

Etude théorique de l'anisotropie magnétique dans des systèmes hybrides pour la spintronique moléculaire

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay

École doctorale n° 572, Ondes et Matières, EDOM
Spécialité de doctorat : Physique de la matière condensée
Unité de recherche : Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, SPEC, 91191,
Gif-sur-Yvette, France
Réfèrent : Faculté des sciences d'Orsay

**Thèse présentée et soutenue en visio-conférence totale, le 4
décembre 2020, par**

Ludovic LE LAURENT

Composition du jury :

Andrés SAUL Directeur de recherche, Centre Interdisciplinaire des Nanosciences de Marseille	Président
Mébarek ALOUANI Professeur, Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg	Rapporteur
Lionel CALMELS Professeur, Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales, Toulouse	Rapporteur
Liza HERRERA DIEZ Chargée de recherche, Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies, Palaiseau	Examinatrice
Cyrille BARRETEAU Directeur de recherche, Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives	Directeur de thèse
Alexander SMOGUNOV Chargé de recherche, Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives	Invité

Nous voilà au terme de ces trois années de thèse. J'arrive au bout de mes peines, tandis que le lecteur n'est qu'au commencement des siennes. D'abord, je veux dire merci à celui qui prend le temps de lire ce manuscrit et je lui souhaite bon courage.

Y'a-t-il un ordre dans les remerciements ? Non, je vais donc commencer par mes amis. Pour faire simple, comme le dit Dominic Toretto, "je n'en ai pas d'amis, je n'ai qu'une famille". Alors, commençons par celle de sang. Maman, toujours là pour nous. Après tout, ne dit-on pas que l'asile le plus sûr est le coeur d'une mère ? Et il est certain que cet asile soit le meilleur sur cette Terre. Malgré des événements cruels et douloureux, tu as toujours su prendre soin des tiens. Revenir à l'asile de Kernuet est à chaque fois un immense plaisir.

Je ne peux pas parler de toi, Maman, sans parler de ton *alter ego*, Papa. Je te dois beaucoup, tu as été un homme de conviction, de droiture, somme toute, un authentique modèle pour moi. Je me souviendrai toujours des *genaoueg* et autres particularités bretonnes que j'entendais souvent, plus jeune, lorsque tu me rabrouais par rapport à mon travail mal fait à la ferme, à juste titre je le reconnais. Et, bien évidemment, tu aurais eu l'occasion de le dire encore, pour cette thèse notamment.

Toujours est-il que quelqu'un d'autre s'en charge aujourd'hui. Celui avec qui j'ai grandi, avec qui je me suis si souvent disputé à Kernuet comme à Paris, mon grand frère, Gregouille. Merci pour tes nombreux, voire trop nombreux, conseils emplis de discernement. Je tenais aussi à remercier Mamie, Mémé, Marie-Thérèse, ... Et pour finir, le plus fidèle, Gold.

Après la famille de sang, il y a la famille de coeur : Antoine, Clémence, Kevin, Loïc, ... dont la finesse de l'humour est inégalable. Que de bons moments passés avec vous, souvent au Wall.

Merci évidemment à la savate qui m'a fait un bien fou durant les périodes de doute.

Cette thèse n'aurait pu être sans Cyrille, mon directeur de thèse. Merci pour tes conseils, et tes directives. Et bien sûr, toute l'équipe, que ce soit du GMT ou du LNO. Merci tout particulièrement à mon co-bureautier Adel, et à Bruno, pour les longs moments de flemme dans le canapé.

Ce projet de thèse a été financé par le programme de recherche et d'innovation Horizon 2020 de l'Union Européenne (accord n° 766726) dans la cadre du projet

FET open COSMICS (Conceptd and Tools in Molecular Spintronics).

J'oublie certainement bien des personnes, mais bon, personne ne lira les remerciements, alors à quoi bon. Et à ceux qui pensaient que je n'y arriverais pas, je laisse la parole à Perceval : "Et toc, remonte ton slibard, Lothar!"

Introduction

Durant les dernières décennies, la physique de la matière condensée a connu un grand essor par le biais de l'électronique de spin, qui utilise les propriétés de charge et de spin des électrons, contrairement à l'électronique traditionnelle qui n'utilise que leurs propriétés de charge. Cette spintronique émerge en 1973 avec les travaux expérimentaux de Tedrow et Meservey [1] sur la polarisation d'un courant électronique dans une jonction tunnel, et en 1975 avec les travaux de Jullière [2] qui mettent en évidence des propriétés de résistivité magnétique par effet tunnel. La naissance officielle de la spintronique est actée en 1988 par les articles *Giant Magnetoresistance of (001) Fe / (001) Cr Magnetic Superlattices* [3] d'Albert Fert *et al.* et *Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange*[4] de Peter Grunberg *et al.* pour lesquels un prix Nobel sera décerné en 2007, et dont les travaux portent sur des propriétés de résistivité magnétique de réseaux cristallographiques. La spintronique exploite les propriétés quantiques du spin de l'électron dans le but de stocker de l'information [5] [6]. Une véritable révolution a eu lieu dans le domaine du stockage de données en 1997 lorsque IBM commercialisa les premiers disques durs basés sur les travaux de Fert et Grunberg. Ainsi, les applications de ce domaine de la physique sont légion, et sont aujourd'hui au centre de nombreux dispositifs que nous utilisons au quotidien. De nombreuses applications sont également pilotées par une anisotropie magnétique uniaxiale [7], présente lorsque les spins des électrons de la surface d'un matériau sont orientés selon une direction privilégiée : l'axe de facile aimantation. Il apparaît alors qu'un matériau à forte anisotropie uniaxiale peut jouer le rôle de mémoire en associant le bit 1 à une orientation, et le bit 0 à l'orientation opposée. En réalité, les dispositifs actuels sont des nanostructures magnétiques déposées à la surface d'un substrat, qui ont chacun une certaine aimantation "up" \uparrow ou "down" \downarrow et donc auxquels nous pouvons associer le bit 0 ou le bit 1 respectivement par exemple, comme le montre la figure 1. Ainsi, nous souhaitons pouvoir piloter aisément cette anisotropie magnétique, et pour ce faire nous devons la comprendre plus en détails.

Si nous souhaitons améliorer la qualité de ces mémoires informatiques,

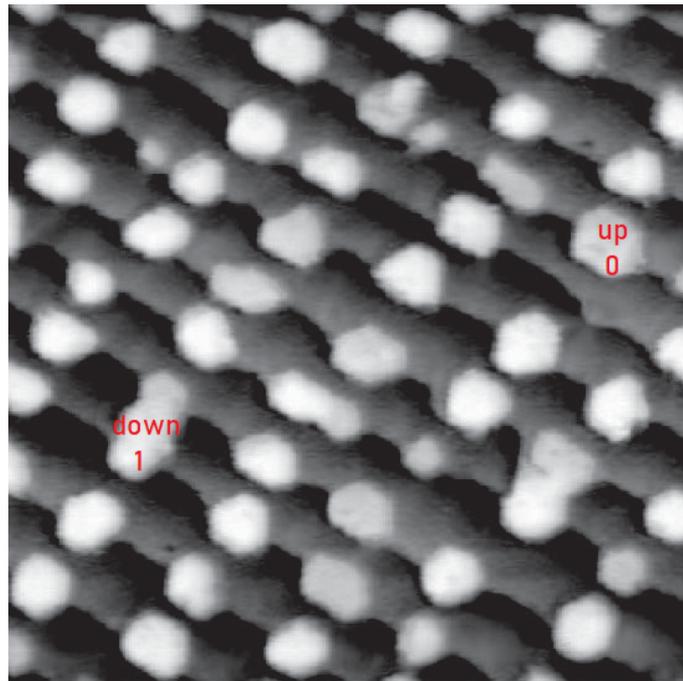


Figure 1 – Exemple de nanostructures magnétiques à la surface d'un matériau. Nous avons, en guise d'exemple, considéré une nanostructure portant l'aimantation "up" \uparrow , auquel est associé le bit 0, et son complémentaire pour une nanostructure portant l'aimantation "down" \downarrow . Il s'agit ici d'une image STM de nanostructures de cobalt sur un substrat d'or [8].

c'est-à-dire augmenter la quantité d'information stockable dans une même surface, il est nécessaire de diminuer la taille des nanostructures magnétiques. Une telle démarche s'inscrit dans une optique de diminution de la consommation de ressources dont l'extraction est onéreuse et polluante. L'enjeu est alors de comprendre et de maîtriser le phénomène à l'origine de ces domaines magnétiques : l'axe de facile aimantation. Expérimentalement, nous sommes déjà en mesure de réduire significativement la taille de ces domaines jusqu'à l'échelle nanométrique [8]. Cependant, si nous souhaitons les réduire davantage, nous nous heurtons à un problème de stabilité de l'aimantation de ces mémoires : les fluctuations thermiques dont les gammes d'énergie, de l'ordre du meV, sont suffisantes pour modifier l'aimantation de ces *nano*-domaines. Nous allons donc chercher à comprendre ce phénomène, par l'intermédiaire d'une grandeur que nous appelons l'énergie d'anisotropie magnétique (MAE), qui est définie comme étant la différence d'énergie totale du système pour deux aimantations distinctes, \mathbf{m}_1 et \mathbf{m}_2 :

$$\text{MAE} = E(\mathbf{m}_1) - E(\mathbf{m}_2), \quad (0.0.1)$$

l'axe de facile aimantation sera colinéaire à \mathbf{m}_1 si l'anisotropie est négative (MAE < 0), et colinéaire à \mathbf{m}_2 dans le cas contraire, car celui-ci correspond à l'état minimisant l'énergie, l'état le plus stable.

Pour comprendre ce phénomène, nous allons nous pencher sur ses origines ; cette anisotropie magnétique a deux composantes : l'anisotropie de forme d'une part, et l'anisotropie magnéto-cristalline (MCA) d'autre part :

- La première, l'anisotropie de forme, est bien connue, et nous allons la résumer succinctement. Le lecteur souhaitant plus de détails peut se référer à l'annexe A. Si nous considérons des aimantations distinctes, \mathbf{m}_i et \mathbf{m}_j , espacées d'une distance r_{ij} , celles-ci forment deux dipôles magnétiques. L'énergie d'interaction dipolaire qui en découle est un résultat classique de la magnétostatique :

$$E_{dip} = \frac{\mu_0}{8\pi} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}^3} \left[\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j - \frac{3(\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{m}_i)(\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{m}_j)}{r_{ij}^2} \right], \quad (0.0.2)$$

où μ_0 est la perméabilité du vide, et les aimantations sont exprimées en unités du magnéton de Bohr (μ_B). Nous pouvons voir dans le second terme que cette énergie dépend explicitement de l'angle formé entre les aimantations et la direction du dipôle. Ainsi, si nous considérons un domaine magnétique où toutes les aimantations sont parallèles, nous pouvons réécrire notre énergie dipolaire sous la forme suivante à partir de l'angle θ_{ij} formé entre la direction du dipôle et celle de l'aimantation :

$$E_{dip} = \frac{\mu_0}{8\pi} \sum_{i \neq j} \frac{\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j}{r_{ij}^3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}). \quad (0.0.3)$$

Ainsi, la configuration de plus basse énergie est celle pour laquelle $\theta_{ij} = 0$ (dans le cas où tous les moments magnétiques sont orientés dans la même direction), c'est-à-dire, pour l'aimantation parallèle à la direction du dipôle. Enfin, si nous multiplions le nombre d'aimantations pour avoir un système macroscopique, l'aimantation sera orientée selon la direction la plus allongée du système : dans le cas d'une couche mince magnétique qui est un système que nous allons souvent considérer dans cette thèse l'anisotropie de forme favorise systématiquement une aimantation dans le plan de la couche de surface. De ce dernier résultat assez simple, il découle quelques propriétés élémentaires : l'anisotropie est indépendante de la structure cristalline du matériau, elle dépend uniquement de sa taille, de sa forme macroscopique et de sa quantité de matière. Ainsi aux grandes échelles, elle l'emportera toujours, et l'aimantation d'une couche mince suffisamment épaisse sera toujours dans le plan.

- L'anisotropie magnéto-cristalline (MCA), quant à elle, a pour origine des corrections relativistes apportées au Hamiltonien d'un électron, dont le calcul est présenté lors du premier chapitre de ce manuscrit. Parmi ces corrections relativistes, l'une d'elles concerne le couplage spin-orbite (SOC), dont la contribution au Hamiltonien total est :

$$H_{\text{SOC}} = \frac{e\hbar}{4m^2c^2}(\nabla\Phi \times \mathbf{p}) \cdot \boldsymbol{\sigma} = \xi(r)\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}. \quad (0.0.4)$$

La seconde égalité est obtenue en considérant un système à symétrie sphérique, comme c'est le cas pour un potentiel atomique. C'est de cette contribution au Hamiltonien total que l'anisotropie magnéto-cristalline tire son origine [9]. Cette contribution au Hamiltonien liée au couplage spin-orbite (0.0.4) est très locale et centrée sur les atomes. Elle dépend en pratique très peu de l'environnement. Dans une description en base localisée (atomique) nous verrons que cela fait intervenir uniquement les termes diagonaux (*"on-site"*) du Hamiltonien. D'autre part dans les métaux de transitions où les orbitales d sont responsables du magnétisme, seule la composante d du couplage spin-orbite intervient. Dans les métaux de transition $3d$, ce couplage $\xi_{i,d}$ est de l'ordre d'une fraction de dixième d'eV (60 meV pour le fer par exemple) tandis que pour les éléments de la cinquième série les valeurs peuvent être dix fois plus grandes. Un tel terme qui s'écrit comme le produit entre moment angulaire \mathbf{L} et spin \mathbf{S} , brise la symétrie par invariance sphérique du système, favorisant ainsi une certaine direction pour l'aimantation. Ainsi, l'énergie du système devient dépendante de l'orientation de l'aimantation. En étudiant précisément ce terme, il apparaît aussi que cette anisotropie dépend fortement des symétries du système (\mathbf{L}) et de la nature des éléments ($\xi_{i,d}$). Contrairement à l'anisotropie de forme, il apparaît bien plus difficile d'établir l'orientation de l'aimantation privilégiée par des arguments simples car comme nous le montrerons cette anisotropie, dite magnéto-cristalline, dépend de manière très étroite des détails de la structure électronique. En revanche une chose est sûre, aux petites échelles cette anisotropie domine par nature de l'anisotropie de forme, et donc particulièrement au niveau des surfaces et des interfaces.

L'anisotropie magnéto-cristalline a un comportement très complexe, et il faudra l'étudier en détail au cas par cas. L'objectif de cette thèse est d'étudier l'anisotropie magnéto-cristalline de divers systèmes de taille nanométrique à partir des méthodes de structure électronique. La grandeur centrale dans cette thèse sera donc la différence d'énergie totale du système selon deux orientations de l'aiman-

tation différentes :

$$\text{MCA} = E_{\parallel}^{\text{tot}} - E_{\perp}^{\text{tot}}, \quad (0.0.5)$$

où $E_{\parallel(\perp)}^{\text{tot}}$ représente l'énergie du système pour l'aimantation orientée "dans le plan" ("hors-plan", respectivement), définie par rapport au plan de surface de la couche mince. Ainsi, lorsque cette grandeur sera positive, l'énergie la plus basse sera donc pour l'aimantation "hors-plan", c'est-à-dire orthogonale au plan de surface, et donc le système favorisera cette aimantation. A l'inverse, si cette grandeur est négative, le système favorisera l'orientation "dans le plan" de la surface. Pour toute l'étude suivante, sauf mention contraire, nous garderons cette convention, et l'anisotropie de forme sera ignorée.

Comme nous l'avons expliqué auparavant, l'anisotropie magnéto-cristalline est une grandeur complexe relativement faible, souvent de l'ordre du meV. L'intérêt de cette étude serait donc de l'augmenter significativement pour contourner les problèmes de fluctuations thermiques. Nous savons qu'une grande MCA est attendue pour des systèmes dont le couplage spin-orbite et le moment magnétique sont élevés. Les métaux de transition $3d$ répondent à la première demande mais pas à la seconde : leur couplage spin-orbite est faible, de l'ordre du meV. Les matériaux plus lourds, $4d$ et $5d$ tels que l'or par exemple, ont un couplage spin-orbite bien plus élevé, mais sont en général non-magnétiques : ils servent habituellement de substrat sur lesquels déposer nos systèmes. Ainsi, nous nous concentrerons sur des couches minces de quelques angströms d'épaisseur de métaux de transition $3d$, car nous savons que la MCA est forte aux surfaces et interfaces. Il nous reste donc à trouver un moyen d'augmenter la MCA. De récents travaux, notamment utilisant le graphène ont montré que l'anisotropie magnéto-cristalline de la couche sur laquelle est déposée ce matériau est substantiellement modifiée. De tels systèmes sont dits hybrides en spintronique moléculaire, et sont particulièrement intéressants dans le cas de systèmes comme le graphène qui sont essentiellement composés de carbone. En effet, le carbone ne possède pas d'orbitales d , il est donc non-magnétique, et son couplage spin-orbite est nul. Comment expliquer de telles variations d'anisotropie ? Ces systèmes, basés sur la spintronique organique sont particulièrement intéressants, nous pouvons imaginer la création de nombreux dispositifs comme nous l'a montré l'électronique organique. L'idée générale de cette dernière est de remplacer les composants électroniques par des molécules, que ce soit des films moléculaires : le graphène par exemple, ou des molécules isolées. Ainsi, plusieurs dispositifs moléculaires ont reproduit efficacement les propriétés de dispositifs traditionnels : diodes électroluminescentes organiques [10], cellules photovoltaïques organiques [11], ... Malgré de probants résultats, les mécanismes impliqués dans ces phénomènes ne

sont pas exhaustivement compris. Cette thèse vise donc à expliquer des résultats similaires en spintronique d'un point de vue de la théorie et de la simulation.

L'objectif de cette thèse est d'essayer de comprendre en détails les phénomènes impliqués et leurs origines. Ainsi, dans le premier chapitre de ce manuscrit nous détaillerons les théories et méthodes de calcul employées. En effet, expérimentalement, la MCA est une grandeur faible et complexe à déterminer. Sur le plan théorique la résolution analytique est impossible, et nous devons avoir recours à une résolution numérique qui est longue et souvent fastidieuse. Ainsi, il arrive que pour des systèmes complexes, établir une convergence peut être très chronophage. Les systèmes considérés dans cette thèse étant souvent assez complexes, les temps de calcul peuvent parfois être très élevés. Il est donc nécessaire de développer des méthodes approchées facilitant la simulation des systèmes. Plusieurs options ont été proposées, basées soit sur le théorème de Force (FT) [12] [13], soit sur la théorie des perturbations au second ordre (2PT) [9] [14] [15]. Ces deux options peuvent en outre permettre de fournir une décomposition locale et "orbitale" de l'anisotropie magnéto-cristalline [16] [17], nécessaire pour notre étude. La première approche (FT) détaillée dans le premier chapitre est celle qui a été retenue pour nos calculs, car il apparaît que son domaine de validité est plus étendu que celui de la théorie des perturbations au second ordre [18].

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons une première étude dédiée aux codes de calcul utilisés : Quantum ESPRESSO [19], Quantum ATK [20] et TB [21]. Ceux-ci sont basés sur différentes théories et méthodes : théorie de la fonctionnelle densité pour les deux premiers, et liaisons fortes "fait-maison" pour le dernier, toutes deux explicitées au chapitre premier. Le théorème de Force est utilisé et validé lors du chapitre 2. Dans la bibliographie usuelle de la spintronique et de l'anisotropie magnéto-cristalline, beaucoup d'articles théoriques ont été publiés sur des résultats obtenus par l'intermédiaire d'un unique code et/ou d'une unique méthode, QE par exemple. Les codes disponibles pour de tels calculs sont nombreux, et parfois très différents, comme nous l'expliquerons dans le second chapitre. Cependant, ils doivent tous permettre de calculer l'anisotropie magnéto-cristalline. L'idée est ici de montrer que les codes choisis (QE, QATK et TB) sont cohérents entre eux : les résultats parus auparavant doivent être peu dépendants du code utilisé. Nous allons donc nous baser sur des systèmes relativement simples, facilement reproductibles d'un code à l'autre. L'anisotropie magnéto-cristalline étant une grandeur complexe, nous ne chercherons pas à être quantitatif, mais plutôt semi-quantitatif, et que les tendances générales sont les mêmes quel que soit le code utilisé. Cependant, bien qu'une même tendance se dégage pour les codes utilisés, les résultats ne sont pas

identiques. Nous chercherons donc à mettre en exergue l'origine des subtiles différences entre les résultats fournis par nos trois codes. Par cette comparaison, des propriétés intéressantes de l'anisotropie magnéto-cristalline des couches minces des métaux de transition $3d$ sont donc mises en lumière.

Une fois que nous savons nos outils cohérents entre eux et que les tendances générales de certains systèmes sont confirmées, nous chercherons à piloter l'anisotropie magnéto-cristalline. Pour ce faire, dans le troisième chapitre nous nous sommes penchés sur plusieurs aspects de celle-ci et sur plusieurs phénomènes, tous capables, ou du moins susceptibles, de jouer un rôle non-négligeable sur cette dernière. Cependant, ces phénomènes ne sont pas forcément adaptés à d'éventuels expérimentations ou à la création de dispositifs, mais ils peuvent nous renseigner ou nous guider dans une recherche expérimentale. Comme nous l'avons écrit auparavant lors de la présentation de la MCA, celle-ci dépend de la nature des atomes impliqués, de la structure cristallographique du système, des symétries, ... Ainsi, nous nous basons sur ces idées pour développer ce chapitre : contraintes mécaniques déformant la structure cristallographique, systèmes hybrides couplant des orbitales magnétiques et non-magnétiques, ... Il semblerait que de tels résultats puissent être généralisés à d'autres systèmes.

Nous avons désormais en notre possession des outils robustes ainsi que diverses pistes pour contrôler l'anisotropie magnéto-cristalline. Comme nous l'avons écrit en préambule de cette introduction, une grande anisotropie uniaxiale est souhaitée pour les mémoires informatiques, et elle peut être obtenue par le biais de systèmes hybrides. Parmi ceux-ci, le graphène : réseau bidimensionnel en nid d'abeilles d'atomes de carbone, et le fullerène [22] : molécule en forme de ballon de football d'atomes de carbone, déposés sur des matériaux ferromagnétiques, ont montré des propriétés intéressantes : magnéto-résistivité [23], anisotropie magnéto-cristalline [24]... Si nous souhaitons comprendre les variations, parfois brusques, de l'anisotropie induites par le dépôt de ces composés du carbone, il nous est nécessaire de comprendre la nature de l'interaction mise en jeu entre les atomes de carbone et le matériau ferromagnétique [25] [26]. L'appellation système "hybride" prend ici tout son sens lorsque nous comprenons que l'hybridation d'orbitales est au centre de cette interaction : principalement entre l'orbitale p_z des atomes de carbone et l'orbitale d_{z^2} du matériau ferromagnétique, et notamment dans le cas du cobalt [27]. De plus, cette hybridation est directionnelle, c'est-à-dire qu'elle concerne essentiellement la direction z des systèmes considérés. Cette favorisation d'une direction peut donc permettre de modifier une seule orbitale. Ainsi, le quatrième chapitre de ce manuscrit a pour objectif de comprendre plus en profondeur la nature de

cette interaction et de cette hybridation entre les atomes de carbone et les atomes de cobalt, en comparant plusieurs molécules à base de carbone déposées sur une couche mince de Co hcp (0001).

Au commencement de cette introduction, nous avons cité des phénomènes de magnéto-résistivité. Dans notre cinquième et dernier chapitre, nous nous intéressons aux magnéto-résistivités par effet tunnel, qui peuvent être mesurées par l'intermédiaire d'une pointe polarisée d'un microscope à effet tunnel (STM) se déplaçant à quelques angströms de la surface d'un matériau. Un flux de courant passant d'un tel matériau à une telle pointe dépendra très fortement de leurs aimantations respectives. Comme expliqué en préambule de cette introduction, ces phénomènes ont un intérêt tout particulier dans le stockage de données [28] [29]. Une telle magnéto-résistance est observée pour des spins colinéaires (TMR), mais nous pouvons, par analogie avec l'anisotropie magnéto-cristalline, décrire et observer une seconde magnéto-résistance dépendant du couplage spin-orbite, et donc d'aimantations orthogonales (TAMR) [30] [31]. Tout comme la MCA, la TAMR est très attractive pour les applications en spintronique [32] [33]. Cette dernière a notamment été observée en STM dans un système qui sera l'objet de notre dernier chapitre : une bicouche de fer en épitaxie parfaite sur une couche mince de tungstène bcc (110) [30]. Elle a depuis été observée dans des systèmes variés : surfaces ferromagnétiques [34] [35], jonction tunnel [31] [36] [37], ... Cependant, dans les métaux de transition $3d$, nous pouvons drastiquement augmenter cette TAMR par la déposition d'adatoms isolés [38] [39] et par la formation d'alliages [40]. Ainsi, nous allons nous pencher sur l'étude de la MCA, de la TMR et de la TAMR en comparant une couche mince d'un matériau ferromagnétique simple : Fe bcc (110), et l'alliage cité précédemment fer-tungstène, sur lesquels nous allons déposer une molécule de C_{60} dans notre ultime chapitre 5.

Table des matières

Introduction	7
1 Anisotropie magnétique : généralités et méthodes de calcul	19
1.1 Méthodes numériques de calcul pour la MCA	21
1.1.1 Théorie de la fonctionnelle densité (DFT)	22
1.1.2 Méthode des liaisons fortes (TB)	31
1.1.3 Théorème de Force (FT)	34
1.1.4 Méthode employée	38
1.2 Résistances magnétiques par effet tunnel	40
1.2.1 Magnéto-résistance par effet tunnel (TMR)	41
1.2.2 Magnéto-résistance anisotrope par effet tunnel (TAMR)	41
1.2.3 Méthode numérique de calcul de TMR et TAMR	42
1.3 Anisotropie de forme et anisotropie magnéto-cristalline	43
2 Etude systématique et comparative de couches minces de Fe, Co et Ni	47
2.1 Présentation des couches minces étudiées	49
2.1.1 Paramètres de calcul	49
2.1.2 Systèmes étudiés	50
2.1.3 Validité du théorème de Force et pertinence de la taille de l'échantillonnage	50
2.2 Résultats	53
2.2.1 Influence de l'épaisseur	53
2.2.2 MCA par couche	53

TABLE DES MATIÈRES

2.2.3	Limite aux grandes épaisseurs	55
2.2.4	Analyse de la structure de bandes	58
3	Piloter l'anisotropie magnétique	65
3.1	Influence des contraintes mécaniques	67
3.1.1	Anisotropie totale	68
3.1.2	Anisotropie par orbitale	69
3.2	Systèmes hybrides	71
3.2.1	Interfaces avec matériaux carbonés	71
3.2.2	Matériaux bidimensionnels et matériaux ponctuels	72
3.2.3	Ajout de contraintes mécaniques	73
3.3	Remplissage et niveaux de Fermi	76
3.4	Influence du substrat	79
3.5	Un système intéressant : quatre couches de Fe bcc (001)	83
3.5.1	A la recherche d'un bon substrat : Chrome bcc (001)	83
3.5.2	Interface Fe-Cr (001)	85
4	Impact de systèmes à base de carbone sur la MCA du cobalt hcp (0001)	95
4.1	Systèmes étudiés	97
4.1.1	Géométrie du graphène sur Co hcp (0001)	97
4.1.2	Géométrie d'adsorption du C ₆₀ sur Co hcp (0001)	98
4.1.3	Présentation des deux systèmes étudiés	98
4.1.4	Un troisième système : Fullerène incrusté dans une couche mince de cobalt hcp (0001)	100
4.2	MCA	101
4.2.1	MCA par couche	101
4.2.2	Variation de la MCA dans le plan	103
4.2.3	MCA intégrée par plan	106
4.2.4	Réseau triangulaire d'atomes de carbone sur Co hcp (0001)	106
4.2.5	Densité d'atomes de carbone par atome de cobalt	108

TABLE DES MATIÈRES

4.3	Nids de fullerène	111
4.3.1	Étude énergétique	111
4.3.2	Densités d'état électroniques dans le vide	113
5	MCA et magnéto-résistances de fullerènes déposés sur des couches minces de Fe et Fe-W	121
5.1	Couches minces de fer et alliage fer-tungstène	123
5.1.1	Présentation des systèmes	123
5.1.2	Sans couplage spin-orbite	124
5.1.3	Avec couplage spin-orbite	124
5.2	Déposition de fullerènes	131
5.2.1	Géométrie d'adsorption du fullerène	131
5.2.2	Sans couplage spin-orbite (TMR)	132
5.2.3	Avec couplage spin-orbite (TAMR et MCA)	133
	Conclusion	139
A	Anisotropie de forme	143
B	Formalisme de Bardeen et approximation de Tersoff-Hamann	147
B.1	Formalisme de Bardeen	147
B.2	Approximation de Tersoff-Hamann	153
C	Puits quantiques et oscillations de la MCA	155
C.1	Modélisation des données	155
C.2	Puits quantiques	158
D	Traitement en théorie des perturbations au second ordre du couplage spin-orbite	161
E	Déposition de graphène sur Fe bcc (110) et Ni fcc (111)	165
F	Détermination des paramètres du code de liaisons fortes TB	169

Chapitre 1

Anisotropie magnétique : généralités et méthodes de calcul

A une vache près hein, c'est pas une science exacte!

Karadoc - Kaamelott

Comme nous l'avons écrit précédemment en guise d'introduction, l'anisotropie magnétique a connu un grand essor au cours des dernières années, notamment pour le stockage de données, mais il est important d'explicitier certains points. En effet, celle-ci désigne un phénomène aux origines physiques distinctes et multiples : nous considérerons d'une part l'anisotropie de forme, et d'autre part l'anisotropie magnéto-cristalline. L'anisotropie de forme est proportionnelle au volume de matière et favorise toujours une aimantation colinéaire à la direction de sa plus grande dimension. Ainsi, l'étude de celle-ci ne porte que peu d'intérêt. La deuxième composante de l'anisotropie est l'anisotropie magnéto-cristalline, ou MCA. Elle est issue du couplage spin-orbite (SOC), et a quant à elle un comportement beaucoup plus complexe. C'est cette anisotropie qui nous intéressera tout particulièrement tout au long de cette thèse. La MCA étant une grandeur extrêmement importante qui a des conséquences très fortes sur le comportement des matériaux magnétiques mais sa détermination expérimentale est assez directe. Il est donc essentiel de développer des outils numériques assez robustes pour pouvoir calculer cette grandeur. Cependant la MCA est en générale très faible et difficile à calculer précisément car elle dépend en outre de nombreux paramètres et détails de calculs, nous ne chercherons donc pas à être parfaitement quantitatifs, mais plutôt à être semi-quantitatifs et donner des tendances sur les propriétés générales sur l'anisotropie magnéto-cristalline. Ce chapitre traitera de la théorie et des méthodes de calcul employées pour déterminer la MCA dans ce manuscrit.

CHAPITRE 1. ANISOTROPIE MAGNÉTIQUE : GÉNÉRALITÉS ET MÉTHODES DE CALCUL

La première section de ce chapitre porte donc sur les théories et méthodes numériques employées pour l'obtention des résultats présentés dans les chapitres suivants. Dans un premier temps, nous reviendrons sur deux théories qui forment les fondements des codes de calcul utilisés, la théorie de la fonctionnelle densité, ou DFT, et la méthode des liaisons fortes, ou TB. Enfin, sera présenté un théorème, dit de Force, qui simplifie grandement les calculs effectués, et permet un gain de temps considérable.

La seconde section, quant à elle, s'intéresse aux résistances magnétiques par effet tunnel : la magnéto-résistance tunnel d'une part, entre des spins \uparrow et \downarrow , et la magnéto-résistance anisotrope tunnel d'autre part, entre une aimantation "dans le plan" et une aimantation "hors-plan". Celles-ci reposent sur des principes de conductivité entre une pointe STM et un matériau en fonction des aimantations de ceux-ci. Par le formalisme de Bardeen détaillé en annexe B, il apparaît que celles-ci sont proportionnelles aux densités des aimantations. Une méthode de calcul analogue au calcul de la MCA peut être employée pour les déterminer.

1.1 Méthodes numériques de calcul pour la MCA

Pour un système à plusieurs corps interagissants l'équation de Schrödinger non-relativiste s'écrit :

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \quad (1.1.1)$$

où le Hamiltonien H du système décrivant N électrons et M noyaux s'écrit :

$$H = \sum_{I=1}^M T_I + \sum_{i=1}^N T_i - e^2 \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{r_{iI}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{I \neq J}^M \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}}, \quad (1.1.2)$$

où,

$$T_i = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i \quad ; \quad T_I = -\frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I \quad (1.1.3)$$

Les deux premiers termes T_I et T_i représentent l'énergie cinétique des noyaux (I) et des électrons (i). Le troisième terme est l'interaction électrons-noyaux, le quatrième, l'interaction électrons-électrons et enfin le dernier, l'interaction noyaux-noyaux.

Nous considérons en général les noyaux comme fixes : il s'agit là de l'approximation de Born-Oppenheimer [41]. En effet, les noyaux ayant une masse M_I bien plus grande que celle des électrons m_i , seul le gaz d'électrons est mobile. Ainsi, nous pourrions considérer la solution à l'équation (1.1.1) comme étant le produit d'une fonction d'onde pour les noyaux et d'une fonction d'onde pour les électrons :

$$|\Psi\rangle = |\Psi_{\text{noyaux}}\rangle |\Psi_{\text{électrons}}\rangle. \quad (1.1.4)$$

On se limitera uniquement par la suite à la partie électronique de la fonction d'onde, et nous définirons ainsi une partie électronique au Hamiltonien et aux valeurs propres :

$$H_{\text{électrons}} |\Psi_{\text{électrons}}\rangle = E_{\text{électrons}} |\Psi_{\text{électrons}}\rangle, \quad (1.1.5)$$

où,

$$\begin{aligned} H_{\text{électrons}} &= \sum_{i=1}^N T_i - e^2 \sum_{I=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{r_{iI}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{r_{ij}}, \\ &= T + U + V. \end{aligned} \quad (1.1.6)$$

On a ainsi défini, une partie cinétique T d'électrons libres, une partie potentiel externe électronique V et une interaction électrons-électrons U dite de Hartree [42] [43] au Hamiltonien que nous étudions. Ce dernier terme U est difficile à

traiter, et nécessitera quelques approximations. Ainsi, nos travaux se baseront sur deux modèles différents, la théorie de la fonctionnelle densité et la méthode des liaisons fortes, qui seront développées dans cet ordre dans les sections suivantes.

1.1.1 Théorie de la fonctionnelle densité (DFT)

Ces travaux ont été réalisés en utilisant deux outils de calcul de DFT : Quantum ESPRESSO (QE) et Quantum ATK (QATK), que nous précisons ultérieurement. Une des caractéristiques de cette théorie est son approche *ab initio* en partie libre de paramètres ajustables.

Cadre général

La DFT est basée sur une idée remontant au début du siècle dernier émise par Thomas [44] et Fermi [45] : un problème à N corps dont la fonction d'onde possède $3N$ degrés de liberté peut se restreindre à un problème à 3 degrés de liberté dont l'inconnue est la densité d'état électronique n . Cette théorie est basée sur deux théorèmes, dits de Hohenberg-Kohn [46] [47].

Théorème 1. *Si nous considérons un gaz d'électrons, le potentiel externe agissant sur ces particules détermine l'état fondamental de ce système et la densité de charge correspondante. Ainsi, toutes les quantités physiques concernant cet état sont des fonctionnelles du potentiel externe. En raison de la correspondance biunivoque existant entre le potentiel externe V_{ext} et la densité électronique de l'état fondamental $n(\mathbf{r})$, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique et universelle de la densité électronique, soit :*

$$E = E[n(\mathbf{r})].$$

Démonstration. Par l'absurde, si nous considérons deux potentiels externes différents plus qu'à une constante près, $V_{ext}^1 \neq V_{ext}^2 + \text{constante}$, tous deux associés à une même densité d'états électronique n_r , nous avons ainsi deux Hamiltoniens différents, H^1 et H^2 , dont les états fondamentaux sont différents et associés respectivement aux états propres $|\psi^1\rangle$ et $|\psi^2\rangle$.

