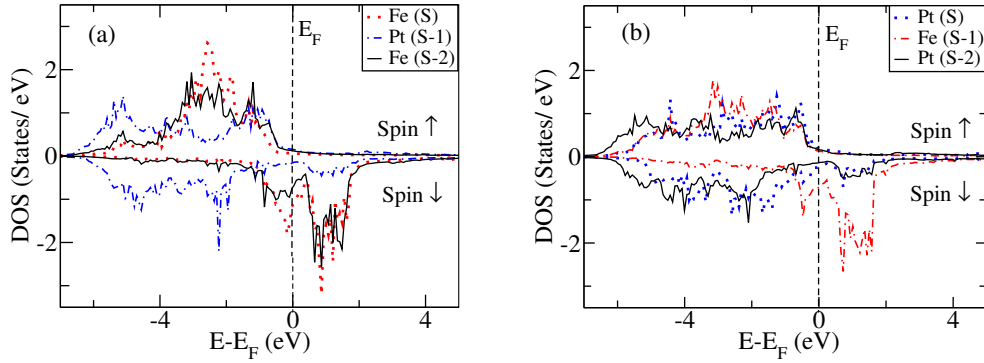


FIGURE 4.6 – Densités d'états électroniques (DOS) de surface (S), de sub-surface (S-1) et de sub-sub-surface (S-2) des films de terminaisons parfaites en Fe :(a) et Pt :(b). Les lignes verticales en pointillés représentent le niveau de Fermi.

états minoritaires d (Spin $\downarrow$) sont partiellement remplis. Ce qui donne lieu à une densité d'état assez faible au niveau de Fermi pour les états majoritaires d , et une forte densité d'états pour les états minoritaires d . Cependant, la réduction de la coordination dans les couches les plus externes conduit à un rétrécissement des états électroniques des couches de Fe les plus externes par rapport aux états internes. Par contre, les densités d'états du Pt en surface (S) ou en couches internes ne changent pas de manière significative. Dans le cas du film mince terminé par du Pt, la DOS du Fe située dans la sub-surface (S-1) est légèrement supérieure à la DOS de la couche de Fe dans la couche interne.

4.3.4 Propriétés magnétiques

4.3.4.1 Moments magnétiques de spin

En raison des effets de surface et de la relaxation, les valeurs des moments magnétiques des couches de surface sont différentes de celles du volume [44]. Les variations des moments magnétiques locaux des atomes de Fe et de Pt (électrons d), calculées pour les différentes terminaisons de surface, sont illustrées sur la figure 4.7.

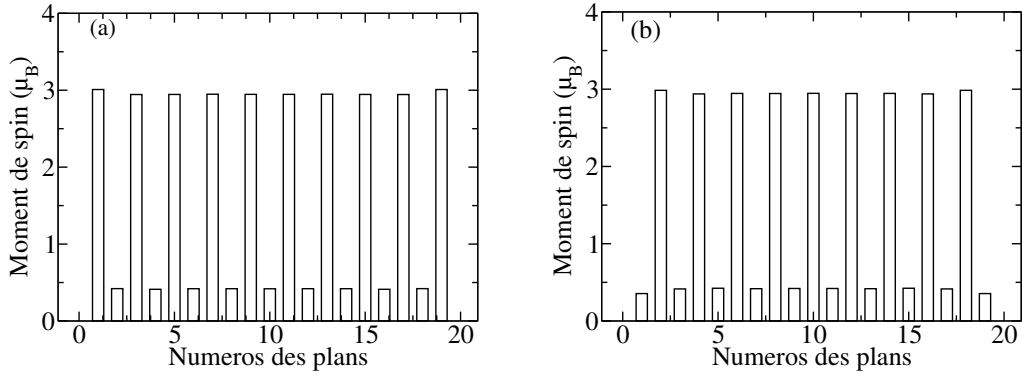


FIGURE 4.7 – Moments magnétiques de spin calculés pour les surfaces parfaites avec terminaison Fe (a) ou Pt (b).

Une augmentation des moments magnétiques de spin de 2,38 % pour le Fe (S)(figure 4.7-a) et de 1,36 % pour le Fe (S-1) dans un film de terminaison Pt (S) (figure 4.7-b) a été observée. Pour les couches les plus profondes, les moments magnétiques convergent vers la valeur du volume et les moments magnétiques induits du Pt ne changent pas de manière significative (2,94 μ_B pour le Fe et 0,42 μ_B pour le Pt).

La comparaison des moments magnétiques de spin obtenues avec les valeurs trouvées dans la littérature montre un bon accord (tableau 4.1).

L'augmentation des moments magnétiques de surface de couches minces de

	Fe(S) (μ_B)	Pt(S) (μ_B)
Nos résultats	3,01	0,35
12(FePt) [94]	3,04	0,36
16(FePt) [130]	2,92	0,33
Expérimental (10K) [129]	2,28	0,30

TABLE 4.1 – Comparaison des valeurs de moments magnétiques de spin avec les valeurs trouvées dans la littérature.

FePt peut être expliquée par le rétrécissement des états électroniques de surface par rapport aux états de volume. La contraction entre les couches de surface (S) et de sub-surface (S-1) conduit à une forte hybridation entre les états $3d$ du Fe et $5d$ du Pt, le décalage près du niveau de Fermi explique le moment magnétique induit dans les sites de Pt.

4.3.4.2 Ecarts des moments magnétiques orbitaux

Dans cette section, nous nous sommes intéressés au calcul de l'évolution des écarts entre les moments magnétiques orbitaux, calculés pour des aimantations imposées suivant les axes de difficile et facile aimantation, noté $\Delta \mu_L$ ($\Delta \mu_L = \mu_L^{difficile} - \mu_L^{facile}$). La figure 4.8 décrit les résultats de $\Delta \mu_L$ projeté sur 19 couches atomiques de films de FePt-L1₀.

Pour $\Delta \mu_L < 0$, le moment orbital a une préférence pour une anisotropie planaire, et si $\Delta \mu_L > 0$, le moment orbital préfère l'orientation perpendiculaire. Présentant un comportement, dans les couches de surface, similaire à celle du moment de spin, la déviation du moment magnétique orbital ($\Delta \mu_L$) est négative pour les atomes de Fe et positive pour les atomes de Pt.

Nous avons trouvé un $\Delta \mu_L$ de $-0,01 \mu_B$ pour les atomes de Fe (S) et de $0,05 \mu_B$ pour les atomes de Pt (S), Ces valeurs de $\Delta \mu_L$ sont en accord avec les valeurs calculées précédemment, $-0,01 \mu_B$ pour l'atome Fe et $0,01 \mu_B$ pour l'atome Pt [129]. Pour un échantillon avec un paramètre d'ordre chimique à longue distance de 0,7, une étude récente [129] a montré un $\Delta \mu_L^{Fe} = -0,11 \mu_B$ et un $\Delta \mu_L^{Pt} = 0,005 \mu_B$ (spectroscopie XMCD). Les grandeurs issues des

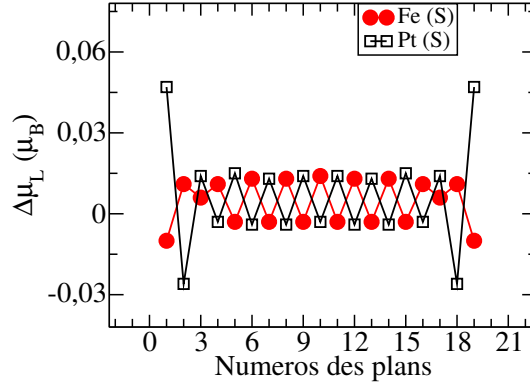


FIGURE 4.8 – Variation des écarts des moments orbitaux ($\Delta \mu_L$) du FePt en film parfait avec terminaison Fe(cercle pleins) et Pt(carrés vides).

mesures expérimentales sont différentes de celles trouvées par les calculs, car les échantillons utilisées ne sont pas des monocristaux parfaits.

4.3.4.3 Énergies d'anisotropies magnétocristallines

Dans cette section, nous allons présenter les résultats de l'étude des anisotropies magnétiques, menée sur des films minces avec des surfaces parfaites, de terminaison Fe ou Pt. Afin d'évaluer les énergies d'anisotropie magnétocristalline (K_v et K_s). Nous n'avons pris en compte que des films minces assez épais (entre 9 à 19 couches totales soit 7 à 17 couches en volume (modèle (t-2))), et nous avons évalué l'effet des terminaisons surfaciques sur l'énergie d'anisotropie magnétocristalline (MAE).

Pour les systèmes de faible tailles, les distances intercouches interatomiques ne convergent pas vers la distance (Fe-Pt) en volume, les caractéristiques du volume sont absentes. Par conséquent, les deux surfaces du système interagissent entre elles, des fluctuations attribuées à des états de puits quantiques se présentent [145].

L'énergie d'anisotropie magnétocristalline effective des couches minces de FePt avec des terminaisons parfaites en Fe ou en Pt est représentée sur la figure. 4.9. Elle montre une dépendance linéaire de l'évolution des énergies d'anisotropie effective en fonction de la valeur de l'épaisseur du volume.

Afin de contrôler la validité l'approximation à venir ($K_v = K_v^B$), nous avons extrait les valeurs de K_v à l'aide de l'équation (4.6). Cette procédure est notre garantie en ce qui concerne l'utilisation de la formule (4.7). Les résultats obtenus pour des terminaison Fe et Pt sont résumés dans le tableau 4.2.

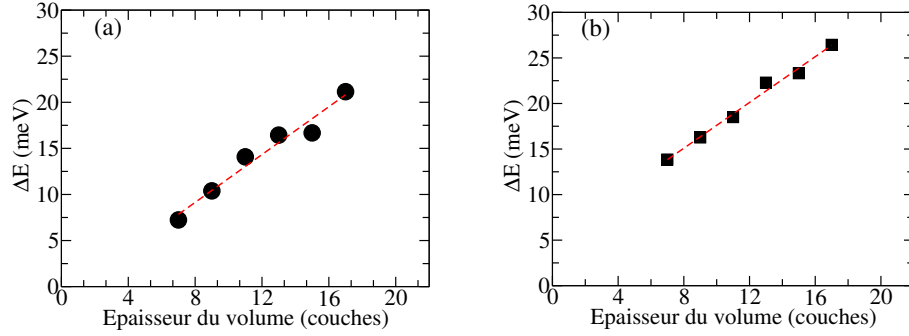


FIGURE 4.9 – Énergies d'anisotropie magnétocristalline effective du FePt en couches minces, avec terminaisons parfaites de Fe (a) ou de Pt (b).

Terminaison	K_v^{fit} (meV/atome)	K_v^B (meV/atome)
Fe (S)	1,29	1,28
Pt(S)	1,25	1,28

TABLE 4.2 – Comparaison des valeurs de K_v obtenues par ajustement avec la valeur trouvée par le calcul sur le FePt massif (K_v^B).

On remarque que ces valeurs de K_v extraites sont peu différentes de celle du massif.

Fort de ces résultats, nous avons déterminé les anisotropies de surface à l'aide de l'équation (4.7).

Dans le cas de couches minces parfaites de terminaisons Fe, nous avons trouvé une anisotropie de surface dans le plan $K_s = -0,52$ meV/atome ($-0,07$ meV/Å²), tandis que, pour la terminaison Pt, nous avons trouvé une importante anisotropie perpendiculaire de $2,38$ meV/atome ($0,32$ meV/Å²).

La forte contraction entre les plans de surface (S) et de sub-surface (S-1) induit une forte hybridation entre les états $3d$ et $5d$, conduisant à une augmentation de l'anisotropie de surface.

La valeur de K_s pour la terminaison Pt est en accord avec la valeur obtenue pour un film de 10 couches de FePt en utilisant la LSDA et l'approche du théorème de force [16] ($K_s = 2,34$ meV), mais inférieure à celle obtenue pour une configuration de couches PtFe/Pt [148]. L'anisotropie de surface mesurée expérimentalement pour les couches minces FePt désordonnées varie entre $0,06$ et $0,45$ erg/cm² ($\simeq 0,03$ - $0,21$ meV/atome) [147].

Pour mieux comprendre la dépendance de l'anisotropie de surface sur les terminaisons atomiques au-delà de surfaces parfaites, une étude sur l'impact des défauts de surface sur l'anisotropie magnétocristalline sera présentée.

Dans ce qui suit, nous allons étudier l'effet des défauts sur les propriétés physiques du système FePt $L1_0$ en couches minces. Nous allons analyser l'impact des défauts ponctuels tels que, les lacunes, les anti-sites et les adatoms sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du FePt, ainsi que l'impact des défauts planaires sur ces propriétés.

Nous allons construire des super-cellules avec des terminaisons parfaites de 4 atomes par plan. Pour les configurations lacunaires, nous allons enlever un atome, soit 25 % du remplissage du plan de surface pour créer une lacune. Pour les configurations avec défaut anti-site, nous allons remplacer un atome de surface de type A par un autre atome de type B.

Pour les défauts de type adatoms, nous allons déposer un atome de type B ou A sur un site d'adsorption énergétiquement favorable, les cas adatoms A déposé sur la surface A et adatome B sur la surface en A seront étudiés.

Enfin nous étudions les cas d'un défaut planaire correspond à un défaut d'empilement en surface (AABA....) et (BBAB...).

On remarque que, simuler un défaut dans un système périodique revient à simuler un réseau de défauts et non un défaut parfaitement isolé.

4.4 Couches minces avec des défauts lacunaires

4.4.1 Propriétés structurales

Nous avons étudié des films minces d'épaisseur variant entre 9 et 15 plans atomiques, terminés par des couches de Fe ou de Pt présentant des lacunes en surface.

Le taux de lacune étudié est de 25%, soit une surface recouverte à 75% par du Fe ou du Pt, notée $Fe^\square$ et $Pt^\square$, respectivement (voir la figure 4.10-a).

La présence d'une lacune en surface sépare les atomes de surface en deux catégories, les atomes premiers et seconds voisins de la lacune.

La relaxation structurale d'un film de 15 couches atomiques en présence de lacune conduit à plusieurs modifications des distances interatomiques et à une faible reconstruction en sub-surface.

On remarque que les distances interatomiques intra-couches de surface n'ont

pas changé et que les distances inter-couches ont, elles, par contre, évolué.

L'évolution des distances inter-atomiques moyennes inter-couches montre une contraction entre les couches de surface et de sub-surface par rapport au volume de 3,72 % pour les surfaces $\text{Fe}^\square$ et 4,04 % pour les surfaces $\text{Pt}^\square$. A partir de la troisième distance inter-atomique nous retrouvons la valeur du volume, comme on peut le constater sur la figure 4.10-b.

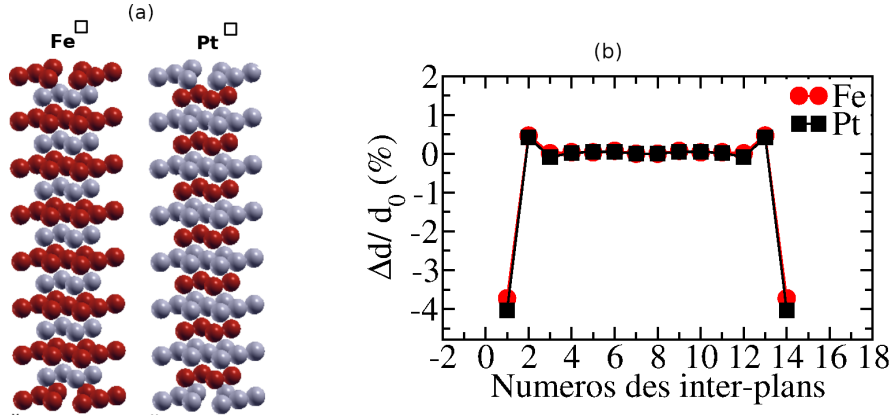


FIGURE 4.10 – FePt en couches minces avec des lacunes sur les terminaisons Fe) noté $\text{Fe}^\square$) ou Pt (noté $\text{Pt}^\square$) : (a), et les distances interatomiques moyennes relatives du FePt en couches minces avec les défauts lacunaires (b).

L'étude des distances entre les couches des plans S et (S-1)(inter-couche) montre que pour les deux terminaisons, le plan de surface est en compression plus forte que dans le cas d'une surface parfaite (sans lacune). Pour les surfaces $\text{Pt}^\square$, cette compression supplémentaire vaut 0,76% et 1,90% pour les surfaces $\text{Fe}^\square$. Les plans de sub-surface (S-1) sont, eux par contre reconstruits.

La figure 4.11 schématise une vue de dessus des plans de surface et de sub-surface. La lacune est entourée de quatre atomes premiers voisins, notés (1), et quatre atomes seconds voisins notés (2). Seuls deux premiers voisins (1) et un second voisin (2) sont représentés sur la figure 4.11.

Les valeurs des distances inter-atomiques inter-couche et intra-couche obtenues sont listées dans le tableau 4.3.

On note d_1 la distance entre l'atome premier voisin (1) de lacune et l'atome du plan de sub-surface (S-1) et d_2 la distance, entre l'atome second voisin (2) de la lacune et l'atome de sub-surface. On remarque que les valeurs de d_1 sont affectés par la présence de la lacune (voir le schéma 4.11).

Toutefois, la présence d'une lacune sur le plan de surface affecte les distances inter-atomiques intra-couche (a_0) du plan de sub-surface. Les valeurs

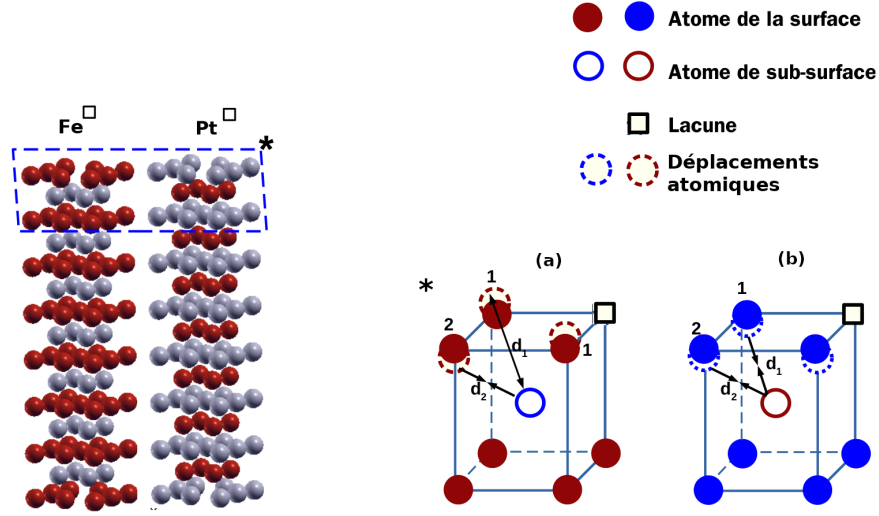


FIGURE 4.11 – Schéma de modification des distances inter-atomiques des surfaces $\text{Fe}^\square$: (a) et $\text{Pt}^\square$: (b). d_1 représente la distance inter-couche entre l'atome premier voisin (1) de la lacune et l'atome de sub-surface (S-1), d_2 la distance entre le second voisin (2) de la lacune et de l'atome de sub-surface (S-1).

	d_1 (Å)	d_2 (Å)	a_0 (Å)	a_1 (Å)	a_2 (Å)
$\text{Fe}^\square$	2,58	2,63	2,74	2,71	2,76
$\text{Pt}^\square$	2,57	2,62	2,74	2,72	2,75

TABLE 4.3 – Distances inter-atomiques inter-couches (d_i) et intra-couches (a_i) des surfaces $\text{Fe}^\square$ et $\text{Pt}^\square$. d_1 représente la distance au premier voisin, d_2 au second voisin. a_0, a_1 et a_2 sont définies sur la figure 4.12.

de ces distances représentées sur le tableau 4.3 montrent une contraction de la liaison inter-atomique intra-couche a_1 pour les films avec la terminaison Fe ou Pt, compensées par une expansion des distances intra-atomiques de la cellule voisine (a_2) (voir le schéma 4.12).

4.4.2 Propriétés électroniques

4.4.2.1 Densités d'états électroniques

Le changement relatif de la structure électronique, induit par la présence de lacune est présenté par les densités d'états d (DOS) projetées sur

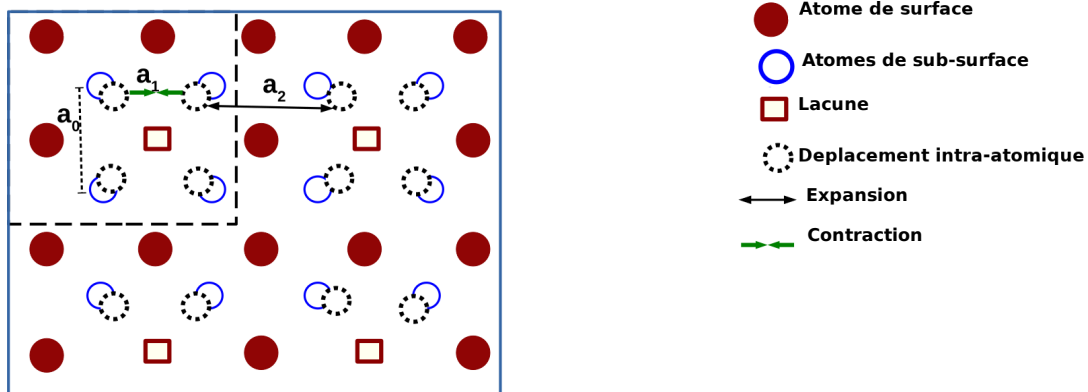


FIGURE 4.12 – Schéma de modification des distances inter-atomiques intra-couches. a_0 représente la distance entre atomes premiers voisins dans la cellule non-reconstruite (origine). a_1 et a_2 représentent les nouvelles distances dans la cellule reconstruite.

les atomes premiers et seconds voisins de la lacune (figure 4.13).

Si l'on compare les DOS calculées pour les surfaces de terminaison Fe avec et sans lacunes (surface parfaite), on remarque qu'elles sont similaires. Les densités d'états électronique en présence de lacune ont montré un rétrécissement de la largeur de la bande d des atomes de surface comme dans le cas des surfaces parfaites.

Une petite modification au voisinage du niveau de Fermi a été observée. Un décalage de l'énergie de Fermi correspond au transfert d'électrons entre les états électroniques de spins minoritaires et majoritaires.

De même pour la terminaison Pt avec une lacune en Pt, nous avons trouvé la même allure que celle du Pt en surface parfaite avec une légère modification au niveau de la bande de spin minoritaire. Cette figure montre que c'est au niveau de la surface que la structure d'état électronique des atomes de fer est la plus perturbée.

4.4.3 Propriétés magnétiques

4.4.3.1 Moments magnétiques de spin

Les valeurs moyennes des moments magnétiques de spin des films minces de FePt en présence de lacunes pour les terminaisons Fe et Pt, sont présentées sur la figure 4.14. Elles montrent une légère augmentation du moment magnétique de spin porté par les atomes de surface du Fe (S) et du Pt (S) ($3,10 \mu_B$ et $0,43 \mu_B$) par rapport à ceux trouvés dans le cas de surfaces

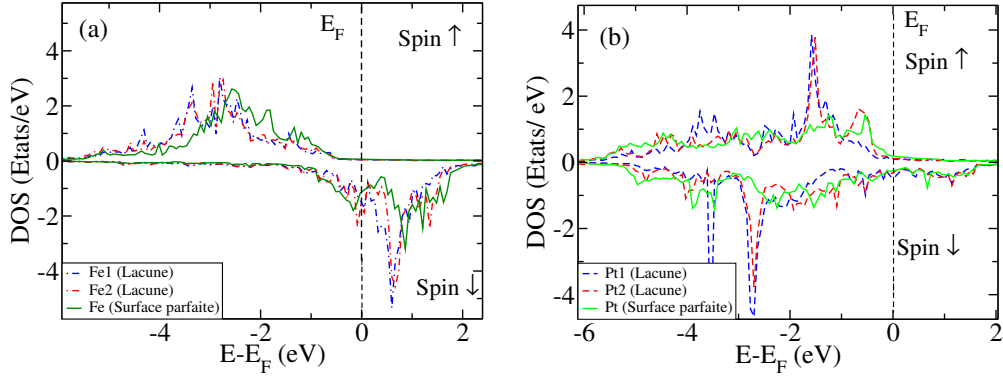


FIGURE 4.13 – Comparaison des densités d'états électroniques du FePt en couches minces avec et sans lacunes (surface parfaite) pour les terminaisons Fe : (a) et Pt : (b), respectivement. Fe1 et Fe2 représentent les fer premier et second voisin de la lacune.

parfaites ($3,01 \mu_B$ et $0,35 \mu_B$), respectivement.

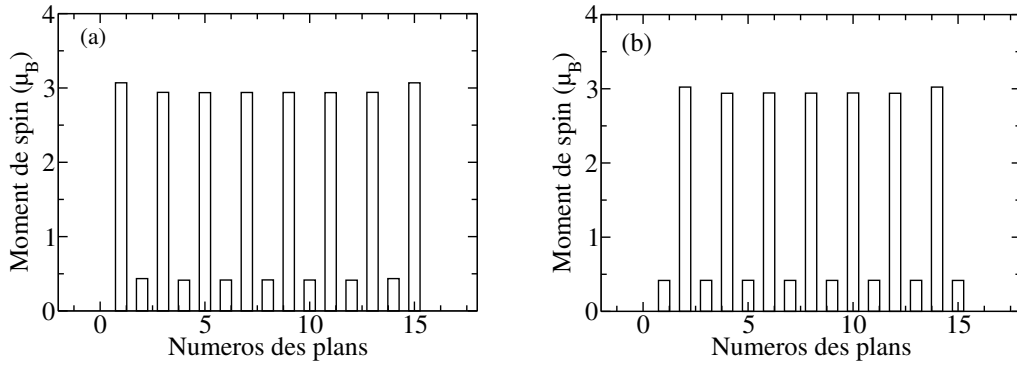


FIGURE 4.14 – Moments magnétiques de spin du Fe et du Pt de terminaison Fe et Pt en présence de lacunes de Fe(a) et Pt(b), respectivement.

Par ailleurs, les moments magnétiques individuels représentés dans le tableau 4.4 montrent que, les moments magnétiques portés sur des atomes de Fe premiers voisins M_1 qui entourent la lacune ne sont pas affectés, contrairement au moment magnétique M_2 du Fe second voisin qui, lui, augmente. Une augmentation du moment magnétique de spin porté sur l'atome de Pt premier voisin a été observée. Le moment magnétique de spin porté sur le Pt second voisin n'est pas affecté par la lacune.

On peut voir que l'effet de la brisure de la symétrie est à très courte portée, seul le premier plan de la surface voit son moment magnétique sensiblement augmenter.

	d_1 (Å)	d_2 (Å)	a_0 (Å)	a_1 (Å)	a_2 (Å)	$M_1(\mu_B)$	$M_2(\mu_B)$
Fe $^\square$	2,58	2,63	2,74	2,71	2,76	3,00	3,20
Pt $^\square$	2,57	2,62	2,74	2,72	2,75	0,45	0,35

TABLE 4.4 – Distances inter-atomiques inter-couches (d_i) et intra-couches (a_i) des surfaces Fe $^\square$ et Pt $^\square$. d_1 représente la distance au premier voisin, d_2 au second voisin. a_0, a_1 et a_2 sont définies sur la figure 4.12. M_1 et M_2 sont les moments magnétiques de spin des atomes premier et second voisin en surface.

4.4.3.2 Ecarts des moments magnétiques orbitaux

Les résultats des écarts des moments orbitaux ($\Delta \mu_L$), obtenus suivant les directions des axes d'aimantation difficile et facile sont rassemblés dans le tableau 4.5.

	S	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	Bulk
$\Delta \mu_L$ ($\times 10^{-3} \mu_B$) :							
- Fe $^\square$	-1,00	8,00	5,00	14,00	-3,30	14,00	-2,00
- Fe surface parfaite	-10,00	11,00	6,00	11,00	-3,00	13,00	-3,00
- Pt $^\square$	40,00	-2,00	15,30	-1,00	14,50	-3,00	13,50
- Pt surface parfaite	46,00	-25,00	14,00	-2,00	14,00	-4,00	13,00

TABLE 4.5 – Comparaison des $\Delta \mu_L$ moyens du FePt en couches minces de surface avec et sans lacunes, pour les terminaison Fe et Pt.

La comparaison de ces valeurs avec celles obtenues pour la surface parfaite montre que, la valeur de $\Delta \mu_L$ moyenne pour les atomes de Fe (S) en présence de lacune (Fe $^\square$) est beaucoup plus faible que le $\Delta \mu_L$ du Fe (S) en surface parfaite. A partir de la couche (S-1), les $\Delta \mu_L$ de la surface parfaite peuvent être retrouvés.

Nous remarquons aussi une légère diminution de $\Delta \mu_L$ du Pt $^\square$, par rapport au cas sans lacune, et une forte variation est observée pour le fer en sub-surface Fe (S-1).

Ces variations nous conduisent à penser que les anisotropies de surface du cas Fe $^\square$ seront moins orientés dans le plan. Pour le cas du Pt $^\square$, la même

évolution est attendue mais là c'est la couche du Fe(S-1) qui contrôle la variation d'anisotropie.

4.4.3.3 Énergies d'anisotropies magnétocristallines

Afin de mesurer l'impact des défauts de surface sur les énergies d'anisotropie de surface, nous nous sommes intéressés à l'évolution de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline en fonction de l'épaisseur des films (épaisseur du volume).

Les valeurs des énergies magnétocristallines effectives en fonction des épaisseurs de volume sont présentées sur la figure 4.15.

Les valeurs des anisotropies volumique (K_v) extraites à l'aide de l'équation. (4.6) sont listées dans le tableau 4.6.

Terminaison	K_v^{fit} (meV/atome)	K_v^B (meV/atome)
- Fe $\square$	1,21	1,28
- Pt $\square$	1,32	1,28

TABLE 4.6 – Comparaison des valeurs de K_v obtenus par ajustement avec la valeur trouvée par le calcul en massif (K_v^B).

Étant donné que les valeurs de K_v ajustées varient faiblement autour de la valeur trouvée dans la configuration du volume, nous pouvons fixer la valeur de K_v à la valeur de l'anisotropie volumique (K_v^B), soit 1,28 meV/atome.

A l'aide de l'équation (4.7), nous avons extrait une anisotropie de surface (K_s) de 0,45 meV/atome (Fe $\square$) et 0,27 meV/atome (Pt $\square$).

Par ailleurs, dans le cas Fe $\square$, nous avons remarqué un changement quantitatif et qualitatif de K_s , ainsi qu'une diminution significative de ce paramètre dans le cas Pt $\square$.

Afin d'expliquer ce changement drastique de K_s , nous avons analysé le plan de surface : la suppression d'un atome du plan de surface (25% du remplissage de la couche) modifie la symétrie et améliore l'hybridation entre les couches de surface et de sub-surface. De plus, une partie des atomes de la sub-surface (S-1) a été dévoilée (voir la figure 4.15).

Dans le cas du Fe $\square$, le Pt en sub-surface (S-1) devient partiellement découvert, par conséquent, l'anisotropie de surface est maintenant la résultante de la contribution de trois sites de surface occupés par du Fe et d'une unité de surface occupée par le Pt(S-1), conduisant à une augmentation de l'anisotropie de surface perpendiculaire. On passe d'une énergie d'anisotropie de

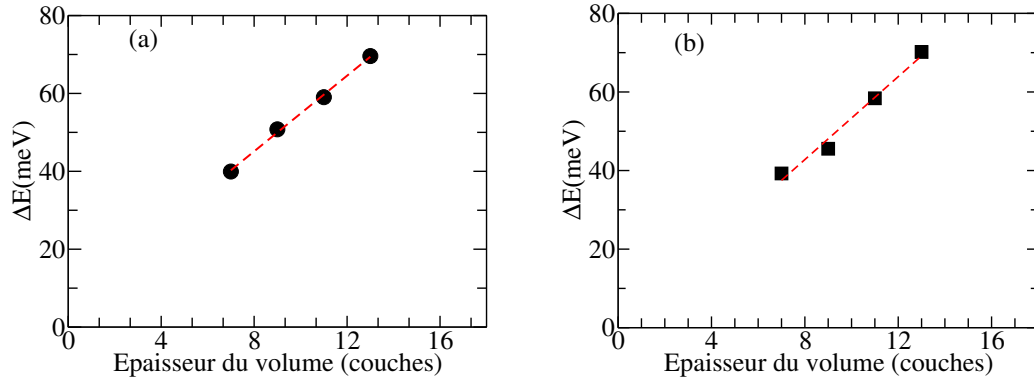


FIGURE 4.15 – Énergie d'anisotropie magnétocristalline effective des couches minces de FePt avec des lacunes de surface Fe $\square$ (a) et Pt $\square$ (b).

surface négative de -0,52 meV/atome (pour un remplissage complet en Fe) à une énergie d'anisotropie de surface positive de 0,45 meV/atome (pour un remplissage de 75% Fe) en raison de la contribution d'une unité de surface Pt (S-1).

De même pour le cas Pt $\square$, en raison du recouvrement partiel de la surface de Pt, l'anisotropie de surface résulte de la contribution de trois sites de Pt (S) et d'une unité de surface Fe (S-1). Cette configuration conduit à une diminution de l'anisotropie de surface hors du plan de 2,38 meV/atome (pour un remplissage complet en Pt) à 0,27 meV/atome (pour un remplissage de 75% de Pt).

4.5 FePt en couches minces avec des défauts d'anti-sites

4.5.1 Propriétés structurales

Dans cette partie nous sommes intéressés à l'étude de la substitution d'un atome (i.e. un atome en anti-site est entouré par quatre atomes premiers voisins marqués (1) et quatre atomes deuxièmes voisins marqués 2 (figure. 4.16) (seuls deux atomes premiers voisins et un atome second voisin sont représentés).

On note (3Fe,1Pt) pour la surface remplie de 25% Pt et 75% Fe, et (3Pt,1Fe) la surface remplie de 25% Fe et 75% Pt.

L'influence des anti-sites sur les distances inter-atomiques inter-couches, allant de la surface vers les atomes internes pour un film de 15 couches atomiques est illustrée sur la figure 4.17.