Ainsi, nous pouvons écrire l'état fondamental de H^1 , E^1 :

$$E^1 = \langle \psi^1 | H^1 | \psi^1 \rangle < \langle \psi^2 | H^1 | \psi^2 \rangle, \quad (1.1.7)$$

car $|\psi^2\rangle$ ne décrit pas l'état fondamental de H^1 . De plus, nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned}\langle\psi^2|H^1|\psi^2\rangle &= \langle\psi^2|H^2|\psi^2\rangle + \langle\psi^2|H^1 - H^2|\psi^2\rangle, \\ &= E^2 + \int [V_{ext}^1(\mathbf{r}) - V_{ext}^2(\mathbf{r})] n(\mathbf{r})d\mathbf{r}.\end{aligned}\quad (1.1.8)$$

Donc,

$$E^1 < E^2 + \int [V_{ext}^1(\mathbf{r}) - V_{ext}^2(\mathbf{r})] n(\mathbf{r})d\mathbf{r}.\quad (1.1.9)$$

Nous trouvons une relation similaire en intervertissant les deux indices 1 et 2. Ainsi, sommant ces deux inégalités, nous obtenons la relation suivante :

$$E^1 + E^2 < E^1 + E^2.\quad (1.1.10)$$

Ce qui est absurde. Ainsi, le premier théorème de Hohenberg-Kohn est validé. \square

Ainsi, une conséquence directe de ce premier théorème est que nous pouvons nous passer des positions $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ des N électrons, et considérer uniquement le potentiel $V(\mathbf{r})$:

$$n(\mathbf{r}) \rightarrow V(\mathbf{r}) \rightarrow \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N).$$

L'autre sens de cette implication est lui trivial la densité d'état est calculée directement à partir des fonctions d'onde :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \rightarrow n(\mathbf{r}).$$

Une seconde conséquence est qu'une variation du potentiel externe s'accompagnera d'une variation de la densité électronique $n(\mathbf{r})$. Nous pouvons alors écrire l'énergie du système :

$$E[n(\mathbf{r})] = F[n(\mathbf{r})] + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r}),\quad (1.1.11)$$

avec :

$$F[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})].\quad (1.1.12)$$

F est une fonctionnelle universelle où T est la vraie énergie cinétique du système, le second terme est issu du potentiel de Hartree et le dernier terme, l'énergie d'échange-corrélation. Ce terme contient toutes les différences entre l'énergie cinétique réelle et celle du système à particules fictives, ainsi que les différences entre les vraies énergies d'interaction et celles de Hartree. Ainsi, toutes les contributions

multicorps y sont contenues. Par conséquent, son évaluation est à la base même de la solution à une particule dans un champ effectif des méthodes modernes de calcul *ab initio* de structure électronique.

Ainsi la DFT est une méthode exacte, dont toute l'exactitude réside dans le terme $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$.

Nous noterons par ailleurs que les conséquences de ce premier théorème, et toute la physique qui en découle sont indépendantes de la base de fonctions d'onde choisie. Le second théorème induit le principe variationnel de la DFT.

Théorème 2. *Il existe une fonctionnelle universelle $E[n(\mathbf{r})]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique $n(\mathbf{r})$, valide pour tout potentiel externe. Pour un potentiel et un nombre d'électrons donnés, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, et la densité qui lui est associée correspond à la densité exacte $n_0(\mathbf{r})$ de l'état fondamental, c'est-à-dire, pour $n_0(\mathbf{r})$:*

$$\frac{\partial E[n(\mathbf{r})]}{\partial [n(\mathbf{r})]} = 0$$

Démonstration. Nous pouvons exprimer l'énergie comme une fonctionnelle de la densité : $E[n(\mathbf{r})]$. Si nous considérons un système donc l'état fondamental est donné par la densité électronique $n_0(\mathbf{r})$, nous avons une énergie E^0 . Considérant une seconde densité électronique $n_1(\mathbf{r})$, nous ne sommes plus à l'état fondamentale pour ce même système qui est à l'énergie E^1 . Ainsi par définition de l'état fondamental, $E^0 < E^1$. Ainsi, les fonctionnelles énergies associées à ces densités vont conduire à la relation :

$$E[n_0] < E[n_1]. \quad (1.1.13)$$

n_0 minimise bien la fonctionnelle énergie. \square

Équation de Kohn-Sham

La méthode de Kohn-Sham [48] se base donc sur ces deux théorèmes. Elle repose sur le même concept simple évoqué par Thomas et Fermi [44] [45] : remplacer un système d'électrons en interaction dans un potentiel réel par un système d'une pseudo-particule sans interaction dans un potentiel effectif. Pour ce faire, l'astuce de Kohn-Sham consiste à considérer la densité d'état électronique du système comme une somme de densités d'état de particules indépendantes. Ainsi comme nous l'avons écrit auparavant, nous pouvons formuler la fonctionnelle

énergie d'un système pour l'énergie cinétique T , l'interaction électron-électron de Hartree U et le potentiel électronique V comme définis dans l'équation (1.1.6) :

$$E[n] = \langle \Psi(n(\mathbf{r})) | T + U | \Psi(n(\mathbf{r})) \rangle + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1.1.14)$$

qui pourra être reformulée grâce aux théorèmes de Hohenberg-Kohn et à l'astuce de Kohn-Sham sous la forme :

$$E[n(\mathbf{r})] = T_{ind}[n(\mathbf{r})] + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})], \quad (1.1.15)$$

où T_{ind} est l'énergie cinétique d'électrons libres, le second terme, l'interaction réseau-électrons, le troisième terme, l'interaction électrons-électrons et où nous avons considéré le terme d'échange-corrélation E_{xc} qui contient en plus des termes d'échange et de corrélation, toutes les corrections à apporter par rapport à un système sans interaction induites par le processus de Kohn-Sham et sur lequel nous ferons toutes nos hypothèses. Par exemple, il contient la différence d'énergie cinétique entre le vrai système et le système d'électrons libres.

Ce terme, E_{xc} , est déterminé par différentes approximations : GGA [49] [50], LSDA [51], LDA [52], ... Celle que nous utiliserons dans ce manuscrit est l'approximation GGA sur laquelle nous reviendrons ultérieurement.

Ensuite, l'astuce de Kohn et Sham a été décrite formellement la densité électronique $n(\mathbf{r})$ comme la somme de densité d'électrons indépendants. Ainsi, le problème variationnel posé par l'équation de Kohn-Sham (1.1.16) peut se ramener à la recherche d'une solution d'une équation de type Schrödinger pour une particule isolée dans un potentiel effectif, ce dernier représentant toutes les interactions entre particules. Nous pouvons alors écrire une nouvelle équation de Kohn-Sham, qui n'est qu'une réécriture de (1.1.16) :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}[n(\mathbf{r})] \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (1.1.16)$$

où,

$$V_{\text{eff}}[n(\mathbf{r})] = V(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}). \quad (1.1.17)$$

Ainsi, nous nous sommes ramenés à un problème plus facilement solvable où ϕ_i est la solution de l'équation de Kohn-Sham (1.1.16). V_{eff} est appelé potentiel effectif et $V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\partial n(\mathbf{r})}$ le potentiel d'échange et corrélation.

De plus, nous pouvons écrire $n(\mathbf{r}) = \sum_i^{\text{occ}} |\phi_i(\mathbf{r})|^2$, qui est la sommation de tous les

états occupés. Ainsi, il apparaît clairement que nous sommes ramenés à un schéma auto-cohérent (*self-consistent-field* : SCF) où l'équation de Schrödinger doit être résolue itérativement en fonction de n .

Ce schéma auto-cohérent est donc défini de la façon suivante : nous considérons une densité initiale $n(\mathbf{r})$ à partir de laquelle nous calculons le nouveau potentiel effectif V_{eff} , puis nous résolvons l'équation de Kohn-Sham (1.1.16). De cette résolution, nous obtenons la nouvelle densité électronique $n'(\mathbf{r})$. Si la solution est considérée comme un champ auto-cohérent, c'est-à-dire satisfaisant un certain seuil de différence entre deux solutions successives, alors le calcul est terminé et nous pouvons extraire les grandeurs qui nous intéressent. Si ce n'est pas le cas, nous redémarrons le calcul avec la nouvelle densité électronique calculée.

Magnétisme non-colinéaire

Le modèle précédent ne prend pas en compte les composantes en spin et le magnétisme nécessaire au calcul de l'anisotropie magnétique. Considérons un champ magnétique $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ couplé à notre gaz d'électrons. Il est possible de faire une généralisation du premier théorème de Hohenberg-Kohn, en considérant que le pendant du champ magnétique pour la fonction d'onde est le spin σ_i , et pour la densité électronique, l'aimantation du système $\mathbf{m}(\mathbf{r})$:

$$\{n(\mathbf{r}), \mathbf{m}(\mathbf{r})\} \rightarrow \{V(\mathbf{r}), \mathbf{B}(\mathbf{r})\} \rightarrow \Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N).$$

Ainsi, comme développé dans la partie précédente, toutes les observables seront cette fois des fonctionnelles de $n(\mathbf{r})$ et de $\mathbf{m}(\mathbf{r})$: l'énergie totale du système s'écrira ainsi :

$$E_B[n(\mathbf{r}), \mathbf{m}(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r}), \mathbf{m}(\mathbf{r})] + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int \mathbf{B}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{m}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r}), \mathbf{m}(\mathbf{r})]. \quad (1.1.18)$$

De la même manière que dans le cas non-magnétique, il existe une variante de l'équation de Kohn-Sham pour le spinneur $(\phi_i^\uparrow, \phi_i^\downarrow)$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}[n(\mathbf{r})] - \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] (\phi_i^\uparrow(\mathbf{r}), \phi_i^\downarrow(\mathbf{r})) = \epsilon_i (\phi_i^\uparrow(\mathbf{r}), \phi_i^\downarrow(\mathbf{r})), \quad (1.1.19)$$

où,

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}), \quad (1.1.20)$$

$$\mathbf{B}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \mathbf{B}_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \mathbf{B}_{xc}(\mathbf{r}), \quad (1.1.21)$$

Ici, nous avons introduit un potentiel et un champ magnétique d'échange-corrélation $V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}(n(\mathbf{r}), |\mathbf{m}(\mathbf{r})|)}{\partial n(\mathbf{r})}$ et $\mathbf{B}_{xc}(\mathbf{r}) = -\frac{\partial E_{xc}(n(\mathbf{r}), |\mathbf{m}(\mathbf{r})|)}{\partial \mathbf{m}(\mathbf{r})} \frac{\mathbf{m}(\mathbf{r})}{|\mathbf{m}(\mathbf{r})|}$, respectivement. Ces deux grandeurs sont celles qui minimisent l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} par rapport à la densité électronique pour le potentiel, et l'aimantation pour le champ magnétique, en référence au second théorème de Hohenberg-Kohn. Nous pouvons désormais écrire ces deux grandeurs :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^{\text{occ}} |\phi_i^\uparrow(\mathbf{r})|^2 + |\phi_i^\downarrow(\mathbf{r})|^2, \quad (1.1.22)$$

$$\mathbf{m}(\mathbf{r}) = \sum_i^{\text{occ}} \phi_i^{*\alpha}(\mathbf{r}) \boldsymbol{\sigma} \phi_i^\beta(\mathbf{r}), \quad (1.1.23)$$

ce qui nous montre ici encore le pendant auto-cohérent de cette théorie. Nous pouvons ainsi définir la matrice de densité de spin par :

$$\tilde{n}(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} n^{\uparrow\uparrow}(\mathbf{r}) & n^{\uparrow\downarrow}(\mathbf{r}) \\ n^{\downarrow\uparrow}(\mathbf{r}) & n^{\downarrow\downarrow}(\mathbf{r}) \end{pmatrix}, \quad (1.1.24)$$

et nous avons ainsi :

$$n(\mathbf{r}) = \text{Tr}[\tilde{n}(\mathbf{r})], \quad (1.1.25)$$

$$\mathbf{m}(\mathbf{r}) = \text{Tr}[\tilde{n}(\mathbf{r}) \cdot \boldsymbol{\sigma}]. \quad (1.1.26)$$

L'anisotropie magnétique étant issue d'une brisure de l'invariance par symétrie sphérique de l'aimantation du système, il faut désormais modifier notre modèle pour y parvenir. C'est ce que fait le couplage spin-orbite qui est une correction relativiste du modèle précédent.

Corrections relativistes

En mécanique quantique relativiste, un électron libre est décrit par l'équation de Dirac,

$$i\hbar\gamma^\mu \frac{\partial \phi}{\partial X^\mu} = mc\phi, \quad (1.1.27)$$

avec,

$$\gamma^0 = \begin{pmatrix} \mathbb{1} & 0 \\ 0 & -\mathbb{1} \end{pmatrix}, \gamma = \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & 0 \end{pmatrix}, \quad (1.1.28)$$

où $X^\mu = (ct, x, y, z)$, et $\boldsymbol{\sigma}$ représentent les matrices de Pauli,

$$\sigma^x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma^y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma^z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (1.1.29)$$

La solution ϕ d'une telle équation s'écrit sous la forme d'un bi-spinneur :

$$\phi(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} \psi_1(\mathbf{r}, t) \\ \psi_2(\mathbf{r}, t) \\ \chi_1(\mathbf{r}, t) \\ \chi_2(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix}. \quad (1.1.30)$$

Nous pouvons réécrire l'équation (1.1.27) en décomposant sa partie temporelle et sa partie spatiale :

$$i\hbar\gamma^0 \frac{\partial\phi}{\partial X^0} + i\hbar\gamma^i \frac{\partial\phi}{\partial X^i} = mc\phi \iff i\hbar\gamma^0 \frac{\partial\phi}{\partial t} = mc^2\phi - i\hbar\gamma^i \frac{\partial\phi}{\partial X^i}, \quad i \in x, y, z. \quad (1.1.31)$$

En remarquant que $\gamma^0\gamma^0 = \mathbb{1}$,

$$i\hbar \frac{\partial\phi}{\partial t} = \gamma^0 mc^2\phi + \gamma^0\gamma^i \mathbf{p}\phi, \quad p_i = -i\hbar\nabla^i. \quad (1.1.32)$$

Nous poserons pour la suite $\alpha = \gamma^0\gamma$ et $\beta = \gamma^0$, ce qui nous mène à réécrire (1.1.32) :

$$i\hbar \frac{\partial\phi}{\partial t} = c\alpha \cdot \mathbf{p}\phi + \beta mc^2\phi = H\phi. \quad (1.1.33)$$

En considérant que notre électron libre est présent dans le champ magnétique $A^\mu = (c\Phi, \mathbf{A})$ d'un réseau cristallin, l'équation (1.1.27) devient :

$$\gamma^\mu \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial X^\mu} - \frac{e}{c} A_\mu \right] \phi = mc\phi. \quad (1.1.34)$$

En effet, le Lagrangien d'un tel système s'écrit :

$$\mathcal{L} = m\vec{r}^2 + \frac{e}{c} \vec{r} \cdot \mathbf{A} - e\Phi, \quad (1.1.35)$$

en utilisant les relations des coordonnées généralisées,

$$p_i = \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\dot{r}_i} = m\dot{r}_i + \frac{e}{c} A_i. \quad (1.1.36)$$

Ainsi, le moment du système s'écrit $\mathbf{\Pi} = \mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}$, ce qui nous permet de formuler le Hamiltonien de Pauli suivant à partir de l'équation (1.1.33) :

$$H = c\alpha \cdot \mathbf{\Pi} + \beta mc^2 + e\Phi, \quad (1.1.37)$$

$$H = c\boldsymbol{\alpha} \left[\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right] + \beta mc^2 + e\Phi. \quad (1.1.38)$$

L'équation précédente peut s'écrire grâce au spineur (ψ, χ) sous la forme d'un système d'équation, où l'hamiltonien ne lie pas les fonctions d'ondes ψ et χ :

$$\begin{cases} H\psi = mc^2\psi + e\Phi\psi + c\boldsymbol{\sigma} \left[\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right] \chi \\ H\chi = -mc^2\chi + e\Phi\chi + c\boldsymbol{\sigma} \left[\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right] \psi \end{cases} \quad (1.1.39)$$

et, nous allons considérer des solutions stationnaires en supposant A^μ statiques. Les solutions seront donc du type $\psi = \tilde{\psi}e^{-i\frac{Et}{\hbar}}$ et similairement pour χ , avec $E = mc^2 + \epsilon$, où mc^2 est l'énergie de masse. La seconde équation du système peut être réécrite :

$$\epsilon\chi = -2mc^2\chi + e\Phi\chi + c\boldsymbol{\sigma} \left[\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right] \psi. \quad (1.1.40)$$

Or, dans la limite des faibles vitesses, c'est-à-dire la limite non-relativiste, $\epsilon \ll mc^2$ et $e\Phi \ll mc^2$,

$$\chi = \frac{1}{2m}\boldsymbol{\sigma} \left[\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right] \psi. \quad (1.1.41)$$

A partir de la première équation du système (1.1.39), nous pouvons écrire

$$H^{NR} = \frac{1}{2m} \left[\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right]^2 + e\Phi. \quad (1.1.42)$$

Nous pouvons retrouver cette équation à partir des transformations de Foldy-Wouthuysen appliquées à un champ magnétique statique [53], qui permettent de décomposer les états et énergies propres du système en fonction du signe de ces dernières. Le Hamiltonien est alors décomposé entre une matrice paire, pour laquelle les états propres du spineur, ψ et χ , ne sont pas liés, ce qui est le cas avec le couplage spin-orbite, et une matrice impaire pour laquelle ils le sont.

Une telle transformation unitaire s'applique à l'état propre $\psi' = e^{iS}\psi$, où l'opérateur $S = -\frac{i}{2m} \times$ (terme impair) dépend des termes impairs. Par ces transformations, à partir de l'équation (1.1.38), le nouvel Hamiltonien s'écrira :

$$H' = \beta \left[m^2c^4 + c^2 \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (1.1.43)$$

où $\beta = \pm 1$, en fonction des nouvelles fonctions d'onde du spineur, ψ' et χ' . Dans la limite non-relativiste, nous retrouvons bien le même résultat.

Au premier ordre, l'effet Zeeman apparaît $H_{\text{Zeeman}} = -\mu_B \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}$, où $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$. Au second ordre, nous avons trois termes :

$$\begin{cases} H_{\text{Mass-velocity}} = -\frac{p^4}{8m^2c^2} \\ H_{\text{Darwin}} = \frac{e\hbar^2}{8m^2c^2} \Delta\Phi \\ H_{\text{Spin-orbite}} = \frac{e\hbar}{4m^2c^2} (\nabla\Phi \times \mathbf{p}) \cdot \boldsymbol{\sigma} \end{cases} \quad (1.1.44)$$

Les deux premières corrections sont diagonales en spin, la dernière est non diagonale. Ainsi, ces deux premiers termes sont considérés comme des corrections relativistes scalaires, alors que le dernier est purement relativiste. Ce dernier couple le spin aux degrés de liberté orbitaux : l'anisotropie magnétique vient de celui-ci ! Ce terme brise l'invariance sphérique du système, nous comprenons alors l'origine de l'anisotropie.

Dans le cas d'un système à potentiel sphérique $\nabla\Phi = \frac{\partial V}{\partial r}$, comme c'est le cas pour un atome, nous pourrions écrire $H_{\text{Spin-orbite}} = \xi(r)\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}$, avec $\mathbf{L} = \mathbf{e}_r \times \mathbf{p}$, \mathbf{e}_r étant le vecteur radial unitaire, $\mathbf{S} = \frac{\sigma}{2}$, et $\xi(r)$, le paramètre du couplage spin-orbite.

Quantum ESPRESSO et Quantum ATK

A partir de l'équation à un corps de Kohn-Sham (1.1.16), nous développons la fonction d'onde $|\phi_i\rangle$, solution de $H^{KS}|\phi_i\rangle = \epsilon_i|\phi_i\rangle$, et le pseudopotentiel V_{eff} contenant toutes les interactions sur cet unique corps (interaction électron-ion, magnétisme, couplage spin-orbite, ...), sur des états $|\psi_\alpha\rangle$:

$$|\phi_i\rangle = \sum_{\alpha} c_{i\alpha}|\psi_\alpha\rangle. \quad (1.1.45)$$

Ainsi, en appliquant le Hamiltonien de Kohn-Sham H^{KS} à $|\phi_i\rangle$, nous obtenons :

$$\langle\psi_\alpha|H^{KS}\sum_{\beta} c_{i\beta}|\psi_\beta\rangle = \epsilon_i\langle\psi_\alpha|\sum_{\beta} c_{i\beta}|\psi_\beta\rangle, \quad (1.1.46)$$

$$\sum_{\beta} H_{\alpha\beta}^{KS} c_{i\beta} = \epsilon_i \sum_{\beta} S_{\alpha\beta} c_{i\beta}, \quad (1.1.47)$$

$$S_{\alpha\beta} = \langle\psi_\alpha|\psi_\beta\rangle. \quad (1.1.48)$$

Tous nos travaux en DFT ont été réalisés avec deux codes : Quantum ESPRESSO et Quantum ATK. Nous nous sommes placés dans l'approximation du gradient généralisée (GGA) dans la paramétrisation de Perdew, Berke et Ernzerhof (PBE) [50]. Cette approximation considère que la densité d'états électroniques n'est pas uniforme dans un système atomique ou moléculaire, et que celle-ci connaît donc des variations spatiales. Ainsi le terme d'échange-corrélation E_{xc} (1.1.15) ne dépendra pas seulement de la densité d'état n , mais aussi de son gradient ∇n .

La principale différence entre ces deux codes est la base sur laquelle les fonctions d'onde sont développées.

- Pour QE [54] [55], les états propres de Kohn-Sham et les pseudopotentiels V_{eff} sont développés sur une base d'ondes planes orthonormales et indépendantes de l'énergie ($S_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta}$). Cette base est en principe complète si nous considérons une infinité d'ondes planes. Dans la pratique nous définissons un rayon de coupure en énergie E_c ("cut-off") tels que seules les ondes planes dont l'énergie $\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ est inférieure à E_c sont considérées. L'avantage de cette base est qu'elle peut être systématiquement améliorée en augmentant le rayon de coupure mais elle nécessite des temps de calcul parfois très longs.
- Concernant QATK [56], les états propres sont des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (LCAO). Cette base n'est pas complète contrairement à la base d'ondes planes, mais de taille beaucoup plus restreinte ($S_{\alpha\beta}$ complexe). La description du système est dans son ensemble un peu moins précise (cela dépend de la qualité de la base) en revanche les temps de calcul sont largement plus faibles.

1.1.2 Méthode des liaisons fortes (TB)

Malgré la très bonne description fournie par les approches DFT, le temps de calcul reste souvent extrêmement long. Ainsi, nous avons également utilisé une approche semi-empirique basée sur la méthode des liaisons fortes (TB). Le principe en est le suivant : considérant l'équation de Schrödinger (1.1.1), $H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$, nous développons les états propres $|\Psi\rangle$ sur une base atomique (localisée) non orthogonale, $|\Psi\rangle = \sum_{i\lambda} C_{i\lambda}|i\lambda\rangle$, où λ représente les orbitales s , p ou d . Dans ce modèle, seuls sont considérés les électrons de valence qui contribuent le plus aux liaisons chimiques. Adoptant cette base, il vient :

$$\tilde{H}C = \epsilon\tilde{S}C, \quad (1.1.49)$$

où \tilde{H} est le Hamiltonien du système, \tilde{S} est la matrice formée des intégrales de recouvrement $S_{i\lambda,j\mu} = \langle i\lambda|j\mu\rangle$, ϵ est la valeur propre du système et C est un vecteur formé des coefficients de vecteurs propres ($C_{i\lambda}$).

Considérons à présent les différents termes du Hamiltonien :

$$\tilde{H}_{i\lambda,j\mu} = \langle i\lambda|\tilde{H}|j\mu\rangle = \langle i\lambda| \left[T + \sum_i V_i^{at} \right] |j\mu\rangle, \quad (1.1.50)$$

où $\sum_i V_i^{at}$ est le potentiel effectif approché par une somme de potentiels atomiques. Les éléments diagonaux s'écrivent :

$$\tilde{H}_{i\lambda,i\mu} = \epsilon_{i\lambda}^{at}\delta_{\lambda\mu} + \langle i\lambda| \sum_{k \neq i} V_k^{at} |i\mu\rangle. \quad (1.1.51)$$

Le premier terme correspond à l'énergie des orbitales localisées sur le site i ("on-site"). Le second est le champ cristallin, que nous négligerons par la suite (ou qui sera indirectement pris en compte dans le paramétrage des termes diagonaux).

Les éléments non-diagonaux s'écrivent :

$$\tilde{H}_{i\lambda,j\mu} = \epsilon_{j\mu}^{at} S_{i\lambda,j\mu} + \langle i\lambda | V_i^{at} | j\mu \rangle + \langle i\lambda | \sum_{k \neq i,j} V_k^{at} | j\mu \rangle, \quad (1.1.52)$$

les deux premiers termes n'impliquent que des intégrales à deux centres. Le troisième terme, beaucoup plus faible, implique des intégrales à trois centres. Les deux premiers termes seront regroupés et seront les seuls à être considérés, ils forment les termes de recouvrement $S_{i\lambda,j\mu}$ et les intégrales de saut $\beta_{i\lambda,j\mu}$, le troisième terme étant négligé. Cela permet d'utiliser les règles de transformation de Slater-Koster sur les intégrales de saut à deux centres.

Ainsi, TB est décrit par trois types de termes, les paramètres de Slater-Koster : les termes "on-site" $\epsilon_{i\lambda}$, de saut $\beta_{i\lambda,j\mu}$ et de recouvrement $S_{i\lambda,j\mu}$. Chacun de ces termes est ensuite écrit sous forme paramétrique en fonction de l'environnement et de la distance inter-atomique. Ces paramètres étant déterminés par une procédure d'ajustement sur des calculs DFT, principalement sur QE que nous retrouvons en annexe F.

Ce modèle doit être affiné pour prendre en compte les effets liés à la redistribution de charge. Dans les métaux, il faut notamment s'assurer de la neutralité de charge du fait de l'écrantage quasi-parfait. Nous introduisons ainsi un terme de neutralité locale (LCN : neutralité de charge locale) qui consiste à rajouter un terme de pénalisation à l'énergie du système :

$$E^{\text{LCN}} = \sum_i \frac{U_i^{\text{LCN}}}{2} (N_i - N_i^0)^2, \quad (1.1.53)$$

où U_i^{LCN} est la constante de neutralité de charge (LCN), N_i , la charge de Mulliken et N_i^0 , la charge imposée sur le site i .

En minimisant l'énergie, nous pouvons montrer que le Hamiltonien initial est "re-normalisé" par un terme proportionnel à l'écart de charge sur chaque site multiplié par les coefficient U_i :

$$\tilde{H}_{i\lambda,j\mu} = \tilde{H}_{i\lambda,j\mu}^0 + \left[\frac{U_i^{\text{LCN}}}{2} (N_i - N_i^0) + \frac{U_j^{\text{LCN}}}{2} (N_j - N_j^0) \right]. \quad (1.1.54)$$

Nous voyons donc que la neutralité de charge peut être assurée par un schéma auto-cohérent sur la charge. En diagonalisant le Hamiltonien précédent, et en écrivant

l'énergie totale à l'aide d'un terme de bandes (E_{band}) obtenu à partir des valeurs propres du Hamiltonien modifié nous nous apercevons que l'énergie de bandes doit être corrigé en ajoutant (1.1.53) un terme de double comptage soit :

$$E^{\text{tot}} = E_{\text{band}} - E^{dc} = \sum_{\alpha} f_{\alpha} \epsilon_{\alpha} - \sum_i \frac{U_i^{\text{LCN}}}{2} (N_i^2 - N_i^{0,2}), \quad (1.1.55)$$

où f est l'occupation des états, qui est généralement la distribution de *Fermi-Dirac* mais peut-être modifiée pour améliorer la convergence numérique.

Magnétisme colinéaire et non-colinéaire en liaisons fortes

Le modèle construit jusqu'à présent ne prend pas en compte le spin. Pour lever la dégénérescence en spin, nous introduisons ici le modèle de Stoner. A l'énergie totale décrite en (1.1.55), nous ajoutons de la même manière que la neutralité de charge, une interaction entre électrons :

$$E_{\text{Stoner}} = - \sum_{i\lambda} \frac{I_{i\lambda}}{4} M_{id}^2, \quad (1.1.56)$$

où $I_{i\lambda}$ est la paramètre de Stoner et M_{id} , l'aimantation des orbitales d . L'ajout de ces paramètres se fait de manière analogue à la neutralité de charge. La minimisation de l'énergie conduit à une renormalisation du Hamiltonien ou plus précisément de ses termes diagonaux (ici, les termes de recouvrement n'interviennent pas car l'aimantation est définie comme une différence de charge "nette" et pas de Mulliken) :

$$\epsilon_{i\lambda\sigma} = \epsilon_{i\lambda}^0 - \frac{I_{i\lambda}}{2} M_{id}\sigma, \quad (1.1.57)$$

avec $\sigma \pm 1$ (spin \uparrow / spin \downarrow). Ici aussi il y a un effet de double comptage, et nous pourrions écrire l'énergie totale :

$$E^{\text{tot}} = \sum_{\alpha} f_{\alpha} \epsilon_{\alpha} - \sum_i \frac{U_i^{\text{LCN}}}{2} (N_i^2 - N_i^{0,2}) + \sum_{i\lambda} \frac{I_{i\lambda}}{4} M_{i\lambda}^2. \quad (1.1.58)$$

Dans ce modèle, nous n'avons considéré que l'aimantation des orbitales d car elles seules sont responsables du magnétisme dans les métaux de transition. En pratique nous prenons $I_s = I_p = I_d/10$. Le paramètre de Stoner des électrons d , I_d étant déterminé par ajustement sur des calculs DFT (plus précisément sur la courbe d'aimantation en fonction du paramètre de maille de systèmes simples).

Ce modèle peut être très facilement généralisé au cas d'un magnétisme non-colinéaire. Il suffit de travailler à présent avec des spinneurs. Seuls les termes

diagonaux seront affectés. Les termes de saut, quant à eux, restent inchangés et ne possèdent pas de terme de couplage entre spin \uparrow et spin \downarrow . Le spineur (matrice 2×2) de termes diagonaux s'écrit alors :

$$\tilde{\epsilon}_{i\lambda} = \epsilon_{i\lambda}^0 \mathbb{1} - \frac{I_{i\lambda}}{2} \mathbf{M}_{id} \cdot \boldsymbol{\sigma}, \quad (1.1.59)$$

où $\mathbb{1}$ est la matrice identité et $\boldsymbol{\sigma}$ est le "vecteur" formé par les matrices de Pauli : $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$.

Couplage spin-orbite

Comme nous l'avons vu dans la section portant sur le couplage spin-orbite en DFT que $V^{\text{SOC}} = \xi(r) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$. En utilisant la décomposition en harmoniques sphériques $\langle r | i\lambda \rangle = R_{i\lambda}(r) Y_{i\lambda}(\theta, \phi)$.

Au Hamiltonien décrit jusqu'à présent, il nous suffira d'ajouter le terme :

$$V_{i\lambda\sigma,j\mu\sigma'}^{\text{SOC}} = \xi_{i\lambda\mu} \langle \lambda | \mathbf{L} | \mu \rangle \langle \sigma | \mathbf{S} | \sigma' \rangle \delta_{ij}, \quad (1.1.60)$$

avec,

$$\xi_{i\lambda} = \int_0^\infty R_{i\lambda}^2(r) \xi_i(r) r^2 dr. \quad (1.1.61)$$

Ce terme est également diagonal en site comme le terme de Stoner. En revanche il couple les différentes orbitales. Tout comme nous ajustons le paramètre de Stoner sur des calculs DFT, le couplage spin-orbite ξ l'est aussi.

1.1.3 Théorème de Force (FT)

Enoncé

Comme expliqué précédemment, la nécessité d'un calcul auto-cohérent implique l'utilisation de grandes ressources informatiques et un grand temps de calcul. Dans le cas d'un calcul avec couplage spin-orbite, la taille des matrices à considérer est $2N \times 2N$ par rapport au cas du magnétisme colinéaire où les matrices sont de taille $N \times N$. De plus, l'anisotropie magnétique que nous cherchons à extraire est petite (inférieur au meV par atome) et obtenir de telles précisions nécessite un grand nombre de cycle d'auto-cohérence. C'est pourquoi nous utiliserons le théorème de Force, qui est valide pour des matériaux ayant un faible couplage spin-orbite (0.05 eV) : les métaux de transition $3d$ conviennent parfaitement !

Théorème 3. *La variation d'énergie totale entre un calcul autocohérent sans couplage spin-orbite et un calcul avec ce couplage correspond au second ordre à la différence d'énergie de bandes d'un calcul non auto cohérent :*

$$\boxed{\Delta E_{tot} = \Delta E_{band.}}$$

Ainsi, dans un premier temps, pour simplifier les calculs, nous considérons un système sans couplage spin-orbite dont nous calculerons de manière auto-cohérente la densité de charge, comme décrites dans les sections DFT et TB. A partir de ces résultats, une étape supplémentaire consiste à ajouter le couplage spin-orbite et d'effectuer une seule diagonalisation qui nous permettra d'obtenir l'énergie de bande du système : $E = \int^{E_F} E n(E) dE$. Le temps de calcul est donc nettement réduit car nous ne considérons pas le couplage spin-orbite de manière auto-cohérente.

L'anisotropie magnétique (MAE) qui est définie comme la différence d'énergie du système sous deux aimantations différentes,

$$MAE^{FT} = \int^{E_F^1} E n_1(E) dE - \int^{E_F^2} E n_2(E) dE, \quad (1.1.62)$$

où les indices 1 et 2 représentent deux aimantations distinctes, et où les niveaux de Fermi, E_F^1 et E_F^2 , sont déterminés grâce à la conservation du nombre total d'électrons N_e du système :

$$N_e = \int^{E_F^1} n_1(E) dE = \int^{E_F^2} n_2(E) dE. \quad (1.1.63)$$

Démonstration. Si nous considérons l'énergie totale du système comme étant :

$$E_{tot} = \int^{E_F} E n(E) dE - E_{dc}, \quad (1.1.64)$$

où E_{dc} est l'énergie de double comptage. Dans le modèle de Stoner, nous pouvons écrire l'énergie totale :

$$\begin{aligned} E_{tot} &= E_{band} + \sum_i \frac{I_d}{4} m_i^2, \\ E_{dc} &= - \sum_i \frac{I_d}{4} m_i^2. \end{aligned} \quad (1.1.65)$$

Etudions l'effet de l'ajout du couplage spin-orbite, qui peut être considéré comme une petite perturbation provoquée par un potentiel extérieur $\delta V_{ext} = \xi_d \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$. Ce

potentiel extérieur induit δV_{ind} une modification du moment magnétique, et donc une modification du Hamiltonien :

$$\begin{aligned}\delta V &= \delta V_{\text{ext}} + \delta V_{\text{ind}}, \\ \delta V_{\text{ind}} &= \sum_{i,\sigma} |i, \sigma\rangle \delta \epsilon_{i,\sigma} \langle i, \sigma|, \\ \delta \epsilon_{i,\sigma} &= -\frac{1}{2} I_d \delta m_{i,\sigma}, \\ H &= H_0 + \delta V_{\text{ext}} + \delta V_{\text{ind}}.\end{aligned}\tag{1.1.66}$$

Etudions la variation du terme de bandes lié à cette perturbation :

$$\begin{aligned}E_{\text{band}} &= \sum_{\alpha} f_{\alpha} \langle \alpha | H | \alpha \rangle \\ &= \sum_{\alpha} \langle \alpha | H_0 + \delta V_{\text{ext}} | \alpha \rangle + \sum_{\alpha} f_{\alpha} \langle \alpha | \delta V_{\text{ind}} | \alpha \rangle \\ \sum_{\alpha} f_{\alpha} \langle \alpha | \delta V_{\text{ind}} | \alpha \rangle &= \sum_{\alpha} \sum_{i,\sigma} f_{\alpha} \langle \alpha | i, \sigma \rangle \delta \epsilon_{i,\sigma} \langle i, \sigma | \alpha \rangle \\ &= \sum_{i,\sigma} \sum_{\alpha} f_{\alpha} \langle \alpha | i, \sigma \rangle \langle i, \sigma | \alpha \rangle \delta \epsilon_{i,\sigma} \\ &= \sum_{i,\sigma} n_{i,\sigma} \delta \epsilon_{i,\sigma}.\end{aligned}\tag{1.1.67}$$

Le terme de double comptage est lui aussi affecté par la perturbation, celle-ci induisant une perturbation de l'aimantation :

$$\begin{aligned}E_{dc} &= - \sum_i \frac{I_d}{4} (m_i + \delta m_i)^2 \\ &= - \sum_i \frac{I_d}{4} (m_i^2 + 2m_i \delta m_i) \\ &= E_{dc}^0 + \delta E_{dc}\end{aligned}\tag{1.1.68}$$

Si nous nous basons sur les équations (1.1.66) et (1.1.67), nous pouvons réécrire le terme :

$$\sum_{i,\sigma} n_{i,\sigma} \delta \epsilon_{i,\sigma} = -\frac{I_d}{2} \sum_{i,\sigma} n_{i,\sigma} \delta m_{i,\sigma}.\tag{1.1.69}$$

Par ailleurs, nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned}n_{i,\uparrow} &= \frac{n_i + m_i}{2}, \\ n_{i,\downarrow} &= \frac{n_i - m_i}{2}.\end{aligned}\tag{1.1.70}$$

Donc l'équation (1.1.69) peut être réécrite :

$$\begin{aligned}
 \sum_{i,\sigma} n_{i,\sigma} \delta \epsilon_{i,\sigma} &= -\frac{i_d}{2} \sum_i \left[\frac{n_i + m_i}{2} \delta m_i - \frac{n_i - m_i}{2} \delta m_i \right] \\
 &= -\frac{I_d}{2} \sum_i m_i \delta m_i \\
 &= \delta E_{dc}.
 \end{aligned} \tag{1.1.71}$$

Ainsi, les variations du double comptage sont parfaitement compensées les variations induites de l'énergie de bande, ce qui revient à négliger les effets d'auto-cohérence, et par conséquent, nous pouvons écrire le théorème de force :

$$\Delta E_{\text{tot}} = \Delta E_{\text{band}} = \sum_{\alpha} f_{\alpha} \langle \alpha | \delta V_{\text{ext}} | \alpha \rangle. \tag{1.1.72}$$

□

Version grand canonique

De ce théorème, il existe une version grand canonique [16] [57] que nous utiliserons car elle permet de déterminer correctement les grandeurs locales. Si nous considérons E_F , le niveau de Fermi du système sans couplage spin-orbite. Nous écrivons les niveaux de Fermi pour les deux aimantations distinctes comme étant $E_F^i = E_F + \delta_i$, $i = 1, 2$.

Au premier ordre en δ_i , il est possible d'écrire :

$$\begin{aligned}
 \text{MCA}^{FT_{gc}} &= \int^{E_F} E \Delta n(E) dE + E_F (\delta_1 n_1(E_F) - \delta_2 n_2(E_F)) \\
 &= \int^{E_F} (E - E_F) \Delta n(E) dE,
 \end{aligned} \tag{1.1.73}$$

ce qui permet de nous affranchir des niveaux de Fermi différents et du nombre d'électrons. Cette version grand canonique nous alloue une fiable décomposition spatiale de l'énergie d'un système. La raison sous-jacente provient de l'ensemble statistique utilisé : canonique d'une part, grand-canonique d'autre part. Contrairement à la version canonique de ce théorème, la "bonne" variable est le niveau de Fermi E_F , et non le nombre total d'électrons. Cette "bonne" variable est mieux adaptée pour une description spatiale [58]. La différence dans la répartition spatiale entre les deux versions de ce théorème sont exposées en figure 1.1.

Ainsi, nous pourrions décomposer la MCA par site i , par point de la zone de Brillouin k et par orbitale λ :

$$\begin{aligned} \text{MCA}^{FTgc} &= \sum_{i,k,\lambda} \text{MCA}_{i,k,\lambda}^{FTgc} \\ \text{MCA}_{i,k,\lambda}^{FTgc} &= \int^{E_F} (E - E_F) \Delta n_{i,k,\lambda}(E) dE \end{aligned} \quad (1.1.74)$$

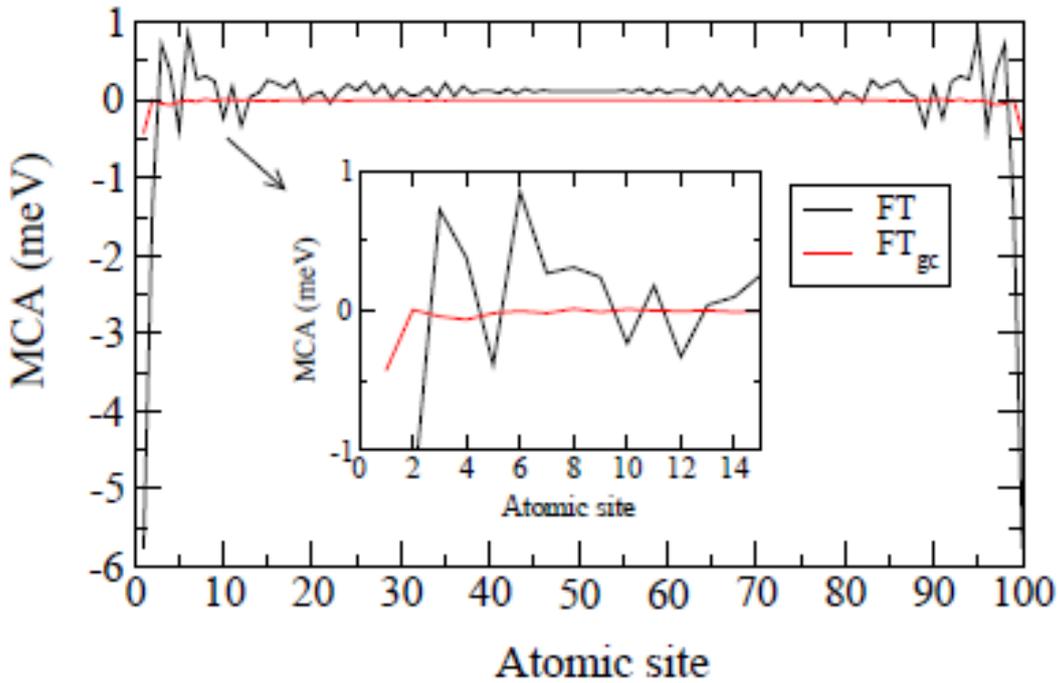


Figure 1.1 – Répartition spatiale de la $\text{MCA} = E_{\perp} - E_{\parallel}$ d'une couche mince de cent couches de Fe bcc (001) en liaisons fortes (TB) avec la version canonique (noir) et la version grand canonique (rouge) [59], où chaque "atomic site" représente une couche.

1.1.4 Méthode employée

Nous avons désormais les bases de la théorie, et savons que pour déterminer les états et énergies propres de nos Hamiltoniens numériquement, il sera nécessaire de passer par une boucle auto-cohérente. Par ailleurs, le théorème de Force énoncé précédemment nous assure que nous pouvons faire un calcul auto-cohérent sans couplage spin-orbite, et à partir de la charge et de la densité obtenues à l'issue de ce calcul, résoudre notre équation de Schrödinger avec couplage spin-orbite en ne réalisant qu'un pas de plus dans la boucle auto-cohérente mais en incluant cette fois le couplage spin-orbite. Il suffira alors de différencier les énergies obtenues à

CHAPITRE 1. ANISOTROPIE MAGNÉTIQUE : GÉNÉRALITÉS ET MÉTHODES DE CALCUL

l'issue de ces deux nouveaux calculs pour calculer l'anisotropie magnéto-cristalline. Cette méthode, dite "*three step process*" [60] [61], peut être utilisée pour nos trois codes de calcul. Un bon croquis valant mieux qu'un long discours, la méthode employée est récapitulée en figure 1.2.

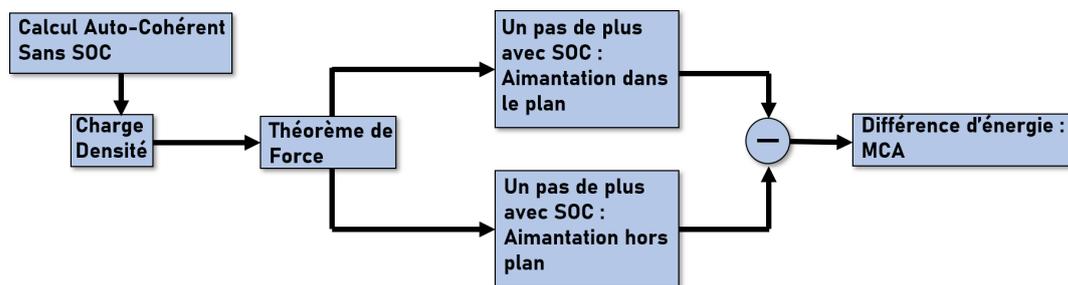


Figure 1.2 – Méthode "*three step process*" de calcul de la MCA.

1.2 Résistances magnétiques par effet tunnel

Le principe de résistance magnétique par effet tunnel, ou de magnéto-résistance par effet tunnel, est de limiter ou non le passage d'un courant à travers une jonction tunnel en fonction du spin porté par les électrons. Il en est de même pour le microscope à effet tunnel, ou STM : il s'agit d'une pointe se déplaçant à quelques angströms de la surface d'un matériau conducteur dans laquelle circule un courant, portant un spin d'une certaine orientation. Une telle pointe est en général utilisée pour déterminer l'orientation de nanostructures magnétiques, notamment pour produire l'image 1 de l'introduction de ce manuscrit, par les propriétés de magnéto-résistances. Si les aimantations du ferromagnétique et de la pointe STM sont identiques, alors le courant circulera parfaitement de l'un vers l'autre par effet tunnel. *A contrario*, si l'angle formé par les deux aimantations est non nul, le courant sera fortement limité. Ainsi, nous sommes capables, en étudiant la magnéto-résistance, de déterminer l'aimantation favorisée par le système.

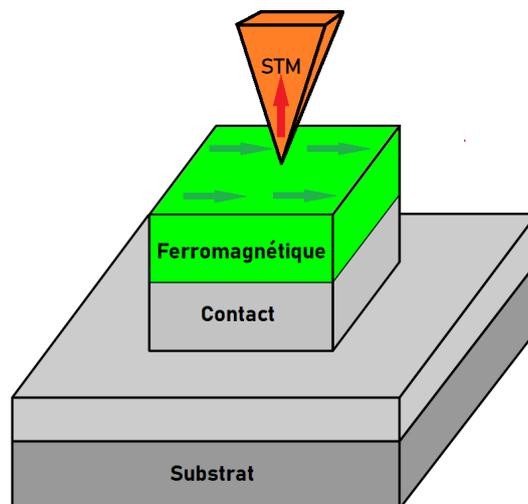


Figure 1.3 – Structure principe d'une pointe STM se déplaçant à la surface d'un matériau ferromagnétique. En guise d'exemple, nous avons considéré une aimantation dans le plan de surface du ferromagnétique, et une aimantation "hors-plan" dans la pointe STM. Ainsi, la circulation du courant par effet tunnel du ferromagnétique vers la pointe STM est ici limitée.

Nous définirons alors deux magnéto-résistances différentes, l'une concernant les spins colinéaires et anticolinéaires, la magnéto-résistance par effet tunnel (TMR), et, la seconde, portée sur les spins perpendiculaires entre eux, basée sur l'anisotropie magnéto-cristalline, la magnéto-résistance anisotrope par effet tunnel (TAMR). Nous sommes particulièrement intéressés par la seconde, même si la première mérite d'être étudiée.

1.2.1 Magnéto-résistance par effet tunnel (TMR)

Pour le calcul de résistance par effet tunnel, nous travaillerons en DFT avec le code Quantum Espresso. Pour les matériaux considérés, nous définirons la TMR à partir des conductances ($\frac{dI}{dV}$) entre une pointe STM et le matériau ferromagnétique sous les deux aimantations, \uparrow et \downarrow .

$$\text{TMR} = \frac{\frac{dI}{dV_{\uparrow}} - \frac{dI}{dV_{\downarrow}}}{\frac{dI}{dV_{\uparrow}} + \frac{dI}{dV_{\downarrow}}}. \quad (1.2.1)$$

Il existe cependant certains modèles pour simplifier ce calcul : le formalisme de Bardeen, et l'approximation de Tersoff-Hamann [62] [63] explicités en annexe B. De ces calculs, nous retiendrons que l'intensité peut s'écrire :

$$I \propto eV \frac{e\hbar^3}{m^2} n_{\text{pointe}}(E_F, r_0) n_S(E_F + eV). \quad (1.2.2)$$

Il apparaît donc ici que l'intensité est proportionnelle à la densité d'état électronique de la pointe STM à l'énergie de Fermi ($n_{\text{pointe}}(E_F, r_0)$), et la densité d'état électronique à l'énergie $E_F + eV$ de la surface S définie dans la partie isolante ($n_S(E_F + eV)$). Pour connaître l'intensité de l'effet tunnel, il suffit alors de considérer la densité $n_S(\mathbf{r}_0, E)$ [30] [38], à une certaine distance \mathbf{r}_0 de la couche mince ferromagnétique. Ainsi, plutôt que de calculer l'intensité, il suffit de connaître les densités d'état dans le vide dans la section isolante de la jonction tunnel entre la pointe STM et le matériau ferromagnétique. Ainsi, à une distance pointe-surface \mathbf{r} , nous pourrions donc écrire :

$$\boxed{\text{TMR}^{\text{TH}}(\mathbf{r}, E) \propto \frac{n_{\uparrow}(\mathbf{r}, E) - n_{\downarrow}(\mathbf{r}, E)}{n_{\uparrow}(\mathbf{r}, E) + n_{\downarrow}(\mathbf{r}, E)}}. \quad (1.2.3)$$

Il s'agit ici de l'approximation de Tersoff-Hamann.

1.2.2 Magnéto-résistance anisotrope par effet tunnel (TAMR)

Tout comme l'anisotropie magnétique est définie par la différence entre une aimantation parallèle et une aimantation orthogonale à une surface, la magnéto-résistance anisotrope par effet tunnel (TAMR) est définie similairement à la TMR mais en considérant des aimantations parallèle et orthogonale au lieu des spins \uparrow

et \downarrow . Elle est donc issue, tout comme l'anisotropie magnéto-cristalline, du couplage spin-orbite. Le formalisme de Bardeen et l'approximation de Tersoff-Hamann peuvent encore être appliqués et nous obtenons une relation de proportionnalité analogue à celle de la TMR :

$$\boxed{\text{TAMR}^{\text{TH}}(\mathbf{r}, E) \propto \frac{n_{\perp}(\mathbf{r}, E) - n_{\parallel}(\mathbf{r}, E)}{n_{\perp}(\mathbf{r}, E)}} \quad (1.2.4)$$

1.2.3 Méthode numérique de calcul de TMR et TAMR

D'après les équations (1.2.3) et (1.2.4), déterminer ces deux résistances nécessite de connaître les densités d'états électroniques des spins \uparrow et \downarrow , et, des aimantations \parallel et \perp . Comme nous l'avons vu dans la première section portant sur les méthodes numériques de calcul (figure 1.2), nous pouvons employer une méthode similaire pour nos calculs. Tout d'abord, concernant les spins \uparrow et \downarrow , le calcul auto-cohérent suffira, et nos codes nous permettent d'extraire les densités suivant le spin. Pour les aimantations \parallel et \perp , les spins \uparrow et \downarrow n'existent plus si nous ajoutons le couplage spin-orbite. Cependant, à l'issue des "pas de plus" de la figure 1.2, nous pouvons aussi extraire une densité électronique, l'une qui sera parallèle \parallel provenant du calcul à aimantation "dans le plan", l'autre orthogonale \perp , venant du calcul dont l'aimantation est "hors-plan". Ainsi, nous appliquerons des méthodes identiques à celles définies dans la section première. Pour les calculs de TMR et TAMR, ces différentes densités d'état électronique seront des densités dans le vide, définies à différentes distances des systèmes étudiés, c'est-à-dire à la position de la pointe STM. Ceci nous permettra donc de connaître l'orientation captée par cette dernière.

1.3 Anisotropie de forme et anisotropie magnéto-cristalline

En introduction de ce manuscrit, nous parlons de l'origine double de l'anisotropie magnétique : l'anisotropie de forme (AF) et l'anisotropie magnéto-cristalline (MCA). Si le calcul de la seconde a été détaillé tout au long de ce premier chapitre, le calcul de la première est donné très simplement par l'énergie dipolaire :

$$E_{dip} = \frac{\mu_0}{8\pi} \sum_{i \neq j} \frac{\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j}{r_{ij}^3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}). \quad (1.3.1)$$

Nous considérons donc deux configurations magnétiques différentes, l'une où les aimantations sont "dans le plan", et l'autre, où les aimantations sont "hors-plan", qui correspondent à des angles $\theta_{ij} = 0$ et $\theta_{ij} = \frac{\pi}{2}$ respectivement. Ainsi, nous aurons :

$$AF = E_{dip,\parallel} - E_{dip,\perp}. \quad (1.3.2)$$

L'anisotropie de forme provient d'une interaction à longue portée en $\frac{1}{r^3}$. Ainsi, par souci de simplicité, nous considérons une distance r pour laquelle cette anisotropie converge, estimée à 150 angströms [64].

Ainsi, nous avons calculé l'anisotropie de forme en liaisons fortes (TB) pour des couches minces de cobalt hcp (0001) allant de deux à huit couches. Comme nous le verrons dans le second chapitre de ce manuscrit, nous avons aussi calculé la MCA pour ces systèmes. La figure suivante 1.4 présente ces résultats.

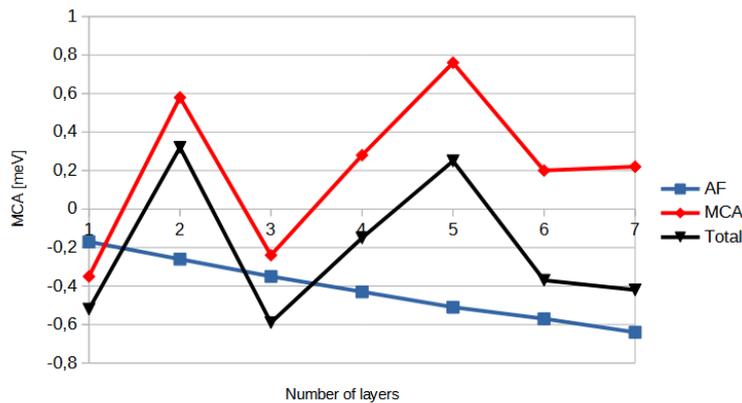


Figure 1.4 – $MAE = E_{\parallel} - E_{\perp}$ de forme en bleu, magnéto-cristalline en rouge, et totale en noir du cobalt hcp (0001) en fonction du nombre de couche.

Comme nous l'avons précisé en introduction, l'anisotropie de forme favorise toujours l'aimantation "dans le plan". Nous le voyons aussi sur cette figure, où

la MAE est négative. Bien qu'à première vue cette courbe semble être linéaire, nous notons une inflexion vers le haut de cette "droite" le nombre de couche augmentant. En effet, l'aimantation étant parallèle à la plus grande direction du système, lorsque l'on augmente le nombre de couches, nous allongeons le système selon l'axe z , c'est-à-dire l'axe perpendiculaire. Pour un très grand nombre de couches, nous devrions nous rapprocher de zéro, qui est l'anisotropie de forme volumique. En comparant les deux anisotropies, nous notons que dans le cas de ce système, l'anisotropie totale et la MCA se suivent. On peut cependant imaginer des systèmes où la MCA est bien plus faible, comme nous verrons dans le second chapitre le cas du cobalt fcc (111), dont la MCA en fonction du nombre de couches est faible. Ainsi, dans ce cas précis, l'anisotropie de forme l'emporte largement, et expérimentalement, nous devrions observer une anisotropie "dans le plan". Pour le cobalt hcp (0001), ceci est bien plus contrasté.

Le comportement très prédictible de l'anisotropie de forme, nous permet de la négliger et de nous intéresser uniquement à la MCA. C'est la seule grandeur que nous étudierons dans ce manuscrit.

Pour récapituler :

- Nous présentons trois codes pour calculer la MCA $= E_{\parallel} - E_{\perp}$ entre une aimantation "dans le plan" de la surface et une aimantation "hors-plan" à celle-ci : deux codes DFT, QE et QATK, et un code de liaisons fortes, TB. Si la MCA est positive, le système favorisera une aimantation "hors-plan", si elle est négative, une aimantation "dans le plan".
- Nous utilisons l'approche du théorème de Force pour calculer la différence d'énergie $E_{\parallel} - E_{\perp}$. La méthode comporte trois étapes ("*three step process*"), qui commence par i) un calcul auto-cohérent sans couplage spin-orbite qui nous fournit une densité électronique. Le théorème de Force nous permet de considérer celle-ci comme étant l'état initial, ensuite ii) nous effectuons les rotations de la densité de charge initiale pour l'orienter le long des axes \parallel et \perp puis finalement nous effectuons une seule diagonalisation du Hamiltonien avec couplage spin-orbite pour obtenir la MCA.
- Nous définissons deux magnéto-résistances tunnel : la TMR est relié à la différence de transmission des canaux de spin \uparrow et \downarrow , et la TAMR quantifie la différence de transmission totale entre des orientations d'aimantation \parallel et \perp .
- Dans l'approximation de Tersoff-Hamann la magnéto-résistance par effet tunnel est proportionnelle à la densité électronique de la surface dans le "vide" au dessus de la surface.

Chapitre 2

Etude systématique et comparative de couches minces de Fe, Co et Ni

Les lois claires en théorie sont souvent un chaos à l'application.

Napoléon Bonaparte

Nous avons désormais à notre disposition différentes méthodes de calcul, portées par trois codes : en DFT QE, QATK, et, en liaisons fortes TB. Tout comme l'expérimentateur qui calibre ses voltmètres, il nous est nécessaire de mener une étude comparative entre nos codes pour comprendre les subtiles différences des modèles impliqués, et s'assurer que les résultats sont peu, voire totalement indépendants des codes et méthodes utilisés. Cette étude portera sur plusieurs couches minces de fer, nickel et cobalt sous différentes orientations cristallographiques, et de différentes épaisseurs. Par ailleurs, comme nous l'avons expliqué au chapitre premier, la méthode de calcul utilisée consiste en l'utilisation du théorème de Force, dont la validité pour ces calculs sera démontrée pour certains cas. Nous admettrons cependant que celui-ci est valide pour les autres cas, car comme nous l'avons vu lors de son introduction, le théorème de Force est valide pour une certaine gamme énergétique de couplage spin-orbite. Dans les présents cas, celui-ci, que ce soit pour le nickel, le fer ou le cobalt, est dans cette gamme d'énergie.

Durant cette étude comparative, dans un premier temps, nous nous intéresserons à l'influence de l'épaisseur des couches minces sur la MCA, ainsi qu'à l'anisotropie par couche et par orbitale qui nous est permise par l'utilisation de ces codes et l'application du théorème de Force, pour chacun de nos systèmes. Tous les résultats sont en accord quel que soit le code de calcul utilisé, ce qui nous prouve que les calculs faits sont justes, mais qu'aussi, les résultats plus anciens de la littérature sont eux aussi cohérents. Au delà de la véracité numérique et théorique

des codes, des concepts physiques se dégagent de cette étude. En se penchant sur des systèmes de grande épaisseur, il apparaît que l'anisotropie magnéto-cristalline est particulièrement importante aux surfaces, comme décrit lors de la présentation de cette grandeur, mais qu'elle suit une loi affine dépendant de l'anisotropie volumique. Cette étude aux grandes épaisseurs nous ramène à la notion d'oscillations dues aux puits quantiques, qui sont responsables du côté chaotique des résultats pour les couches les plus minces. Nous détaillerons la notion de puits quantiques en annexe C.

Enfin, les subtiles différences entre les codes de calcul proviennent de légères différences dans la structure de bandes, qui peuvent donner lieu à des variations non négligeables de l'anisotropie. Ces erreurs semblent surtout être des artefacts numériques. Nous concluons cependant que ces erreurs sont relativement infimes, et hormis quelques accidents, QE, QATK et TB décrivent similairement les mêmes systèmes. Ce chapitre a fait l'objet d'une publication [65].

2.1 Présentation des couches minces étudiées

L'anisotropie magnéto-cristalline est une grandeur numériquement difficile à déterminer car généralement très faible, de l'ordre du dixième de meV par atome. Ainsi, une convergence numérique est difficile à établir, et il est nécessaire de tester nos différentes méthodes (DFT QE, DFT QATK, TB) pour déterminer s'il existe un bon accord entre elles, et que les résultats obtenus avec l'une ne sont pas juste des artefacts numériques. Ainsi, nous avons étudié la MCA pour plusieurs systèmes bidimensionnels décrits dans le tableau ci-dessous, qui sont des métaux de transition $3d$, sous différentes orientations cristallographiques.

	Fe bcc ¹ (001, 110, 111)	Co fcc ² (001, 110, 111)	Co hcp ³ (0001)	Ni fcc (001, 110, 111)
Paramètres de maille (Å)	$a = 2.8665$	$a = 3.5447$	$a = 2.5071$ $c = 4.0686$	$a = 3.5249$

Table 2.1 – Paramètres de maille de Fe, Co, Ni utilisé dans cette étude. ¹ : cubique centré, ² : cubique à faces centrées, ³ : *hexagonal compact*

2.1.1 Paramètres de calcul

Concernant les calculs de DFT, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisée (GGA) dans la paramétrisation de Perdew, Berke et Ernzerhof (PBE). Avec QE, les pseudopotentiels sont choisis "*ultrasofts*" [66]; et avec QATK des pseudopotentiels *PseudoDojo* à norme conservée [67].

Le calcul de liaisons fortes quant à lui nécessite un paramètre de Stoner, intervenant dans le potentiel $V^{\text{Stoner}} = -\frac{1}{2}I^{\text{Stoner}}\mathbf{m}\cdot\boldsymbol{\sigma}$ et un couplage spin-orbite donné par $V^{\text{SOC}} = \xi_d^{\text{SOC}}\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}$, comme vu dans le précédent chapitre. Ces deux paramètres ont été déterminés par comparaison avec les calculs de DFT, et sont présentés dans le tableau suivant :

	Fe	Co	Ni
I^{Stoner} (eV)	0.95	1.10	1.05
ξ_d^{SOC} (eV)	0.06	0.08	0.10

Table 2.2 – Paramètres de Stoner et couplages spin-orbite.

Pour rappel, le calcul est composé de trois étapes : une boucle auto-cohérente magnétique sans couplage spin-orbite, suivie d'un calcul non-auto-cohérent incluant le couplage spin-orbite (pseudopotentiels relativistes pour la DFT) qui démarre à l'aide des charges et densités calculées lors de la première étape, et enfin

nous obtenons la MCA à partir de la différence des énergies de bande. La boucle auto-cohérente est effectuée avec un échantillonnage de 25×25 points k dans la zone de Brillouin bidimensionnelle, alors que l'échantillonnage du calcul avec couplage spin-orbite est de 50×50 points k . La distribution utilisée durant ces calculs est le *Marzari-Vanderbilt cold smearing* avec un élargissement de 0.05 eV. Il sera cependant nécessaire de vérifier quelques points, une fois les systèmes étudiés présentés : la validité du théorème de Force, et la pertinence de la taille de l'échantillonnage.

2.1.2 Systèmes étudiés

Nous nous sommes intéressés à des couches minces magnétiques, qui sont des systèmes bidimensionnels d'épaisseur finie. Ainsi, la MCA est calculée pour des couches d'orientation cristalline et d'épaisseurs N différentes. Nos systèmes ont entre une et quinze couches d'épaisseur.

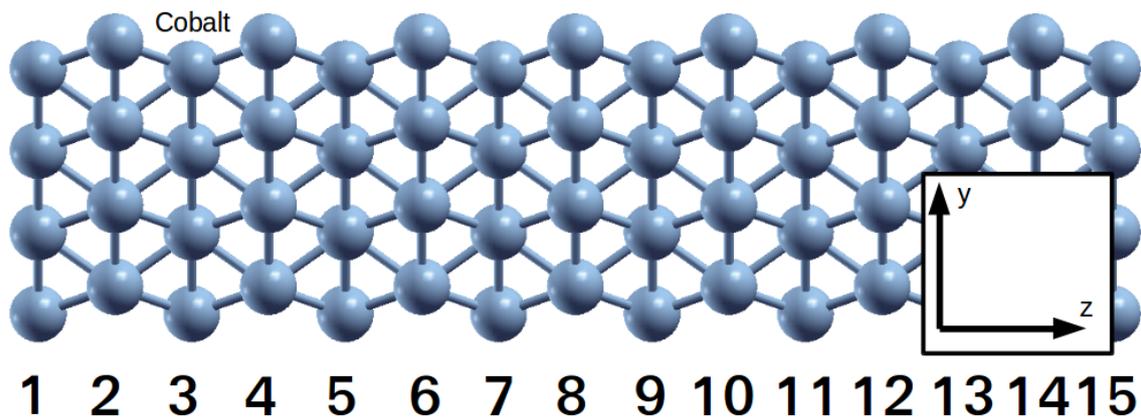


Figure 2.1 – Exemple de système étudié : couche mince de quinze couches de cobalt hcp (0001).

La structure est infinie selon les axes x et y , c'est-à-dire dans les directions parallèles à la couche n° 1 par exemple (numérotée dans la figure 2.1), ce sont les directions nommées "dans le plan" auparavant. La taille finie est donc selon l'axe z , ce qui correspond à l'orientation "hors-plan". Ces structures n'ont pas été relaxées et nous les avons considérées comme idéales dans le vide.

2.1.3 Validité du théorème de Force et pertinence de la taille de l'échantillonnage

Comme nous l'avons expliqué auparavant, le théorème de Force permet de se passer du calcul auto-cohérent incluant le couplage spin-orbite et présente

un réel intérêt en terme d'efficacité numérique. Cependant, nous devons vérifier la validité de celui-ci pour les systèmes étudiés. Nous rappellerons que l'anisotropie magnéto-cristalline est définie par $MCA = E_{\parallel} - E_{\perp}$ par surface de cellule unitaire, où $\parallel = x, y$ et $\perp = z$. Nous avons par ailleurs vérifié que dans ces systèmes, les différences d'anisotropie entre les orientations x et y sont extrêmement faibles avec nos différents codes de calcul. Ainsi, nous nous limiterons à considérer l'orientation parallèle comme celle selon la direction x . Avec cette convention, une MCA positive désigne un axe de facile aimantation orienté selon z , donc "hors-plan".

Pour vérifier la validité du théorème de Force, nous avons comparé les anisotropies entre le calcul incluant le dit théorème et un calcul auto-cohérent incluant le couplage spin-orbite pour un échantillonnage identique de 50×50 points k ; celui utilisé pour la partie non auto-cohérente du calcul avec spin-orbite dans l'approche du théorème de Force. L'accord entre les deux méthodes est excellent comme le montre la figure 2.2. L'erreur est estimée à quelques dizaines de μeV , pour un système de quinze couches de cobalt hcp (0001). Ce résultat a été obtenu dans le modèle des liaisons fortes (TB).

Concernant la taille de l'échantillonnage, nous avons étudié la convergence de la MCA dans l'approche du théorème de Force en fonction du nombre de points k du calcul auto-cohérent (en rouge 2.2), et du nombre de points k du calcul non-auto-cohérent (en bleu 2.2), pour une couche mince de quinze couches de cobalt hcp (0001). Il apparaît que l'anisotropie magnétique est plus sensible à l'échantillonnage du calcul non-auto-cohérent, qu'à celui du calcul auto-cohérent. Le choix que nous avons fait ultérieurement sur le maillage en points k à adopter semble donc être le bon si nous regardons les MCA associées (lignes verticales figure 2.2) : nous avons assez de points pour assurer la convergence de cette dernière.

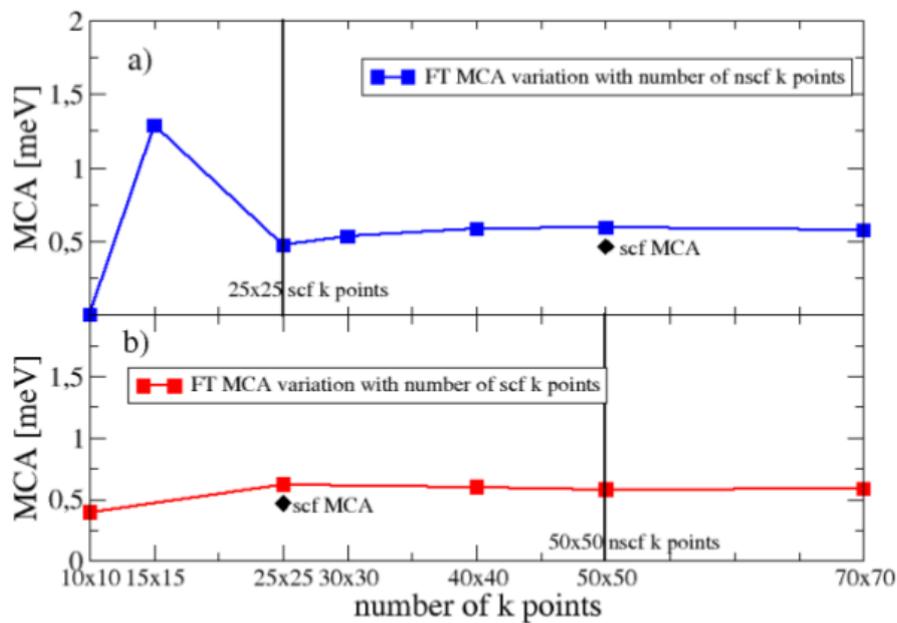


Figure 2.2 – a) MCA totale, dans l’approche du théorème de Force, d’une couche mince de quinze couches de cobalt hcp (0001) en fonction du nombre de points k du calcul non-auto-cohérent (avec SOC), en gardant fixe le nombre de points k du calcul auto-cohérent (sans SOC) à 25×25 (ligne verticale). b) MCA totale, dans l’approche du théorème de Force, d’une couche mince de quinze couches de cobalt hcp (0001) en fonction du nombre de points k du calcul auto-cohérent (sans SOC), en gardant fixe le nombre de points k du calcul non auto-cohérent (avec SOC) à 50×50 (ligne verticale). Les losanges noirs représentant les résultats des calculs hors de l’approche théorème de Force.

2.2 Résultats

2.2.1 Influence de l'épaisseur

Un premier calcul a été d'étudier l'évolution de la MCA totale en fonction de l'épaisseur des couches minces. Les résultats sont présentés en 2.3. Nous pouvons en premier lieu remarquer un accord significatif entre les trois méthodes employées, en effet, comme énoncé auparavant, les valeurs numériques précises nous intéressent peu, mais nous nous intéresserons plus aux tendances. Lorsque la MCA est positive, donc "hors-plan", en liaisons fortes, elle l'est aussi avec les calculs DFT : le signe est positif pour Fe, négatif pour Ni, et proche de zéro pour Co. Comme attendu, de très grandes anisotropies et des oscillations importantes de celle-ci sont présentes pour les petites épaisseurs, laissant donc penser qu'il existe des effets de confinements très importants et non négligeables. Nous pouvons aussi noter que ces oscillations semblent se stabiliser et disparaître pour $N > 4$, dans la plupart des cas. Enfin, nous remarquerons aussi la présence d'accidents retrouvés dans les trois méthodes : trois couches de Co et quatre couches de Fe bcc (001) notamment.