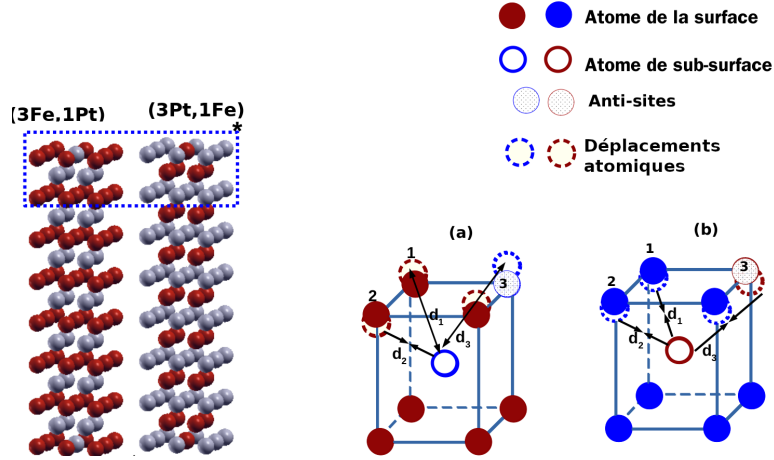


FIGURE 4.16 – Schéma de déplacement des distances inter-atomiques inter-couches des surfaces (3Fe,1Pt) : (a) et (3Pt,1Fe) : (b). d_1 représente la distance inter-couche entre l'atome premier voisin (1) et l'atome de sub-surface, d_2 entre le second voisin (2) et l'atome de sub-surface.

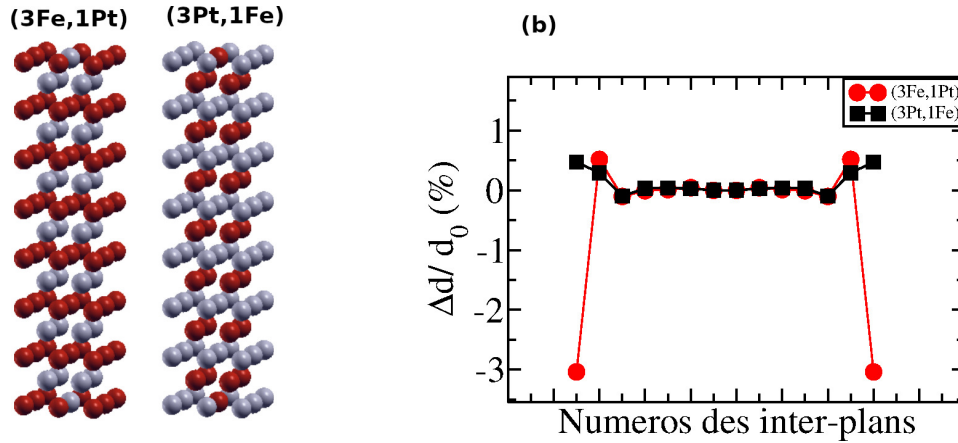


FIGURE 4.17 – Distances relatives inter-atomiques inter-couches du FePt en films minces avec les terminaisons Fe et Pt en présence d'anti-sites.

Par rapport aux distances dans le volume (d_0), on remarque une expansion de 0,47% entre la distance inter-atomique des atomes de surface (S) et de sub-surface (S-1) du film (3Fe,1Pt), les distances tendent assez rapidement vers la valeur en volume, à partir de la quatrième distance inter-atomique (figure 4.17-b). En revanche, une contraction de 3,04 % est observée entre les liaisons inter-atomiques inter-couches (S) et (S-1) pour les films de surface (3Pt,1Fe). A partir de la troisième distance inter-atomique nous retrouvons les caractéristiques du volume (figure 4.17-b).

La figure 4.18 schématise plus précisément les modifications des distances inter-atomiques inter-couches pour les surfaces (3Fe,1Pt) et (3Pt,1Fe). Les valeurs de ces distances sont résumées dans le tableau 4.7. On remarque des modifications des distances inter-atomiques inter-couches (d_1 , d_2 et d_3) par rapport au volume de (+2%, -8%, +10%) pour la terminaison (3Fe,1Pt) et de (-7%, -6%, -10%) pour la terminaison (3Pt,1Fe), respectivement.

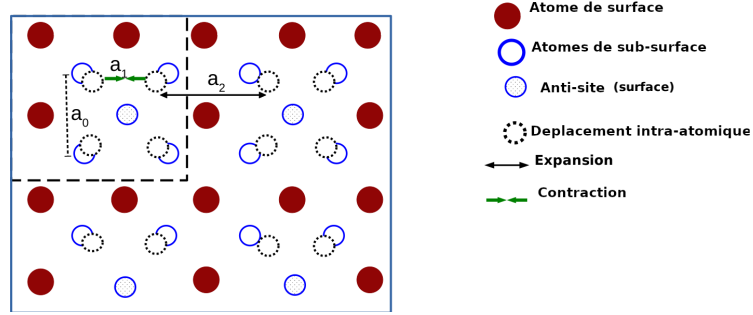


FIGURE 4.18 – Schéma de déplacement des distances inter-atomiques intra-couches : a_0 représente la distance intra-couche entre l'atome de la cellule non reconstruite, a_1 de la cellule reconstruite et a_2 de la cellule voisine.

On remarque que la présence de l'anti-site conduit à une contraction des distances inter-atomiques inter-couche des films (3Pt,1Fe). L'anti-site de Pt sur la surface (3Fe,1Pt) a pour conséquence de dilater les distances inter-atomiques d_1 et d_3 , et de contracter d_2 (voir figure 4.16 pour les définitions de d_1 , d_2 et d_3).

En ce qui concerne les modifications des distances intra-atomiques intra-couches schématisées sur la figure 4.18 et résumées dans le tableau 4.7, on remarque que les distances a_1 et a_2 sont faiblement impactées dans le cas (3Fe,1Pt). Le cas (3Pt,1Fe) est lui, le lieu d'une contraction de a_1 , donc d'une expansion de a_2 (15%).

4.5.2 Propriétés électroniques

4.5.2.1 Densités d'états locales

Afin de voir l'effet des atomes substitués sur les films minces de terminaisons (3Fe,1Pt) et (3Pt,1Fe), nous avons analysé les densités d'états électroniques (DOS) des films avec les surfaces (3Fe,1Pt) et (3Pt,1Fe) (figure 4.19). Elles montrent une évolution comparable à celle obtenue pour les surfaces parfaites.

	d_1 (Å)	d_2 (Å)	d_3 (Å)	a_0 (Å)	a_1 (Å)	a_2 (Å)
(3Fe,1Pt)	2,71	2,61	2,79	2,74	2,72	2,75
(3Pt,1Fe)	2,62	2,63	2,59	2,74	2,68	2,80

TABLE 4.7 – Distances inter-atomiques inter-couches (d_i) et intra-couches (a_i) individuelles pour les films avec les terminaisons (3Fe,1Pt) et (3Pt,1Fe). d_1 représente la distance au premier voisin, d_2 au second voisin et d_3 anti-site (S) à l'atome de premier voisin de sub-surface. a_0 représente la distance de la cellule non reconstruite, a_1 de la cellule reconstruite et a_2 de la cellule voisine.

Comme on le voit sur la figure 4.19, les états électroniques de spins majoritaires des couches minces avec les terminaisons Fe ou Pt sont complètement remplis. Une légère différence entre les états de spin minoritaires a été observée au voisinage du niveau de Fermi (indiqué par la ligne verticale à 0 eV).

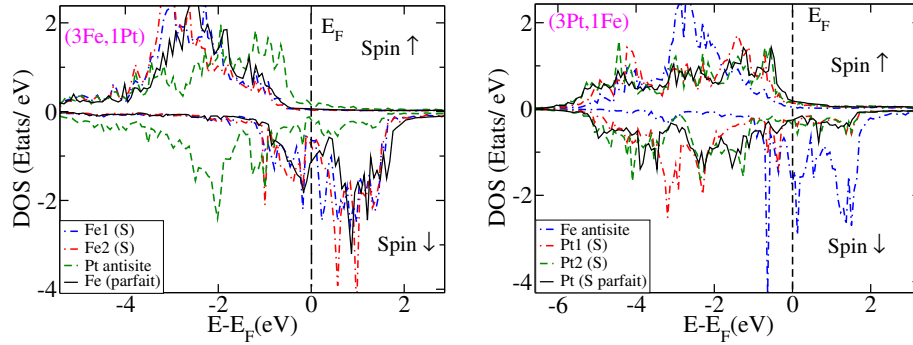


FIGURE 4.19 – Densités d'états électroniques (DOS) de plan de surface pour les films FePt de terminaison (3Fe,1Pt) :(a) et (3Pt,1Fe) :(b). Fe1 (Pt1) représente les fer premier voisin et Fe2 (Pt2) second voisin. Les lignes verticales en pointillés marquent le niveau de Fermi.

4.5.3 Propriétés magnétiques

4.5.3.1 Moments magnétiques de spins

Les valeurs des moments magnétiques de spins portés sur les atomes premier et second voisins de l'anti-site sont comparées aux surfaces parfaites (voir le tableau 4.8). Une augmentation des moments magnétiques par rapport aux surfaces parfaites a été observée.

	$M_1 (\mu_B)$	$M_2 (\mu_B)$	$M_3 (\mu_B)$
(3Fe,1Pt)	3,04	3,20	0,34
Fe (surface parfaite)	3,01		
(3Pt,1Fe)	0,39	0,37	3,07
Pt (surface parfaite)	0,35		
Volume	2,95 (Fe), 0,42 (Pt)		

TABLE 4.8 – Comparaison des moments magnétiques de spins des atomes premier, second voisins et anti-site (notés 1,2,3 sur la figure 4.16) pour les films de terminaisons (3Fe,1Pt) et (3Fe,1Pt).

Pour les surfaces (3Fe,1Pt), une augmentation de 3,00% et de 19,00% a été observée pour les atomes de Fe premiers et seconds voisins, respectivement. Une diminution de 1% à été trouvée pour l’anti-site de Pt.

Pour les surfaces (3Pt,1Fe), des augmentations des moments magnétiques de spin portés sur les atomes de Pt premier voisin (4%), second voisin (2%) et sur l’atome de l’anti-site (6%) ont été trouvées.

4.5.3.2 Écarts des moments magnétiques orbitaux

L’analyse des valeurs du $\Delta \mu_L$ moyen des films minces de terminaisons (3Fe,1Pt) et (3Fe,1Pt) est présentée sur la figure 4.20.

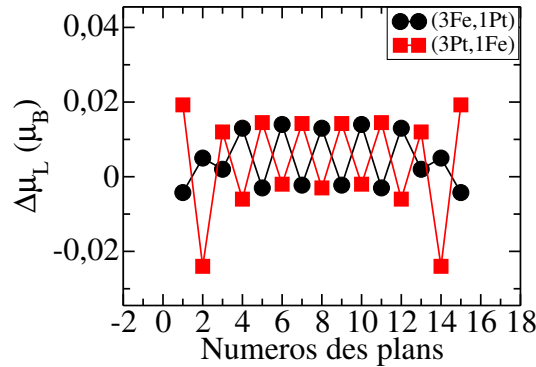


FIGURE 4.20 – Écarts des moments magnétiques orbitaux des films minces de surface (3Fe,1Pt) et (3Pt,1Fe).

Pour la surface (3Fe,1Pt), on remarque une légère diminution de la valeur du $\Delta \mu_L$ de Fe, par rapport à la surface parfaite. Cependant une forte

diminution du $\Delta \mu_L$ de l'anti-site de Pt a été observée (voir tableau 4.9).

	Fe(S)	Pt (S)	Fe ^{Volume}	Pt ^{Volume}
$\Delta \mu_L$ ($10^{-3} \mu_B/\text{atome}$) :				
-(3Fe,1Pt)	-7	-10	-3	14
- Fe surface parfaite	-10		-3	13
-(3Pt,1Fe)	-40	43	-2	14
- Pt surface parfaite		46	-4	13

TABLE 4.9 – Comparaison des valeurs des $\Delta \mu_L$ (par atome) en surface et en volume des films minces (3Fe,1Pt), (3Pt,1Fe), et films parfaits.

Une forte diminution de la valeur du $\Delta \mu_L$ de Fe anti-site à été observée pour le cas de la surface (3Pt,1Fe).

Les résultats des $\Delta \mu_L$ des surfaces avec anti-site montre une diminution des valeurs des écarts des moments orbitaux moyen des atomes, à cause de l'effet de surface et de la brisure de la symétrie (présence de l'anti-site). Par conséquent des changement au niveau des anisotropies de surface sont attendus.

4.5.3.3 Énergies d'anisotropies magnétocristallines

L'évolution de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline effective du FePt en films minces avec des anti-sites (Pt ou Fe) sur la surface est décrite sur la Figure 4.21.

Les valeurs des anisotropies de volume K_v extraites à l'aide de l'équation. (4.6) sont résumées dans le tableau 4.10. Elles présentent peu d'écart à la valeur volumique K_v^B .

Terminaison	K_v^{fit} (meV/atome)	K_v^B (meV/atome)
- (3Fe,1Pt)	1,31	1,28
- (3Pt,1Fe)	1,30	1,28

TABLE 4.10 – Comparaison des valeurs de K_v obtenu par l'ajustement avec la valeur du FePt massif (K_v^B).

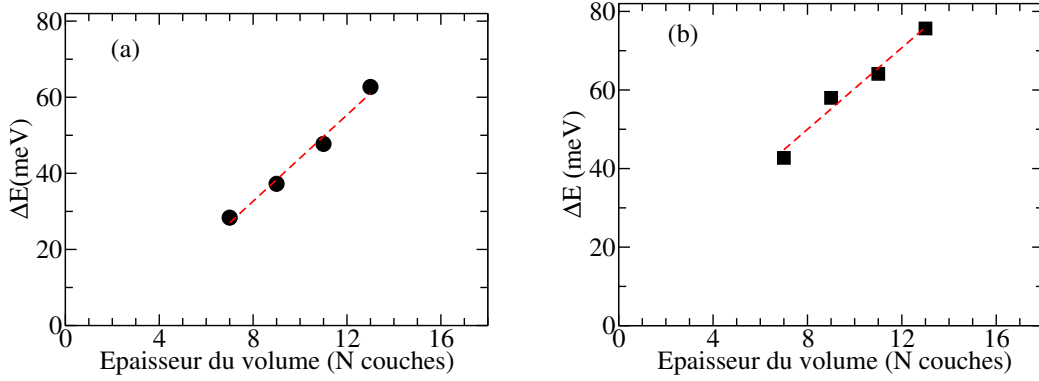


FIGURE 4.21 – Énergies d'anisotropie magnétocristalline effective du FePt en couches minces pour les surfaces (3Fe,1Pt) : (a) et (3Pt,1Fe) : (b).

En imposant une anisotropie de volume fixe à K_v^B de 1,28 meV/atome et en utilisant l'équation (4.7), K_s est estimé à -0,98 meV/atome pour la surface (3Fe,1Pt) et de 1,15 meV/atome pour la surface (3Pt,1Fe).

On note que l'anisotropie de surface perpendiculaire passe de 2,38 meV/atome pour une surface complètement remplie en Pt à 1,15 meV/atome pour une surface remplie de (3Pt,1Fe), et de -0,52 meV/atome dans le cas d'une surface complètement remplie en Fe à -0,98 meV/atome pour une surface (3Fe,1Pt), conduisant à une anisotropie dans le plan plus marquée.

En effet, la substitution d'un atome sur une surface riche en Fe ou Pt, revient à créer deux liaisons dans le plan (Fe-Pt). Ce changement de structure entraîne de modifications des structures électroniques.

Dans le cas de la surface (3Fe,1Pt), l'expansion entre les couches de surface (S) et de sub-surface (S-1) conduit à une faible hybridation entre les états $3d$ (S) et $5d$ (S-1). Par conséquent, la contribution d'anisotropie perpendiculaire est amoindrie.

D'autre part, l'hybridation dans le plan entre les atomes de surface diminue d'avantage l'anisotropie perpendiculaire.

Cependant, la surface (3Pt,1Fe) donne lieu à une contraction entre les couches de surface (S) et de sub-surface (S-1), et une forte hybridation entre $5d$ (S)- $3d$ (S-1) s'ajoute à l'hybridation dans le plan des atomes de surface. Par conséquent, l'anisotropie de surface est ramenée vers le plan, ce qui diminue la composante perpendiculaire pour la terminaison Pt, et augmente la composante parallèle pour le Fe.

4.6 FePt en couches minces avec des défauts de plans planaires

4.6.1 Propriétés structurales

La séquence d'empilement de plans habituel ($\text{Fe}^S\text{-Pt}^{S-1}\text{-Fe-Pt-Fe-Pt}^{S-1}\text{-Fe}^S$) ou ($\text{Pt}^S\text{-Fe}^{S-1}\text{-Pt-Fe-Pt-Fe}^{S-1}\text{-Pt}^S$) peut être modifiée par l'apparition d'un plan de surface (S) de même nature que le plan de sub-surface (S-1) donnant lieu à des empilement de type ($\text{Fe}^S\text{-Fe}^{S-1}\text{-Pt-Fe-Pt-Fe}^{S-1}\text{-Fe}^S$) ou ($\text{Pt}^S\text{-Pt}^{S-1}\text{-Fe-Pt-Fe-Pt}^{S-1}\text{-Pt}^S$) (voir figure 4.22).