En outre, nous remarquerons que dans certains cas, les oscillations se propagent au delà des cinq couches, et au delà des quinze couches étudiées. Ce comportement est souvent attribué aux bien connus états de puits quantiques [68] [69]. Une bonne manière de caractériser ceux-ci est d'étudier le comportement du système pour des épaisseurs bien plus grandes, ceci sera abordé dans la section suivante. Ainsi, plutôt que de parler de puits quantiques, nous parlerons, nous, d'effets de taille finie. Cependant, que nous parlions de puits quantiques, ou d'effets de taille finie, leur comportement est difficile à prédire. Nous détaillerons le comportement des puits quantiques en annexe C : ils sont une première bonne approximation à ces effets de taille finie, mais ne sont pas suffisants.

2.2.2 MCA par couche

Une manière d'analyser l'évolution de la MCA totale en fonction de l'épaisseur de la couche mince est de décomposer la MCA du système couche par couche : c'est ce que nous appelons "site" dans la figure 2.4, où chaque numéro correspond à une couche, et non plus à un nombre de couche contrairement à la section précédente. De ce fait, nous pouvons décomposer la $MCA(N)$ totale à partir d'une contribution des surfaces et une contribution volumique. Plus le système sera épais, plus cette contribution volumique sera importante, et *a priori*, la MCA doit croître

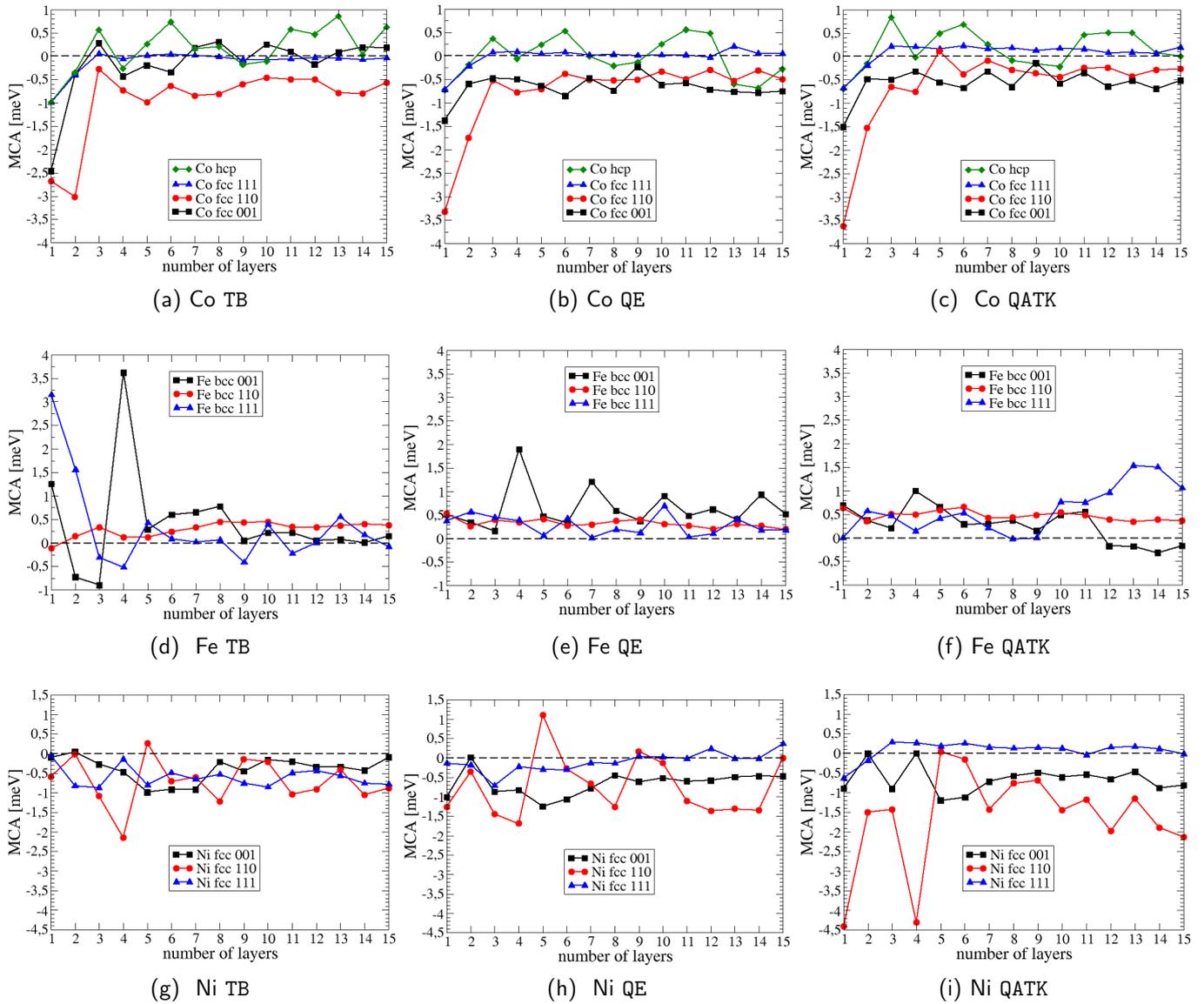


Figure 2.3 – $MCA = E_{\parallel} - E_{\perp}$ en fonction de l'épaisseur de la couche mince. A chaque abscisse est associée la sommation des MCA de chaque site pour un système de N couches. Les différents éléments, cobalt, fer et nickel, sont représentés sur la première, deuxième et troisième ligne, respectivement. Les méthodes utilisées, TB, QE et QATK, sont représentées sur la première, deuxième et troisième colonne, respectivement.

linéairement avec cette contribution, si elle est non nulle. Mais cette approche simpliste écarte les effets de taille finie.

Dans la figure 2.4, nous avons décomposé la MCA de tous les systèmes présentés à quinze couches en fonction du site. Pour une compréhension plus aisée, nous pouvons imaginer superposer cette figure à la figure 2.1 : les surfaces étant donc à droite et à gauche, l'axe des z est lui horizontal. En regardant ces résultats de plus près, une distinction peut être faite entre les sites liés à la surface (les deux ou

trois premières couches dans le cas du Co hcp par exemple), et la partie centrale qui semble être assez constante, bien qu'oscillante, que nous considérerons comme la contribution volumique évoquée auparavant. Nous noterons qu'à la surface, la MCA est négative pour le cobalt et le nickel, et positive pour le fer, et que la sous-surface contrebalance souvent les effets de la surface.

Ainsi, la MCA converge vers la contribution volumique en se rapprochant du centre du système. Excepté dans le cas du Co hcp, toutes les structures cristallographiques considérées sont cubiques, et donc pour des raisons de symétrie, l'anisotropie volumique est quasiment nulle. Seule la contribution surfacique (en considérant les deux surfaces) restera pour des couches suffisamment épaisses. Ces remarques et raisonnements dépeignent relativement fidèlement l'anisotropie en fonction de l'épaisseur de la figure 2.3, même s'il existe des systèmes qui connaissent des déviations par rapport à ce modèle simpliste. Deux raisons à ceci : l'importance de la perturbation induite par les surfaces, et, les effets de taille finie.

Concernant la perturbation due aux surfaces, nous savons que son importance est principalement liée au nombre d'atomes voisins "manquants" dans le plan de la surface. Plus une surface est dense, moins forte sera la perturbation. Ce principe peut être observé dans le cas des systèmes bcc (110) et fcc (111), qui sont des surfaces très denses, et qui convergent très vite vers l'anisotropie volumique et où nous pouvons noter une rapide stabilisation de la MCA (figure 2.3).

Ceci contraste avec les anisotropies des systèmes bcc (111) et fcc (110) qui sont bien plus perturbées. Les états de puits quantiques dans les films ultra-minces métalliques modulent la densité d'état au niveau de Fermi et créent des oscillations périodiques avec l'épaisseur du film, qui sont directement reliées au nombre d'onde de Fermi du volume dans la direction perpendiculaire au film, ici z . Cependant, cette règle *a priori* simple est complexifiée par la structure de bandes des métaux de transition, pour lesquels la surface de Fermi est très intriquée. En pratique, il est très difficile de prédire quantitativement leur influence.

2.2.3 Limite aux grandes épaisseurs

Comme expliqué auparavant, il est nécessaire de regarder à plus grande échelle pour déterminer si les effets observés sont bien dus à du confinement. La figure 2.5 représente l'anisotropie totale en fonction de l'épaisseur pour des couches minces de cobalt hcp avec TB et QATK.

Pour une couche mince de N couches, nous nous attendons à observer une anisotropie suivant une loi affine, dont la pente serait l'anisotropie volumique

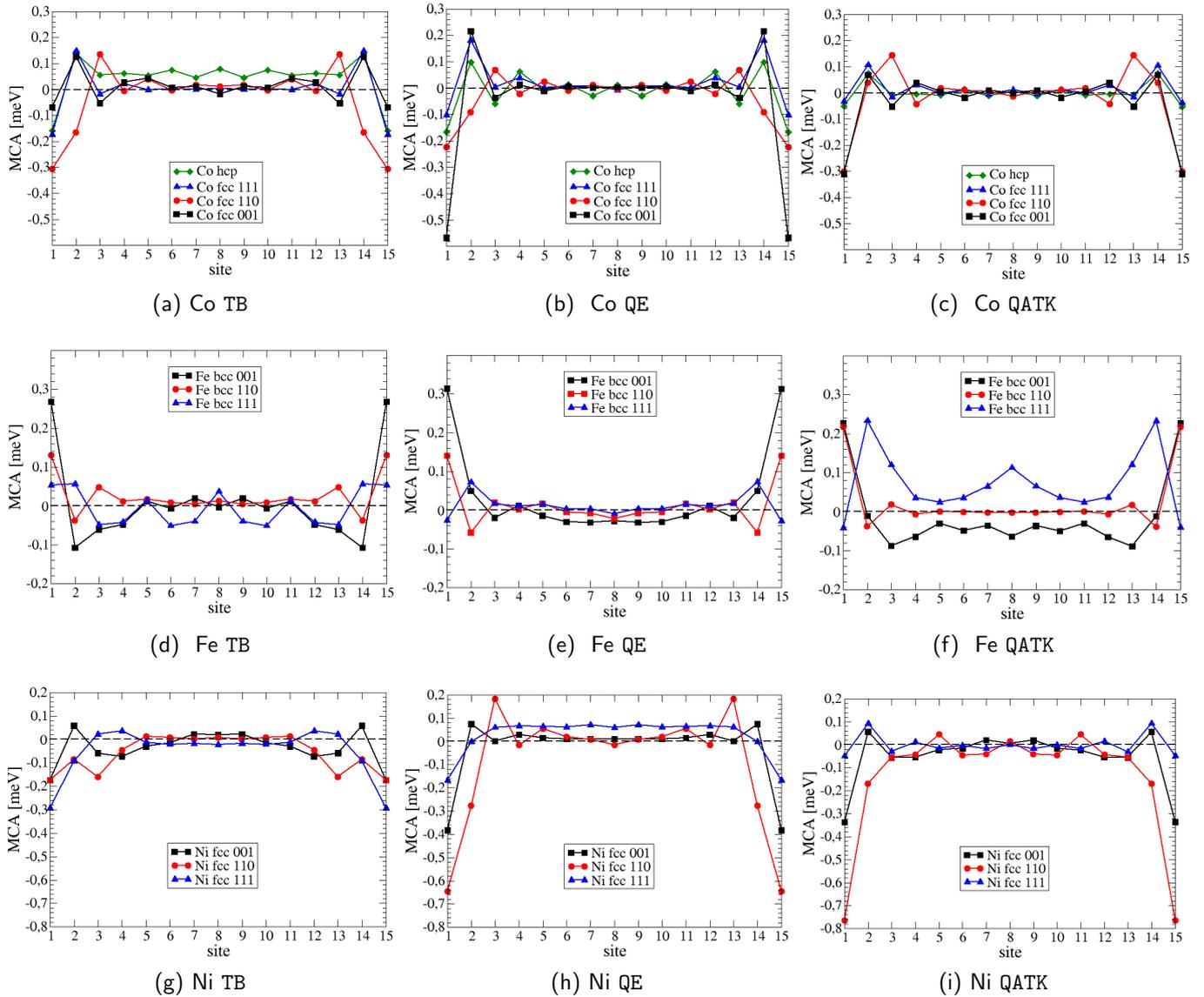


Figure 2.4 – $MCA = E_{\parallel} - E_{\perp}$ ($\parallel = x, y, \perp = z$) de la couche mince de quinze couches par site. Les différents éléments, cobalt, fer et nickel, sont représentés sur la première, deuxième et troisième ligne, respectivement. Les méthodes utilisées, TB, QE et QATK, sont représentées sur la première, deuxième et troisième colonne, respectivement.

et l'ordonnée à l'origine l'anisotropie surfacique :

$$MCA_{\text{tot}} = 2 \times MCA_{\text{surf}} + N \times MCA_{\text{vol}}. \quad (2.2.1)$$

Ici, nous nous sommes intéressés au cobalt hcp car son anisotropie volumique est *a priori* la plus élevée, car la structure n'est pas cubique. Ainsi, nous avons calculé la MCA de couches minces allant jusqu'à 100 couches atomiques d'épaisseur, pour vérifier la tendance générale hors effets de taille finie. La figure 2.5 nous prouve bien le caractère linéaire de l'anisotropie de la couche selon son épaisseur. Cependant,

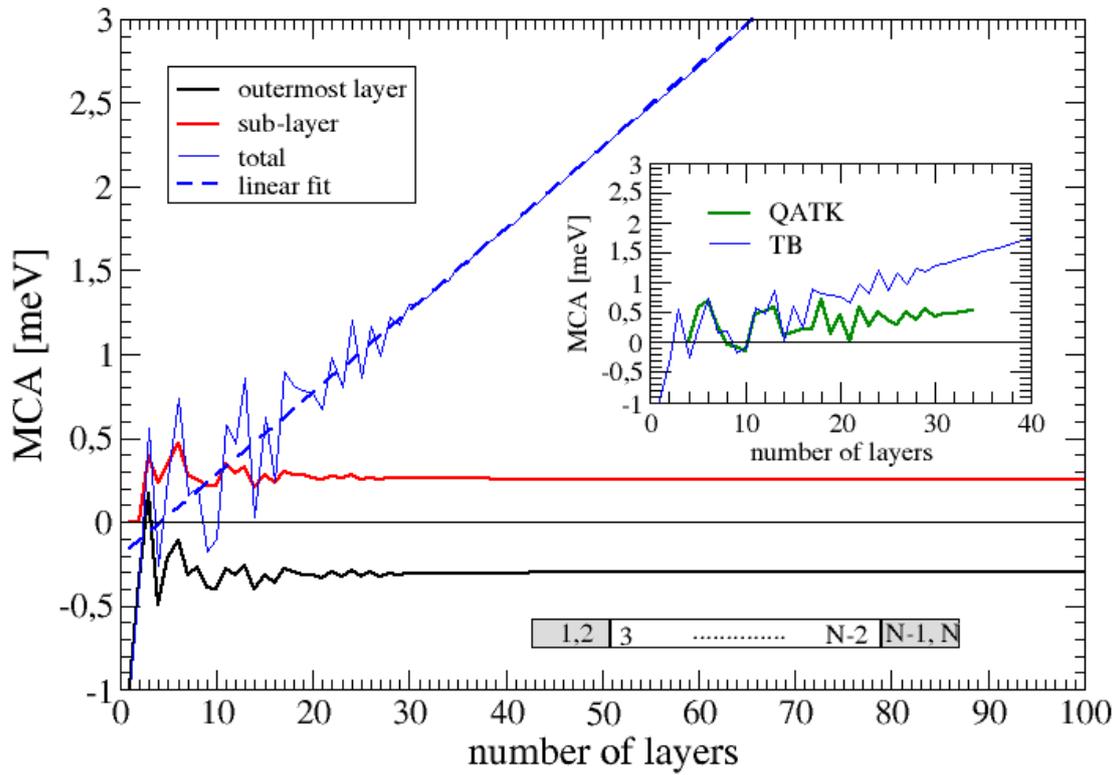


Figure 2.5 – MCA en fonction de l’épaisseur pour un très grand nombre de couches. En bleu, la méthode de liaisons fortes nous donne un caractère affiné à l’anisotropie. En vert, QATK nous montre aussi ce caractère affiné mais avec une pente plus faible. Dans les deux cas, il existe de fortes oscillations pour un faible nombre de couches, préfigurant les effets de taille finie.

nous pouvons noter la présence de très fortes oscillations en dessous de 30 couches, bien que nous pouvons néanmoins voir le caractère linéaire sous-jacent. Au-delà de 30 couches, le comportement des puits quantiques est bien connu [16]. Ce qui est quasiment impossible en dessous de quinze couches, comme représenté dans la section précédente.

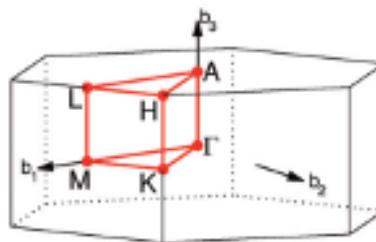
Nous avons de plus aussi extrait l’anisotropie d’une des deux surfaces (sites n° 1 et N), ainsi que de la sous-couche de surface correspondante (sites n° 2 et $N - 1$). Bien que de signes opposés, les anisotropies de ces deux couches suivent les mêmes oscillations, dont l’amplitude devient quasiment nulle au delà de quinze couches. Ainsi, les oscillations de l’anisotropie totale sont dominées par les oscillations de la composante volumique de celle-ci. De plus, nous voyons bien que pour ce système, la surface a une anisotropie négative, contrecarrée par l’anisotropie positive de la sous-couche de surface.

Nous avons interpolé par une fonction linéaire l’anisotropie totale, et nous trouvons comme paramètres : $MCA_{\text{surf}} = -0.105 \text{ meV}$ et $MCA_{\text{vol}} = 0.049 \text{ meV}$, ce qui est en accord avec les valeurs trouvées en liaisons fortes dans les sections précédentes, et

aussi parfaitement en accord avec un calcul de MCA du cobalt hcp volumique (qui est beaucoup moins gourmand en ressources informatiques). Ainsi, nous pouvons extraire l'anisotropie de surface de différentes manières, puisque c'est elle qui nous intéresse tout particulièrement pour le stockage de données.

2.2.4 Analyse de la structure de bandes

Même si l'accord entre ces méthodes de calcul est certain, il nous reste cependant à expliquer les différences. Tracer la structure de bandes de la couche mince du cobalt hcp volumique peut nous renseigner à titre d'exemple. En effet, l'anisotropie magnétique vient du fait que les bandes se déplacent en fonction de l'orientation de l'aimantation. Le couplage spin-orbite étant relativement faible pour nos matériaux, la différence entre les structures de bandes selon les aimantations est elle aussi relativement faible, mais non négligeable au niveau de Fermi. Nous remarquerons donc que pour une certaine orientation, une bande sera tangente à ce niveau, alors qu'elle sera au dessus ou en dessous pour l'autre orientation, et donc il existera des états plus ou moins occupés. La MCA étant la différence des deux, il apparaît donc clairement que les bandes expliquent ce phénomène. Ainsi, si nous traçons les structures de bandes avec nos trois méthodes de calcul, nous pouvons voir des différences notables entre celles-ci. Certaines bandes légèrement en dessous, par exemple, au niveau du point Γ pour QATK, et non pas pour TB. Nous suivrons le chemin indiqué par les points de haute symétrie Γ -M-L-A- Γ -K-H-A définis sur la zone de Brillouin 2.6.



(a)

Figure 2.6 – Zone de Brillouin hexagonale du cobalt hcp (0001) volumique. La ligne rouge relie les points de haute symétrie Γ , M, L, K, H et A.

Pour mettre en avant l'importance des points de haute symétrie, nous avons calculé l'anisotropie magnétique du cobalt hcp (0001) volumique en chaque point de la zone de Brillouin (figure 2.7), en utilisant un maillage de $100 \times 100 \times 100$ points k en liaisons fortes. Pour des raisons visuelles évidentes, nous avons intégré cette anisotropie selon l'axe vertical, k_z . Il apparaît clairement que les régions

contribuant le plus à la MCA se situent autour des points de haute symétrie $\bar{\Gamma}$ et \bar{K} (la notation "barre" indique un résultat à deux dimensions). Ces deux régions forment un puits de MCA très négative en ces points entouré d'une couronne où l'anisotropie est très positive. Tous les autres points ayant une anisotropie quasi-nulle.

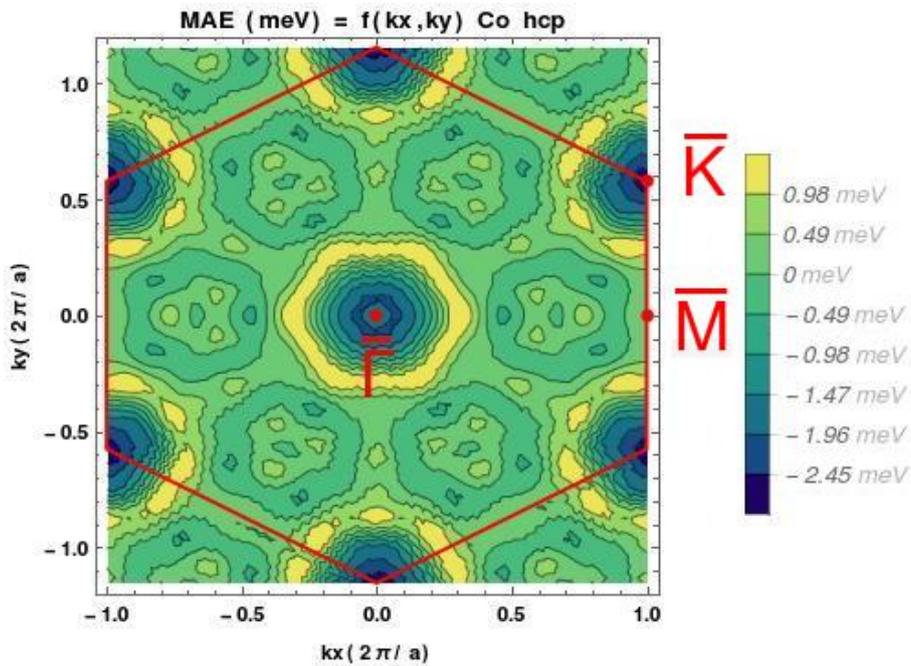


Figure 2.7 – MCA de la zone de Brillouin du cobalt hcp (0001) en liaisons fortes (TB), intégrée selon l'axe z . Seuls quelques points de hautes symétries $\bar{\Gamma}$ et \bar{K} , jouent un rôle important dans l'anisotropie magnétique.

Si nous nous référons à la figure 2.8, nous pouvons voir que l'anisotropie magnétique varie très fortement en fonction du remplissage [18]. En effet, celle-ci peut passer de négative à positive, et arriver à des valeurs très fortes, non représentées ici pour des raisons visuelles, mais nous reviendrons dessus ultérieurement. Nous comprenons alors que les positions relatives des bandes, qui décrivent l'occupation du système jouent un rôle très important. Si nous regardons les figures 2.9, nous pouvons noter des différences non négligeables entre les structures de bandes selon les méthodes. Ainsi, la MCA est donc très modifiée, ce qui explique les différences obtenues lors des sections précédents entre les méthodes utilisées. *A priori*, ces différences seraient des artefacts numériques.

Nous pouvons par exemple noter une différence entre QE et les liaisons fortes au niveau du point de haute symétrie $\bar{\Gamma}$. En effet, les paraboles "dans le plan" sont plus élevées en DFT qu'en liaison forte, alors que les paraboles "hors-plan" sont au même niveau. Ainsi, la différence d'énergie entre ces deux paraboles, c'est-

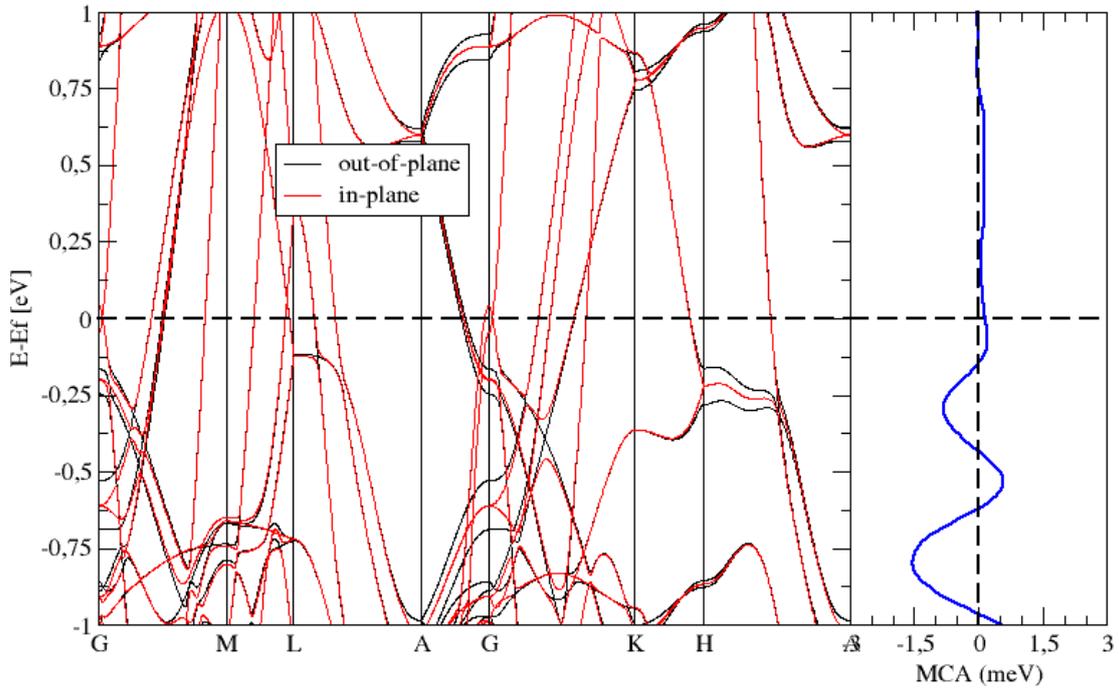


Figure 2.8 – A gauche, structure de bandes en liaisons fortes (TB)(en rouge, l'aimantation "dans le plan", en noir, l'aimantation "hors-plan") en liaisons fortes suivant le chemin Γ -M-L-A- Γ -K-H-A. A droite, la MCA est tracée en bleu en fonction des niveaux d'occupation.

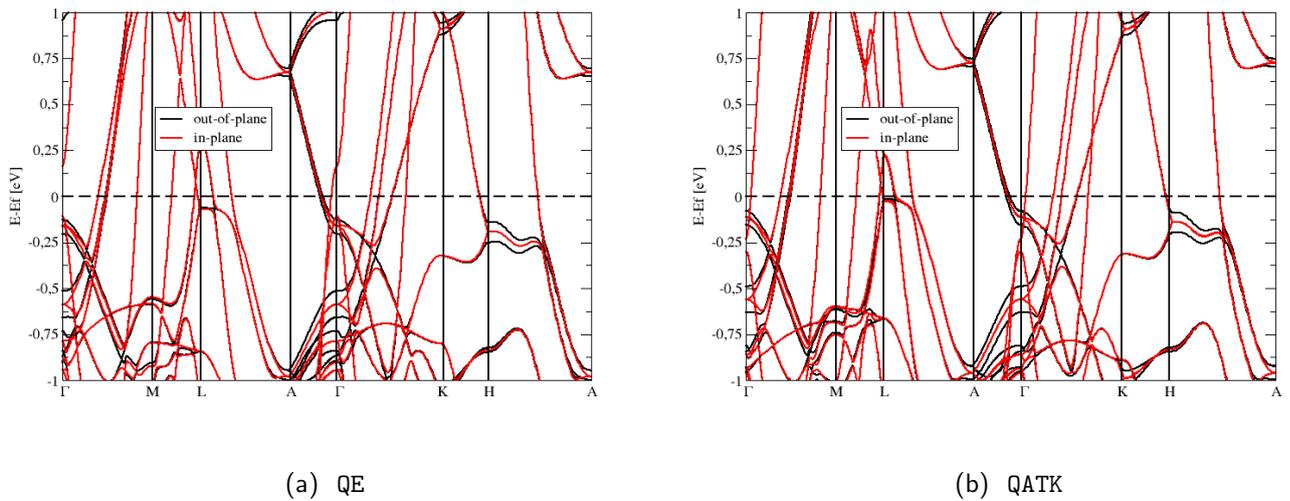


Figure 2.9 – Structure de bandes en DFT avec QE à gauche et QATK à droite (en rouge, l'aimantation "dans le plan", en noir, l'aimantation "hors-plan").

à-dire l'anisotropie magnétique, est moindre dans le cas de la DFT avec QE : ce que nous retrouvons dans la section précédente. De même, nous pouvons voir que ces mêmes paraboles sont très en dessous du niveau de Fermi pour la structure de bandes tracée avec QATK.

Nous pouvons ajouter quelques remarques :

- nous avons ici aussi un très bon accord entre les trois méthodes de calcul utilisées, les structures de bandes se ressemblant très fortement.
- les points de haute symétrie contribuant le plus à la MCA sont Γ et H, car les bandes sont tangentes au niveau de Fermi en ces points. Ceci nous donne un indice sur une des manières de piloter l'anisotropie magnétique : déplacer les bandes pour les rendre tangentes au niveau de Fermi.

Pour récapituler :

- Nous avons étudié la MCA de manière systématique des trois métaux de transition Fe, Co et Ni pour des couches minces de différentes orientations cristallographiques et d'épaisseur variable.
- Le théorème de Force est validé pour nos systèmes.
- Les trois codes utilisés (QE, QATK et TB) reproduisent les mêmes tendances, bien qu'il existe des différences quantitatives qui peuvent s'expliquer par l'extrême sensibilité de la MCA à différents paramètres que nous étudierons plus en détails dans le chapitre suivant.
- Aux grandes épaisseurs, nous pouvons résumer la MCA par son caractère linéaire avec le nombre de couches : $MCA = 2 \times MCA_{surf} + N \times MCA_{vol}$. Aux faibles épaisseurs, il existe de nombreuses oscillations dues à des effets de confinement, parfois attribuées aux puits quantiques explicités en annexe C.
- Les principales différences entre nos trois codes viennent essentiellement de légères variations dans la structure de bandes qui ont cependant un effet important sur la MCA. Une analyse détaillée dans l'espace des k permet de comprendre l'origine des différences.

Chapitre 3

Piloter l'anisotropie magnétique

Au début tout est pur, tout est motivant. Ensuite les erreurs commencent, les compromis. Nous créons nos propres démons.

Tony Stark - Iron Man 3

Nous avons donc à notre disposition différents outils numériques cohérents entre eux et permettant de calculer l'anisotropie magnétique dans ses tendances générales. Comme expliqué auparavant, nous cherchons des moyens de piloter la MCA, et pour ce faire nous devons comprendre son fonctionnement sous différentes interactions et contraintes. Dans ce chapitre, nous explorons le comportement de la MCA sous différentes conditions. L'objectif étant de faire un travail d'ingénierie pour optimiser ce phénomène.

Nous considérons donc des systèmes relativement simples, et, essayons de modifier leur MCA. La première section de ce chapitre porte sur de simples contraintes mécaniques. En effet, d'un point de vue pratique, il est impossible d'avoir une couche mince parfaite d'un certain matériau dans le vide, il existe toujours des contraintes mécaniques (intrinsèques ou extrinsèques) sur celle-ci. Ainsi, nous avons étudié de faibles modifications de la structure atomique (plus spécifiquement des contraintes mécaniques), et nous voyons que celles-ci engendrent parfois de grandes modifications de l'anisotropie [70].

Une seconde méthode pour modifier l'anisotropie consiste à utiliser les systèmes hybrides. Dans notre cas, il s'agira de mettre en contact le matériau magnétique avec une molécule organique. Il apparaît que l'hybridation a un effet non négligeable sur la MCA, et que cet effet dépend aussi de la géométrie de la molécule considérée, c'est-à-dire des liaisons entre notre matériau magnétique et la molécule : il s'agit

d'une hybridation d'orbitales. Tout ceci est détaillé en guise de préambule dans la deuxième section de ce chapitre. Une étude plus détaillée est faite dans le chapitre 4.

L'objet de la troisième section est l'étude du lien entre le remplissage des niveaux électroniques et l'anisotropie magnétique de quelques matériaux. Il apparaît que le comportement de cette dernière dépend très fortement du remplissage, passant de très positive à très négative pour quelques dixièmes d'eV de variation et trouve son origine dans de subtiles différences dans la structure de bandes entre une aimantation "dans le plan" et une aimantation "hors-plan".

Comme la première section l'indiquait, il est souvent nécessaire de déposer nos systèmes sur des substrats qui peuvent conduire à des contraintes mécaniques telles que des corrugations. Nous observons effectivement des variations de l'anisotropie d'un même système déposé sur des substrats différents, mais une question subsiste : est-ce uniquement dû aux contraintes mécaniques, ou existe-t-il d'autres effets ? La quatrième section tente de répondre à cette question, en considérant des systèmes simplistes, sans déformation mécanique : un substrat d'or [71] [72], et un substrat de platine [73]. La MCA de ceux-ci est bien impactée par la nature du substrat.

Enfin, à travers ces quelques aspects, nous avons vu émerger un système particulièrement intéressant : la couche mince de Fe bcc (001) de quatre couches, sur laquelle nous allons essayer d'appliquer la plupart de ces phénomènes dans notre dernière section de ce chapitre.

Sauf mention contraire, tous les calculs de ce chapitre ont été effectués avec TB, et toutes les relaxations, lorsqu'il y en a ont été effectuées avec QE.

3.1 Influence des contraintes mécaniques

Les systèmes étudiés précédemment sont peu réalistes. En effet, expérimentalement, nous ne pouvons obtenir de systèmes si peu épais dans le "vide" : il existe nécessairement un substrat. Pour des raisons évidentes de non-correspondances de paramètres de maille, déposer du cobalt hcp (0001) sur de l'or fcc (111) [74] conduit à des déformations de la couche mince de cobalt qui induit des contraintes en volume et des corrugations à la surface. De même, ces déformations seront différentes si nous déposons ce cobalt sur du platine fcc (111) (figure 3.1) [75].

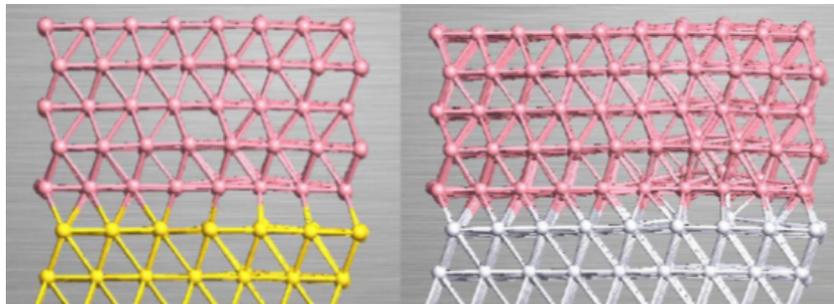


Figure 3.1 – Interfaces relaxées de Au/Co (gauche) et de Pt/Co (droite) [76]. La première interface est construite avec une supercellule de 8×8 atomes de Co hcp (0001) en contact avec une supercellule de 7×7 de Au fcc (111). Pour la seconde, la supercellule de cobalt est composée de 10×10 atomes pour une supercellule de Pt fcc (111) de 9×9 atomes. Nous pouvons noter la présence de déformations dans la structure du cobalt dans les deux cas.

Nous savons que l'anisotropie magnétique est fortement liée à la structure cristallographique du système et à ses symétries. Déformer ainsi le système brise des symétries et modifie sa structure cristallographique. Nous avons ainsi étudié une couche mince de Co hcp (0001) de cinq couches sous différentes déformations avec nos trois méthodes de calcul (liaisons fortes, QE et QATK), en utilisant un maillage de 10×10 points k pour le calcul autocohérent et 15×15 pour l'étape avec le couplage spin-orbite. Ce système est soumis à différentes contraintes mécaniques correspondant à des petites variations du paramètre de maille et de la distance inter-plan de quelques pourcents (ici aucune relaxation n'est effectuée), résumées dans la tableau suivant :

	-3%	-2%	-1%	Position d'équilibre	1%	2%	3%
Paramètre de maille a (Å)	2.4319	2.4570	2.4820	2.5071	2.5322	2.5572	2.5823
Distance inter-plan $\frac{c}{2}$ (Å)	1.9733	1.9936	2.0140	2.0343	2.0546	2.0750	2.0953

Table 3.1 – Paramètres des contraintes mécaniques utilisés.