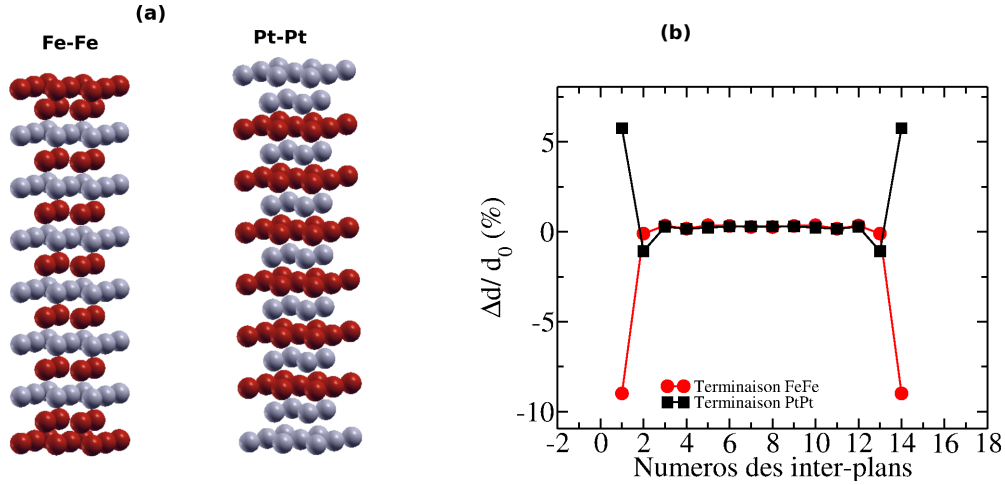


FIGURE 4.22 – Distances inter-atomiques relatives du FePt en couches minces avec les doubles terminaisons FeFe et PtPt.

La relaxation est décrite par $\Delta d_{ij}/d_0$ des distances inter-atomiques inter-couche ramenée à la distance d_0 en volume.

Les résultats pour des films avec doubles terminaisons Fe ou Pt sont illustrées sur la figure 4.22. Cette figure montre que les distances inter-atomiques entre la surface (S) et la sub-surface (S-1) présente des modifications.

La présence de la double terminaison Fe-Fe contracte d'avantage (-7,21 %) la distance inter-atomique entre la surface (S) et la sub-surface (S-1) par rapport à celle trouvée pour la surface parfaite avec le Fe en surface (S).

En revanche, dans le cas de la double terminaison Pt-Pt, la distance relative entre les deux premiers plans les plus externes ($\Delta d_{12}/d_0$) est passé d'une contraction entre la distance inter-atomique (S) et (S-1) pour la surface parfaite (-2,55 %) à une grande expansion de +5,76 %.

Si l'on compare les distances inter-atomiques mesurées par nos calculs $\text{Fe}^{S-1}\text{-}$

Fe^S et $\text{Pt}^{S-1}\text{-Pt}^S$ avec les distances observées dans les structures stables de Fe pur (bcc) et de Pt pur (fcc), on remarque un bon accord (voir tableau 4.11). Dans le cas du Fe, on obtient un excellent accord car la structure bcc est la même que celle des deux couches $\text{Fe}^{S-1}\text{-Fe}^S$. Par contre l'accord est moins bon pour le platine, car les distances interatomiques du Pt pur sont données pour une structure fcc qui est notoirement plus compatible que la structure bcc. Cette analogie permet d'expliquer la contraction des distances inter-atomiques $\text{Fe}^{S-1}\text{-Fe}^S$ et la dilatation des distances inter-atomique dans le cas du Pt.

	$\text{Fe}^{S-1}\text{-Fe}^S$	Fe^{bcc}	$\text{Pt}^{S-1}\text{-Pt}^S$	Pt^{fcc}
distance (Å)	2,45	2,48[123]	2,85	2,77[123]

TABLE 4.11 – Comparaison des distances interatomiques calculées avec ceux de la littérature.

4.6.2 Propriétés électroniques

4.6.2.1 Densités d'états électroniques

Les densités d'états électroniques des surfaces avec une double terminaison Fe-Fe ou Pt-Pt sont illustrées sur la figure 4.23.

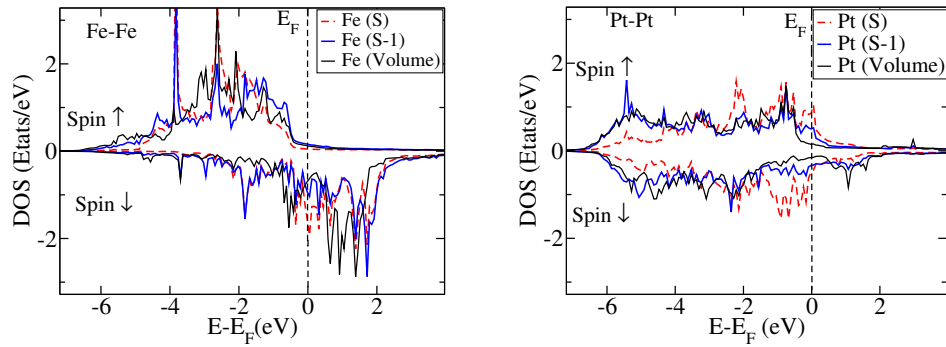


FIGURE 4.23 – Densités d'états électroniques (DOS) des atomes de Fe (S) et de Pt(S) avec les doubles terminaisons Fe-Fe (a) ou Pt-Pt (b). Les lignes verticales en pointillés représentent le niveau de Fermi.

Les états électroniques majoritaires sont complètement remplis, alors que les états électroniques minoritaires sont partiellement remplis.

Pour les films avec la terminaison Fe-Fe, la largeur des densités d'états électroniques de la bande de surface et de sub-surface est légèrement supérieure à celle du volume (figure 4.23-a). Par conséquent, les valeurs des moments magnétiques de spin diminuent.

Les densités d'états électroniques des films minces avec la double terminaison Pt-Pt, montrent que les états électroniques des couches de surface et de sub-surface, sont plutôt symétriques, avec un très faible décalage entre densités au voisinage du niveau de Fermi par rapport au volume. Par conséquent, le moment magnétique des atomes de Pt (S) tend vers zéro (figure 4.23-b). Comme attendu car le Pt pur (fcc) est non magnétique.

4.6.3 Propriétés magnétiques

4.6.3.1 Moments magnétiques de spins

Pour mieux comprendre l'impact de la modification géométrique des couches minces avec les doubles terminaisons Fe ou Pt, nous avons calculé les moments magnétiques de spins portés par les atomes de Fe et de Pt. Les résultats sont représentés sur la figure 4.24.

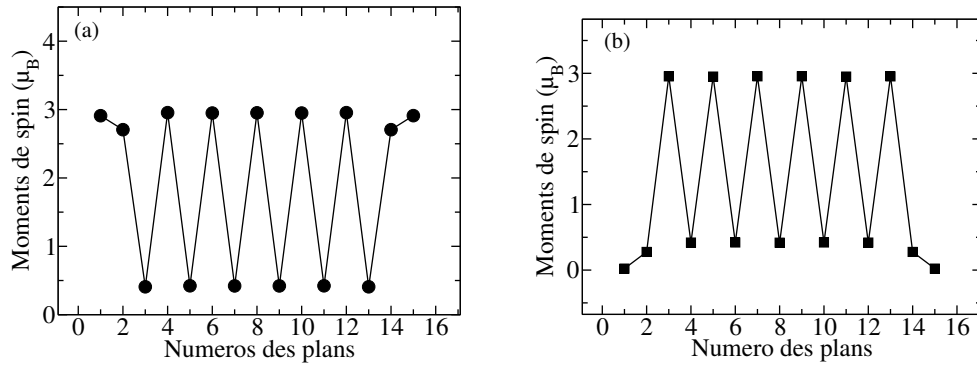


FIGURE 4.24 – Moments magnétiques de spin des films avec les doubles terminaisons Fe-Fe (a) et Pt-Pt (b).

Pour la terminaison Fe-Fe, des diminutions de l'amplitude des moments magnétiques de 1,4 % pour le Fe (S) et de 8,8 % pour le Fe en sub-surface (Fe (S-1), par rapport aux valeurs du volume, ont été mesurées (figure 4.24-a).

Pour la terminaison Pt-Pt, on remarque un moment magnétique nul sur le Pt(S), qui s'explique par la symétrie des densités d'états électroniques (figure 4.24-b).

Si l'on compare nos résultats de calcul des moments magnétiques de spin des Pt(S) et Pt(S-1) ($\mu_{Pt}^S = 0,02 \mu_B$ et $\mu_{Pt}^{S-1} = 0,28 \mu_B$) avec les valeurs trou-

vées dans la littérature ($\mu_{Pt}^S = 0,038 \mu_B$, $\mu_{Pt}^{S-1} = 0,268 \mu_B$) [131], ($\mu_{Pt}^S = 0,047 \mu_B$, $\mu_{Pt}^{S-1} = 0,297 \mu_B$) [131], on constate un très bon accord.

4.6.3.2 Écart des moments magnétiques orbitaux

Les valeurs des $\Delta \mu_L$ des atomes de couches minces avec doubles terminaisons Fe-Fe ou Pt-Pt, sont résumés dans le tableau 4.12.

$\Delta \mu_L$	Fe ^(S)	Fe ^(S-1)	Pt ^(S-2)	Fe ^(S-3)	Pt ^(S-4)	Fe ^(S-5) ...	Fe ^V , Pt ^V
Fe-Fe	14	-6	12	-14	15	-2	-1, 16
Fe ^{parf}	Fe ^(S)	Pt ^(S-1)	Fe ^(S-2)	Pt ^(S-3)	Fe ^(S-4)	...	Fe ^V , Pt ^V
	-10	11	6	11	-3		-3, 15
$\Delta \mu_L$	Pt ^(S)	Pt ^(S-1)	Fe ^(S-2)	Pt ^(S-3)	Fe ^(S-4)	Pt ^(S-5) ...	Fe ^V , Pt ^V
Pt-Pt	-46	10	-5	15	-2	15	-5, 15
Pt ^{parf}	Pt ^(S)	Fe ^(S-1)	Pt ^(S-2)	Fe ^(S-3)	Pt ^(S-4)	...	Fe ^V , Pt ^V
	46	-25	14	-2	14		-3, 14

TABLE 4.12 – Comparaison des valeurs de $\Delta \mu_L$ des films minces, allant de la surface au volume, pour les terminaisons Fe-Fe, Pt-Pt, et surfaces parfaites.

On remarque que le plan Fe(S) ou P(S) sur Fe(S-1) ou Pt(S-1) agit comme une perturbation.

Dans le cas des films de terminaison Fe-Fe, on remarque que la fluctuation de $\Delta \mu_L$ s'étale un peu plus loin que les deux premières couches externes, il faut aller jusqu'à la couche (S-4), avant de retrouver les valeurs du volume. Une importante valeur de $\Delta \mu_L$ de Fe(S) en surface de signe positif a été observé, le $\Delta \mu_L$ du Fe(S-1) est négatif avec une valeur proche du $\Delta \mu_L$ de Fe en surface parfaite. L'anisotropie de surface a tendance d'être perpendiculaire à la surface

Cependant, pour la terminaison Pt-Pt, le $\Delta \mu_L$ du Pt (S) est négatif, une tendance à être plutôt parallèle à la surface contrairement à $\Delta \mu_L$ du Pt(S) de la surface parfaite. On remarque un changement de direction et d'amplitude de $\Delta \mu_L$ du Pt à partir de la couche (S-1) pour se rapprocher des valeurs trouvés en volume. Ce changement, en direction et en amplitude des $\Delta \mu_L$

des plans extérieurs est la conséquence des modifications dans l'ordre d'empilement. Ces modifications affectent l'hybridation entre les états électronique et les couplages spin-orbite qui sont en relation direct avec les anisotropies.

4.6.3.3 Énergies d'anisotropies magnétocristallines

L'évolution de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline dans le cas des défauts de plans étendus pour des films minces avec doubles terminaisons Fe-Fe ou Pt-Pt sont représentés sur la figure 4.25.

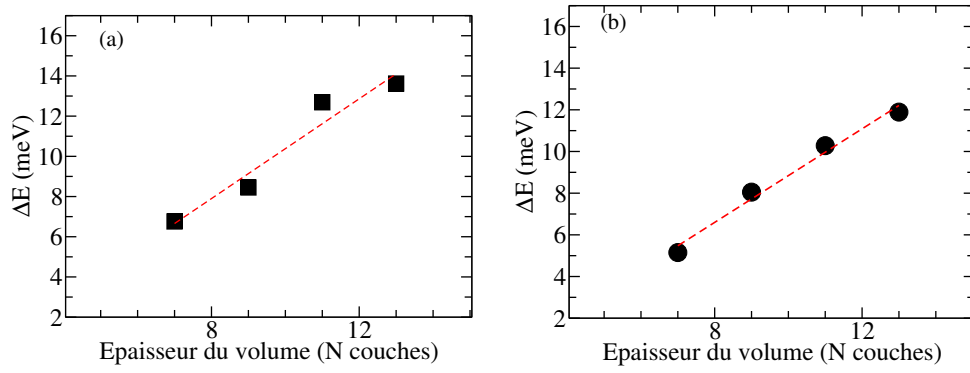


FIGURE 4.25 – Énergies d'anisotropie magnétocristalline effective du FePt avec double terminaison Fe-Fe (a) et Pt-Pt (b).

Comme dans les cas précédents, nous avons une relation linéaire entre les énergies d'anisotropie effective et l'épaisseur du volume des films minces. Les valeurs des anisotropies volumique (K_v) extraites à l'aide de l'équation. (4.6) sont listées dans le tableau 4.13.

Terminaison	K_v^{fit} (meV/atome)	K_v^B (meV/atome)
- Terminaison Fe-Fe	1,12	1,28
- Terminaison Pt-Pt	1,24	1,28

TABLE 4.13 – Comparaison des valeurs de K_v obtenues par ajustement avec la valeur trouvée par le calcul sur le FePt massif (K_v^B).

Cette dernière valeur présente un écart de 16% par rapport à la valeur de K_v^B , par conséquent, on ne peut garantir une précision suffisante sur la valeur de K_s .

On retrouve là, la remarque sur l'étendue en profondeur (4, 5 plans) des modifications des moments orbitaux. Pour trouver des valeurs de K_s moins sujettes à caution, il faudrait étudier des échantillons bien plus épais (13 à 25 couches).

A l'aide de l'équation (4.7), les valeurs des énergies d'anisotropie de surface sont estimées à 0,05 meV/atome dans le cas de la terminaison Fe-Fe et à -0,04 meV/atome dans le cas de la terminaison Pt-Pt.

Dans le cas de terminaisons Fe-Fe ou Pt-Pt, nous constatons une forte contraction entre les plans (S) et (S-1) a contrario du cas Pt-Pt ou une forte dilatation est observée.

De plus, les moments magnétiques en surface et en sub-surface sont affectés (tableau 4.14), ceci est lié à l'effet de l'interruption dans l'ordre du remplissage des plans Fe-Pt, conduisant à une faible hybridation entre les états $3d$ et $5d$. Cependant, le calcul des moments magnétiques de spin nous a montré un confinement des électrons dans les couches internes. Par conséquent, l'anisotropie de surface tend à s'annuler.

Terminaison	$M^S (\mu_B)$	$M^{S-1} (\mu_B)$
Fe-Fe	2,91	2,71
Pt-Pt	0,02	0,28

TABLE 4.14 – Comparaison des moments magnétiques de spins, en surface (S) et en sub-surface(S-1) pour les terminaisons Fe-Fe et Pt-Pt.

4.7 FePt en couches minces avec des adatoms

Après avoir étudié les différentes propriétés des systèmes FePt-L1₀ en films minces pour les différentes configurations de surface, notamment l'évolution des anisotropies effectives des films minces FePt (001) en fonction des différentes terminaisons, de la taille et de l'environnement atomique de la surface, nous nous sommes focalisés sur l'étude du comportement de l'énergie d'anisotropie magnétique des surfaces pour des couches minces en présence d'adatome.

Pour ce faire, nous avons considéré des films comportant des surfaces parfaites avec 4 atomes par plan, puis nous avons déposé un atome sur la surface. Nous nous sommes ensuite intéressés au comportement et à l'effet de la présence

de l'adatome sur la géométrie, les densités d'états électroniques, les moments magnétiques et enfin sur les énergies d'anisotropie magnétocristalline.

Trois sites de haute symétrie peuvent être présentées pour positionner un atome isolé sur la surface de la structure FePt (001) (figure 4.26-(b)) :

- Site Top : l'adatome est au dessus d'un atome de surface.
- Site Bridge : l'adatome se situe sur l'arête de la structure, entre deux atomes de la surface.
- Site Hollow : l'adatome est au dessus de l'atome de substrat.

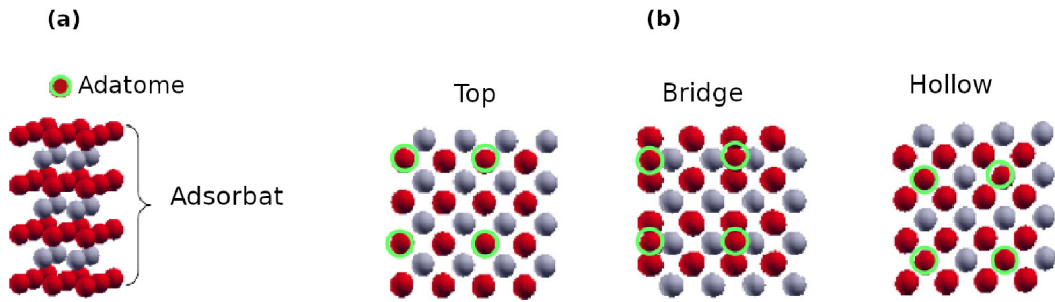


FIGURE 4.26 – Schéma des différents sites d'adsorption des adatomes sur la surface (001) du FePt en film mince, (a) : vue globale (adsorbat + substrat), et (b) : vue de dessus.

4.8 Propriétés structurales

La relaxation des films minces avec un adatome en surface, est une étape primordiale pour trouver la géométrie la plus stable. Pour cela, on peut fixer les atomes du substrat et on relaxe les positions de l'adatome. Ou bien, on laisse quelques plans extérieurs du substrat libres ainsi que l'adatome et on fait la relaxation. Une autre approche consiste à laisser tous les atomes du système (substrat + adatome) libres de se relaxer et de trouver leur position d'équilibre. C'est cette dernière méthode est utilisée pour la suite du travail.

Principalement, nous avons considéré quatre configurations (voir la figure 4.27) :

- Couches minces de terminaison Fe et un adatome de Fe nommée $\text{Fe}^s\text{-Fe}^a$.
- Couches minces de terminaison Fe et un adatome de Pt nommée : $\text{Fe}^s\text{-Pt}^a$.

- Couches minces de terminaison Pt et un adatome de Fe nommée : Pt^s-Fe^a .
- Couches minces de terminaison Pt et un adatome de Pt nommée : Pt^s-Pt^a .

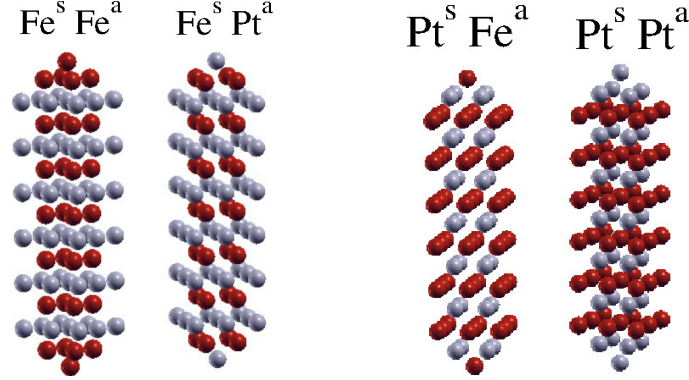


FIGURE 4.27 – FePt en couches minces avec les adatomes de Fe et de Pt sur les terminaisons Fe ou Pt.

Afin d'étudier la structure la plus stable, nous avons calculé l'énergie d'adsorption, définie comme l'énergie nécessaire pour ramener un atome isolé de l'infini et le positionner sur une surface infinie, exprimé par la formule :

$$E^{ads} = E^{totale} - (E^{parfait} + E^{atome\ isolé}) \quad (4.8)$$

où E^{ads} représente l'énergie d'adsorption, E^{totale} est l'énergie totale du système avec un adatome, $E^{parfait}$: énergie totale du système de surface parfaite, et $E^{atome\ isolé}$: énergie de l'atome de Fe ou de Pt isolé.

Les énergies d'adsorption ainsi que les distances interatomiques entre l'adatome de Fe ou de Pt et les atomes de surface FePt (001), sont regroupées dans le tableau 4.15.

Nos résultats montrent que les différentes configurations présentent une énergie minimale pour le site Hollow. Il est à noter que la configuration Pt^s-Pt^a présente deux sites stables (Hollow et Bridge). L'adsorption de l'adatome de Pt sur une surface de Fe (Fe^s-Pt^a) est énergétiquement la plus favorisée.

Considérons maintenant le cas le plus favorable énergétiquement (site Hollow) et calculons les distances relatives pour les quatre cas. Les résultats sont illustrées sur la figure 4.28. Le résultat des distances adatome-substrat est résumé dans le tableau 4.16.

On remarque une importante contraction de la distance inter-atomique entre l'adatome et la couche (S) pour les différentes configurations. La pré-

	$\text{Fe}^s\text{-Fe}^a$	$\text{Fe}^s\text{-Pt}^a$	$\text{Pt}^s\text{-Fe}^a$	$\text{Pt}^s\text{-Pt}^a$
Énergies d'adsorption (eV)				
Top	-3,46	-4,41	-2,70	5,93
Bridge	-4,03	-5,38	4,58	-4,46
Hollow	-4,79	-6,33	-4,48	-4,46
Distance (Å)				
Top	2,09	2,23	2,29	2,43
Bridge	2,25	2,25	2,39	2,53
Hollow	2,39	2,53	2,48	2,66

TABLE 4.15 – Énergies d'adsorption et distances entre les adatoms et les substrats dans les différentes configurations.

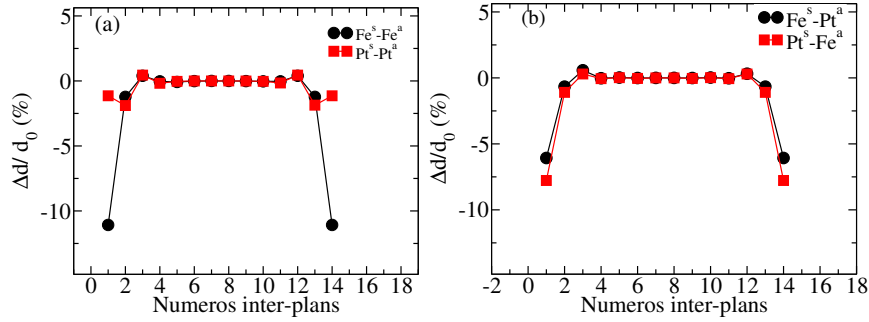


FIGURE 4.28 – Distances relatives interatomiques du FePt en couches minces avec des adatoms Fe ou Pt.

sence de l'adatome contracte les plans de la surface Fe et Pt de la même manière, contrairement aux surfaces parfaites, où la surface de terminaison Pt (2,55%) est plus contractée que la surface de terminaison Fe (1,45%).

La contraction de la distance adatome-surface est plus faible pour le cas $\text{Pt}^s\text{-Pt}^a$. Nous avons une légère diminution des distances (S)-(S-1) les distances inter-atomiques internes ne sont pas affectées par l'adsorption de l'adatome.

La variation des distances inter-atomiques intra-couches ($\Delta a/a_0 = (a_{\text{initial}} - a_{\text{final}})/a_0$) de la couche de surface sont présentées dans le tableau 4.16. On remarque une légère contraction de Δa sur la surface de la configuration

$\text{Fe}^s\text{-Fe}^a$, une extension pour les autres configurations.

	$\text{Fe}^s\text{-Fe}^a$	$\text{Fe}^s\text{-Pt}^a$	$\text{Pt}^s\text{-Fe}^a$	$\text{Pt}^s\text{-Pt}^a$
$\Delta d_{ij}/d_0$	-11,07 %	-6,06 %	-7,77 %	-1,41 %
$\Delta a/a_0$	-0,05 %	1,66 %	1,89 %	0,71 %

TABLE 4.16 – Distances relative inter-atomique ($\Delta d_{ij}/d_0$) entre adatome et atome de surface. $\Delta a/a_0$ représente la variation des distances intra-couche des atomes de la surface.

4.9 Propriétés électroniques

4.9.1 Densités d'états électroniques

Les densités d'états électroniques projetées des adatoms de Fe ou de Pt ainsi que des atomes de la première couche des substrats sont représentées sur la figure 4.29.

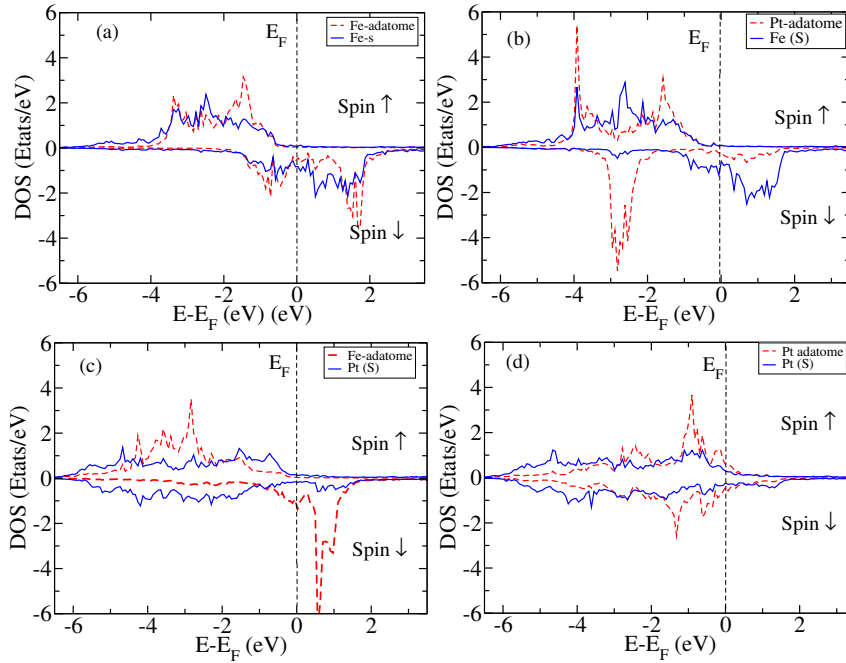


FIGURE 4.29 – Densités d'états électroniques des différentes configurations avec adatoms de Fe et Pt.

L'analyse des densités d'états électronique montre que les états majoritaires sont complètement remplis, les états minoritaires sont, eux, à moitié remplis. On remarque une forte hybridation entre les adatoms et les substrats.

Cependant, en raison de la forte contraction des distances inter-atomiques (adatome-substrat), la distribution des états d de l'adatome est fortement élargie par l'hybridation avec le substrat.

4.10 Moments magnétiques

4.10.1 Moments magnétiques de spin

Les valeurs moyennes des moments magnétiques de spin calculées pour chaque configuration sont présentées sur la figure 4.30. Pour la configuration $\text{Fe}^s\text{-Fe}^a$ (Figure 4.30-a, une diminution de la valeur du moment magnétique de spin de l'adatome et de la première couche du substrat a été observée, on passe de $3,01 \mu_B$ pour Fe (S) de surface parfaite à $2,87 \mu_B$ pour l'adatome de Fe et $2,94 \mu_B$ pour Fe(S). Les moments magnétiques de spin convergent rapidement vers les valeurs de la configuration volume.

Pour la configuration $\text{Fe}^s\text{-Pt}^a$ (Figure 4.30-b), le moment magnétique de spin de l'adatome de Pt augmente et atteint une valeur de $0,55 \mu_B$. Le moment magnétique de spin de la première couche de substrat n'est pas affecté par l'adsorption.

Pour la configuration $\text{Pt}^s\text{-Fe}^a$ (Figure 4.30-c), une augmentation des moments magnétiques de spin de l'adatome ($3,14 \mu_B$) et de la première couche du substrat ($0,40 \mu_B$) a été observée. Le moment magnétique de l'atome de Fe en sub-surface (S-1) est diminué ($2,96 \mu_B$) par rapport au cas de Pt en surface parfaite où nous avons trouvé un moment magnétique de $0,35 \mu_B$ pour Pt(S) et $2,98 \mu_B$ pour Fe(S-1).

Cependant, pour la configuration $\text{Pt}^s\text{-Pt}^a$ (Figure 4.30-d), nous avons un faible moment de spin de $0,11 \mu_B$ sur l'adatome de Pt. Une valeur du moment magnétique de spin moyen de $0,32 \mu_B$ pour les quatre atomes de Pt sur la couche de surface (S) a été trouvée. A partir de la couche de sub-surface (S-2) nous retrouvons les valeurs de volume.

4.10.2 Écarts des moments magnétiques orbitaux

L'évolution de l'écart des moments orbitaux ($\Delta \mu_L$) des quatre configurations est représentée sur la figure 4.31.

On remarque des modifications de $\Delta \mu_L$ sur les trois premières couches du substrat, en particulier sur la première et la troisième.

Si l'on compare les écarts des moments orbitaux des surfaces avec adatoms et ceux des surface parfaites ($-0,01 \mu_B$ pour Fe(S) et $0,05 \mu_B$ pour le Pt(S)), on remarque que pour les configurations où la surface et l'adatome sont de même type (figure 4.31-a), les valeurs des $\Delta \mu_L$ des plans de surfaces (S) sont peu affectées par l'adatome, on trouve une valeur de $\Delta \mu_L$ de Fe(S) de $-0,05 \mu_B$ pour $\text{Fe}^s\text{-Fe}^a$ et de $0,03 \mu_B$ pour Pt(S) de $\text{Pt}^s\text{-Pt}^a$. Contrairement aux cas où la surface et l'adatome de types différents (figure 4.31-b), le $\Delta \mu_L$ de

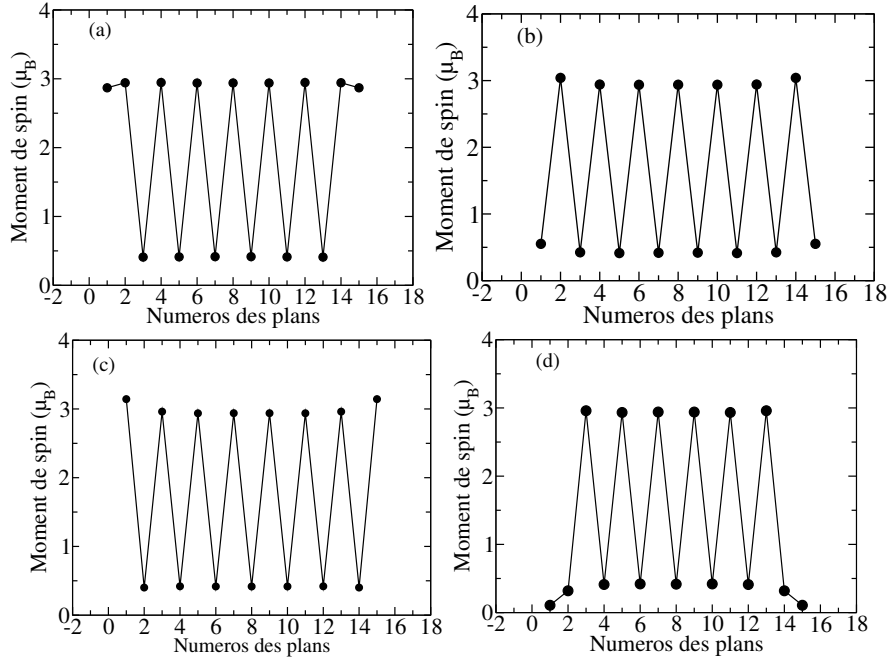


FIGURE 4.30 – Moments magnétiques de spin du FePt de terminaisons de Fe et Pt en présence d'adatom de Fe ou de Pt, (a) : $\text{Fe}^s\text{-Fe}^a$, (b) : $\text{Fe}^s\text{-Pt}^a$, (c) : $\text{Pt}^s\text{-Fe}^a$, (d) : $\text{Pt}^s\text{-Pt}^a$.

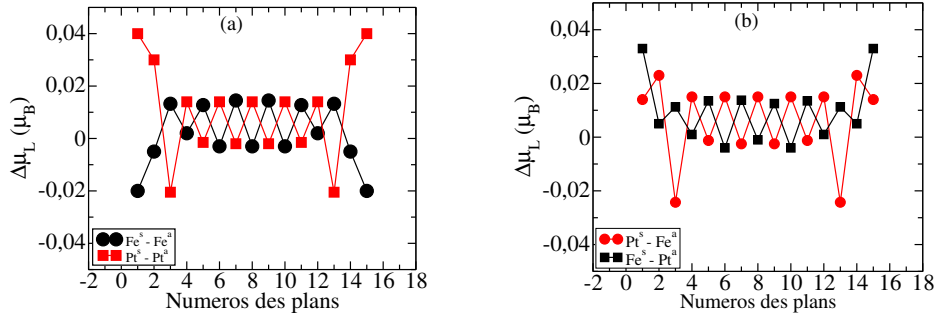


FIGURE 4.31 – Écart des moments magnétiques orbitaux des films minces FePt (001) avec les terminaisons Fe et Pt en présence d'adatoms de Fe ou de Pt sur les surfaces de Fe ou de Pt

$\text{Fe}(\text{S})$ est de $-0,005 \mu_B$ pour le $\text{Fe}(\text{S})$ de $\text{Fe}^s\text{-Pt}^a$, et de $0,023 \mu_B$ pour le $\text{Pt}(\text{S})$ de $\text{Pt}^s\text{-Fe}^a$.

Cependant, une petite variation de $\Delta \mu_L$ peut induire de grande variation sur les énergies d'anisotropies.

4.10.3 Énergies d'anisotropies magnétocristallines

Enfin pour finir notre étude sur les adatoms, nous allons présenter l'évolution de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline effective des différentes configurations en fonction de l'épaisseur du volume des films, et voir ainsi l'effet de l'environnement atomique sur la valeur et la direction des anisotropies de surface.

L'évolution de la MAE en fonction des différentes épaisseurs de volume des films minces avec adatoms est représentée sur la figure 4.32. Les valeurs des anisotropies de volume (K_v) sont extraites à l'aide de l'équation (4.6), et sont résumées dans le tableau 4.17.