3.1.1 Anisotropie totale

Les figures suivantes présentent les résultats pour deux des trois méthodes utilisées, liaisons fortes (TB) et DFT (QE). Nous avons représenté en rouge sur ces illustrations le volume de maille constant qui correspond à $a = a_0 \sqrt{\frac{c_0}{c}}$, a_0 et c_0 représentant les paramètres à l'équilibre. Avec les deux méthodes les tendances sont identiques : l'anisotropie magnétique décroît dans une direction orthogonale à une direction correspondant au volume de maille constant, même si l'accord n'est pas quantitatif (nous noterons notamment la plus faible anisotropie obtenue en DFT discutée dans le chapitre précédent à propos des structures de bandes de nos trois codes).

Il apparaît aussi clairement que la MCA peut varier de valeurs positives à négatives, c'est-à-dire d'anisotropies "hors-plan" à "dans le plan", et ceci pour de faibles variations de la structure. Ainsi, selon le substrat sur lequel est déposé notre couche mince de cobalt, nous pourrions observer de fortes variations de l'anisotropie magnétique. Cependant, il y a d'autres facteurs à prendre en considération pour comprendre l'anisotropie magnétique du système, comme l'hybridation d'orbitales, sur laquelle nous reviendrons ultérieurement.

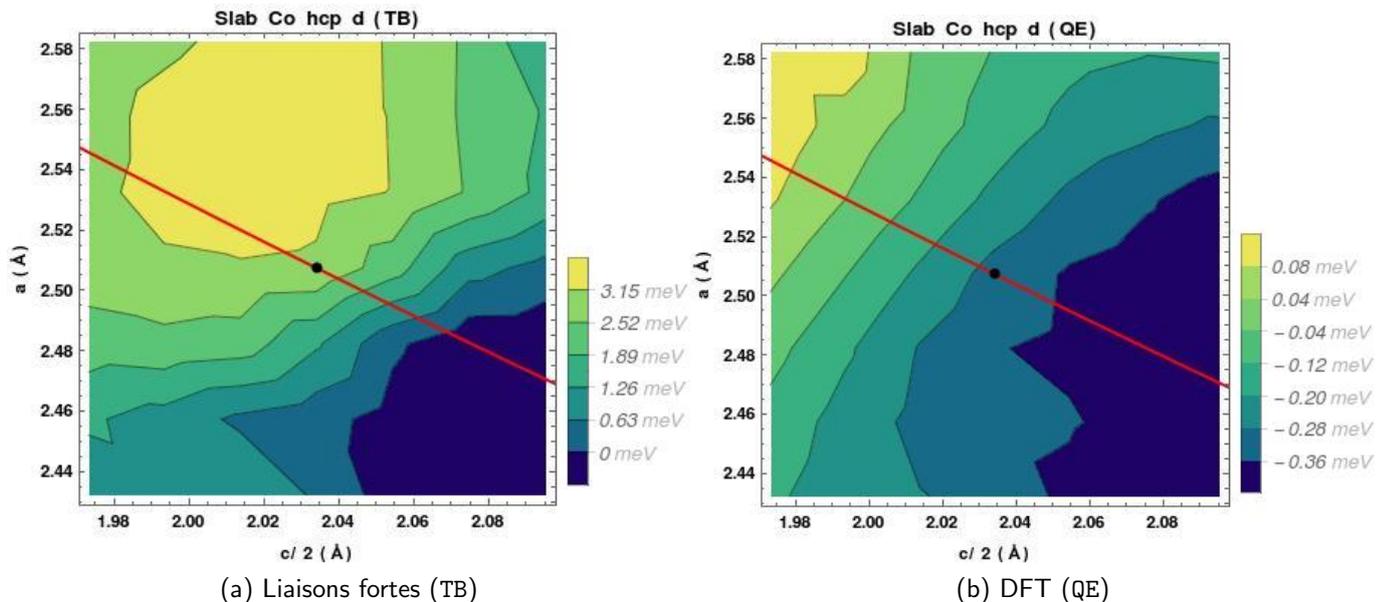


Figure 3.2 – $MCA = E_{\parallel} - E_{\perp}$ d'une couche mince de Co hcp (0001) (de cinq couches) sous différentes contraintes mécaniques en liaisons fortes (à gauche) et en DFT (à droite). En abscisse, nous avons les variations de la distance inter-plan, en ordonnée du paramètre de maille dans le plan x - y . La courbe rouge représente le volume de maille constant ; le point noir le système à l'équilibre.

3.1.2 Anisotropie par orbitale

Pour comprendre plus en détails ces variations de l'anisotropie magnétique, nous allons décomposer celle-ci en fonction des contributions de chaque orbitale. Nous considérerons la moyenne des orbitales d_{xz} et d_{yz} , ainsi que celle de $d_{x^2-y^2}$ et d_{xy} , plutôt que ces orbitales séparément pour des raisons d'invariance selon les axes x et y . D'après les illustrations suivantes, nous pouvons mettre en exergue des comportements intéressants des orbitales. En effet, si nous regardons les orbitales d_{xy} et $d_{x^2-y^2}$, leur contribution à l'anisotropie magnétique semble dépendre uniquement des variations du paramètre de maille dans le plan. Les orbitales d_{xz} et d_{yz} semblent elles suivre un comportement similaire à celui de l'anisotropie totale : orthogonalement décroissant au volume de maille constant. Enfin, si nous regardons plus précisément l'orbitale d_{z^2} , sa contribution à la MCA est constante à volume de maille constant.

CHAPITRE 3. PILOTER L'ANISOTROPIE MAGNÉTIQUE

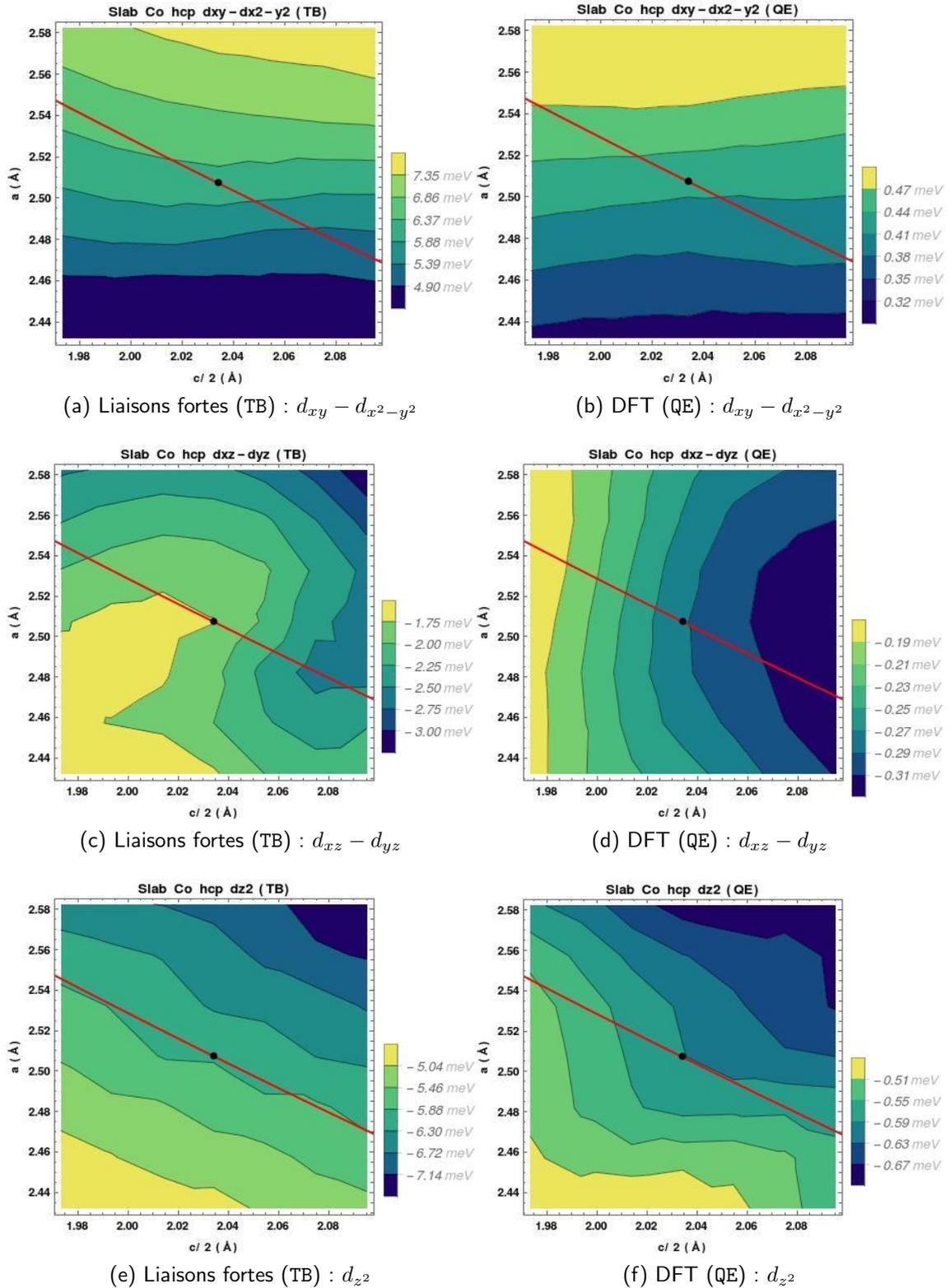


Figure 3.3 – MCA = $E_{\parallel} - E_{\perp}$ des différentes orbitales d d'une couche mince de Co hcp (0001) (de cinq couches) sous différentes contraintes mécaniques en liaisons fortes (à gauche) et en DFT (à droite). En abscisse, nous avons les variations de la distance inter-plan, en ordonnée du paramètre de maille dans le plan x - y . La courbe rouge représente le volume de maille constant ; le point noir le système à l'équilibre.

3.2 Systèmes hybrides

Nous avons vu dans la section précédente que chaque orbitale d des métaux de transition contribue différemment à l'anisotropie totale. Il est alors clair qu'à une interface avec un autre matériau ces contributions "orbitales" vont également se comporter de manière sélective selon le type d'hybridation. Cela sera notamment le cas d'une interface avec des molécules comme le fullerène ou le graphène où l'hybridation $p-d$ va piloter le comportement de la MCA à la surface du matériau magnétique. Nous avons étudié des systèmes dits "hybrides" composés de couches minces de cobalt hcp (0001) sur lesquelles nous avons déposé du graphène ainsi que du fullerène (C_{60}), cette dernière est représentée en figure 3.4.

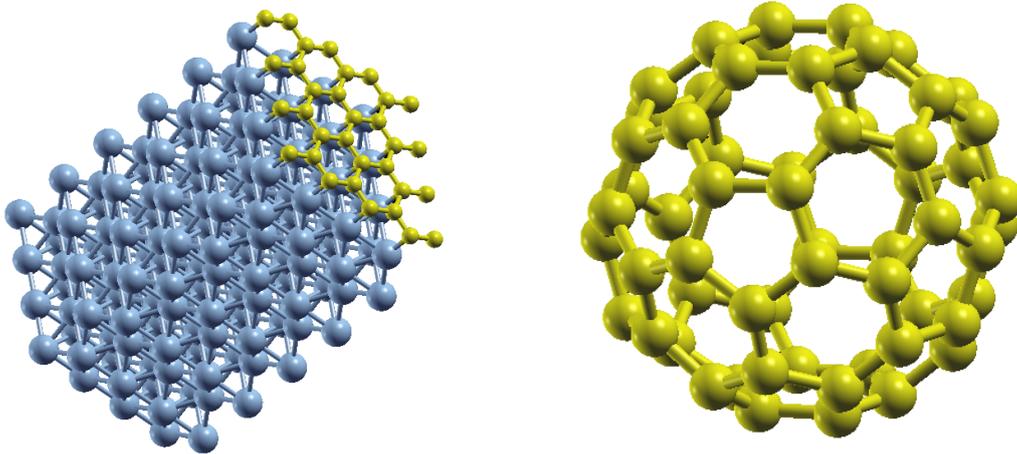


Figure 3.4 – Exemple de système hybride : du graphène déposé sur du cobalt hcp (0001) (à gauche). Molécule "ballon de football" de fullerène (C_{60}) (à droite).

3.2.1 Interfaces avec matériaux carbonés

Le carbone n'est pas magnétique et son couplage spin-orbite est très faible et pourtant expérimentalement nous observons une forte variation de l'anisotropie magnétique par dépôt à la surface de cobalt. Cette variation de MCA provient de l'hybridation entre les orbitales d_{z^2} du cobalt, et les orbitales p_z du carbone. La figure 3.5 décrit l'anisotropie magnétique des systèmes cobalt-graphène et cobalt-fullerène calculée en liaisons fortes, en fonction de la couche comme dans le cas de la figure 2.4.

Nous voyons très clairement que le dépôt de ces molécules sur le cobalt favorise l'orientation "hors-plan" de l'anisotropie magnétique, alors que la MCA de

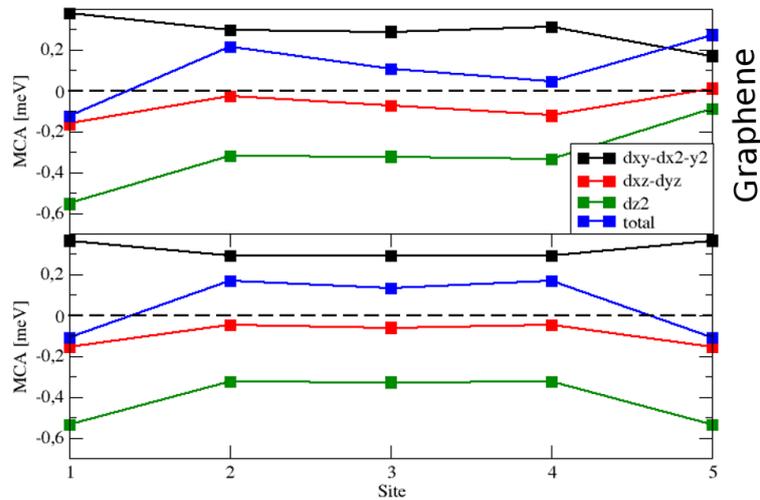


Figure 3.5 – En haut, MCA par couche et par orbitale du Co hcp (0001) sur lequel est déposé du graphène à la surface droite. En bas, le même Co sans graphène. Nous voyons nettement que l'orbitale la plus influencée est la d_{z^2} , dont l'anisotropie devient quasi-nulle à la surface en contact avec le graphène. Nous avons représenté ici les moyennes des orbitales d_{xy} et $d_{x^2-y^2}$, ainsi que des orbitales d_{xz} et d_{yz} , pour des raisons de symétrie évidente. En effet, le système étant invariant selon les directions x et y , l'énergie pour ces deux orientations est la même. Calcul effectué en liaisons fortes (TB).

la surface de cobalt seul est négative. Si nous comparons l'anisotropie par couche du cobalt hcp (0001) seul (figure 3.5), avec celle du système avec graphène, nous notons nettement que l'orbitale d_{z^2} , qui est habituellement négative, devient quasi-nulle à la surface proche de la molécule carbonée. La compréhension de ce phénomène peut être assez naïve : les orbitales p_z étant non-magnétiques, l'hybridation avec la d_{z^2} , diminue le magnétisme de celle-ci. Les autres orbitales sont moins affectées par le graphène. L'anisotropie totale étant la somme des contributions de chaque orbitale, en perdant la composante négative, c'est-à-dire "dans le plan", de la d_{z^2} , nous favorisons le "hors-plan". Nous comprenons donc par ailleurs que les autres orbitales d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xz} et d_{yz} du cobalt s'hybrident moins avec les orbitales p_x et p_y , car ces électrons sont peu délocalisés le long de la direction z .

3.2.2 Matériaux bidimensionnels et matériaux ponctuels

Même si les matériaux à base de carbone comme le fullerène et le graphène ont des effets similaires, il est intéressant d'élucider l'influence de leurs géométries différentes. En effet, si nous nous référons à ces deux matériaux, l'un est un plan

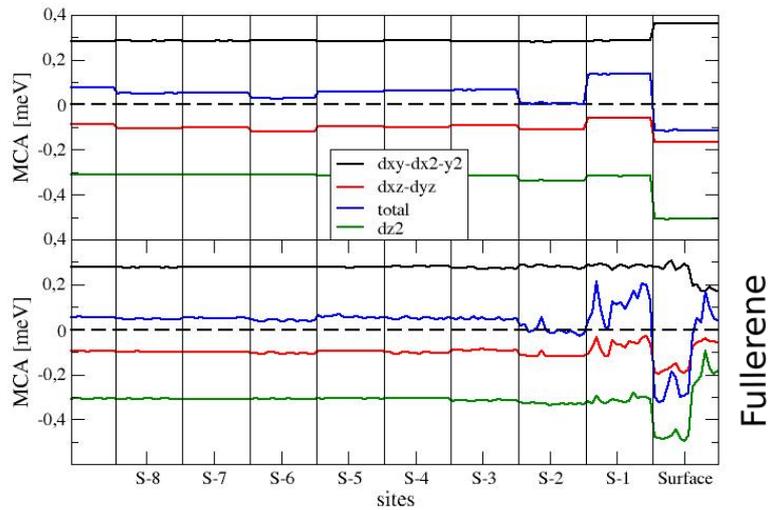


Figure 3.6 – En bas, MCA par couche et par orbitale du Co hcp (0001) sur lequel est déposé une molécule de fullerène à la surface droite [76]. En haut, le même Co sans fullerène. Nous voyons nettement que l'orbitale la plus influencée est la d_{z^2} , dont l'anisotropie devient quasi-nulle à la surface en contact avec le fullerène. Nous avons représenté ici les moyennes des orbitales d_{xy} et $d_{x^2-y^2}$, ainsi que des orbitales d_{xz} et d_{yz} , pour des raisons de symétrie. Calcul effectué en DFT (QE)

bidimensionnel : le graphène, alors que le second est un matériau ponctuel : le fullerène ou C_{60} . Si nous considérons une supercellule 4×4 de la surface de Co qui peut accepter la plus grande proportion de molécules (et qui est observé expérimentalement), Le C_{60} étant ponctuel, tous les atomes de la surface du cobalt ne sont pas équivalents d'où la variation forte de MCA à la surface. Dans le cas du graphène tous les atomes de Co restent équivalents. Nous étudierons plus en détails ces aspects dans le prochain chapitre 4.

3.2.3 Ajout de contraintes mécaniques

A partir des résultats précédents, nous savons que les molécules organiques telles que le graphène modifient très fortement l'anisotropie magnéto-cristalline de systèmes comme le cobalt hcp (0001) par l'hybridation d'orbitales. Mais qu'advient-il de l'anisotropie de ces systèmes si nous ajoutons des contraintes mécaniques comme nous l'avons fait dans la section précédente pour des systèmes simples ?

Plutôt que de modifier le paramètre de maille, nous avons cette fois-ci considéré que lorsque nous déposons une molécule sur le cobalt, la couche en contact avec

celle-ci est susceptible de se déplacer selon l'axe vertical du fait de la relaxation. Nous avons donc étudié les variations de l'anisotropie totale de ces nouveaux systèmes en liaisons fortes. Nous avons choisi le même système que dans le chapitre 2, à savoir une couche mince de cobalt hcp (0001) de quinze couches sur laquelle nous déposons du graphène. Nous faisons ensuite varier la distance inter-plan de la couche de surface.

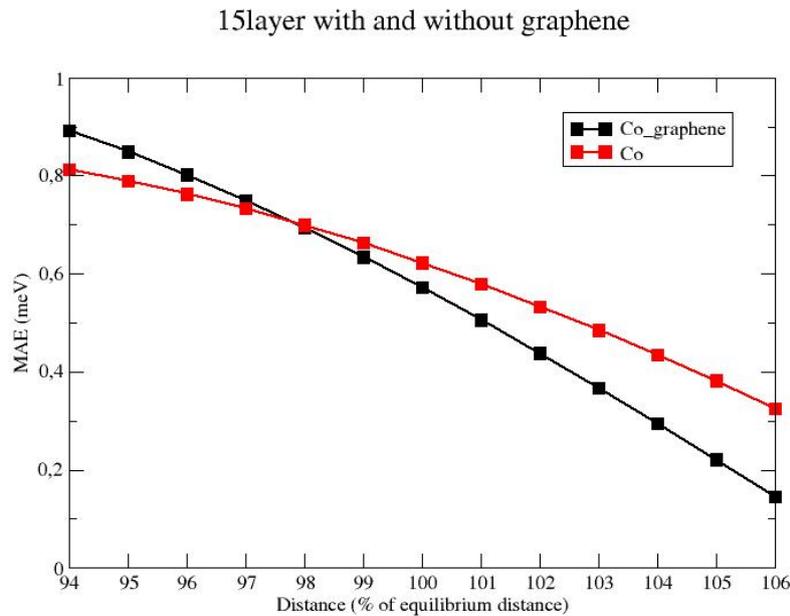


Figure 3.7 – MCA totale d'une couche mince de cobalt hcp (0001) en fonction de la distance interplan de surface avec (noir) et sans graphène (rouge).

Comme nous le montre la figure 3.7, déplacer la couche supérieure de quelques centièmes d'angströms modifie très nettement la MCA. Ajouter le graphène semble renforcer l'importance des modifications de cette dernière. Nous remarquerons aussi par ailleurs qu'il existe un cas, à 98% de la distance à l'équilibre, où les deux systèmes ont une même anisotropie. Ce qui conduit à une favorisation de l'orientation "hors-plan" pour une distance inter-plan plus faible par rapport au cas sans graphène, et à favoriser l'aimantation "dans le plan", pour des distances plus élevées.

Une étude par site de ces phénomènes a aussi été effectuée pour mieux comprendre leur origine.

Nous voyons que lorsque la couche de surface se rapproche de la couche de sous-surface l'anisotropie augmente (en valeur absolue), mais celle de la sous-

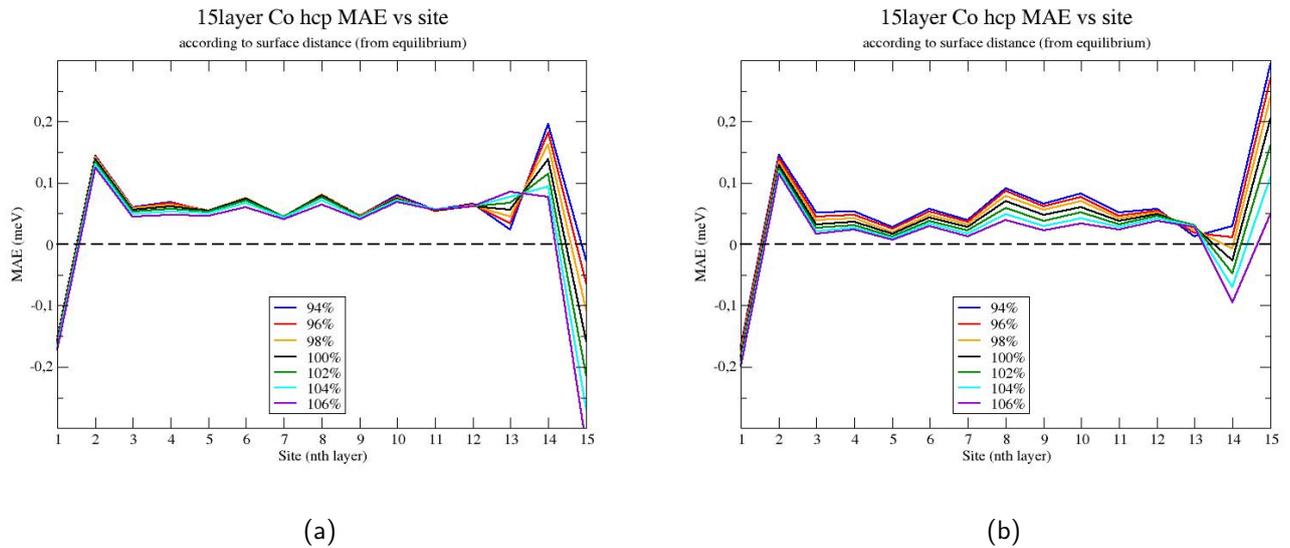


Figure 3.8 – a) MCA par site à différentes distances interplan de la couche de surface ("de droite" : n° 15) d'une couche mince de cobalt hcp (0001). b) MCA par site à différentes distances interplan de la couche de surface ("de droite" : n° 15) d'une couche mince de cobalt hcp (0001) sur laquelle du graphène est déposé.

couche se voit inversement modifiée : si la MCA de la surface est plus positive qu'à l'équilibre, alors la sous-surface sera plus négative qu'à l'équilibre. Si nous déposons le graphène, nous voyons que la MCA est modifiée à longue portée, et que la sous-surface est modifiée suivant la surface. Par ailleurs, nous voyons que nous pouvons très nettement augmenter la MCA à la surface, mais aussi la diminuer. Nous pouvons imaginer des contraintes telles que l'anisotropie serait nulle voire négative à la surface. Cependant, de telles contraintes seraient peu réalistes, $\pm 6\%$ de la distance d'équilibre étant déjà une forte contrainte. Néanmoins, nous remarquons bel et bien que le graphène favorise toujours l'aimantation "hors-plan". Enfin, dans le chapitre 4, nous avons répertorié dans les tableaux 4.2 et 4.3 les MCA des différentes orbitales pour la couche de surface et la couche de sous-surface, respectivement. Nous remarquerons notamment que le graphène a un effet beaucoup plus important sur l'anisotropie totale que le fullerène. Il favorise bien plus l'orientation "hors-plan" pour la surface, et l'orientation "dans le plan" pour la sous-surface.

3.3 Remplissage et niveaux de Fermi

De la même manière que dans le chapitre précédent, nous avons calculé la MCA en fonction du remplissage (ou plutôt du niveau de Fermi) en liaisons fortes. Nous pouvons en particulier étudier l'évolution de la contribution de la surface à l'anisotropie magnétique en variant le remplissage électronique du plan de surface. Ceci est intéressant car il a été montré que l'application d'un champ électrique à la surface d'un métal peut affecter l'anisotropie magnétique de manière significative. Le principal effet du champ électrique à la surface d'un métal est la création d'une charge de surface qui peut être simulé par le changement du nombre d'électrons dans la couche de surface. Dans la figure 3.9, nous montrons l'évolution de la MCA de la couche de surface en fonction du niveau d'énergie, avec le nombre d'électrons correspondants dans le cas du Co hcp (0001), du Fe bcc (001) et du Ni fcc (001) pour des couches minces d'une épaisseur de quinze couches.

Comme dans le cas volumique, nous pouvons observer des variations rapides de la MCA avec le niveau de Fermi. Notons que pour le cobalt et le fer au point d'équilibre [18], c'est-à-dire au niveau de Fermi à l'équilibre, la pente de la MCA est négative, alors qu'elle est positive pour le nickel. Ainsi, en chargeant très légèrement et positivement la couche de surface, c'est-à-dire en "enlevant" quelques électrons, nous augmentons la MCA pour nos deux premiers matériaux et nous la diminuons pour le nickel.

Cependant, il est important de rappeler quelques ordres de grandeur. Si nous relient la densité de charge surfacique au champ électrique [77] par la relation suivante : $E = \frac{\sigma}{\epsilon_0}$ il apparaît qu'un champ électrique orienté perpendiculairement et vers l'extérieur de la surface de $1 \text{ V}/\text{Å}$, correspond à une déplétion d'environ 0.05 électrons par atome de surface. Ceci correspond à des variations du niveau de Fermi de 0.04 eV, 0.025 eV et 0.03 eV pour Co, Fe et Ni respectivement. Notons cependant que nous pourrions amplifier le champ électrique en considérant une interface avec un matériau diélectrique à haute permittivité plutôt qu'une surface dans le vide.

Enfin, nous mettons aussi en évidence un cas où l'anisotropie magnétique est maximale au point d'équilibre : la couche mince de quatre couches de Fe bcc (001) montré en figure 3.10.

Ce système est particulièrement intéressant car sa MCA est très élevée en comparaison des autres systèmes (2.3). De plus à l'équilibre nous nous trouvons sur un maximum, nous indiquant que nous pouvons aussi diminuer très rapidement la MCA en ajoutant ou en ôtant des électrons.

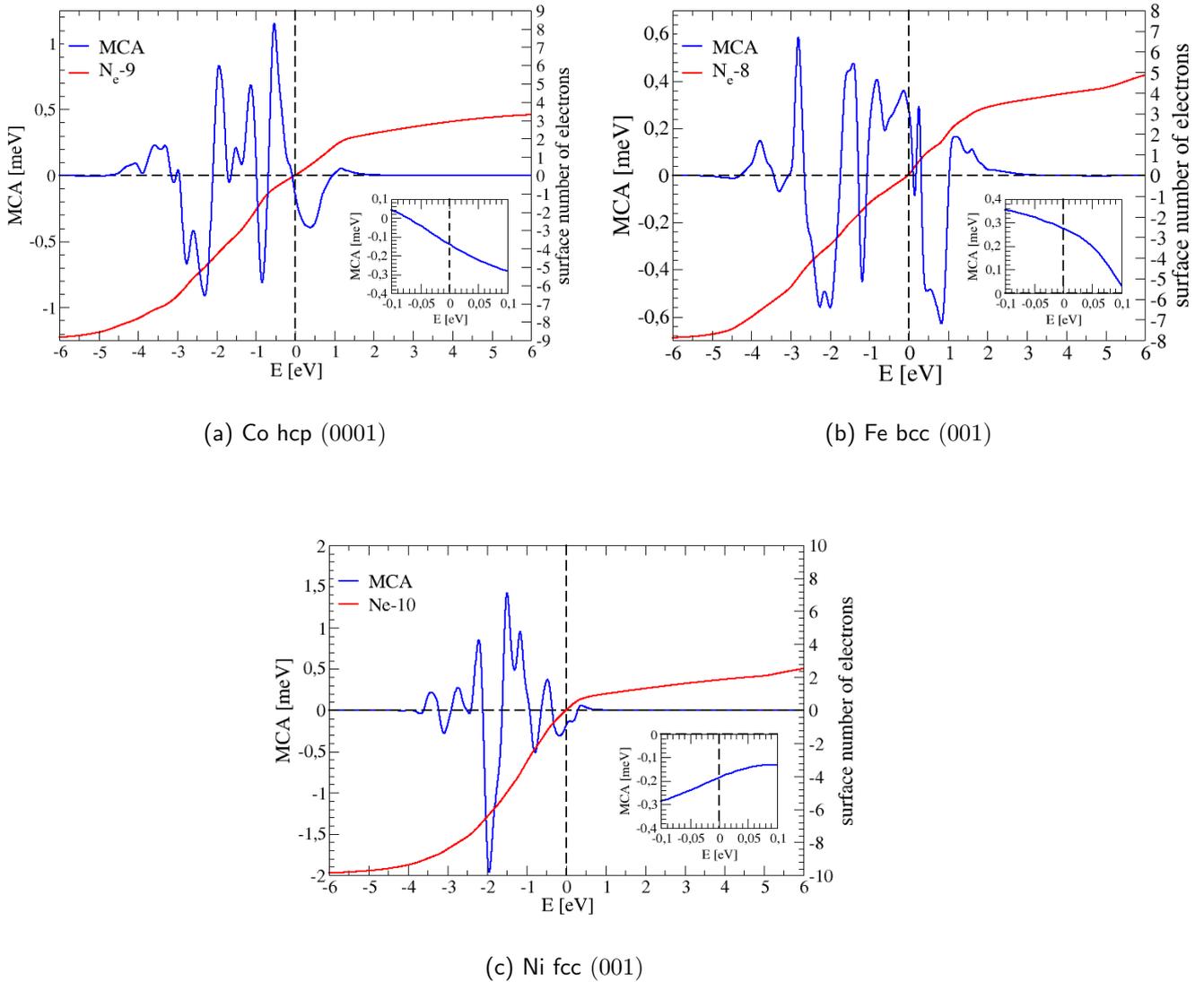


Figure 3.9 – MCA de la couche de surface pour une couche mince de quinze couches de Co hcp (0001), Fe bcc (001) et Ni fcc (001) en fonction du niveau de Fermi (bleu) en liaisons fortes. Le nombre d'électrons correspondant à la couche de surface N_e est indiqué en rouge. Nous avons soustrait le nombre d'électrons de valence par commodité pour que le zéro corresponde au point de neutralité de charge. L'encart représente un agrandissement du point d'équilibre.

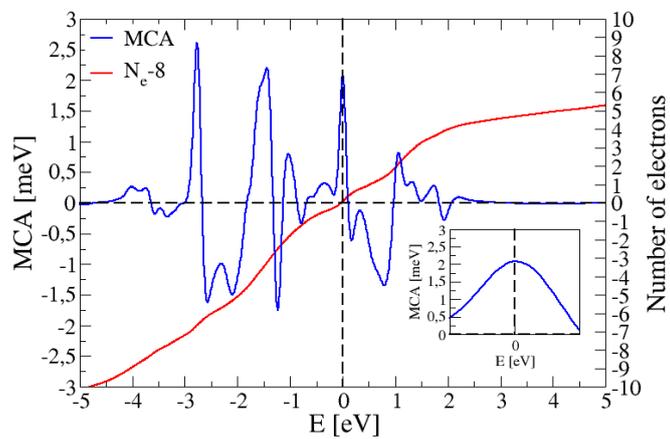


Figure 3.10 – MCA totale d'une couche mince de quatre couches de Fe bcc (001) en fonction du niveau de Fermi (bleu) en liaisons fortes. Le nombre d'électrons auquel nous avons ôté le nombre d'électrons de valence, correspondant à la couche de surface N_e est indiqué en rouge. L'encart représente un agrandissement du point d'équilibre. Notons que la MCA est plus faible ici que celle présentée dans la figure 2.3. Ceci est dû à l'utilisation d'un élargissement de type *Fermi-Dirac* plutôt que *Marzari-Vanderbilt*.

3.4 Influence du substrat

Tous les systèmes présentés jusqu'à maintenant ne prenaient pas en compte le substrat sur lequel est généralement déposé la couche mince magnétique. Nous allons donc présenter quelques résultats sur des systèmes aussi réalistes que possible. Comme nous l'avons vu, déposer du cobalt sur du Pt fcc (111) ou Au fcc (111), modifie grandement la structure cristalline de ce dernier par des corrugations et déformations, montrées par la figure 3.1. Nous avons calculé la MCA de ces deux supercellules en fonction de la couche, avec cinq couches de cobalt déposées sur cinq couches d'or ou cinq couches de platine. Comme le montre la figure 3.11, nous pouvons noter deux points intéressants.

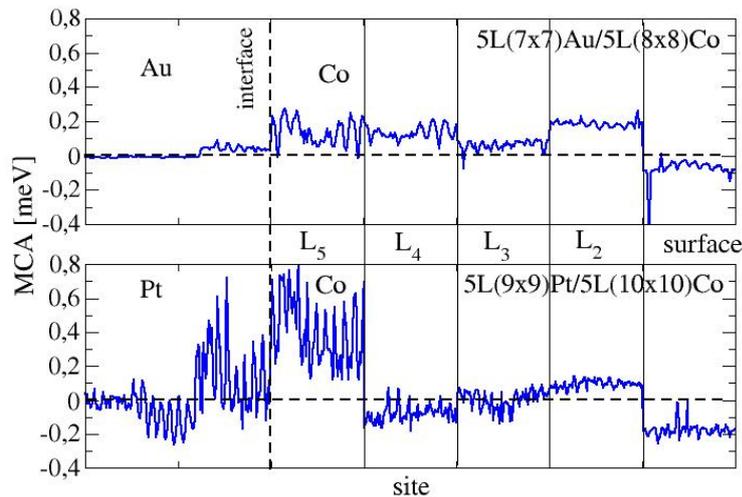


Figure 3.11 – En haut, MCA de l'interface Au fcc (111)-Co hcp (0001). En bas, MCA de l'interface Pt fcc (111)-Co hcp (0001). Ces deux calculs ont été obtenus en considérant des supercellules définies dans la section 3.1

Nous voyons tout d'abord que l'anisotropie magnétique à la surface libre de cobalt est différente entre les deux substrats : -0.2 meV pour Au et -0.1 meV pour Pt qui est attribuée à un effet de contrainte. Mais nous voyons surtout qu'à l'interface, les anisotropies entre ces deux systèmes sont radicalement différentes : elle est bien plus élevée dans le cas du Pt dans la première couche de Co, que dans le cas de Au.