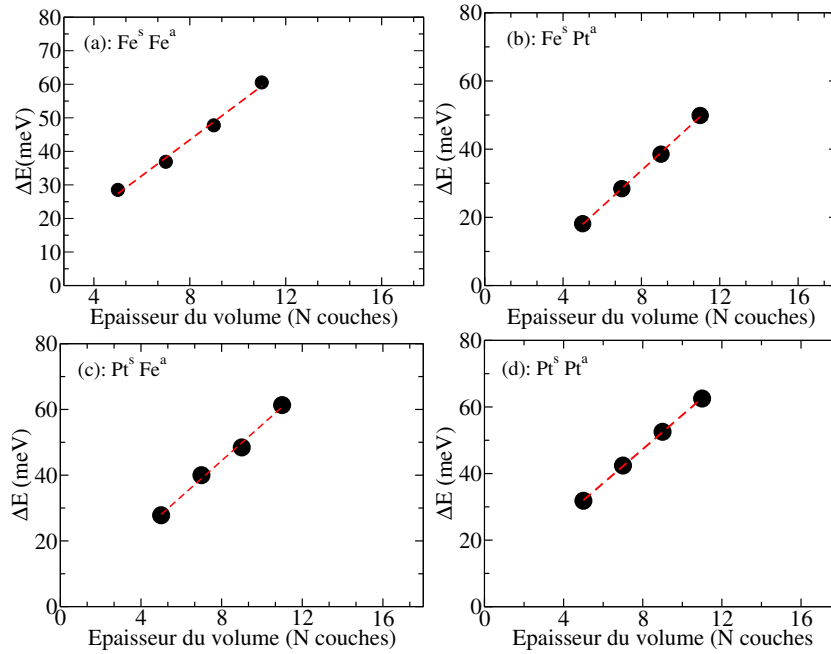


FIGURE 4.32 – Énergies d'anisotropie magnétocristalline effective du FePt en films minces avec des adatoms de Fe ou de Pt.

On note dans ce cas que la surface est considérée comme la dernière couche du substrat (100% remplie) sur laquelle repose l'adatome (soit, 25% de remplissage et 75% de lacunes). En fixant K_v à la valeur trouvée pour la configuration de volume ($K_v^B = 1,28$ meV/atome), nous avons extrait les anisotropies de surface en utilisant l'équation (4.7). Les valeurs obtenues indiqués dans le tableau 4.18 montre un grand changement quantitatif des valeurs de K_s par rapport aux valeurs trouvées pour les configurations parfaites (-0,52 meV/at pour le Fe(S) et 2,38 meV/at pour Pt(S) (voir tableau

Terminaison	K_v^{fit} (meV/atome)	K_v^B (meV/atome)
- Fe ^s -Fe ^a	1,33	1,28
- Fe ^s -Pt ^a	1,31	1,28
- Pt ^s -Fe ^a	1,36	1,28
- Pt ^s -Pt ^a	1,28	1,28

TABLE 4.17 – Comparaison des valeurs de K_v obtenues par ajustement avec la valeur trouvée par le calcul sur le FePt massif (K_v^B).

4.19).

Terminaison	Fe ^s -Fe ^a	Fe ^s -Pt ^a	Pt ^s -Fe ^a	Pt ^s -Pt ^a
K_s (meV/atome)	-0,01	-1,22	0,11	0,47

TABLE 4.18 – Énergies d’anisotropie de surface (K_s) pour les différentes configuration de l’adsorption.

Terminaison	Fe ^{parfait} (S)	Pt ^{parfait} (S)	Fe [□]	Pt [□]	Fe-Fe	Pt-Pt
K_s (meV/atome)	-0,52	2,38	0,45	0,27	0,05	-0,04

TABLE 4.19 – Énergies d’anisotropie de surface (K_s) des surfaces parfaites, surfaces avec défauts lacunaires et planaires.

La comparaison des anisotropies de surface obtenues pour les différents cas d’adsorption avec celles obtenues pour les surfaces avec des défauts lacunaires et défauts planaires nous permet de comprendre le comportement de ces anisotropies. En effet, pour les surfaces avec un adatome de même type (Fe^s-Fe^a, Pt^s-Pt^a), l’anisotropie de surface tend vers zéro dans le cas de Fe^s-Fe^a, et moins perpendiculaire dans le cas de Pt^s-Pt^a.

Par ailleurs, les structures Fe^s-Fe^a ou Pt^s-Pt^a peuvent être considérées comme des films de terminaison parfaite avec défaut d’empilement de plan (Fe sur Fe ou Pt sur Pt) lui même incomplet. Ce plan “fictif” possède moins de liaisons inter-atomiques “inter-couche” (Fe-Fe) ou (Pt-Pt).

L'anisotropie de surface est donc la résultante de l'anisotropie de l'adatome et celle du plan de surface, et comme c'est le couplage Fe-Pt qui contrôle les anisotropies, on se retrouve avec des liaisons Fe-Fe ou Pt-Pt, par conséquent, les K_s sont faibles et comparables à ceux obtenus dans le cas des surfaces avec défaut de plan étendu.

Dans le cas où la surface du substrat et l'adatome sont de types différents ($\text{Fe}^s\text{-Pt}^a$ ou $\text{Pt}^s\text{-Fe}^a$), les structures sont considérées comme des films de terminaison parfaite avec 75% de lacunes.

On remarque que les anisotropies de surface trouvées ont une tendance à être plutôt dans le plan en présence de l'adatome de Pt sur Fe(S), et hors du plan en présence de l'adatome de Fe sur Pt(S).

En rappelant que pour le cas de surface avec une seule lacune l'anisotropie de surface avait une contribution venant de la partie de la sub-surface dévoilée. De même pour le cas $\text{Fe}^s\text{-Pt}^a$ et $\text{Pt}^s\text{-Fe}^a$, l'anisotropie de surface est la résultante de l'anisotropie d'adatome et de celle de la partie dévoilée du plan du substrat.

On note que dans le cas du $\text{Pt}^s\text{-Fe}^a$, la valeur de K_v trouvée par l'ajustement présente un écart de 8% à la valeur de K_v^B et que ceci influence la précision sur la mesure de K_s et doit être considérée avec prudence.

4.11 Conclusion

Dans ce chapitre, une approche phénoménologique est développée pour extraire et estimer les anisotropies magnétocristallines.

Le Modèle d'extraction et d'estimation des anisotropies est exposé dans la première partie, et les résultats de calculs des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des films minces FePt-L1₀ de terminaison parfaite et imparfaite (défauts ponctuels et étendus) sont considérés dans une deuxième partie.

Les résultats obtenus ont montré d'importantes modifications des propriétés physiques pour les plans proches de la surface ; les plus grandes modifications apparaissant sur la dernière couche. Cette constatation nous a permis de définir un modèle d'ajustement qui sépare les propriétés de surfaces et les propriétés de volume.

Les valeurs des anisotropies de volume extraites sont toujours comparées à la valeur calculée sur un système infini et permettent de vérifier la validité de l'ajustement.

Les valeurs peuvent, du fait du nombre restreint de simulations de films minces, être entachées d'incertitude. En utilisant le modèle d'ajustement,

nous avons trouvé que les valeurs des énergies d'anisotropie volumique de FePt-L1₀ en films minces fluctuent aux alentours de la valeur trouvée en massif ($K_v^B = 1,28$ meV/atome).

Nous avons donc fixé K_v à la valeur K_v^B (valeur du massif) et en avons déduit la valeur de K_s de manière plus précise.

Cette méthode permet aussi de comparer les valeurs de K_s des différentes situations étudiées.

Nous avons remarqué qu'une contraction des distances Fe-Pt à la surface augmentait l'hybridation $3d-5d$ et conduisait à une anisotropie de surface plus perpendiculaire.

Nous avons trouvé une anisotropie de surface (K_s) dans le plan pour la surface de terminaison Fe (-0,52 meV/atome) et une importante anisotropie perpendiculaire pour la surface de terminaison Pt (2,38 meV/atome).

Dans le cas de surface avec des défauts lacunaires, nous avons trouvé une anisotropie de surface perpendiculaire, estimée à 0,45 meV/atome pour la surface Fe[□], et 0,27 meV/atome pour la surface Pt[□]. Ces modifications sont la conséquence de la contribution de l'anisotropie de la couche de sub-surface, dévoilée par la lacune, à l'anisotropie de surface.

Pour les surfaces de composition mixte (présence d'anti-site), nous avons trouvé une valeur de K_s de -0,98 meV/atome pour la surface (3Fe,1Pt), et 1,15 meV/atome, pour la surface (3Pt,1Fe). Les anisotropies de surfaces sont modifiées pour être plus forte dans le plan pour (3Fe,1Pt) et moins perpendiculaire pour (3Pt,1Fe).

Nous supposons que ceci est dû à la faible hybridation inter-atomique des couches de surface (S) et de sub-surface (S), associée à une hybridation de la liaison (Fe-Pt) dans le plan de surface.

Dans le cas de films minces avec les doubles terminaisons Fe-Fe ou Pt-Pt, les valeurs des K_s trouvées ont tendance à s'annuler. Cette forte diminution de l'anisotropie de surface confirme que l'ordre de la succession dans l'empilement des plans Fe et Pt et l'hybridation entre les états $3d$ du Fe et $5d$ du Pt influent fortement sur l'anisotropie magnétique.

Dans le cas des adsorptions, nous avons trouvé des valeurs d'anisotropies de surface de -0,01 meV/atome pour les films minces Fe^s-Fe^a, et de 0,47 meV/atome pour Pt^s-Pt^a. Les valeurs des K_s trouvées ont tendance à s'annuler. Ceci est dû à l'absence d'une liaison (Fe-Pt) en surface responsable de l'anisotropie perpendiculaire. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés dans le cas des défauts étendus (Fe-Fe et Pt-Pt).

Dans le cas des surfaces Fe^s-Pt^a nous avons trouvé des valeurs d'anisotropies de surface K_s de -1,22 meV/atome et de 0,11 meV/atome pour Pt^s-Fe^a. Ces anisotropies de surface trouvées ont une tendance à être plutôt dans le plan en présence de l'adatom de Pt sur Fe(S), et hors du plan en présence

de l'adatome de Fe sur Pt(S). Ceci est dû à la contribution de la partie de la sub-surface dévoilée.

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse est d'apporter une contribution à l'estimation de l'anisotropie magnétocristalline de surface en fonction de la composition de la couche de surface du système FePt-L1₀.

Nous nous sommes intéressés aux propriétés structurale, électronique et magnétique du FePt-L1₀ avec les terminaisons Fe et Pt, et en particulier à l'anisotropie magnétocristalline. Les calculs ont été réalisés à l'aide du code VASP qui implémente la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Dans ce manuscrit, nous avons présenté un rappel sur quelques notions du magnétisme, l'énergie magnétique et une brève description du matériau étudié, ainsi que quelques notions de base sur le formalisme de la DFT utilisé pour l'étude des propriétés structurale, électronique et magnétique de l'alliage FePt en volume. Le calcul en volume nous a permis de valider le choix des paramètres et des pseudo-potentiels utilisés pour générer la structure des films minces.

Inspiré par la stratégie expérimentale de détermination de l'anisotropie magnétique, nous avons présenté un modèle théorique d'ajustement afin d'évaluer les anisotropies magnétiques de volume et de surface pour des films minces de FePt-L1₀ de terminaisons Fe et Pt avec des surfaces parfaites ou imparfaites (lacunes, anti-sites, défauts planaires et adatoms).

Les modifications des anisotropies sont usuellement portées par plusieurs couche de "surface". Nous avons ramené ces effets à une unique couche de surface tout comme le font les mesures expérimentales. Ceci nous permet de séparer les anisotropies en deux contributions : K_v anisotropie de volume et K_s anisotropie de surface. Nous avons supposé que les anisotropies de surface sont portées sur le plan de surface, et que l'anisotropie de volume est localisé à l'intérieur, en volume. Pour les films minces suffisamment épais, la contribution d'anisotropie de volume change peu comparée à la valeur du FePt massif. Nous avons donc fixé la valeur de l'anisotropie de volume K_v à la valeur trouvée en massif ($K_v^B = 1,28$ meV/atome). La validité de l'ajustement se vérifie par la comparaison des anisotropies de volume à celle trouvé

en massif. Ceci nous permet d'avoir des anisotropies de surfaces moins sujettes à caution. Ce modèle nous permet ainsi de déterminer les facteurs qui influencent les valeurs et la direction des anisotropies de surface (K_s).

Les résultats obtenus sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des systèmes FePt en films minces avec les terminaisons Fe et Pt, pour des surfaces parfaites, et imparfaites avec des défauts ponctuels (lacunes ou anti-sites, adatoms) ou avec des défauts planaires, nous révèle des modifications sur les trois premières couches externes du film, nous trouvons que la première couche (surface) est la plus impactée, que le deuxième plan présente moins de perturbations et qu'à partir du troisième plan nous retrouvons les caractéristiques du volume.

Les calculs géométriques nous montrent une compression entre les premières distances inter-atomiques sauf dans le cas de substitution d'un atome ou d'un plan de Pt. Par hybridations nous avons généralement une augmentation des moments magnétiques en surface. De plus, les densités d'états électroniques sont rétrécies au niveau des surfaces. Cette constatation nous a permis de justifier notre choix de modèle théorique des séparation des anisotropies.

Nous avons trouvé que l'anisotropie de surface perpendiculaire augmente avec la forte hybridation entre les états $3d$ et $5d$.

L'introduction de lacunes ou d'anti-sites au niveau des couches de surface conduit à de significatifs effets sur l'amplitude et la direction de l'anisotropie de surface.

L'anisotropie de surface pour les couches minces avec 100% de lacunes en Pt (c-à-d. couche complète en Fe) donne une anisotropie dans le plan avec une valeur de -0,52 meV/atome, et atteint son maximum (2,38 meV/atome) pour des couches minces complètement remplies de Pt (c-à-d. 0% lacunes de Pt).

Dans le cas de surfaces partiellement remplies 75% de Pt (c'est-à-dire 25% de lacune de Pt), l'anisotropie de surface est estimée à 0,27 meV/atome. Pour les surfaces remplies avec 75% Fe (c-à-d. 25% de lacune de Fe), nous avons une anisotropie perpendiculaire de 0,45 meV/atome. Cette modification résulte de la contribution de sub-surface dans l'anisotropie de surface.

Nous avons remarqué une augmentation des énergies d'anisotropie de surface perpendiculaire en fonction des concentrations de lacunes de Fe dans les couches de surface et une diminution dans le cas du Pt.

Dans le cas de surfaces substituées, nous observons une faible hybridation entre les couches de surface et de sub-surface mais une hybridation dans le

plan de surface. Ceci conduit à un comportement où l'anisotropie de surface est ramenée plus dans le plan. Pour le cas (3Fe,1Pt) on passe d'une valeur de -0,52 meV/atome pour une surface parfaite (4Fe) à -0,98 meV/atome. Pour le deuxième cas (3Pt,1Fe) l'anisotropie de surface qui était perpendiculaire et forte pour la surface parfaite (4Pt) passe de 2,38 meV/atome à 1,15 meV/atome.

L'anisotropie de surface perpendiculaire a augmenté dans le cas de surfaces mixtes (3Pt,1Fe) (1,15 meV/atome) par rapport aux surfaces riches en platine avec une lacune (0,27 meV/atome), et a diminué dans le cas de surfaces riches en fer (3Fe,1Pt) (-0,98 meV/atome) par rapport à la surface de Fe avec une lacune (0,45 meV/atome).

Dans le cas de films minces avec les doubles terminaisons Fe-Fe ou Pt-Pt (défaut de plan étendu), nous avons trouvé une anisotropie de 0,05 meV/atome pour les surfaces Fe-Fe et -0,04 meV/atome pour les surfaces Pt-Pt. Cette diminution de l'anisotropie est liée à l'absence de la liaison (Fe-Pt) en surface, responsable de l'anisotropie perpendiculaire. L'ordre du remplissage dans l'empilement des plans Fe et Pt ainsi que l'hybridation entre les états $3d$ du Fe et $5d$ jouent un rôle particulier dans les anisotropies de surface.

Dans le cas de l'adsorption d'un adatome sur un film mince, les différentes configurations nous donnent des valeurs de K_s de -1,22 meV/atome pour $\text{Fe}^s\text{-Pt}^a$, 0,11 meV/atome pour $\text{Pt}^s\text{-Fe}^a$, -0,01 meV/atome dans le cas de $\text{Fe}^s\text{-Fe}^a$ et 0,47 meV/atome pour $\text{Pt}^s\text{-Pt}^a$. Pour les configurations où la surface du substrat et l'adatom sont de types différents ($\text{Fe}^s\text{-Pt}^a$ ou $\text{Pt}^s\text{-Fe}^a$), les structures sont considérées comme des films de terminaison parfaite avec 75% de lacunes. Par conséquence, l'anisotropie de surface est la résultante de l'anisotropie d'adatom et de celle de la partie dévoilée du plan du substrat. La valeur de K_v trouvée par l'ajustement pour le $\text{Pt}^s\text{-Fe}^a$ présente un écart de 8% à la valeur de K_v^B , la mesure de K_s est dans ce cas moins précise.

Pour les configurations de surface avec un adatome de même type, les structures $\text{Fe}^s\text{-Fe}^a$ ou $\text{Pt}^s\text{-Pt}^a$ peuvent être considérées comme des films de terminaison parfaite avec défaut d'empilement de plan incomplet (Fe sur Fe ou Pt sur Pt). Nous avons moins de liaisons inter-atomiques "inter-couche" (Fe-Fe) ou (Pt-Pt). Par conséquent, l'anisotropie de surface tend vers zéro dans le cas de $\text{Fe}^s\text{-Fe}^a$, et devient moins perpendiculaire dans le cas de $\text{Pt}^s\text{-Pt}^a$.

Cette approche permet de déterminer avec plus de précision la direction ainsi que la magnitude des anisotropies de surface, qui promet des travaux supplémentaires considérant les approches phénoménologiques atomiques et macroscopiques. Cependant, il est difficile de prédire les anisotropies de sur-

face par une règle simple, en utilisant les anisotropies de chaque élément qui constitue la surface. Les phénomènes d'hybridation entrant en jeu se révèlent plus complexe que ce qu'une simple règle incluant des distances et des nombres de voisins pourraient laisser passer.

Dans cette perspective, Nous prévoyons d'appliquer la démarche considérée dans ce travail pour étudier d'autres surfaces stables (100, 111, ...) afin de déterminer des K_s pertinents pour ces surfaces. Ces valeurs seraient d'une grande utilité pour le paramétrage des simulations d'anisotropies de magnétisme microscopique.

Bibliographie

- [1] Sbiaa, R., Meng, H., and Piramanayagam, S. N. : Materials with perpendicular magnetic anisotropy for magnetic random access memory. *physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, **5**(12), 413-419 (2011)
- [2] Ivanov, O. A. : Determination of the anisotropy constant and saturation magnetization, and magnetic properties of powders of an iron-platinum alloy. *Physics of Metals and Metallography (English translation of Fizika Metallov i Metallovedenie)*, **35**(1), 81-85 (1973).
- [3] Weller, D., Moser, A., Folks, L., Best, M. E., Lee, W., Toney, M. F., Schwickert, M., Thiele, J. U., and Doerner, M. F. : High K/sub u/materials approach to 100 Gbits/in/sup 2. *IEEE Transactions on magnetics*, **36**(1), 10-15 (2000).
- [4] Farrow, R. F. C., Weller, D., Marks, R. F., Toney, M. F., Cebollada, A., and Harp, G. R. Control of the axis of chemical ordering and magnetic anisotropy in epitaxial FePt films. *Journal of applied physics*, **79**(8), 5967-5969 (1996).
- [5] Weller, D., Parker, G., Mosendz, O., Champion, E., Stipe, B., Wang, X., Wang, T. Klemmer, G. Ju, and Ajan, A. : A HAMR Media Technology Roadmap to an Areal Density of 4 Tb/in ². *IEEE transactions on magnetics*, **50**(1), 1-8 (2013).
- [6] Weller, D., Parker, G., Mosendz, O., Lyberatos, A., Mitin, D., Safonova, N. Y., and Albrecht, M. : FePt heat assisted magnetic recording media. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics : Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, **34**(6), 060801 (2016).
- [7] Atkinson, L. J., Evans, R. F., and Chantrell, R. W. : Micromagnetic modeling of the heat-assisted switching process in high anisotropy FePt granular thin films. *Journal of Applied Physics*, **128**(7), 073907 (2020).

- [8] Varvaro, G., Laureti, S., and Fiorani, D. : L10 FePt-based thin films for future perpendicular magnetic recording media. *Journal of magnetism and magnetic materials*, **368**, 415-420 (2014).
- [9] Burkert, T., Eriksson, O., Simak, S. I., Ruban, A. V., Sanyal, B., Nordström, L., and Wills, J. M. : Magnetic anisotropy of L 1 0 FePt and $\text{Fe}_1 - x\text{Mn}_x\text{Pt}$. *Physical Review B*, **71**(13), 134411 (2005).
- [10] Daalderop, G. H. O., Kelly, P. J., and Schuurmans, M. F. H. : Magnetocrystalline anisotropy and orbital moments in transition-metal compounds. *Physical Review B*, **44**(21), 12054 (1991).
- [11] Solovyev, I. V., Dederichs, P. H., and Mertig, I. : 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).
- [12] Ravindran, P., Kjekshus, A., Fjellvåg, H., James, P., Nordström, L., Johansson, B., and Eriksson, O. : Large magnetocrystalline anisotropy in bilayer transition metal phases from first-principles full-potential calculations. *Physical Review B*, **63**(14), 144409 (2001).
- [13] Néel, L. : Anisotropie magnétique superficielle et surstructures d'orientation. *Journal de Physique et le Radium*, **15**(4), 225-239 (1954).
- [14] Johnson, M. T., Bloemen, P. J. H., Den Broeder, F. J. A., and De Vries, J. J. : Magnetic anisotropy in metallic multilayers. *Reports on Progress in Physics*, **59**(11), 1409 (1996).
- [15] Jekal, S., Rhim, S. H., Hong, S. C., Son, W. J., and Shick, A. B. : Surface-termination-dependent magnetism and strong perpendicular magnetocrystalline anisotropy of an FeRh (001) thin film. *Physical Review B*, **92**(6), 064410 (2015).
- [16] Zhang, H., Richter, M., Koepernik, K., Opahle, I., Tasnádi, F., and Eschrig, H. : Electric-field control of surface magnetic anisotropy : a density functional approach. *New Journal of Physics*, **11**(4), 043007 (2009).
- [17] Gradmann, U., and Müller, J. : Flat ferromagnetic, epitaxial 48Ni/52Fe (111) films of few atomic layers. *physica status solidi (b)*, **27**(1), 313-324 (1968).
- [18] Labaye, Y., Crisan, O., Berger, L., Greneche, J. M., & Coey, J. M. D. : "Surface anisotropy in ferromagnetic nanoparticles." *Journal of applied physics* **91** (10), 8715-8717 (2002).

- [19] Restrepo, J., Labaye, Y., Berger, L., & Greneche, J. M. : "Effects of surface anisotropy and vacancies in ferromagnetic nanoparticles." *Journal of magnetism and magnetic materials* **272**, 681-682 (2004).
- [20] Coey, J. M. : *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge university press (2010).
- [21] Nolting, W., and Ramakanth, A. : *Quantum theory of magnetism*. Springer Science & Business Media (2009).
- [22] Stancil, D. D. Propagation characteristics and excitation of magnetostatic waves. In *Theory of Magnetostatic Waves*. Springer, 119-153 (1993).
- [23] Thompson, R. : *Environmental magnetism*. Springer Science & Business Media (2012).
- [24] Buschow, K. H. J., and Boer, F. R. (2003). *Physics of magnetism and magnetic materials* **7**. New York : Kluwer Academic/Plenum Publishers, (2003).
- [25] Ranno, L. : Introduction to magnetism. École thématique de la Société Française de la Neutronique, **13**, 01001 (2014).
- [26] Du Trémolet de la Lacheisserie, E. *Magnétisme I-Fondements* (2000)
- [27] Ruderman, M. A., and Kittel, C. : Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons. *Physical Review*, **96**(1), 99 (1954).
- [28] Kasuya, T. : A theory of metallic ferro-and antiferromagnetism on Zener's model. *Progress of theoretical physics*, **16**(1), 45-57 (1956).
- [29] Yosida, K. : Magnetic properties of Cu-Mn alloys. *Physical Review*, **106**(5), 893 (1957).
- [30] Drissi, L. B., Benyoussef, A., Saidi, E. H., and Bousmina, M. : Monte Carlo simulation of magnetic phase transitions in Mn-doped ZnO. *Journal of magnetism and magnetic materials*, **323**(23), 3001-3006 (2011).
- [31] Davut, C., Deger, C. A. N. E. R., and Yildiz, F. : Enhanced magneto-optical activity of multilayer thin films : a novel platform for magnetic nanoparticle sensing. *Measurement Science and Technology*, **31**(1), 015104 (2019).

- [32] R. F. Pearson. In Experimental Magnetism. Wiley, Chichester, Ch. 3., (1979).
- [33] Cullity, B. D. : Introduction to magnetic materials. Addison Wesley Publishing Company (1972)
- [34] Morrish, A. H. : The Physical Principles of Magnetism, John Wiley & Sons. New York (1965).
- [35] Carcia, P. F., Meinhaldt, A. D., and Suna, A. : Perpendicular magnetic anisotropy in Pd/Co thin film layered structures. Applied Physics Letters, **47**(2), 178-180 (1985).
- [36] Zener, C. : Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. Physical Review, **82**(3), 403 (1951).
- [37] Wernsdorfer, W. : Classical and quantum magnetization reversal studied in nanometer-sized particles and clusters. In Handbook of Advanced Magnetic Materials (pp. 77-127). Springer, Boston, MA (2006).
- [38] Wernsdorfer, W. : From micro-to nano-SQUIDs : applications to nanomagnetism. Superconductor Science and Technology, **22**(6), 064013 (2009).
- [39] Den Broeder, F. J. A., Hoving, W., & Bloemen, P. J. H. : Magnetic anisotropy of multilayers. Journal of magnetism and magnetic materials, **93**, 562-570 (1991).
- [40] Coffey, K. R., Parker, M. A., & Howard, J. K. : High anisotropy L1/sub 0/thin films for longitudinal recording. IEEE transactions on magnetics, **31**(6), 2737-2739 (1995).
- [41] Liu, J. P., Luo, C. P., Liu, Y., & Sellmyer, D. J. : High energy products in rapidly annealed nanoscale Fe/Pt multilayers. Applied Physics Letters, **72**(4), 483-485 (1998).
- [42] Gutfleisch, O., Lyubina, J., Müller, K. H., & Schultz, L. : FePt hard magnets. Advanced Engineering Materials, 7(4), 208-212 (2005).
- [43] Wriedt, H. A., and Murray, J. L. : Binary alloy phase diagrams. ASM handbooks online, **3** (1990).

- [44] Stoner, E. C. : Collective electron ferromagnetism II. Energy and specific heat. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, **169**(938), 339-371 (1939).
- [45] Kryder, M. H., Gage, E. C., McDaniel, T. W., Challener, W. A., Rottmayer, R. E., Ju, G., Hsia, Y.-T., and Erden, M. F. : Heat assisted magnetic recording. Proceedings of the IEEE, **96**(11), 1810-1835 (2008).
- [46] Okamoto, S., Kikuchi, N., Kitakami, O., Miyazaki, T., Shimada, Y., and Fukamichi, K. : Chemical-order-dependent magnetic anisotropy and exchange stiffness constant of FePt (001) epitaxial films. Physical Review B, **66**(2), 024413 (2002).
- [47] Kota, Y., & Sakuma, A. (2012). Relationship between magnetocrystalline anisotropy and orbital magnetic moment in L1₀-type ordered and disordered alloys. Journal of the Physical Society of Japan, **81**(8), 084705.
- [48] Kota, Y., & Sakuma, A : Magnetocrystalline anisotropy in FePt with L1₀ ordering and tetragonal distortion. Journal of Applied Physics, **111**(7), 07A310 (2012).
- [49] Chepulskii, R. V., & Butler, W. H. : Ab initio magnetocrystalline anisotropy at nanoscale : The case of FePt. Applied Physics Letters, **100**(14), 142405 (2012).
- [50] Zhu, W., Ding, H. C., Gong, S. J., Liu, Y., and Duan, C. G. : First-principles studies of the magnetic anisotropy of the Cu/FePt/MgO system. Journal of Physics : Condensed Matter, **25**(39), 396001 (2013).
- [51] Bruno, P. : Tight-binding approach to the orbital magnetic moment and magnetocrystalline anisotropy of transition-metal monolayers. Physical Review B, **39**(1), 865 (1989).
- [52] Andersson, C., Sanyal, B., Eriksson, O., Nordström, L., Karis, O., Arvanitis, D., Konishi, T., Holub-Krappe, E., and Dunn, J. H. : Influence of ligand states on the relationship between orbital moment and magnetocrystalline anisotropy. Physical review letters, **99**(17), 177207 (2007).
- [53] E. Schrödinger, Annalen Der Physik **79**, 361 (1926).
- [54] Thomas, L. H. : The calculation of atomic fields. In Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society (Vol. 23, No. 5, pp. 542-548). Cambridge University Press. (1927, January).

- [55] Fermi, E. : 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), 73-79 (1928).
- [56] Hohenberg, P., & Kohn, W. J. P. R. : Density functional theory (DFT). *Phys. Rev*, **136**, B864 (1964).
- [57] Hartree, D. R. : The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* (Vol. 24, No. 1, pp. 89-110). Cambridge university press (1928).
- [58] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A*. 140, 1133 (1965).
- [59] Ceperley, D. M., and Alder, B. J. : Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical review letters*, **45**(7), 566 (1980).
- [60] Vosko, S. H., Wilk, L., and Nusair, M. : Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis. *Canadian Journal of physics*, **58**(8), 1200-1211 (1980).
- [61] Perdew, J. P., McMullen, E. R., and Zunger, A. (1981). Density-functional theory of the correlation energy in atoms and ions : a simple analytic model and a challenge. *Physical Review A*, **23**(6), 2785 (1981).
- [62] Lee, C., Yang, W., & Parr, R. G. "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density." *Physical review B* **37** (2), 785 (1988).
- [63] A. D. Becke. *Phys. Rev. A*, 38 :3098-3100, (1988).
- [64] John P. Perdew and Yue Wang. *Phys. Rev. B* **45** :13244-13249, (1992).
- [65] Ashcroft, N. W., and Mermin, N. D. : *Solid State Physics* (Saunders College, Philadelphia). Google Scholar, **404** (1976).
- [66] Gunnarsson, O., Jonson, M., and Lundqvist, B. I. : Descriptions of exchange and correlation effects in inhomogeneous electron systems. *Physical Review B*, 20(8), 3136 (1979).
- [67] Y. Quéré, Palaiseau Ecole Polytechnique (1984)
- [68] Monkhorst, H. J., and Pack, J. D. : Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical review B*, **13**(12), 5188 (1976).

- [69] H ELLMANN , H. Journal of Chemical Physics 3, 61 (1935).
- [70] Cohen, M. L., and Heine, V. : The fitting of pseudopotentials to experimental data and their subsequent application. In Solid state physics (Vol. 24, pp. 37-248). Academic Press (1970).
- [71] Yin, M. T., and Cohen, M. L. : Theory of ab initio pseudopotential calculations. Physical review B, **25**(12), 7403(1982).
- [72] Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., and Joannopoulos, A. J. : Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations : molecular dynamics and conjugate gradients. Reviews of modern physics, **64**(4), 1045 (1992).
- [73] Vanderbilt, D. "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism." Physical review B **41** (11) 7892 (1990).
- [74] Kresse, G., and Furthmüller, J. : Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. Physical review B, **54**(16), 11169 (1996).
- [75] Kresse, G., and Joubert, D. : From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. Physical review b, **59**(3), 1758 (1999).
- [76] Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M. : Generalized gradient approximation made simple. Physical review letters, **77**(18), 3865 (1996).
- [77] Hellmann, H, Einführung in die Quantenchemie. Leipzig : Franz Deuticke. p. 285, (1937).
- [78] Wang, D. S., Wu, R., and Freeman, A. J. : First-principles theory of surface magnetocrystalline anisotropy and the diatomic-pair model. Physical Review B, **47**(22), 14932 (1993).
- [79] Tsujikawa, M., and Oda, T. : Finite electric field effects in the large perpendicular magnetic anisotropy surface Pt/Fe/Pt (001) : A first-principles study. Physical review letters, **102**(24), 247203 (2009).
- [80] Szunyogh, L., B. Ujfalussy, and P. Weinberger. "Magnetic anisotropy of iron multilayers on Au (001) : first-principles calculations in terms of the fully relativistic spin-polarized screened KKR method." Physical Review B **51**(15),9552 (1995).

- [81] Udvardi, L., Szunyogh, L., Palotás, K., & Weinberger, P. :First-principles relativistic study of spin waves in thin magnetic films. *Physical Review B*, **68**(10), 104436 (2003).
- [82] Moriya. T. "Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism." *Physical review* **120**(1), 91 (1960).
- [83] Nolting, W., & Ramakanth, A. *Quantum theory of magnetism*. Berlin-Heidelberg-New York : Springer-Verlag, (2008).
- [84] van Vleck. J. H. : On the anisotropy of cubic ferromagnetic crystals. *Physical Review* **52**, 1178 (1937).
- [85] P. Bruno. :Ferienkurse des Forschungszentrums Julich, (1993).
- [86] Weinert, M., Watson, R. E., & Davenport, J. W. : Total-energy differences and eigenvalue sums. *Physical Review B* **32**, 2115 (1985).
- [87] Liechtenstein, A. I., Katsnelson, M. I., Antropov, V. P., & Gubanov, V. A. : Local spin density functional approach to the theory of exchange interactions in ferromagnetic metals and alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **67**(1), 65-74 (1987).
- [88] Bruno. P. Exchange interaction parameters and adiabatic spin-wave spectra of ferromagnets : A renormalized magnetic force theorem. *Physical Review Letters* **90**, 087205 (2003).
- [89] Wang, X., Wang, D. S., Wu, R., & Freeman, A. J. :Validity of the force theorem for magnetocrystalline anisotropy. *Journal of magnetism and magnetic materials* **159**(3), 337-341 (1996).
- [90] Daalderop, G. H. O., P. J. Kelly, and M. F. H. Schuurmans. "First-principles calculation of the magnetocrystalline anisotropy energy of iron, cobalt, and nickel." *Physical Review B* **41** (17), 11919 (1990).
- [91] Li, D., Smogunov, A., Barreteau, C., Ducastelle, F., & Spanjaard, D. Magnetocrystalline anisotropy energy of Fe (001) and Fe (110) slabs and nanoclusters : A detailed local analysis within a tight-binding model. *Physical Review B* **88**(21), 214413 (2013).
- [92] Kresse, G., & Furthmüller, J. :Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical review B* **54**, 11169 (1996).