Nous avons alors décidé d'effectuer des calculs sur des systèmes "simplifiés" composés d'une couche mince de cinq couches de cobalt sur cinq couches de Pt ou de Au mais où toute la structure est au paramètre de maille du cobalt.

A l'interface entre le cobalt et son substrat, la distance est choisie telle que celle obtenue lors de la relaxation de la structure en supercellule (figure 3.11). Dans cette configuration le substrat se trouve fortement comprimé alors que le cobalt ne subit aucune contrainte mécanique. Nous espérons cependant pouvoir reproduire le comportement du système "réaliste". Le tableau suivant présente les paramètres de Stoner et de couplage spin-orbite pour le platine et l'or choisis pour cette étude. Les MCA décomposées par couches sont présentées sur la figure 3.12.

Nous constatons que dans le cas de l'interface Au/Co le comportement est relativement fidèle au système "réaliste" avec des oscillations bien reproduites dans la couche de cobalt. En revanche dans le cas de l'interface Pt/Co le comportement est fortement modifié. Nous n'observons pas du tout le fort renforcement à l'interface. De même la MCA dans le plan d'interface de Pt est quasiment nulle alors qu'elle atteint des fortes valeurs dans le cas du système "réaliste". Ceci peut-être attribué au fait que le Pt "comprimé" se polarise beaucoup moins que le Pt à son paramètre de maille d'équilibre. En effet dans le cas du système réaliste l'aimantation est de $0.4 \mu_B$ alors que dans le cas où il est au paramètre de cobalt l'aimantation est de l'ordre de $0.1 \mu_B$.

	Au	Pt
I^{Stoner} (eV)	0.60	0.60
ξ_d^{SOC} (eV)	0.65	0.57

Table 3.2 – Paramètres de Stoner et couplages spin-orbite de l'or et du platine.

Nous constatons également que la présence du substrat affecte non seulement la couche d'interface mais également à plus longue portée toute la couche à l'exception de la surface libre de cobalt qui semble peu affectée par la présence du substrat.

Étant donné que le système simplifié Au/Co semble assez représentatif du système réel nous avons essayé d'évaluer le rôle du couplage spin-orbite de l'or sur celui de la MCA du cobalt. Ainsi nous avons fait varier le couplage spin-orbite de l'or. Comme le montre la figure 3.13, l'anisotropie de l'atome de cobalt de l'interface Au/Co augmente linéairement avec le couplage spin-orbite de l'atome d'or voisin et change même signe. C'est aussi le cas pour le platine. Ce caractère linéaire est justifié en annexe D à l'aide d'un développement en perturbation. Ainsi, l'hybridation entre Au et Co n'est pas la seule responsable des variations d'anisotropie, la transmission du couplage spin-orbite entre premiers voisins a aussi des effets très importants. Dans le cas où le couplage spin-orbite est nul, l'anisotropie de l'atome d'interface de cobalt est négative (-0.10 meV) mais est cependant plus faible (en

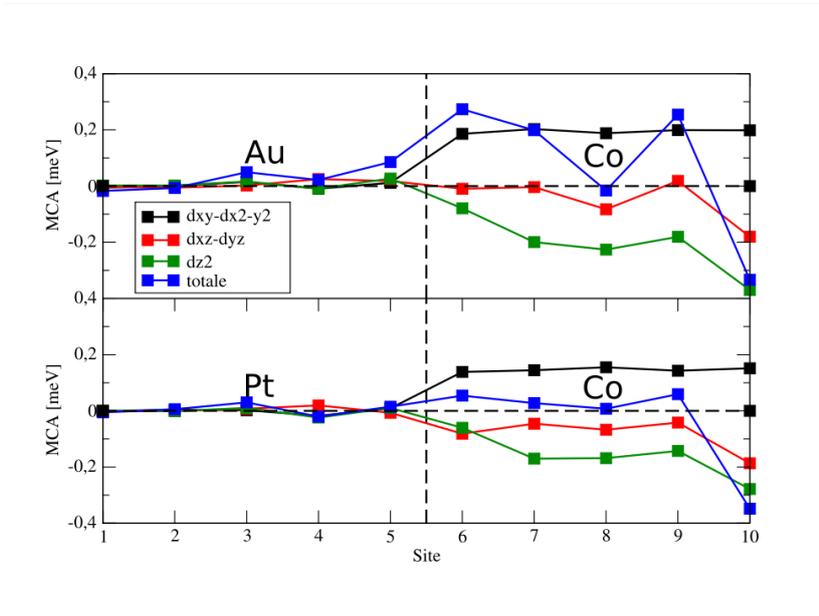
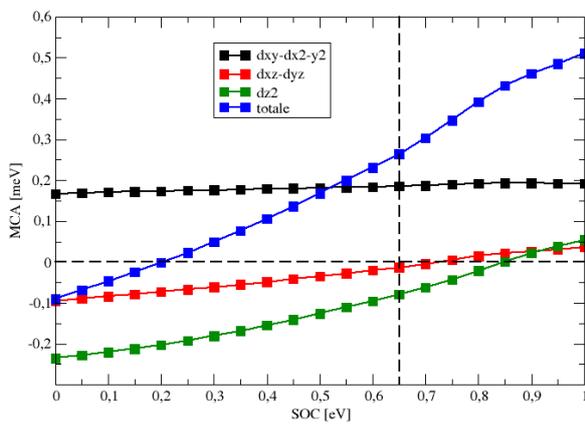


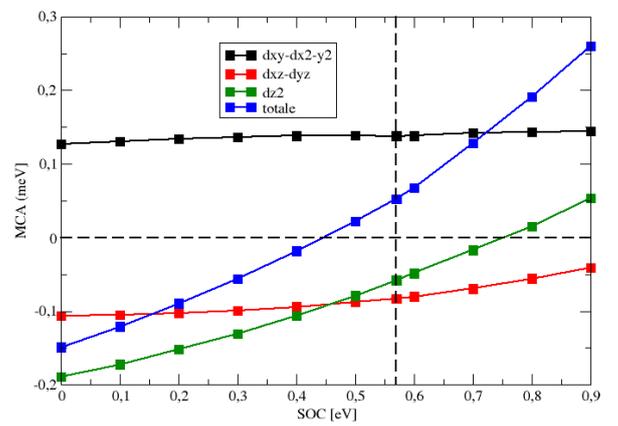
Figure 3.12 – En haut, MCA de l’alliage Au fcc (111)-Co hcp (0001). En bas, MCA de l’alliage Pt fcc (111)-Co hcp (0001). Ces résultats ont été obtenus en considérant platine et or au même paramètre de maille que le cobalt mais en supposant une distance d’interface égale à celle de la réalité. Ainsi, le cobalt ne subit pas de contraintes mécaniques.

valeur absolue) que la surface libre (-0.18 meV). Il s’agit d’un comportement similaire à celui de l’hybridation d’orbitales entre le carbone et le cobalt montrée dans la section 3.2. Cependant, contrairement à la tendance du carbone où l’orbitale d_{z^2} du cobalt est majoritairement affectée, pour l’or, il n’y a pas d’orbitale privilégiée, ceci est imputé au caractère directionnel de l’hybridation carbone-cobalt via l’orbitale p_z . Nous pouvons aussi noter que l’impact du couplage spin-orbite de l’or sur l’anisotropie du cobalt à l’interface dépend fortement des orbitales considérées. Dans nos deux cas, l’orbitale d_{z^2} est la plus affectée, et la moyenne des orbitales d_{xy} et $d_{x^2-y^2}$ est quant à elle, peu voire pas affectée. La transmission du couplage spin-orbite est donc elle aussi directionnelle.

Le cas du platine semble un peu plus complexe, en effet la MCA obtenue sur le système modèle pour lequel le Platine est fortement comprimé (au paramètre du Co) conduit à une anisotropie d’interface beaucoup plus faible que ce qui a été obtenu sur le système plus réaliste (Fig. 3.11). Ceci est attribué au fait que la compression induit une forte baisse de l’aimantation du platine d’interface. En effet à son paramètre de maille d’équilibre le moment induit est de $0.4\mu_B$ alors qu’il est quatre fois plus faible dans le système modèle.



(a) Au/Co



(b) Pt/Co

Figure 3.13 – MCA de l'atome de cobalt à l'interface Au/Co (à gauche), et de l'interface Pt/Co (à droite) en fonction de leur couplage spin-orbite. La ligne pointillée verticale montre la MCA au couplage spin-orbite de l'or et du platine respectivement, comme observée dans la figure 3.12.

3.5 Un système intéressant : quatre couches de Fe bcc (001)

Comme nous l'avons vu précédemment, une manière de piloter l'anisotropie magnétique est de modifier le remplissage. Nous sommes donc à la recherche d'un système dont la décroissance, ou croissance, de cette anisotropie en fonction du remplissage est particulièrement forte. Comme nous avons pu le voir dans la section précédente, la MCA du Fe bcc (001) à quatre couches se situe sur un maximum. De plus, nous pouvons voir d'après la figure 2.3, que l'anisotropie magnétique est particulièrement élevée pour quatre couches avec les trois méthodes utilisées. Ces deux points en font un système particulièrement intéressant pour comprendre et piloter l'anisotropie magnétique. Nous allons voir comment se comporte ce système déposé sur un substrat.

3.5.1 A la recherche d'un bon substrat : Chrome bcc (001)

Pour éviter des effets de corrugation et de déformation importants, et aussi pour éviter d'avoir une supercellule trop grande à implémenter qui serait très gourmande en ressources informatiques, il est nécessaire d'avoir un substrat très proche au niveau structural de la surface de Fe bcc (001). Un très bon candidat est le chrome bcc (001), ayant la même structure cristalline, il a aussi un paramètre de maille très proche de celui du Fe bcc (001). En effet, le paramètre de maille que nous avons utilisé auparavant pour le Fe est de $a_{\text{Fe}} = 2.8665 \text{ \AA}$, celui du chrome est de $a_{\text{Cr}} = 2.9100 \text{ \AA}$. Un point important à considérer est que ce dernier est antiferromagnétique, ainsi les aimantations seront en opposition au fer à l'interface des deux métaux. Par ailleurs, le paramètre de Stoner et le couplage spin-orbite du chrome ont été trouvés par comparaison avec QE (3.3), tout comme ceux du fer, du cobalt et du nickel (2.1) dans le chapitre précédent.

	Cr
I^{Stoner} (eV)	0.82
ξ_d^{SOC} (eV)	0.04

Table 3.3 – Paramètres de Stoner et couplages spin-orbite du chrome.

Il est maintenant important de comprendre comment varie l'anisotropie magnétique du Cr en fonction de l'épaisseur, pour en mettre un nombre de couches suffisant comme substrat. Nous avons fait une étude similaire à celle sur l'anisotropie du Fe, Co et Ni en fonction de l'épaisseur en utilisant les méthodes de liaisons fortes et de DFT (QE) comme dans le chapitre 2.

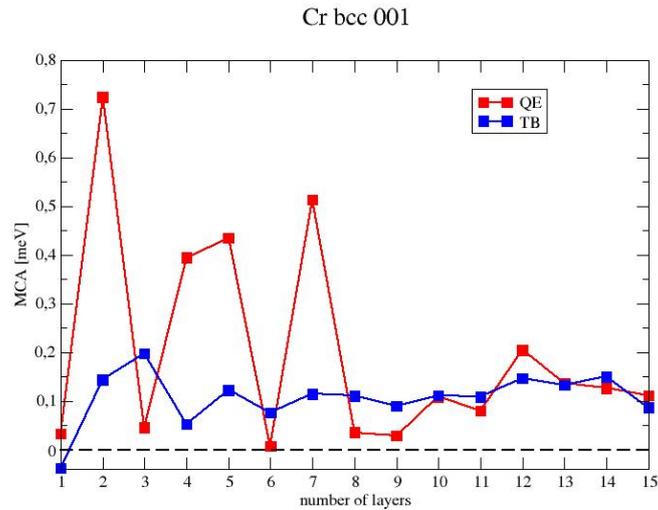


Figure 3.14 – MCA totale en fonction du nombre du nombre de couches de Cr bcc (001) en DFT (rouge) et en liaisons fortes (bleu).

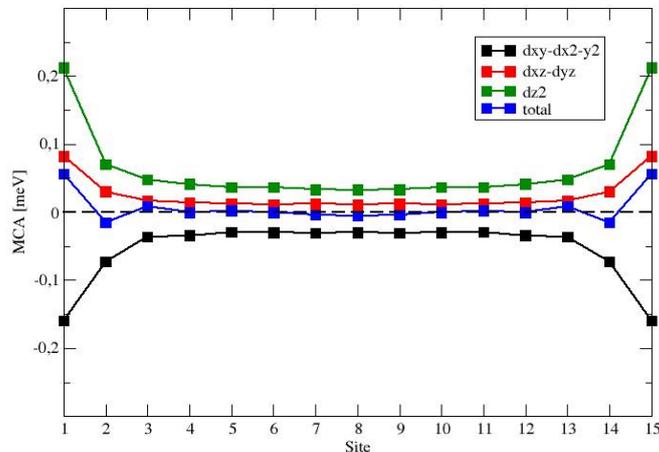


Figure 3.15 – Décomposition par couche atomique de la MCA d'une couche mince de chrome bcc (001) de quinze couches en liaisons fortes.

D'après la figure 3.15, nous voyons que la MCA semble converger assez rapidement et être stable après une dizaine de couches, en ayant pour valeur les anisotropies de surface, c'est-à-dire environ 0.1 meV, la contribution volumique étant nulle comme nous le montre la figure 3.15, et ce pour des raisons de symétrie.

3.5.2 Interface Fe-Cr (001)

Nous avons ainsi déposé quatre couches de Fe bcc (001) sur treize couches de Cr bcc (001), puis relaxé cette nouvelle structure. Il apparaît qu'après relaxation, le fer se déforme légèrement pour s'allonger de 1% dans le plan tout en gardant la même distance inter-plans. Comme le montre la figure 3.16, l'anisotropie de la couche déformée de Fe bcc (001) (point rouge) augmente légèrement par rapport à sa structure à l'équilibre (point noir).

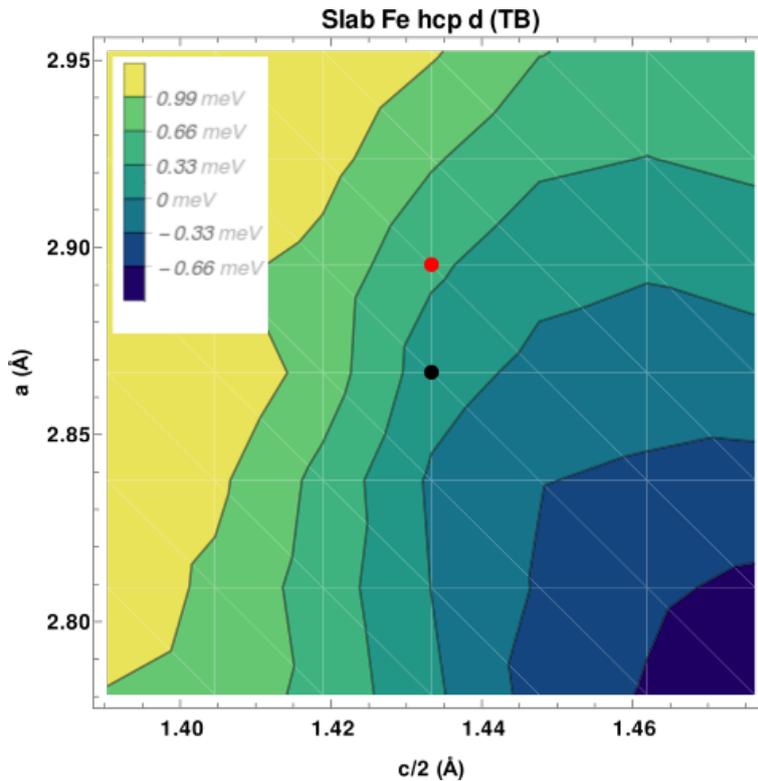


Figure 3.16 – MCA en fonction des déformations mécaniques pour une couche mince de Fe bcc (001) de quatre couches. Le point rouge dénote la position de la nouvelle structure de Fe après relaxation sur du Cr. Sa MCA totale est donc augmentée par rapport à la position d'équilibre, et favorise le "hors-plan".

Une analyse par site et par orbitale en liaisons fortes nous renseigne sur son anisotropie (figure 3.17). Nous voyons clairement que la contribution volumique du chrome est nulle comme dit précédemment, et qu'à l'interface le fer est fortement affecté par la présence du chrome où sa MCA devient "dans le plan", pour devenir "hors-plan" à la surface libre, en étant cependant plus faible que dans le cas de la couche mince isolée. Il est à noter que pour des raisons de visibilité, la figure 3.17 c), est représentée à l'échelle 27 : 100. L'anisotropie de la couche mince de fer déformée étant bien plus élevée que dans le cas de l'alliage Fe-Cr, comme le montrent les figures 3.10 et 3.18. Il est aussi nécessaire de noter que dans le cas de ces figures,

la distribution utilisée est celle de *Fermi-Dirac*, alors que dans le cas du calcul de l'anisotropie par site, il s'agit d'une distribution *Marzari-Vanderbilt*.

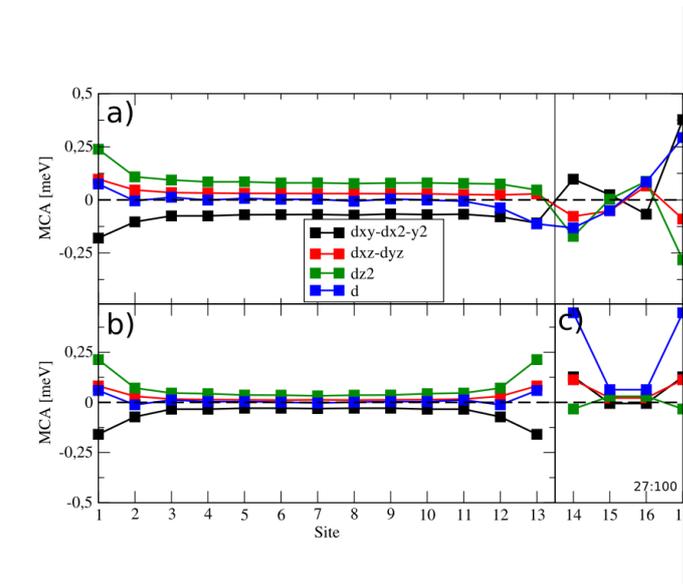


Figure 3.17 – a) MCA par site et par orbitale d'une interface entre treize couches de chrome bcc (001) et de quatre couches de Fe bcc (001), après relaxation. b) MCA par site et par orbitale d'une couche mince de chrome bcc (001) de treize couches. c) MCA par site et par orbitale d'une couche mince de Fe bcc (001) de quatre couches légèrement déformée à l'échelle 27 : 100.

Une manière de comprendre ceci est d'analyser l'anisotropie magnétique en fonction du remplissage de la surface libre de la couche mince de Fer. D'après la figure 3.18, nous voyons que le pic d'anisotropie de la couche mince seule est déplacé vers la droite, et nous nous retrouvons dans un creux à l'équilibre. Ici nous comparons la surface de fer à la totalité du fer seul (3.10), car la MCA provient très majoritairement des surfaces dans ce système. Le remplissage lui n'est pas très affecté par la présence du chrome. Nous pouvons donc nous poser la question suivante : pouvons-nous redéplacer le pic vers la gauche ? Modifier le remplissage est toujours difficilement réalisable par des champs électriques.

Analyse de la couche mince de fer

Comprendre plus en détails la couche mince de fer libre peut nous aider à comprendre le comportement de notre alliage Fe-Cr. Comme nous avons étudié l'anisotropie en fonction des contraintes pour cette couche mince, nous avons aussi regardé comment variait cette anisotropie en fonction du remplissage pour ces nouvelles structures.

D'après la figure 3.19, nous voyons que nous pouvons aisément déplacer

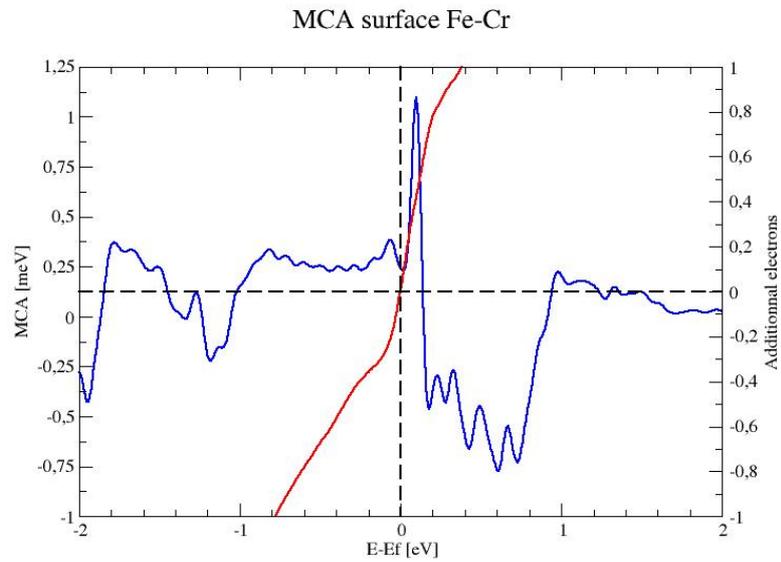


Figure 3.18 – MCA (bleu) en liaisons fortes de la surface libre de Fe en fonction du remplissage (rouge).

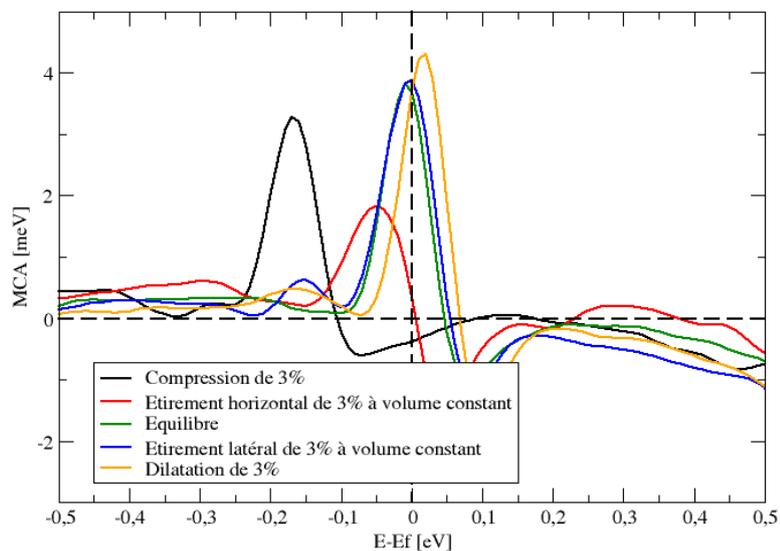


Figure 3.19 – MCA en liaisons fortes de la couche mince de fer sous différentes contraintes.

le pic d'anisotropie en imposant des contraintes structurales sur le système, ceci nous donne un bon indice sur comment piloter l'anisotropie.

Une deuxième étape est d'analyser la structure de bandes en liaisons fortes (figure 3.20), comme nous l'avons fait dans le chapitre précédent pour le cobalt

volumique, ainsi que d'étudier en liaisons fortes la MCA dans toute la zone de Brillouin (figure 3.21). Étrangement, nous voyons que l'anisotropie magnétique ne provient pas majoritairement des points de haute symétrie mais d'une zone située entre $\bar{\Gamma}$ et \bar{X} . En regardant la structure de bandes, nous voyons effectivement que beaucoup de bandes croisent et sont tangentes au niveau de Fermi en ces points (k_x, k_y) , et que nous avons les paraboles du point $\bar{\Gamma}$ qui sont aussi tangentes à ce niveau. Nous connaissons donc l'origine de la MCA importante de la couche mince de fer.

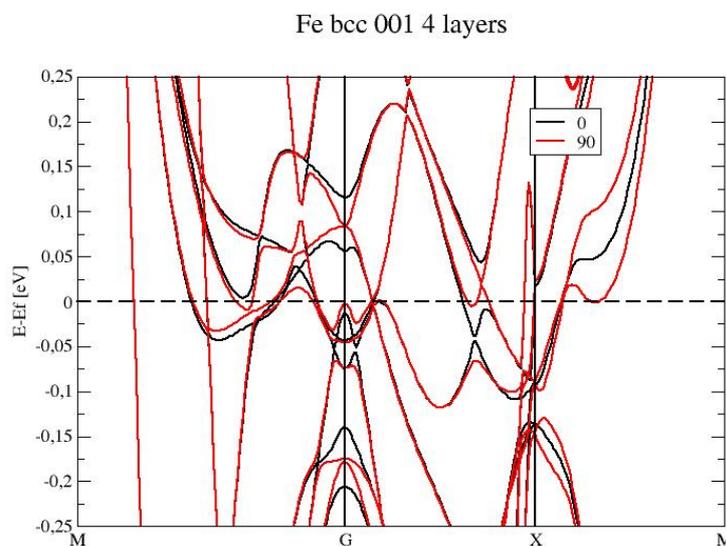


Figure 3.20 – Structure de bandes de la couche mince de fer seule, sous les deux aimantations : "dans le plan" en noir, et "hors-plan" en rouge.

Comparaison avec l'alliage Fe-Cr

Si nous regardons la structure de bandes de cet alliage (figure 3.22) en mettant le point sur les bandes correspondant au fer, nous pouvons noter des différences majeures. En effet, il y a beaucoup moins de bandes croisant le niveau de Fermi, et la parabole en $\bar{\Gamma}$ est déplacée vers le bas. Ajouter le chrome déplace donc les bandes de telle manière que l'anisotropie totale du système s'en trouve diminuée.

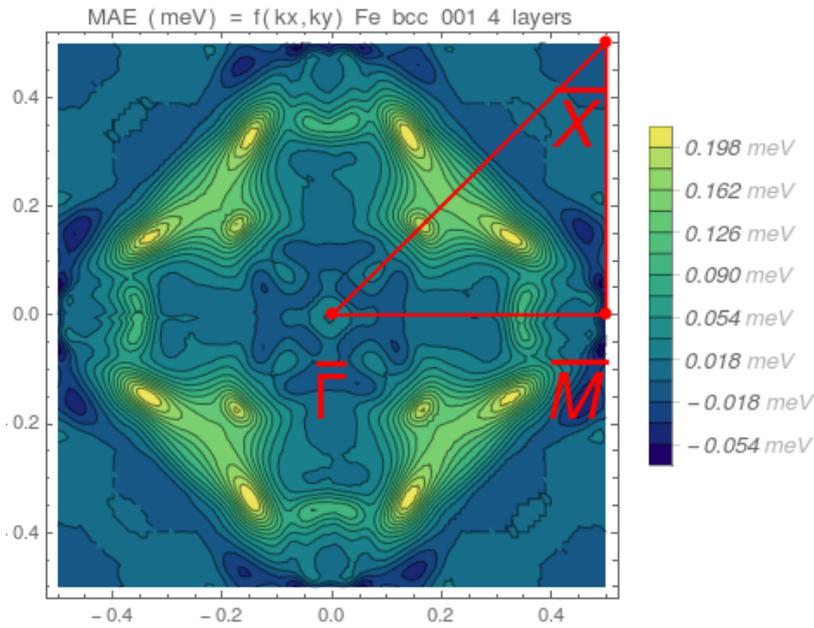


Figure 3.21 – MCA en liaisons fortes en fonction de la zone de Brillouin de la couche mince de Fe bcc (001) de quatre couches. Nous voyons très nettement que l’anisotropie provient majoritairement d’une zone située entre $\bar{\Gamma}$ et \bar{X} .

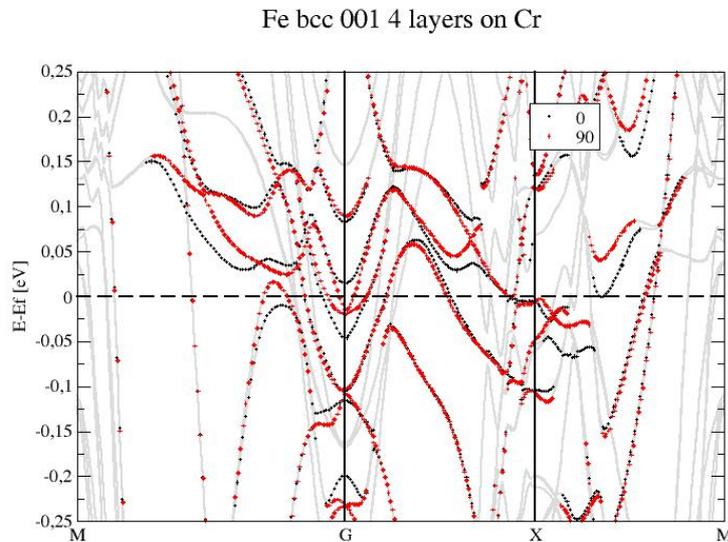


Figure 3.22 – Structure de bandes projetée de la couche mince de fer sur le chrome, sous les deux aimantations : "dans le plan" en noir, et "hors-plan" en rouge. Nous notons des variations assez importantes par rapport à la structure de bandes du fer seul.

Frustrations d’orbitales

Un autre point non négligeable à soulever est le suivant : nous remarquons que les orbitales, telles que la d_{z^2} du Cr bcc (001) et du Fe bcc (001) ont des

comportements différents. En effet, dans le premier cas, celle-ci favorise une MCA positive *i.e.* une orientation de l'aimantation "hors-plan", alors que pour le Fe la MCA est négative et donc l'orientation favorisée est "dans le plan". Ainsi, à l'interface entre nos deux couches minces, nous pouvons imaginer assez facilement qu'il existe une frustration assez forte, qui peut expliquer en partie la diminution de l'anisotropie de la couche mince de Fe déposée sur le Cr. C'est ce que nous pouvons en partie observer sur la figure 3.17 où la dernière couche de Cr et la première de Fe ont une anisotropie totale plus faible en valeur absolue.

Nous pourrions ainsi imaginer des systèmes où le chrome est remplacé par un métal ayant une anisotropie bien plus forte et opposée au métal déposé à sa surface, pour profiter de l'effet de frustrations et ainsi obtenir des MCA plus ou moins élevés aux surfaces.

Contraintes mécaniques

Enfin, si nous appliquons des contraintes mécaniques sur cet alliage, nous savons que nous pouvons déplacer le pic d'anisotropie dépendant du remplissage d'après la section précédente. Si nous dilatons la maille, nous voyons que nous déplaçons le pic sur la droite, à l'inverse, si nous compressons la maille, nous la déplaçons sur la gauche (figure 3.23). Ceci nous renseigne donc beaucoup, et nous pouvons supposer facilement que ces déplacements sont linéaires avec la contrainte. Ainsi, nous pouvons estimer les contraintes à appliquer sur le système pour obtenir l'anisotropie magnétique souhaitée. Nous pouvons obtenir une anisotropie nulle en compressant le système de 2.10%, et arriver à une anisotropie "hors-plan" maximale en le compressant de 1.83%. Ceci est très intéressant car ces contraintes sont minimales et ont des impacts très importants sur la MCA du système.

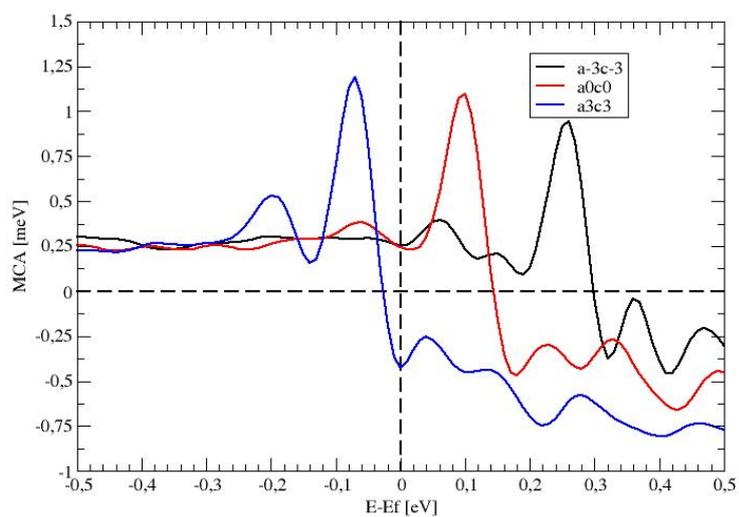


Figure 3.23 – MCA en liaisons fortes de la surface libre de Fe en fonction du remplissage selon différentes contraintes mécaniques. En rouge, le système à l'équilibre, en noir, le système comprimé de 3%, et en bleu, le système dilaté de 3%.

Pour récapituler :

- Nous avons effectué de nombreux calculs pour mettre en évidence la dépendance de la MCA à différents paramètres : contraintes, hybridation, remplissage électronique, ...
- Les contraintes mécaniques ont un effet important sur l'anisotropie magnétique et agissent différemment en fonction des orbitales. Ces contraintes mécaniques sont souvent induites par la présence d'un substrat.
- L'hybridation d'orbitales a un rôle très fort sur la MCA, et sera étudié plus en détails dans le chapitre 4. Celle-ci est très directionnelle dans le cas du graphène. Les orbitales p_z du carbone se lient aux orbitales d_{z^2} du matériau magnétique, la direction privilégiée est donc l'axe z .
- Le remplissage électronique du système, et notamment de la surface, nous montre que la MCA peut très fortement varier pour des déplétions ou additions d'électrons très faibles. Cependant, ces charges accumulées dans la couche de surface correspondent à des champs électriques très forts.
- Au-delà des contraintes mécaniques, le substrat sur lequel nous déposons nos matériaux a un impact sur la MCA de celui-ci. Plusieurs effets sont à prendre en compte : transmission du couplage spin-orbite et du magnétisme du substrat au matériau et hybridation d'orbitales.
- Lier hybridation directionnelle et transmission d'un fort couplage spin-orbite est une piste possible pour obtenir une forte anisotropie uniaxiale.

Chapitre 4

Impact de systèmes à base de carbone sur la MCA du cobalt hcp (0001)

Il vaut mieux une méthode mauvaise plutôt que de n'en avoir aucune.

Charles De Gaulle

Dans le chapitre précédent 3.2, nous avons mis en évidence différents moyens de piloter l'anisotropie magnétique. Parmi eux, l'utilisation de systèmes hybrides, permettant de modifier significativement l'anisotropie magnéto-cristalline d'une couche mince magnétique. Expérimentalement, il a été démontré par exemple que ces systèmes dits hybrides composés de carbone favorisaient une orientation "hors-plan" d'une couche mince de cobalt. La section 3.2 montre un résultat similaire.

Dans ce chapitre, nous étudierons ce phénomène plus en détails. Nous nous sommes penchés sur plusieurs types de systèmes carbonés déposés sur une couche mince de cobalt hcp (0001) : graphène et fullerène principalement. En introduction, nous avons énoncé certains effets sur l'anisotropie magnétique de ces systèmes : celle-ci varie sensiblement, que ce soit le graphène ou le fullerène [78]. Pour comprendre l'origine du phénomène, nous allons comparer différents systèmes : graphène, fullerène et carbone isolé. Comme dans le chapitre 2, une étude par site et par orbitale a été effectuée pour ces systèmes, qui montre des différences d'anisotropie entre les molécules choisies pour le cobalt, au sein d'une même couche. Ainsi, une étude géométrique de la surface s'est imposée pour comprendre l'impact de la géométrie locale.

Il apparaît alors que l'hybridation entre les orbitales p_z du carbone et les orbitales

d_{z^2} est responsable des variations de l'anisotropie magnéto-cristalline à la surface de la couche mince. Ces effets sont particulièrement locaux. De plus, il semblerait que seule la densité d'atomes de carbone par atome de cobalt impacte réellement l'anisotropie, en effet, le système à plus haute densité étant le graphène-cobalt est celui dont les effets sont les plus forts.