- [93] Blöchl, P. E. Projector augmented-wave method. *Physical review B* **50**(24), 17953 (1994).
- [94] Dannenberg, A., Gruner, M. E., Hucht, A., and Entel, P. : Surface energies of stoichiometric FePt and CoPt alloys and their implications for nanoparticle morphologies. *Physical review B*, **80**(24), 245438 (2009).
- [95] Vlasova, N. I., G. S. Kandaurova, and N. N. Shchegoleva. "Effect of the polytwinned microstructure parameters on magnetic domain structure and hysteresis properties of the CoPt-type alloys." *Journal of magnetism and magnetic materials* **222** (1-2), 138-158 (2000).
- [96] L. Messad Thèse de doctorat, Université de Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, Algérie, (2009).
- [97] A.Cebolada, R. F. C. Farrow et M. F. Toney, *Magnetic Nanostructures*, Ed. H. S. Nalva (2002)
- [98] Blanco-Rey, M., Cerdá, J. I., and Arnau, A. : Validity of perturbative methods to treat the spin-orbit interaction : application to magnetocrystalline anisotropy. *New Journal of Physics*, **21**(7), 073054 (2019).
- [99] Honolka, J., Lee, T. Y., Kuhnke, K., Enders, A., Skomski, R., Bornemann, S., ... and Kern, K. : Magnetism of FePt surface alloys. *Physical review letters*, **102**(6), 067207 (2009).
- [100] Wolloch, M., Suess, D., and Mohn, P. : Influence of antisite defects and stacking faults on the magnetocrystalline anisotropy of FePt. *Physical Review B*, **96**(10), 104408 (2017).
- [101] Weller, D., Moser, A., Folks, L., Best, M. E., Lee, W., Toney, M. F., ... and Doerner, M. F. : High K/sub u/materials approach to 100 Gbits/in/sup 2. *IEEE Transactions on magnetics*, **36**(1), 10-15 (2000).
- [102] Inoue, K., Shima, H., Fujita, A., Ishida, K., Oikawa, K., and Fukamichi, K. : Temperature dependence of magnetocrystalline anisotropy constants in the single variant state of L 1 0-type FePt bulk single crystal. *Applied Physics Letters*, **88**(10), 102503 (2006).
- [103] MacLaren, J. M., Duplessis, R. R., Stern, R. A., and Willoughby, S. : First principles calculations of FePt, CoPt, Co/sub 3/Pt, and Fe/sub 3/Pt alloys. *IEEE transactions on magnetics*, **41**(12), 4374-4379 (2005).

- [104] Lyubina, J., Opahle, I., Richter, M., Gutfleisch, O., Müller, K. H., Schultz, L., and Isnard, O. : Influence of composition and order on the magnetism of Fe-Pt alloys : neutron powder diffraction and theory. *Applied physics letters*, **89**(3), 032506 (2006).
- [105] Galanakis, I., Alouani, M., and Dreysse, H. : Perpendicular magnetic anisotropy of binary alloys : A total-energy calculation. *Physical Review B*, **62**(10), 6475 (2000).
- [106] Staunton, J. B., Ostanin, S., Razee, S. S. A., Gyorffy, B., Szunyogh, L., Ginatempo, B., and Bruno, E. : Long-range chemical order effects upon the magnetic anisotropy of FePt alloys from an ab initio electronic structure theory. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **16**(48), S5623 (2004).
- [107] Sakuma, A. : 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).
- [108] Shick, A. B., and Mryasov, O. N. : Coulomb correlations and magnetic anisotropy in ordered L1₀ CoPt and FePt alloys. *Physical Review B*, **67**(17), 172407 (2003).
- [109] Aas, C. J., Szunyogh, L., Chen, J. S., and Chantrell, R. W. : Magnetic anisotropy of FePt : Effect of lattice distortion and chemical disorder. *Applied Physics Letters*, 99(13), 132501 (2011).
- [110] Aas, C. J., Hasnip, P. J., Cuadrado, R., Plotnikova, E. M., Szunyogh, L., Udvardi, L., and Chantrell, R. W. : Exchange coupling and magnetic anisotropy at Fe/FePt interfaces. *Physical Review B*, **88**(17), 174409 (2013).
- [111] Aas, C. J., Szunyogh, L., and Chantrell, R. W. : Effects of composition and chemical disorder on the magnetocrystalline anisotropy of Fe_xPt_{1-x} alloys. *EPL (Europhysics Letters)*, 102(5), 57004 (2013).
- [112] Deák, A., Simon, E., Balogh, L., Szunyogh, L., dos Santos Dias, M., and Staunton, J. B. : Metallic magnetism at finite temperatures studied by relativistic disordered moment description : Theory and applications. *Physical Review B*, **89**(22), 224401 (2014).
- [113] Gruner, M. E. : Trends in spin and orbital magnetism of free and encapsulated Fe Pt nanoparticles. *physica status solidi (a)*, **210**(7), 1282-1297 (2013).

- [114] Kabir, A., Hu, J., Turkowski, V., Wu, R., Camley, R., and Rahman, T. S. : Effect of structure on the magnetic anisotropy of L 1 0 FePt nanoparticles. *Physical Review B*, **92**(5), 054424 (2015).
- [115] Khan, S. A., Blaha, P., Ebert, H., Minár, J., and Šipr, O. : Magnetocrystalline anisotropy of FePt : A detailed view. *Physical Review B*, **94**(14), 144436 (2016).
- [116] Luo, H. B., Xia, W. X., Ruban, A. V., Du, J., Zhang, J., Liu, J. P., and Yan, A. : Effect of stoichiometry on the magnetocrystalline anisotropy of Fe–Pt and Co–Pt from first-principles calculation. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **26**(38), 386002 (2014).
- [117] Lyubina, J., Opahle, I., Müller, K. H., Gutfleisch, O., Richter, M., Wolf, M., and Schultz, L. : Magnetocrystalline anisotropy in L10 FePt and exchange coupling in FePt/Fe3Pt nanocomposites. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **17**(26), 4157 (2005).
- [118] Ostanin, S., Razee, S. S. A., Staunton, J. B., Ginatempo, B., and Bruno, E. : Magnetocrystalline anisotropy and compositional order in Fe 0.5 Pt 0.5 : Calculations from an ab initio electronic model. *Journal of applied physics*, **93**(1), 453-457 (2003).
- [119] Weller, D., Mosendz, O., Parker, G., Pisana, S., & Santos, T. S : "L1₀ FePt_{X-Y} media for heat-assisted magnetic recording." *physica status solidi (a)* **210** (7), 1245-1260 (2013).
- [120] Tyson, W. R., and Miller, W. A. : Surface free energies of solid metals : Estimation from liquid surface tension measurements. *Surface Science*, **62**(1), 267-276 (1977).
- [121] Wang, R. M., Dmitrieva, O., Farle, M., Dumpich, G., Ye, H. Q., Poppa, H., ... and Kisielowski, C. : Layer resolved structural relaxation at the surface of magnetic FePt icosahedral nanoparticles. *Physical review letters*, **100**(1), 017205 (2008).
- [122] Wan, J., Fan, Y. L., Gong, D. W., Shen, S. G., and Fan, X. Q. : Surface relaxation and stress of fcc metals : Cu, ag, au, ni, pd, pt, al and pb. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, **7**(2), 189 (1999).
- [123] Van Beurden, P., and Kramer, G. J. : Parametrization of modified embedded-atom-method potentials for Rh, Pd, Ir, and Pt based on density functional theory calculations, with applications to surface properties. *Physical Review B*, **63**(16), 165106 (2001).

- [124] Spencer, M. J., Hung, A., Snook, I. K., and Yarovsky, I. : Density functional theory study of the relaxation and energy of iron surfaces. *Surface Science*, **513**(2), 389-398 (2002).
- [125] Błoński, P., and Kiejna, A. : Structural, electronic, and magnetic properties of bcc iron surfaces. *Surface science*, **601**(1), 123-133 (2007).
- [126] Wang, Z. Q., Li, Y. S., Jona, F., and Marcus, P. M. : Epitaxial growth of body-centered-cubic nickel on iron. *Solid state communications*, **61**(10), 623-626 (1987).
- [127] Haftel, M. I., Bernstein, N., Mehl, M. J., and Papaconstantopoulos, D. A. : Interlayer surface relaxations and energies of fcc metal surfaces by a tight-binding method. *Physical Review B*, **70**(12), 125419 (2004).
- [128] Müller, P., and Andrieu, S. : *Les surfaces solides : concepts et méthodes*. EDP Sciences, **10**, 11-12 (2005).
- [129] Ikeda, K., Seki, T., Shibata, G., Kadono, T., Ishigami, K., Takahashi, Y., ... and Fujimori, A. : Magnetic anisotropy of L1₀-ordered FePt thin films studied by Fe and Pt L_{2,3}-edges x-ray magnetic circular dichroism. *Applied Physics Letters*, **111**(14), 142402 (2017).
- [130] Xu, D. B., Sun, C. J., Chen, J. S., Heald, S. M., Sanyal, B., Rosenberg, R. A., ... and Chow, G. M. : Large enhancement of magnetic moment in L1₀ ordered FePt thin films by Nd substitutional doping. *Journal of Physics D : Applied Physics*, **48**(25), 255001 (2015).
- [131] Géranton, G., Zimmermann, B., Long, N. H., Mavropoulos, P., Blügel, S., Freimuth, F., and Mokrousov, Y. : Spin-orbit torques and spin accumulation in FePt/Pt and Co/Cu thin films from first principles : The role of impurities. *Physical Review B*, **93**(22), 224420 (2016).
- [132] Géranton, G., Freimuth, F., Blügel, S., and Mokrousov, Y. : Spin-orbit torques in L1₀-FePt/Pt thin films driven by electrical and thermal currents. *Physical Review B*, **91**(1), 014417 (2015).
- [133] Jamet, M., Wernsdorfer, W., Thirion, C., Dupuis, V., Mélinon, P., Pérez, A., and Mailly, D. : Magnetic anisotropy in single clusters. *Physical review B*, **69**(2), 024401 (2004).
- [134] Dorfbauer, F., Evans, R., Kirschner, M., Chubykalo-Fesenko, O., Chantrell, R., and Schrefl, T. : Effects of surface anisotropy on the energy barrier in cobalt-silver core-shell nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **316**(2), e791-e794 (2007).

- [135] Evans, R., Dorfbauer, F., Myrasov, O., Chubykalo-Fesenko, O., Schrefl, T., and Chantrell, R. : The effects of surface coating on the structural and magnetic properties of CoAg core-shell nanoparticles. *IEEE transactions on magnetics*, **43**(6), 3106-3108 (2007).
- [136] Binns, C., Baker, S. H., Edmonds, K. W., Finetti, P., Maher, M. J., Louch, S. C., ... and Brookes, N. B. : Magnetism in exposed and coated nanoclusters studied by dichroism in X-ray absorption and photoemission. *Physica B : Condensed Matter*, **318**(4), 350-359 (2002).
- [137] Luis, F., Bartolomé, F., Petroff, F., Bartolomé, J., García, L. M., Deranlot, C., ... and Brookes, N. B. : Tuning the magnetic anisotropy of Co nanoparticles by metal capping. *EPL (Europhysics Letters)*, **76**(1), 142 (2006)
- [138] Den Broeder, F. J. A., Kuiper, D., Van de Mosselaer, A. P., & Hoving, W. : Perpendicular magnetic anisotropy of Co-Au multilayers induced by interface sharpening. *Physical review letters* **60** (26), 2769 (1988).
- [139] Sakurai, M., Takahata, T., & Moritani, I. : "Magnetic and magneto-optical properties of co/ru multilayers." *IEEE translation journal on magnetics in Japan* **7**(2), 176-182 (1992).
- [140] Den Broeder, F. J. A., Hoving, W., & Bloemen, P. J. H. : Magnetic anisotropy of multilayers. *Journal of magnetism and magnetic materials*, **93**, 562-570 (1991).
- [141] Daalderop, G. H. O., Kelly, P. J., & Den Broeder, F. J. A. : Prediction and confirmation of perpendicular magnetic anisotropy in Co/Ni multilayers. *Physical review letters* **68** (5), 682 (1992).
- [142] Ma, X., Ma, L., He, P., Zhao, H. B., Zhou, S. M., and Lüpke, G. : Role of antisite disorder on intrinsic Gilbert damping in L1₀ FePt films. *Physical Review B*, **91**(1), 014438 (2015).
- [143] Bruno, P. : Magnetic surface anisotropy of cobalt and surface roughness effects within Neel's model. *Journal of Physics F : Metal Physics*, **18**(6), 1291(1988).
- [144] Chappert, C., and P. Bruno. "Magnetic anisotropy in metallic ultra-thin films and related experiments on cobalt films." *Journal of Applied Physics* **64** (10) 5736-5741 (1988).

- [145] Cinal, M. : Origin of magnetocrystalline anisotropy oscillations in (001) face-centred-cubic Co thin films and effect of sp-d hybridization. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **15**(2), 29 (2002).
- [146] Hammar, K., Labaye, Y., Messad, L., & Ziane, A. Theoretical estimation of surface magnetic anisotropy on L10-FePt thin films : Case of perfect and defect Surfaces. *Surface Science* **717**, 121999 (2022).
- [147] Burgos, E., Leva, E. S., Gómez, J., Tabares, F. M., Mansilla, M. V., and Butera, A. : Surface pinning in ferromagnetic films with perpendicular anisotropy. *Physical Review B*, 83(17), 174417 (2011).
- [148] Tsujikawa, M., Hosokawa, A., & Oda, T. :Magnetic anisotropy of Fe/Pt (001) and Pt/Fe/Pt (001) using a first-principles approach. *Physical Review B* **77** 5, 054413 (2008).
- [149] Brune, H., & Gambardella, P. : Magnetism of individual atoms adsorbed on surfaces. *Surface Science*, **603**(10-12), 1812-1830 (2009).
- [150] Heinrich, A. J., Gupta, J. A., Lutz, C. P., & Eigler, D. M. : Single-atom spin-flip spectroscopy. *Science*, 306(5695), 466-469 (2004).
- [151] Hirjibehedin, C. F., Lin, C. Y., Otte, A. F., Ternes, M., Lutz, C. P., Jones, B. A., & Heinrich, A. J. : Large magnetic anisotropy of a single atomic spin embedded in a surface molecular network. *Science*, **317**(5842), 1199-1203(2007).
- [152] Balashov, T., Schuh, T., Takács, A. F., Ernst, A., Ostanin, S., Henk, J., ... & Wulfhekel, W. : Magnetic anisotropy and magnetization dynamics of individual atoms and clusters of Fe and Co on Pt (111). *Physical review letters*, **102**(25), 257203 (2009).
- [153] Khajetoorians, A. A., Chilian, B., Wiebe, J., Schuwalow, S., Lecher-mann, F., & Wiesendanger, R. : Detecting excitation and magnetization of individual dopants in a semiconductor. *Nature*, **467**(7319), 1084-1087 (2010).
- [154] Meier, F., Zhou, L., Wiebe, J., & Wiesendanger, R. : Revealing magnetic interactions from single-atom magnetization curves. *Science*, **320**(5872), 82-86 (2008).
- [155] Khajetoorians, A. A., Wiebe, J., Chilian, B., Lounis, S., Blügel, S., & Wiesendanger, R : Atom-by-atom engineering and magnetometry of tailored nanomagnets. *Nature Physics*, **8**(6), 497-503 (2012).

- [156] Błoński, P., & Hafner, J. : Density-functional theory of the magnetic anisotropy of nanostructures : an assessment of different approximations. *Journal of physics : Condensed matter*, **21**(42), 426001 (2009).
- [157] Gambardella, P., Rusponi, S., Veronese, M., Dhesi, S. S., Grazioli, C., Dallmeyer, A., ... & Brune, H. : Giant magnetic anisotropy of single cobalt atoms and nanoparticles. *science*, **300**(5622), 1130-1133 (2003).
- [158] Khajetoorians, A. A., Lounis, S., Chilian, B., Costa, A. T., Zhou, L., Mills, D. L., ... & Wiesendanger, R. : Itinerant nature of atom-magnetization excitation by tunneling electrons. *Physical Review Letters*, **106**(3), 037205 (2011).
- [159] Šipr, O., Bornemann, S., Minár, J., & Ebert, H. : Magnetic anisotropy of Fe and Co adatoms and monolayers : Need for a proper treatment of the substrate. *Physical Review B*, **82**(17), 174414 (2010).
- [160] Etz, C., Zabloudil, J., Weinberger, P., & Vedmedenko, E. Y. : Magnetic properties of single atoms of Fe and Co on Ir (111) and Pt (111). *Physical Review B*, **77**(18), 184425 (2008).
- [161] Błoński, P., Lehnert, A., Dennler, S., Rusponi, S., Etzkorn, M., Moulas, G., ... & Hafner, J. : Magnetocrystalline anisotropy energy of Co and Fe adatoms on the (111) surfaces of Pd and Rh. *Physical Review B*, **81**(10), 104426 (2010).
- [162] Muniz, R. B., & Mills, D. L. : Local spin dynamics of magnetic moments on metal surfaces. *Physical Review B*, **68**(22), 224414 (2003).
- [163] Lounis, S., Costa, A. T., Muniz, R. B., and Mills, D. L. : Dynamical magnetic excitations of nanostructures from first principles. *Physical review letters*, **105**(18), 187205 (2010).
- [164] Costa, A. T., Muniz, R. B., Lounis, S., Klautau, A. B., and Mills, D. L. : Spin-orbit coupling and spin waves in ultrathin ferromagnets : The spin-wave Rashba effect. *Physical Review B*, **82**(1), 014428 (2010).
- [165] Chilian, B., Khajetoorians, A. A., Lounis, S., Costa, A. T., Mills, D. L., Wiebe, J., and Wiesendanger, R. : Anomalously large g factor of single atoms adsorbed on a metal substrate. *Physical Review B*, **84**(21), 212401 (2011).