Enfin, nous nous pencherons sur un phénomène observé expérimentalement sous certaines conditions de température, l'adsorption par la couche mince de cobalt des fullerènes par la création de "nids" dans la couche de surface de celle-ci.

Tous les calculs de ce chapitre ont été effectués avec QE.

4.1 Systèmes étudiés

L'objectif de ce chapitre est de comprendre l'impact des molécules composées de carbone sur l'anisotropie magnéto-cristalline. Comme précisé en introduction, la géométrie de ces dernières jouerait un rôle crucial. Ainsi, nous avons considéré les deux systèmes suivants : du graphène, qui est un système bidimensionnel, et un fullerène (C_{60}), molécule ponctuelle, tous deux déposés sur une couche mince de cinq couches de cobalt hcp (0001). Pour ces deux systèmes, il existe une grande variété de dépositions possibles.

Nous avons réalisé cette étude en DFT, dans l'approximation GGA avec la paramétrisation PBE en ondes planes (QE). Les pseudopotentiels utilisés ont été choisis "ultrasoft", et la taille de la base d'ondes planes a été déterminée par les seuils de 30 Ryd, et de 300 Ryd pour la fonction d'onde, et la densité de charge respectivement. La MCA et ses composantes locales ont été obtenues grâce à notre "three step process" basé sur le FT. La distribution utilisée pour ces calculs est le *Marzari-Vanderbilt cold smearing* avec un élargissement de 0.05 eV.

4.1.1 Géométrie du graphène sur Co hcp (0001)

Une première question importante se pose quant à la géométrie du graphène sur notre surface de cobalt hcp (0001). Nous allons considérer trois géométries distinctes qui semblent les plus réalistes. Nous avons choisis les géométries les plus symétriques : a) un hexagone de carbone centré sur un atome de surface, b) un hexagone centré sur un l'atome de sous-surface c) un hexagone centré sur du "vide", comme nous le montre la figure 4.1.

Un calcul auto-cohérent de relaxation des structures en DFT sans couplage spin-orbite nous indique que la configuration la plus stable parmi ces trois, c'est-à-dire de plus basse énergie, est le graphène déposé en couronne autour de la sous-surface (tableau 4.1). Cependant cette configuration b) est quasiment dégénérée avec la configuration c) montrant que l'énergie d'adsorption est essentiellement pilotée par le plan de surface, car la principale différence entre ces deux configurations est la présence, ou non, d'un atome de cobalt de sous-surface au centre de l'hexagone.

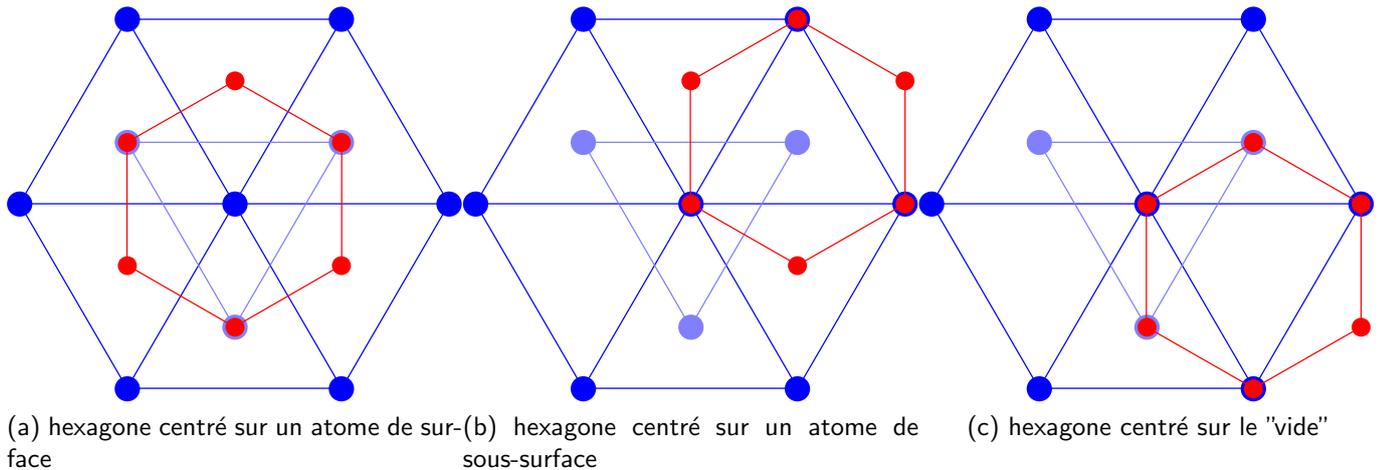


Figure 4.1 – Les différentes dispositions du graphène (rouge) sur le cobalt hcp (0001) (bleu).

Géométrie	Configuration a)	Configuration b)	Configuration c)
Energie relative (eV)	+0.475	0	+0.007

Table 4.1 – Energies relatives par rapport à la configuration b) des trois configurations du graphène sur la couche mince de cobalt hcp (0001) étudiées.

4.1.2 Géométrie d'adsorption du C_{60} sur Co hcp (0001)

Comme nous pouvons le voir sur la figure 3.4, la molécule de fullerène a une structure icosaédrique tronquée ressemblant à un ballon de football : elle est constituée de 20 hexagones et de 12 pentagones. Chaque pentagone est entouré de 5 hexagones. Nous voyons ainsi que nous pouvons déposer cette molécule de différentes façons sur le matériau magnétique. Nous avons représenté quatre géométries d'adsorption possibles sur la figure 4.2, où nous avons représenté uniquement la base de la molécule en contact avec le matériau magnétique. Dans le but de comparer l'impact du fullerène et du graphène sur le cobalt, nous choisissons la même géométrie locale pour le C_{60} que celle du graphène. C'est-à-dire que nous déposerons le fullerène sur sa face hexagonale, de sorte que l'hexagone fasse une couronne autour de la sous-surface de cobalt. Cependant, il est à noter que cette géométrie n'est pas strictement la plus stable, celle-ci étant la base sur une liaison pentagone-hexagone [76]. Nous choisissons cependant cette géométrie par souci de comparaison avec le graphène.

4.1.3 Présentation des deux systèmes étudiés

Dans le cas du fullerène, il est nécessaire de prendre une supercellule de cobalt hcp (0001). Nous avons pris une cellule comportant 16 (4×4) atomes de

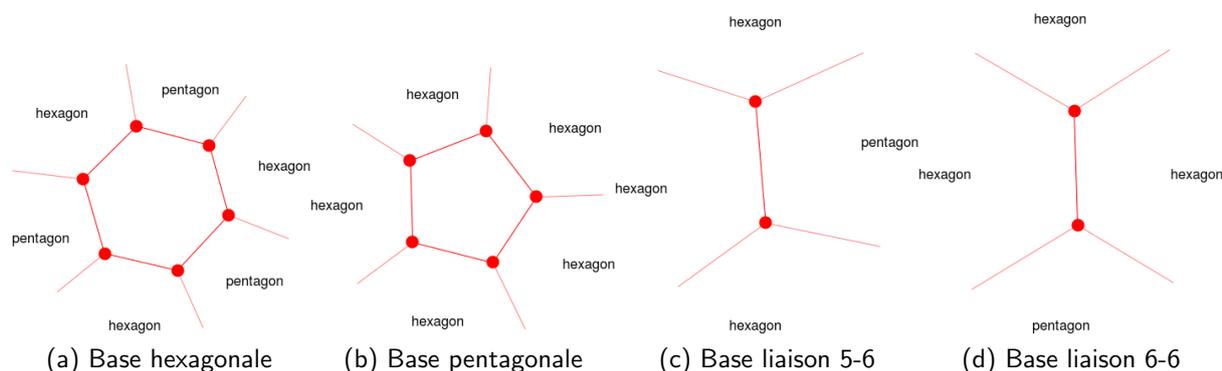


Figure 4.2 – Les différentes liaisons possibles entre le matériau magnétique et le fullerène. Les géométries voisines de la base sont désignées par les termes *hexagon* et *pentagon*. Les liaisons dites "5-6" et "6-6" sont les liaisons entre un hexagone et un pentagone, et deux hexagones respectivement. Seules sont représentées les bases des fullerènes en contact avec le matériau magnétique.

cobalt par couche qui correspond au taux de recouvrement le plus fort. Nous allons chercher à comparer les anisotropies magnétiques des atomes de surface et de sous-surface du cobalt entre le cas d'une couche de graphène ou de C_{60} adsorbée. Les systèmes considérés sont représentés la figure 4.3. L'échantillonnage en points k pour la boucle autocohérente est de 5×5 points, pour l'étape incluant le SOC, il est de 7×7 points k .

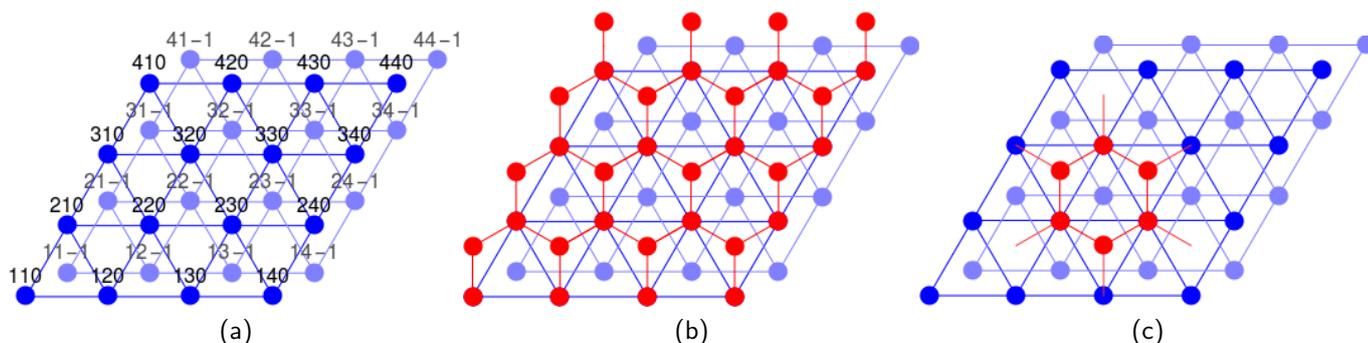


Figure 4.3 – a) Répertoire des atomes de cobalt de la supercellule, l'indice 0 indique la surface, tandis que l'indice -1 indique la sous-surface. b) Disposition du graphène sur la supercellule. c) Disposition du fullerène sur la supercellule de cobalt.

De plus, nous considérerons des couches minces de cinq couches de Co hcp (0001) comme substrat de nos molécules organiques, telles que définies dans le chapitre précédent portant sur l'étude comparative de nos trois outils de calcul TB, QE et QATK. Les structures de ces deux systèmes, cobalt-graphène et cobalt-fullerène, ont été relaxées afin de les optimiser, et les structures obtenues suite à la relaxation sont sensiblement identiques aux structures "idéales".

4.1.4 Un troisième système : Fullerène incrusté dans une couche mince de cobalt hcp (0001)

Dans la même veine que ce qui précède, nous avons étudié un troisième système composé de fullerènes déposés sur une couche mince de cobalt hcp (0001) de cinq couches. Sous certaines conditions de température et de pression, nous pouvons observer expérimentalement que le fullerène s'incruste dans la première couche de cobalt hcp (0001), en prenant la place de quelques atomes du substrat, comme le montre la figure 4.4 ; nous appellerons ce système "nid". Il existe différentes tailles et formations de nid, ici nous avons simplement retiré les atomes de cobalt les plus proches de la base hexagonale du fullerène, pour que celui-ci "tombe" dans la lacune ainsi formée. La structure a ensuite été relaxée, et les couches de surface sont représentées en figure 4.4.

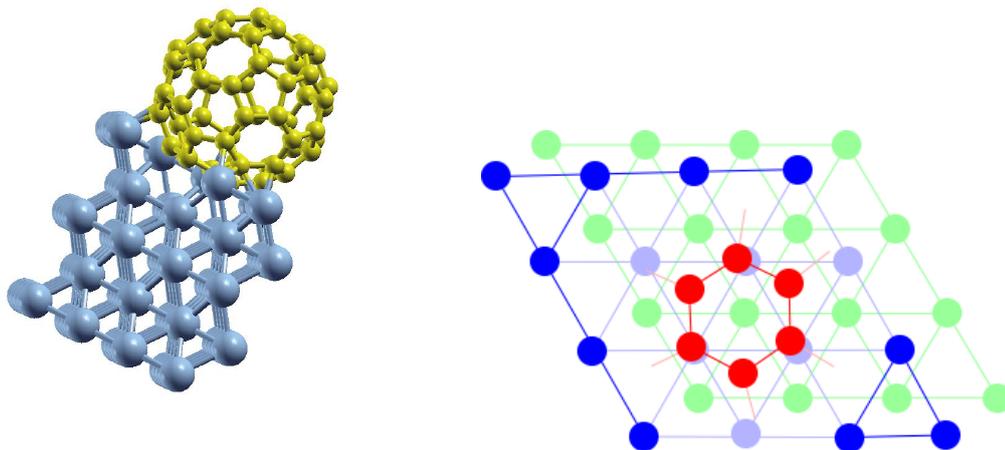


Figure 4.4 – Structure du fullerène incrusté dans la couche mince de Co hcp (0001), après relaxation (à gauche). A droite, plan de la surface-nid de cobalt hcp (0001) après relaxation. En bleu, les atomes de cobalt, en rouge les atomes de carbone. En bleu clair, les atomes de cobalt qui ont été enlevés formant ainsi un "nid". En vert clair, les atomes de cobalt de la couche inférieure.

4.2 MCA

4.2.1 MCA par couche

Dans le précédent chapitre, nous avons étudié l'anisotropie magnéto-cristalline de plusieurs systèmes en fonction du site de la couche mince. Nous avons ici fait de même pour nos quatre systèmes : cobalt libre, cobalt-graphène, cobalt-fullerène, cobalt-nid. Les couches de cobalt sont numérotées de 1 à 5, et les molécules sont déposées sur la cinquième couche : une des deux surfaces.

Comme attendu, les atomes de cobalt d'une même couche sont équivalents dans le cas du cobalt libre et du cobalt-graphène, ainsi l'anisotropie par orbitale est constante dans une même couche (figure 4.5 a) et b)). En effet, nous pouvons réduire la supercellule de 4×4 atomes de cobalt, en une cellule d'un atome de cobalt lié à deux carbones, en répétant un réseau triangulaire. Cependant, dans le cas du fullerène et du nid, l'anisotropie semble bien plus chaotique, comme le montre le figure 4.5 c) et d).

Par ailleurs, nous pouvons noter que les surfaces libres, c'est-à-dire la couche numéro 1 n'étant pas en contact avec une molécule, ne semblent pas être affectées par les molécules. En effet, l'anisotropie est la même dans les quatre cas considérés. Ceci n'est cependant pas tout à fait vrai dans le cas des fullerènes où nous observons une légère variation d'anisotropie dans la couche libre.

De plus la variation à l'intérieur des couches est assez forte car les atomes au sein d'une même couche ne sont plus équivalents. En revanche comme nous le verrons plus loin ce sont les atomes de Co les plus liés à la molécule qui sont les plus affectés. Le fullerène brise une certaine symétrie dans notre système. Ceci est exacerbé dans le cas du "nid", où l'anisotropie est encore plus erratique, y compris pour les orbitales "dans le plan". En effet dans ce cas le C_{60} pénètre dans la couche de surface et ses atomes sont donc bien plus liés aux atomes de cobalt des cinquième et quatrième couches que dans le cas d'un simple dépôt à la surface, qui ne s'hybride qu'à la couche de surface et préférentiellement via les orbitales d_{z^2} .

Intéressons nous à la MCA par orbitales de la couche numéro 5. Nous pouvons voir dans tous les cas, hormis le nid qui sera discuté ultérieurement, que l'anisotropie totale à la surface est favorisée "hors-plan" en comparaison avec la couche mince libre. Il semble qu'à la surface, la contribution à l'anisotropie provenant de l'orbitale d_{z^2} tende vers zéro en contact avec les atomes de carbone : ce comporte-

ment est particulièrement net dans le cas du graphène. C'est cette orbitale qui est majoritairement affectée, et semble dicter les variations de l'anisotropie totale à la surface. Concernant le fullerène, nous observons un comportement irrégulier dans la couche plus particulièrement pour la MCA de l'orbitale d_{z^2} . Nous remarquons que pour les atomes de cobalt qui s'hybrident avec la C_{60} (indiqué en pointillés sur la figure 4.5), la MCA de l'orbitale d_{z^2} s'annule quasiment. En revanche, l'anisotropie des autres atomes de la couche, sont beaucoup moins affectés. Il semblerait donc que ces molécules agissent très localement sur leur substrat. Si cette hypothèse est validée, nous pourrions expliquer simplement la disparition de l'anisotropie de la contribution de l'orbitale $d_{z^2,Co}$ par l'hybridation de ces dernières avec les orbitales $p_{z,C}$ du carbone. En effet, *a priori*, par leurs géométries, ces orbitales ont le plus de chance de s'hybrider.

Si nous nous intéressons à la couche de sous-surface, la couche numéro 4, il semblerait que son anisotropie soit très peu affectée dans le cas du graphène mais des variations dans le plan sont observées dans la cas de la molécule de C_{60} . Cependant à présent cette variation ne semble plus provenir de l'orbitale d_{z^2} mais des orbitales d_{xz} et d_{yz} . Nous remarquons cependant un autre effet qui cette fois semble affecter préférentiellement la composante d_{z^2} de la MCA. En effet il apparaît que sa valeur est légèrement différente dans toute la couche par rapport à sa valeur dans le cobalt pur, nous remarquerons notamment que pour les couches numéro 2 et 4 la composante d_{z^2} de la MCA est légèrement plus faible en valeur absolue (moins négatif) ce qui contribue à légèrement favoriser une anisotropie "hors-plan" par rapport au cobalt pur (figure 4.5 a) et c)). Cet effet peut-être attribué à un effet indirect de l'adsorption des molécules qui modifie la relaxation de la couche. Si nous regardons les distances inter-couches moyennes, nous voyons que le film mince avec le fullerène adsorbé est légèrement plus comprimé que celui du cobalt pur ou du cobalt-graphène. Cette compression de l'ordre de quelques pour-cents du paramètre de maille est suffisante pour expliquer l'augmentation de l'anisotropie comme nous l'avons vu au chapitre 3 en figure 3.3 e) et f).

Enfin, un mot concernant le système "nid". Comme nous l'avons dit auparavant, nous brisons des symétries dans la structure cristalline du système en fonction de la molécule utilisée. Et, nous savons que la MCA est très dépendante des symétries. Ici, si nous regardons les différentes orbitales, nous voyons que toutes sont affectées de la même manière, il n'y a pas de différences entre elles. Nous pouvons expliquer ceci par le même effet d'hybridation que dans le paragraphe précédent, sauf que cette fois, toutes les orbitales p non-magnétiques du carbone se lient, au

sein de la même couche aux orbitales d du cobalt. Par conséquent au final l'effet est globalement faible sur la variation de la MCA totale puisque nous avons perdu la "sélectivité orbitalaire".

4.2.2 Variation de la MCA dans le plan

Comme nous venons de le voir, il existe une différence notable entre le comportement de la couche mince de cobalt en présence du fullerène et du graphène. Cette différence semble essentiellement liée à la géométrie locale et au nombre d'atomes de cobalt s'hybridant aux atomes de carbone. La figure 4.6 montre l'anisotropie magnéto-cristalline du système fullerène-cobalt pour les couches de surface et de sous-surface.

A la surface, nous voyons que les variations de l'anisotropie totale suivent les mêmes variations que l'orbitale d_{z^2} , ce qui confirme les interprétations de la partie précédente. Les atomes dont l'anisotropie est favorisée "hors-plan" correspondent aux atomes marqués en pointillés dans la figure 4.5, les autres atomes de cette surface ont une anisotropie proche de celle de la surface du cobalt libre. Ainsi, nous voyons que ces molécules agissent localement.

Si nous nous intéressons à présent à la couche de sous-surface, il apparaît que les variations de l'anisotropie à l'intérieure de la couche sont essentiellement dues à la contribution de la moyenne des orbitales $d_{xz} - d_{yz}$. Ces deux orbitales pilotent donc la MCA de la sous-couche. L'atome dont l'anisotropie est favorisée "dans le plan" sur la figure 4.6 c) et d), correspond à l'atome de cobalt de la sous-surface entouré par l'hexagone : c'est donc l'atome de cobalt le plus lié aux atomes de cobalt.

Ainsi, Nous avons vu que les molécules composées de carbone hybrident préférentiellement l'orbitale $p_{z,C}$ avec l'orbitale $d_{z^2,Co}$ des atomes de surface annulant quasiment la composante d_{z^2} de l'anisotropie des atomes de surface liés au C_{60} . Dans une moindre mesure nous observons également une hybridation entre les orbitales $d_{xz,4}$, $d_{yz,4}$ du cobalt de la couche de sous-surface. Les effets des atomes de carbone semblent relativement identiques et très locaux.

CHAPITRE 4. IMPACT DE SYSTÈMES À BASE DE CARBONE SUR LA MCA DU COBALT HCP (0001)

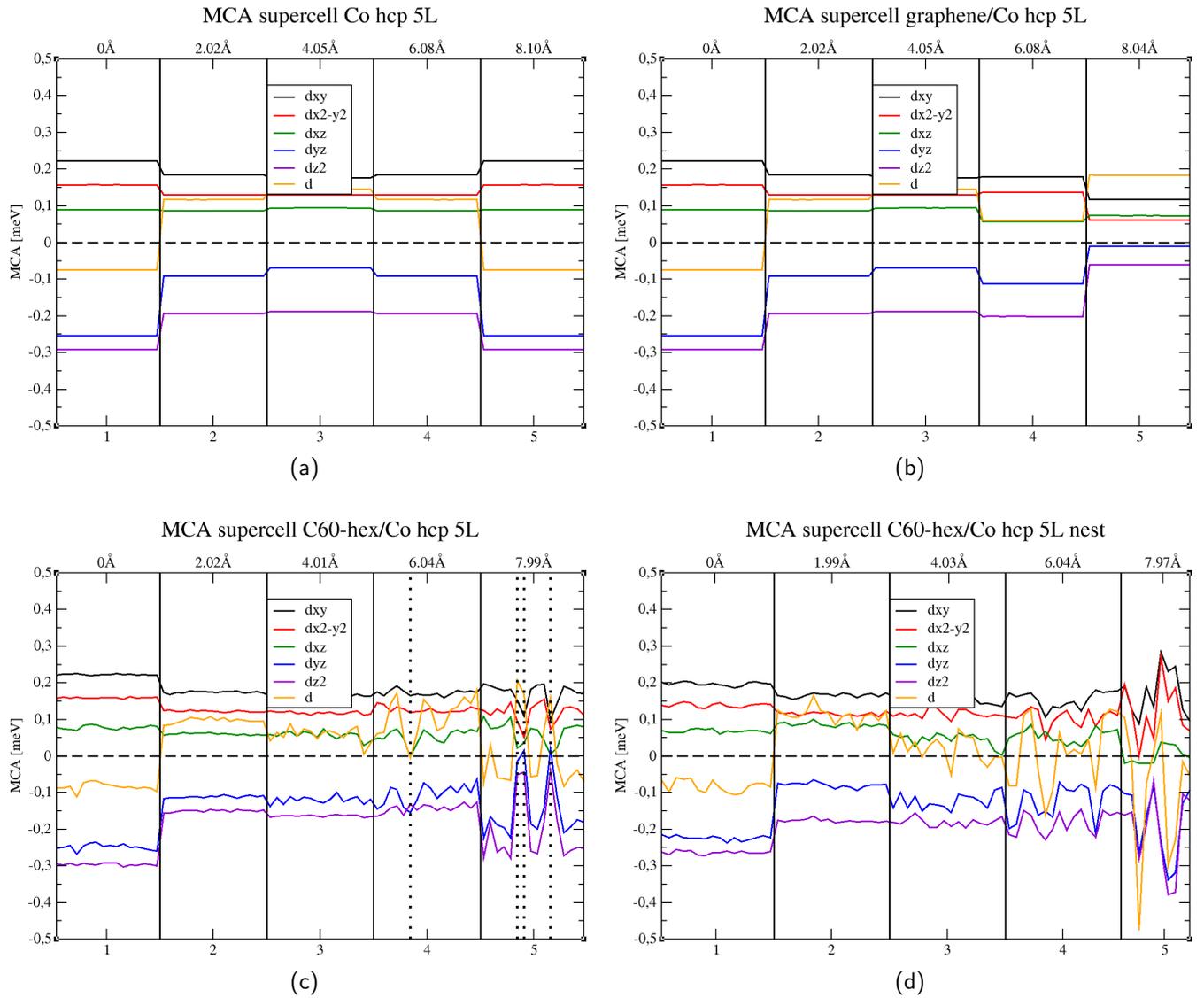


Figure 4.5 – $MCA = E_{\parallel} - E_{\perp}$ par couche et par orbitale pour le cobalt libre en haut à gauche, le cobalt-graphène en haut à droite, le cobalt-fulllère en bas à gauche, et le cobalt-nid en bas à droite. L'axe supérieur présente les distances moyennes des couches sur l'axe z .

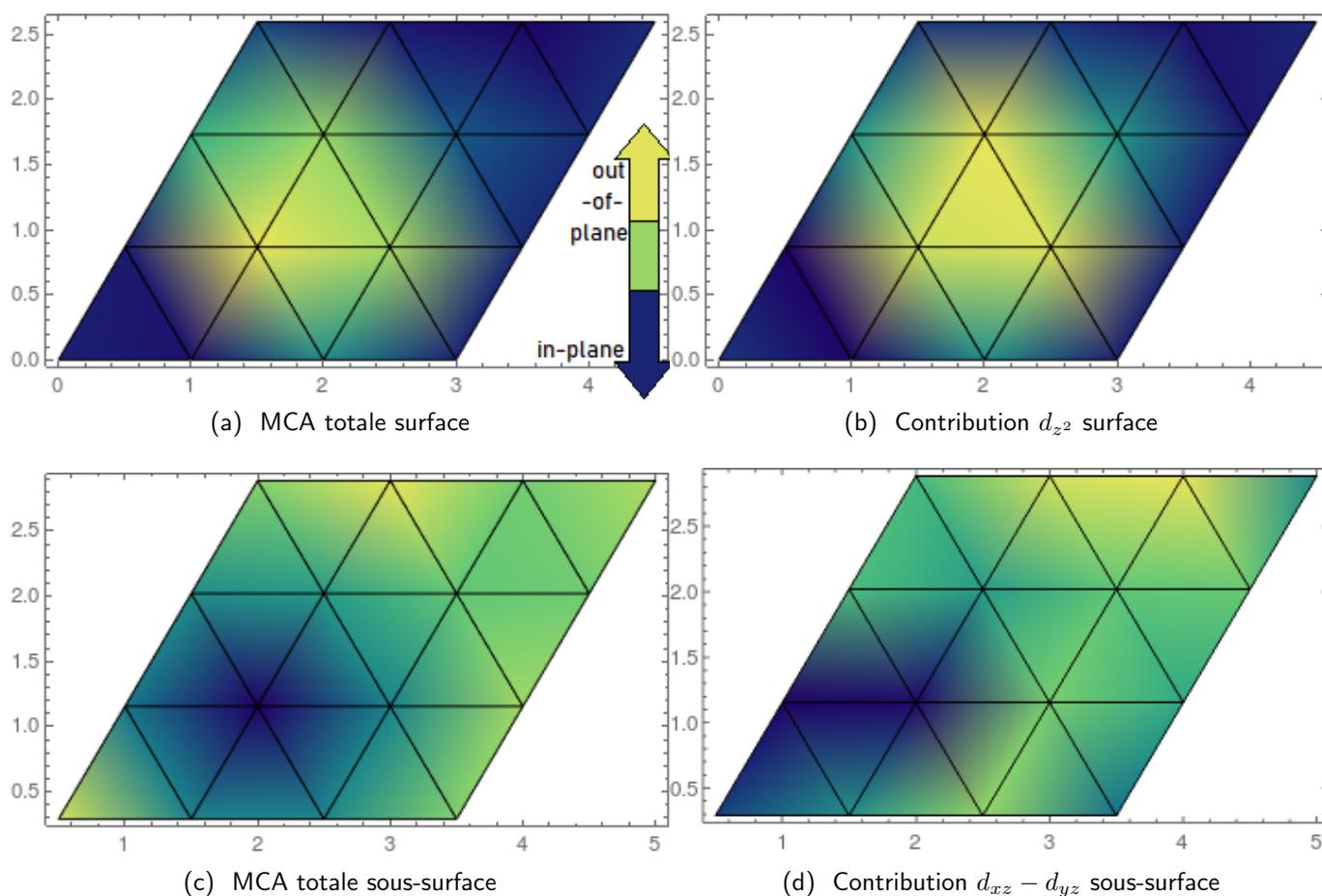


Figure 4.6 – Sens de variation de la MCA = $E_{\parallel} - E_{\perp}$ en fonction de l'atome considéré dans le cas du fullerène, pour la couche de surface en haut, et la sous-surface en bas. A gauche, nous avons les anisotropies totales, et à droite, la contribution de l'orbitale d_{z^2} en haut, et de la moyenne $d_{xz} - d_{yz}$ en bas.

4.2.3 MCA intégrée par plan

Les tableaux 4.2 et 4.3 résument la MCA intégrée sur la supercellule pour les couches de surface et de sous-surface de cobalt pour nos différents systèmes. Ces couches sont particulièrement intéressantes car ce sont les plus impactées par les molécules étudiées.

Si nous nous référons au tableau 4.2, nous voyons que le graphène a l'effet le plus important sur la MCA, passant d'une anisotropie "dans le plan" pour le cobalt libre (-0.074 meV), à une anisotropie "hors-plan" avec le graphène (0.184 meV). Pour les deux autres systèmes, nous favorisons encore l'anisotropie "hors-plan", mais cela reste moindre. Comme expliqué dans la section précédente, la modification de la MCA totale provient essentiellement de la contribution de l'orbitale d_{z^2} , c'est-à-dire de l'hybridation $d_{z^2,Co} - p_{z,C}$. La valeur absolue de la contribution de l'orbitale d_{z^2} diminue.

Quant à l'effet du plan de sous-surface la variation la plus forte dans le cas du fullerène provient également de l'orbitale d_{z^2} . Cela semble un peu contre-intuitif puisque nous avons vu que c'étaient les orbitales $d_{xz} - d_{yz}$ qui étaient les plus affectées. Mais au total c'est l'influence de la relaxation en présence du C_{60} qui affecte la composante d_{z^2} de la sous-surface.

Nous avons par curiosité étudié l'anisotropie totale d'autres métaux de transition $3d$ sur lesquels nous avons déposé du graphène. Certains systèmes sont peu réalistes, car par simplicité calculatoire, ils ont parfois été fortement déformés afin de ne considérer que des petites cellules unité, mais ils donnent cependant de bonnes indications. Les résultats semblent identiques à cette étude, le graphène diminue la valeur absolue de l'anisotropie totale à la surface et à la sous-surface, et ce, quelle que soit l'aimantation favorisée sans graphène. Ces calculs sont présentés en annexe E.

4.2.4 Réseau triangulaire d'atomes de carbone sur Co hcp (0001)

Les résultats précédents mettent en exergue le rôle de l'hybridation des orbitales $p_{z,C}$ du carbone et $d_{z^2,Co}$ du cobalt dans l'anisotropie magnéto-cristalline. Dans l'optique de quantifier l'influence de l'hybridation d'un atome de carbone "unique" en géométrie "verticale" nous avons étudié un système très simple : un atome de carbone à l'apex de chaque atome de cobalt, formant ainsi un réseau

CHAPITRE 4. IMPACT DE SYSTÈMES À BASE DE CARBONE SUR LA MCA DU COBALT HCP (0001)

	d_{xy}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xz}	d_{yz}	d_{z^2}	Totale
Co (meV)	0.223	0.158	0.090	-0.253	-0.291	-0.074
Co-Graphène (meV)	0.118	-0.062	0.074	-0.010	-0.062	0.184
Co-Fullerène (meV)	0.171	0.119	0.065	-0.148	-0.206	0.001
Co-Fullerène "nid" (meV)	0.107	0.078	0.001	-0.114	-0.129	-0.058

Table 4.2 – $MCA = E_{\parallel} - E_{\perp}$ des différentes orbitales de la couche de surface avec différentes molécules déposées à la surface du cobalt hcp (0001), moyennée sur la supercellule. Il est à noter ici que la surface pour le cas cobalt-fullerène "nid" correspond à la couche hypothétique de Co tronquée des atomes formant le "nid" pour le fullerène.

	d_{xy}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xz}	d_{yz}	d_{z^2}	Totale
Co (meV)	0.185	0.130	0.087	-0.091	-0.193	0.117
Co-Graphène (meV)	0.179	0.137	0.057	-0.111	-0.201	0.060
Co-Fullerène (meV)	0.173	0.128	0.055	-0.104	-0.143	0.109
Co-Fullerène "nid" (meV)	0.155	0.106	0.056	-0.122	-0.183	0.119

Table 4.3 – $MCA = E_{\parallel} - E_{\perp}$ des différentes orbitales de la couche de sous-surface avec différentes molécules déposées à la surface du cobalt hcp (0001), moyennée sur la supercellule.

triangulaire. Par rapport au cas du graphène cela revient à supprimer tous les atomes (soit un atome sur deux) qui ne sont pas à l'apex d'un atome de Cobalt. Les atomes de carbone ne sont alors plus premiers voisins entre eux, et donc seront très peu hybridés entre eux. Nous avons étudié l'impact de la distance Co-C sur l'anisotropie du système. Les paramètres de calcul sont identiques à ceux des calculs précédents, cependant, la maille étant bien plus petite, puisqu'elle ne comporte que six atomes (cinq atomes de cobalt, et un atome de carbone), il est nécessaire d'avoir un échantillonnage de la zone de Brillouin en points k plus dense. Ainsi, le calcul auto-cohérent a un échantillonnage de 25×25 points k , et les calculs avec couplage spin-orbite ont 50×50 points k .

La figure 4.7 montre les résultats de cette étude sur l'anisotropie en fonction de la distance Co-C, pour les couches de surface et de sous-surface du cobalt. Sur cette figure sont représentées les anisotropies totales de surface et de sous-surface, ainsi que les contributions des orbitales d_{z^2} pour la surface, et $d_{xz} - d_{yz}$ pour la sous-surface. Nous pouvons noter une très forte dépendance de la MCA à la distance, et nous pouvons voir que le lien énoncé entre les couches et les orbitales est bien confirmé. Il semblerait aussi que les atomes de carbone jouent un rôle similaire à celui du graphène ou du fullerène, en diminuant la valeur absolue des anisotropies de certaines orbitales. Si nous nous penchons sur le moment magnétique de la surface et de la sous-surface (figure 4.7), nous notons qu'en dessous de la distance de relaxation des molécules, la magnétisme chute rapidement à zéro. Cette distance est donc la distance minimale où le système reste magnétique. La

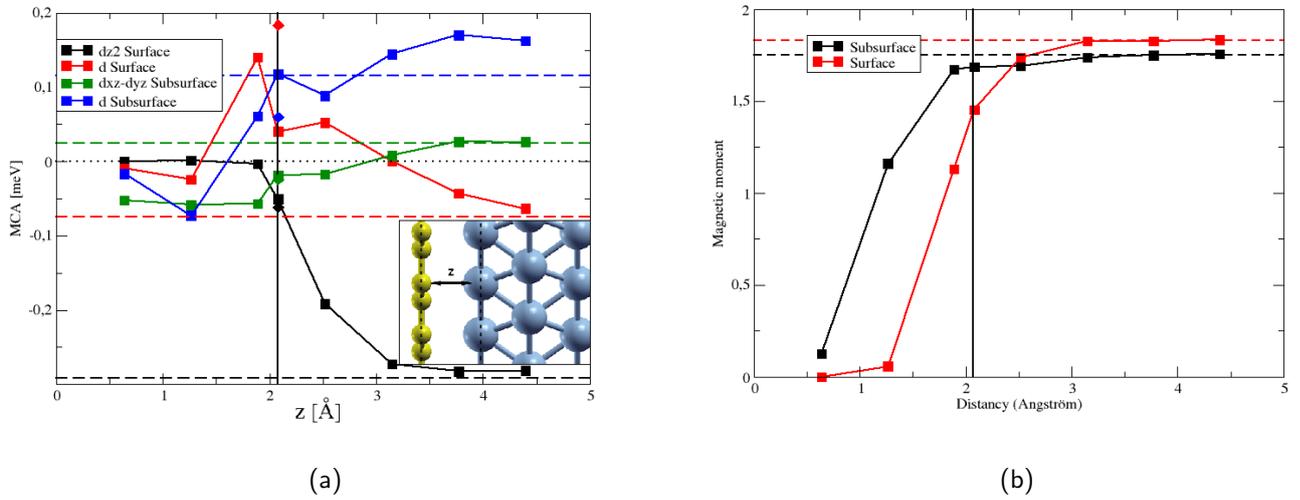


Figure 4.7 – $MCA = E_{\parallel} - E_{\perp}$ pour les couches de surface et de sous-surface selon la distance entre l'atome de carbone et la surface de cobalt hcp (0001). Les lignes discontinues représentent la MCA pour une couche mince de cobalt libre sans atome de carbone. La ligne verticale représente la distance après relaxation du graphène et du fullerène. Les étoiles quant à elle, avec respect des couleurs représentent les MCA du système cobalt-graphène.

figure 4.8 représente les résultats d'une étude analogue mais cette fois-ci avec du graphène disposé tel que dans la section précédente. Les interprétations effectuées auparavant sont toujours valides.

On peut cependant effectuer la remarque suivant, le réseau triangulaire de carbone n'était pas un système réaliste, mais le graphène déposé sur une couche mince de cobalt en est un. Nous notons qu'autour de la position d'équilibre, la MCA est un maximum, donc celle-ci varie fortement. Nous pouvons imaginer qu'expérimentalement, par le biais d'un substrat et donc de contraintes mécaniques [79], nous puissions observer sur une surface des modifications locales d'anisotropie dues à une variation de quelques dixièmes d'angströms de la distance cobalt-graphène.

4.2.5 Densité d'atomes de carbone par atome de cobalt

Les tableaux 4.2 et 4.3 présentaient les anisotropies intégrées sur la supercellule de nos différents systèmes. Nous pouvons ajouter une nouvelle ligne à ces tableaux par le calcul précédent portant sur réseau triangulaire de carbone, à savoir une MCA totale égale à 0.042 meV.

Après avoir étudié différents systèmes carbonés il semble qu'un critère pour les

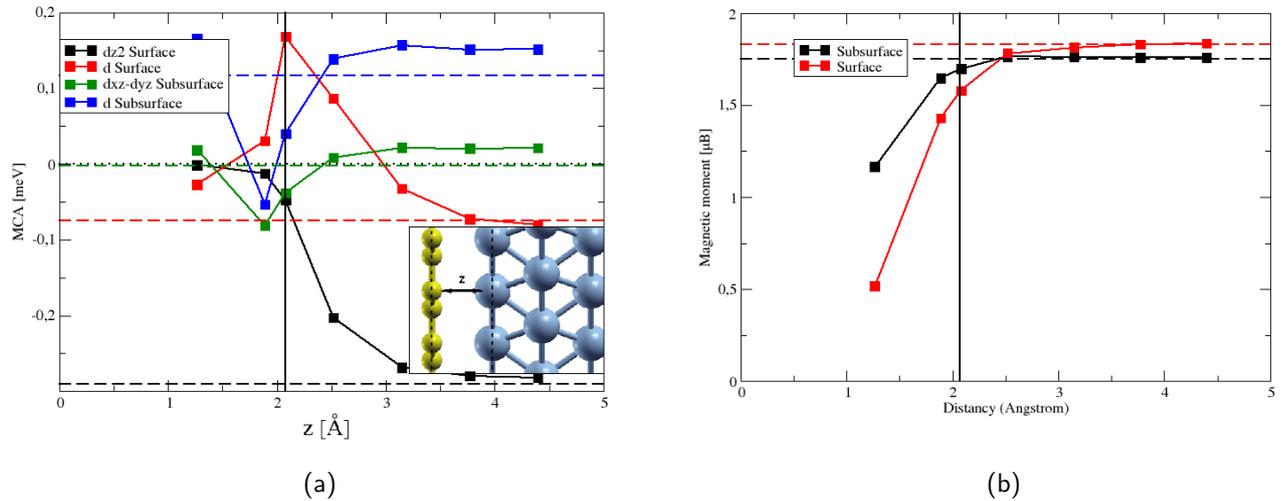


Figure 4.8 – $MCA = E_{\parallel} - E_{\perp}$ pour les couches de surface et de sous-surface selon la distance entre le graphène et la surface de cobalt hcp (0001). Les lignes discontinues représentent la MCA pour une couche mince de cobalt libre. La ligne verticale représente la distance après relaxation du graphène et du fullerène.

différencier soit le nombre d'atomes cobalt de surface lié à un atome de carbone par unité d'atome de cobalt. Nous avons récapitulé les densités, ainsi que les MCA totales de la surface dans le tableau suivant :

	Densité d	MCA (meV)
Cobalt libre	0	-0.074
Co-Fullerène	3/8	0.001
Co-Réseau triangulaire	1	0.040
Co-Graphène	2	0.184

Table 4.4 – $MCA = E_{\parallel} - E_{\perp}$ totale des différents système hybrides considérés en fonction de la densité d'atomes de carbone par atome de cobalt.

D'après ces résultats, la MCA augmente quasi linéairement avec la densité. Nous pouvons interpréter ceci par l'augmentation du nombre d'hybridation entre les $p_{z,C}$ et les $d_{z^2,Co}$ avec le nombre d'atomes de carbone croissant. Il n'est cependant pas acquis que la MCA soit exactement proportionnelle au nombre d'atomes de carbone, il se peut que d'autres hybridations avec les autres orbitales du cobalt altèrent cette relation de proportionnalité. La figure 4.9 montre un caractère affiné entre l'anisotropie et la densité :

$$MCA(\text{meV}) = 0.129 \times d - 0.074. \quad (4.2.1)$$

Cependant, nous pouvons imaginer que l'hybridation varie fortement en fonction des orbitales. Nous avons donc effectué une étude par orbitale. Le prochain paragraphe

n'est pas certain, et il s'agit plus d'idées et d'hypothèses avancées, légèrement simplistes, une étude plus approfondie aurait sans doute été nécessaire.

Nous avons donc représenté les anisotropies totales, de l'orbitale d_{z^2} et la moyenne des orbitales d_{xz} et d_{yz} , pour la couche de surface en figure 4.9. Nous nous sommes passé des autres orbitales car vues leurs symétries, seules celles citées sont les plus susceptibles de se lier à l'orbitale p_z du carbone. Nous voyons que l'anisotropie de l'orbitale d_{z^2} est constante pour une densité supérieure à un atome de carbone, alors que celle de la moyenne des orbitales d_{xz} et d_{yz} , augmente sensiblement. Nous pouvons interpréter ceci de la manière suivante : pour une densité supérieure à un atome de carbone, l'hybridation de l'orbitale d_{z^2} est totale, et seules les autres orbitales s'hybrident encore. Il y a un effet de saturation. Ainsi, nous pouvons imaginer que plus la densité augmente, plus les orbitales d du cobalt sont hybridées. En ajoutant des orbitales p_z , c'est-à-dire en augmentant la densité, nous augmentons le nombre d'hybridations possible, et donc ce sont les autres orbitales du cobalt qui s'hybrident. Nous pouvons imaginer qu'il existe une densité pour laquelle il n'y a plus aucune variation. Cependant, un tel système serait peu réaliste : nous ne pouvons pas insérer autant d'atomes de carbone dans un espace si restreint, et, de plus, ceux-ci se lient entre eux, donc il existe une densité où le nombre de liaisons diminue.

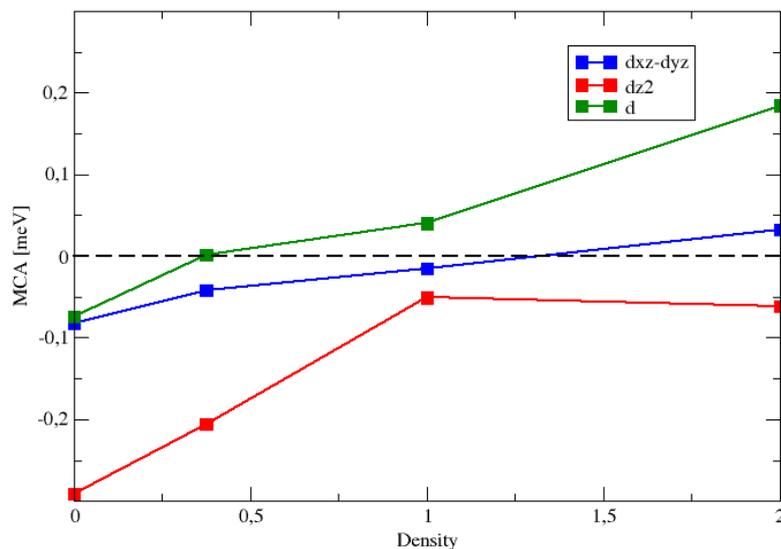


Figure 4.9 – $MCA = E_{\parallel} - E_{\perp}$ de la couche de surface par orbitale, en fonction de la densité d'atomes de carbone par atome de cobalt.

4.3 Nids de fullerène

4.3.1 Étude énergétique

Dans les sections précédentes de ce chapitre 4, nous avons considéré un phénomène d'adsorption du fullerène : un système dans lequel le fullerène est incrusté dans la première couche de cobalt. Expérimentalement, les nids se forment dans le cobalt pour une température supérieure à 450 K. De tels phénomènes ont été observés pour des fullerènes déposés sur un substrat de Pt (111) [80], de Ag (111) [81], ou encore Au (111) [82]. La configuration choisie pour ce nid n'est pas unique, et il existe différentes façons de construire ces nids.

Le nid présenté auparavant était constitué de six lacunes, le fullerène est déposé selon sa face hexagonale dans celui-ci. Pour construire le nid nous partons de la configuration du fullerène déposé à la surface selon sa face hexagonale et nous ôtons les six premiers voisins. Durant la relaxation, le fullerène "tombe" dans la lacune ainsi créée. Cependant, si nous considérons une autre position du fullerène, par exemple le cas a) de la figure 4.1, les premiers voisins sont désormais au nombre de sept, et de la même manière nous formons un nid de sept lacunes. Une telle configuration a été décrite pour le Cu (111) [83]. De la même manière, nous avons aussi formé un nid de trois lacunes. Ainsi, nous pouvons imaginer toute une diversité de nids en fonction de la base du fullerène. Nous avons donc considéré trois configurations : trois, six et sept lacunes, relaxées et décrites en figure 4.10. Les calculs ont été effectués dans le même cadre que les calculs de la section précédente : distribution, échantillonnage, ...

On remarque que les nids à six et sept lacunes sont véritablement incrustés dans la couche de surface du cobalt hcp (0001) si bien que la base hexagonale se trouve au même que la couche de surface. Dans le cas du nid à trois lacunes, la base est aussi hexagonale, mais le fullerène est en "biais" dans le nid. Nous observons une différence de 0.5 Å entre les atomes de carbone les plus bas et les plus hauts de la base hexagonale. La couche de surface est située à 1.5 Å, en dessous des carbones les plus bas.

Pour connaître la configuration la plus stable, nous devons comparer leurs énergies. Pour ce faire, dans un premier temps nous avons calculé les énergies d'adsorption du fullerène dans chacun des cas, puis nous avons calculé les énergies de formation de nos trois nids grâce aux équations suivantes, l'énergie totale étant la somme de ces deux énergies :

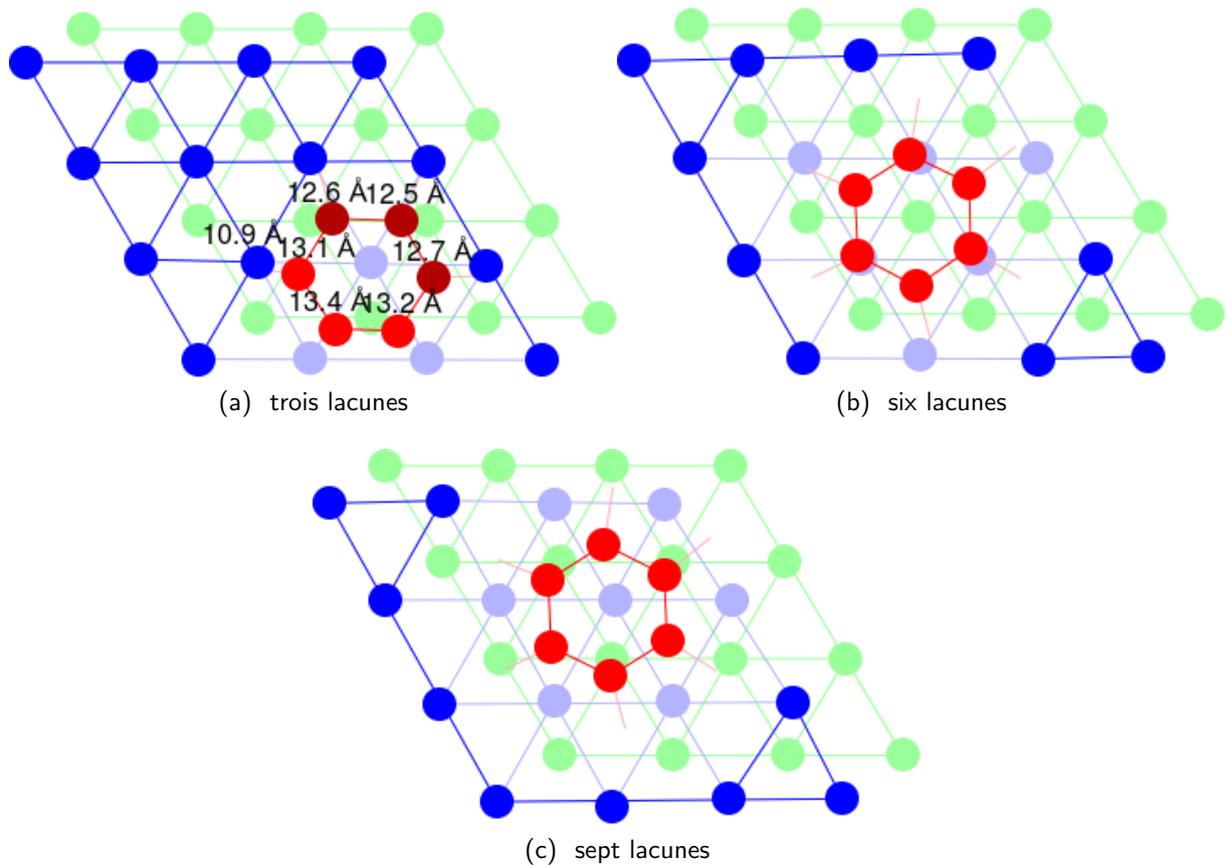


Figure 4.10 – Nids dans la couche de surface de la couche mince de cinq couches de cobalt hcp (0001). En a), un nid formé de trois lacunes, le fullerène est sur sa base hexagonale et de biais. En b), un nid formé de six lacunes, la base hexagonale du fullerène est au même niveau que les atomes de cobalt. En c), une configuration très similaire au nid à six lacunes, mais avec sept lacunes. En vert clair, les atomes de cobalt de la couche inférieure.

$$\begin{aligned}
 E_{\text{adsorption}} &= E_{\text{système}} - E_{\text{fullerène}} - E_{\text{nid}}, \\
 E_{\text{formation}} &= E_{\text{couche mince}} - E_{\text{nid}} - l \times E_{\text{cobalt}}, \\
 E_{\text{tot}} &= E_{\text{adsorption}} + E_{\text{formation}},
 \end{aligned}
 \tag{4.3.1}$$

où nous avons considéré l'énergie totale du système fullerène-cobalt avec nid $E_{\text{système}}$, l'énergie du fullerène seul $E_{\text{fullerène}}$, l'énergie de la couche mince sans nid seule $E_{\text{couche mince}}$, l'énergie du système avec nid E_{nid} , le nombre de lacunes l et l'énergie d'un atome de cobalt E_{cobalt} , dont l'obtention est un peu délicate, et développée, ainsi que toute cette méthode de calcul dans les annexes de l'article [84]. Cette approche est basée sur le fait que nous supposons que les atomes de cobalt sortis de la surface vont diffuser sur la surface et se "loger" le long d'un cran à la surface. Pour une meilleure compréhension des systèmes considérés, se référer à la figure 4.11.

Les énergies totales sont résumées dans le tableau 4.5, et nous voyons que le système le plus stable est le nid formé de sept lacunes. Nous pouvons noter que plus le nid est grand, plus l'énergie de formation du nid est élevée, ce qui est cohérent, car il faut apporter plus d'énergie pour enlever plus d'atomes de cobalt. Nous pouvons aussi noter que le nid à six lacunes n'est pas stable, la géométrie du nid explique ce résultat. En effet, le nid triangulaire brise les symétries hexagonales du système, et celui est très déformé lors de la relaxation de la couche mince à laquelle nous avons ôté le fullerène. La présence de fullerène dans le nid à six lacunes frustre énormément le système. Ainsi, ce système ne semble pas réaliste.

	sans lacune	trois lacunes	six lacunes	sept lacunes
$E_{\text{adsorption}}$ (eV)	-1.16	-2.12	-0.58	-4.61
$E_{\text{formation}}$ (eV)	0	+0.03	+1.02	+1.90
E_{tot} (eV)	-1.16	-2.09	+0.44	-2.71

Table 4.5 – Énergies d'adsorption et de formation des différents nids étudiés.

Nous avons par ailleurs calculé l'anisotropie magnéto-cristalline de ces systèmes. Les résultats sont similaires à ceux de la figure 4.5 d), où nous voyons un comportement assez erratique dû au fait que toutes les orbitales sont affectées par l'hybridation en raison de la géométrie de ces systèmes.

4.3.2 Densités d'état électroniques dans le vide

En introduction et dans le chapitre 1 de ce manuscrit, nous avons présenté le principe de la magnéto-résistance tunnel (TMR). Dans l'approximation de

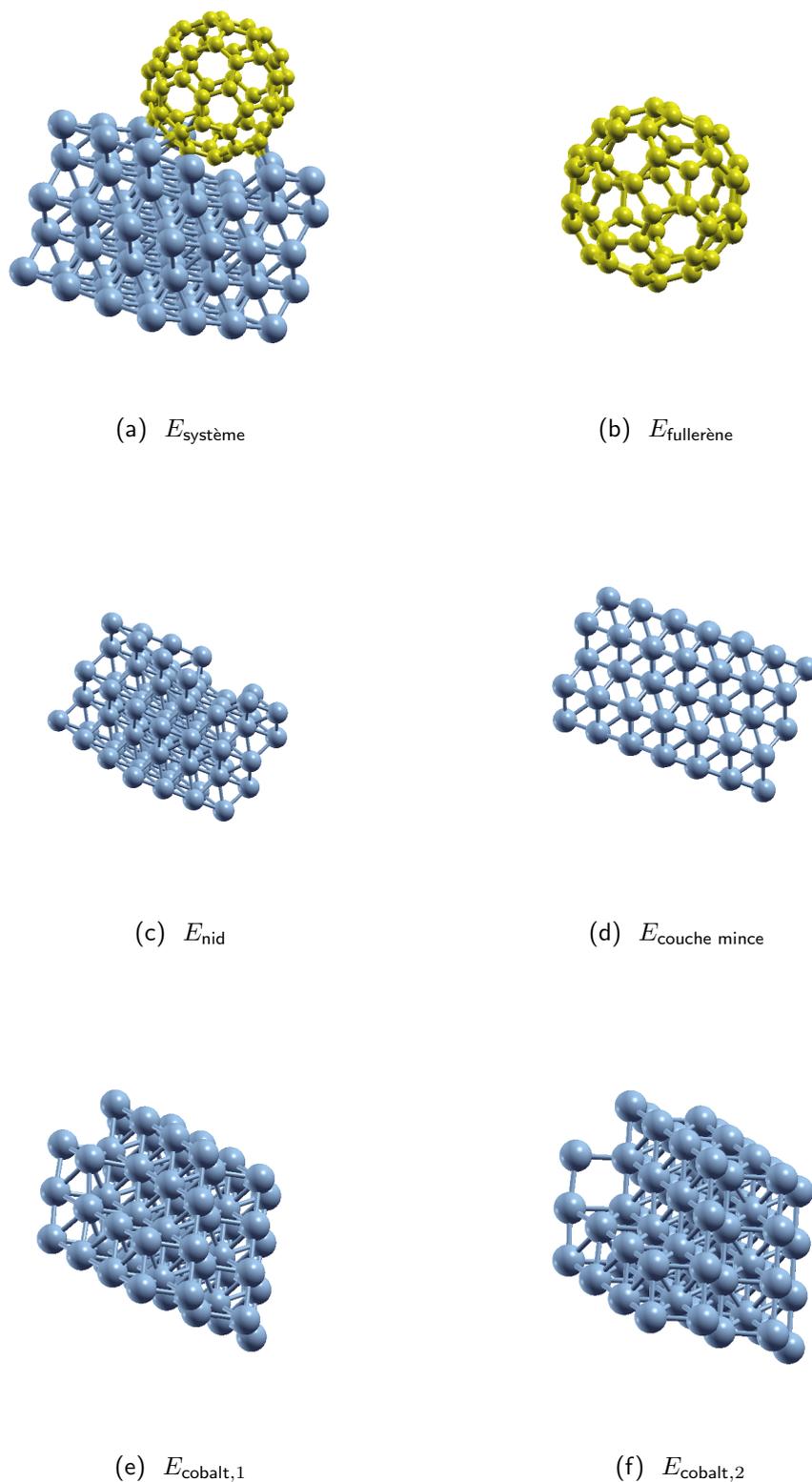


Figure 4.11 – Exemple des énergies calculées après relaxation dans le cas du nid à six lacunes : a) $E_{\text{système}}$, b) $E_{\text{fullerène}}$, c) E_{nid} , d) $E_{\text{couche mince}}$ sans nid, E_{cobalt} est la différence de e) et f). L'atome seul de cobalt est un cas particulier et ne permet pas de rendre compte de la réelle énergie E_{cobalt} , car il n'est pas du tout lié. Il en est de même pour les configurations extrémales qui sont l'adatome de cobalt et l'unique lacune à la surface. La solution choisie est intermédiaire [84].

Tersoff-Hamann la conductance tunnel entre l'échantillon et une pointe STM est proportionnelle à la densité électronique dans le vide au dessus de l'échantillon à une distance correspondant à la position de la pointe. Lorsqu'en outre la pointe est magnétique (SP-STM), nous allons sonder les états \uparrow ou \downarrow . Nous avons donc calculé la densité d'état électronique polarisée en spin située à 4 Å, au dessus des fullerènes pour nos différents systèmes : cobalt-fullerène, nid à trois lacunes, nid à six lacunes et nid à sept lacunes, représentées sur la figure 4.12. Sous le niveau de Fermi les composantes \uparrow et \downarrow sont relativement proches (et donc faible TMR, comme définie au chapitre 1) mis à part le pic à -1.5 eV correspondant à la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) de la molécule qui selon les géométries peut donner lieu à une forte TMR, en particulier pour le nid à sept lacunes. Juste au dessus du niveau de Fermi nous observons pour les différents nids une TMR positive plus particulièrement pour le nid à sept lacunes. Nous observons également une forte TMR au delà de 1 eV avec changement de signe, qui correspond à l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée (LUMO). Ces résultats sont à mettre en perspective avec ceux de la densité d'état électronique dans le vide au dessus d'un fullerène sur une base hexagonale, où nous voyons nettement les orbitales LUMO et HOMO (figure 4.13).

Remarque : La densité d'état électronique dans le vide est calculée dans le cas des fullerènes dans une boîte de côté de 0.5 Å, centrée au dessus de ceux-ci à une distance de 4 Å. Cette boîte a les mêmes symétries que la maille élémentaire du système, et est représentée en guise d'exemple, dans le cas d'une maille élémentaire carrée en figure 4.14. Une telle boîte est nécessaire, car l'intégralité de la surface au dessus de notre système ne nous intéresse pas : seuls les effets dû au fullerène important.

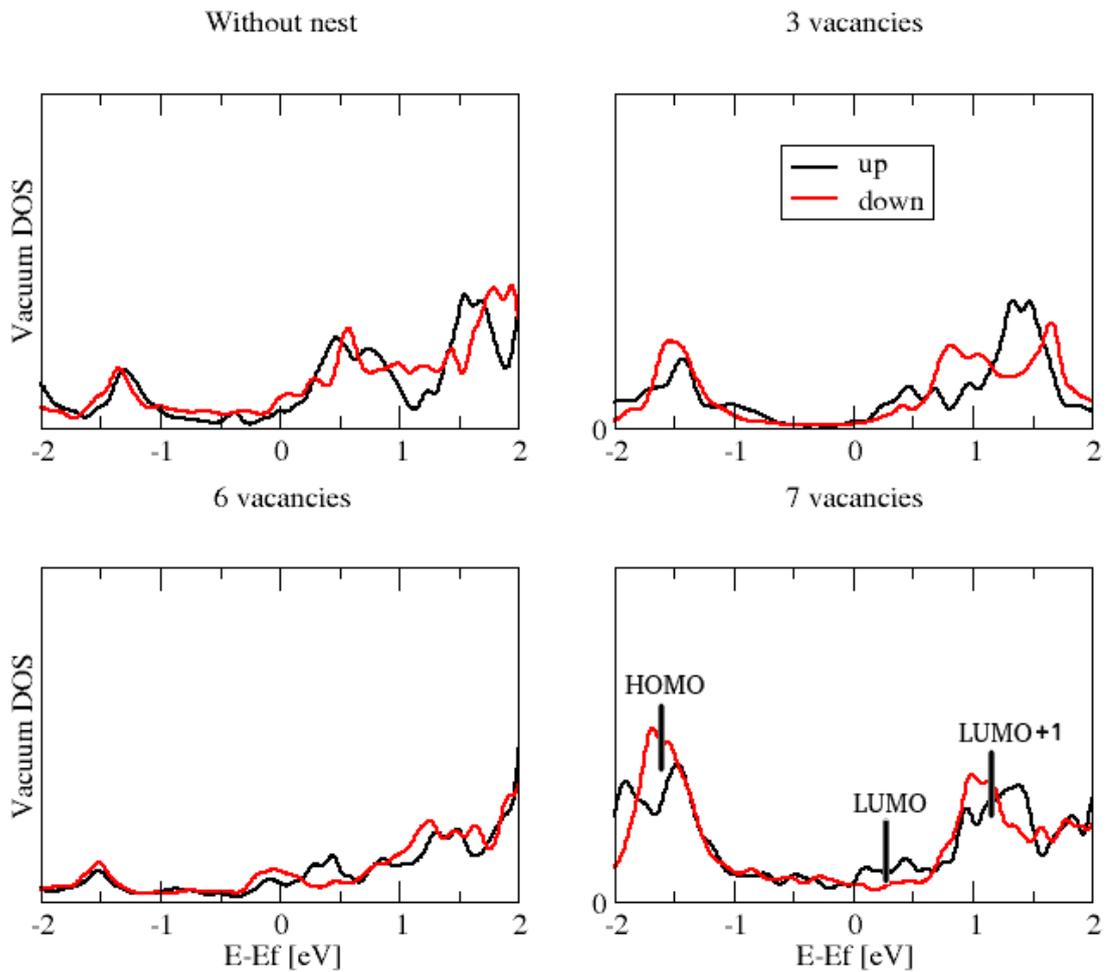


Figure 4.12 – Densités d'état dans le vide \uparrow (noir) et \downarrow (rouge) pour les systèmes cobalt-fullerène à 4 Å. De gauche à droite, puis de haut en bas, le système sans nid, puis les nids à trois, six et sept lacunes.

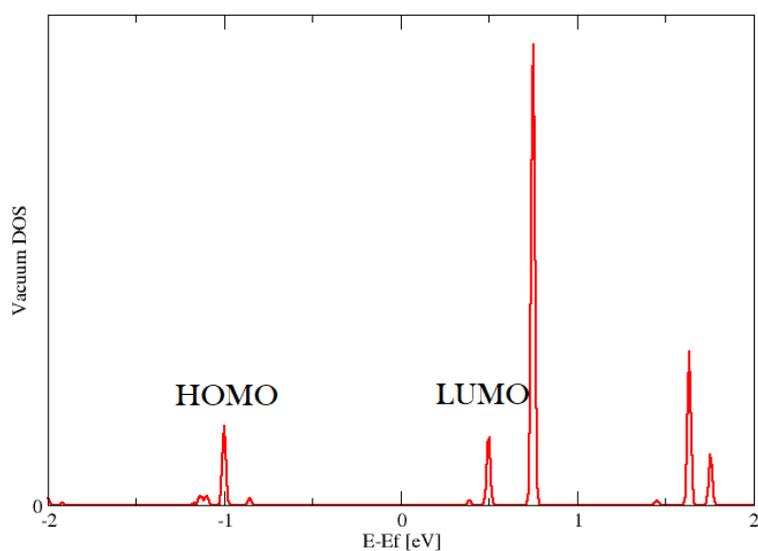
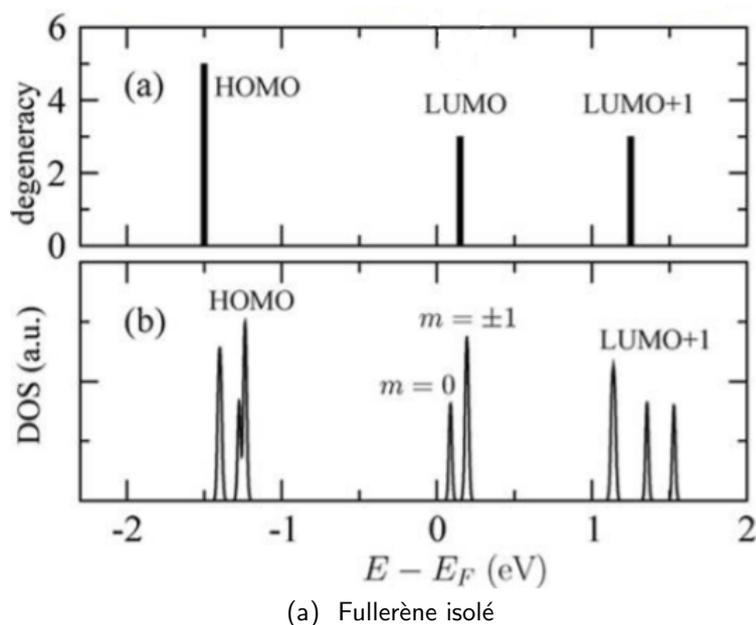


Figure 4.13 – Densité d'état dans le vide au dessus d'une molécule de fullerène isolée [85]. Les orbitales HOMO et LUMO sont nettement identifiables. Dans ce cas, la dégénérescence en spin n'est pas levée. a) Densité d'état dans le vide au-dessus d'une molécule de fullerène isolée mais avec les déformations dues à la relaxation dans le nid à sept lacunes.

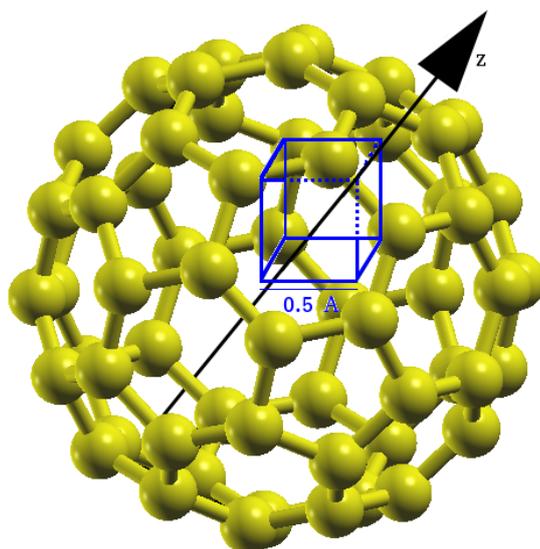


Figure 4.14 – Exemple d'une boîte fictive de vide dans laquelle nous calculons les densités d'état électronique déposée sur un fullerène en liaison hexagonale.

Pour récapituler :

- Nous avons étudié les propriétés magnétiques de couches minces de cobalt en interaction avec des molécules de C_{60} ou de graphène.
- La présence de molécules à base de carbone en contact avec le cobalt favorise l'aimantation "hors-plan" du système à la surface.
- Cet effet est dû à une diminution (en valeur absolue) de la contribution de l'orbitale d_{z^2} du cobalt à la MCA de surface. L'hybridation entre l'orbitale p_z du carbone avec la d_{z^2} du cobalt est à l'origine de cet effet car la MCA attribuée à cette orbitale favorise une aimantation "dans le plan". Son annulation en contre-partie favorise une aimantation hors-plan.
- La densité d'atomes de carbone par atome de cobalt joue un rôle important : plus celle-ci est élevée, plus la MCA totale est positive. La contribution de l'orbitale d_{z^2} tend vers zéro.
- Les nids de cobalt dans lesquels sont déposés les fullerènes ont des géométries différentes, plus ou moins stables. La géométrie à sept lacunes étant la plus stable.
- Leur effet sur la MCA est moins clair que lorsque la molécule est déposée sur la surface plane. Ceci est lié au fait qu'en géométrie "nid" il n'y a plus d'hybridation clairement privilégiée (comme dans le cas de la surface plane) : les fullerènes dans leur "nid" affectent toutes les orbitales de la même façon et au final on ne trouve pas un effet clair sur la MCA. En revanche, il semblerait que la TMR soit plus forte autour du niveau de Fermi.

Chapitre 5

MCA et magnéto-résistances de fullerènes déposés sur des couches minces de Fe et Fe-W

Alors moi j'ai un petit problème, j'ai pas pigé un broc de ce que vous bavez.

Arthur - Kaamelott

Dans le chapitre 4, nous avons vu le rôle que jouent des molécules composées de carbone, telles que le fullerène, sur l'anisotropie du cobalt hcp (0001). Comme le montre l'annexe E, ces résultats semblent pouvoir être généralisés à d'autres métaux de transition $3d$. Qu'en est-il du rôle de ces molécules sur les magnéto-résistances ?

Dans une première partie, nous avons comparé les magnéto-résistances et l'anisotropie magnéto-cristalline de deux couches minces : Fe bcc (110) et bicouche Fe bcc (110) - W bcc (110). Ces systèmes sont particulièrement intéressants, car le tungstène pourrait jouer le rôle d'un bon substrat tel que défini dans le chapitre 3.4. Par ailleurs les surfaces de fer de ces deux systèmes sont presque identiques, mais la bicouche de fer se trouve en épitaxie parfaite avec le tungstène, et est alors déformée par rapport au fer idéal, ce qui nous rappelle le chapitre 3.1.

Nous avons mis en évidence le rôle de la distance de la pointe STM à la surface qui agit comme un filtre d'orbitales pour la TMR et la TAMR. La TMR semble être portée majoritairement par l'orbital p_z du fer, alors que la TAMR est issue d'une

combinaison des orbitales d .

L'ajout d'une molécule de fullerène à la surface de ces couches minces modifie fortement la TMR et TAMR. Il apparaît que l'hybridation des orbitales de la molécule avec celles du fer polarise les orbitales du C_{60} et amplifie la magnéto-résistance tunnel par rapport à la surface nue. En revanche la TAMR est très faible sans doute du fait du faible couplage spin orbite du fer.

Enfin, nous essaierons de mettre en évidence une relation entre MCA et TAMR.

Tous les calculs de ce chapitre ont été effectués avec QE.

5.1 Couches minces de fer et alliage fer-tungstène

5.1.1 Présentation des systèmes

Nous nous proposons de comparer deux systèmes proches : Fe, Fe-W, présentés dans la figure 5.1. Il s'agit de deux couches minces, l'une de fer et l'autre de fer-tungstène de dix couches. La première est composée uniquement de Fe bcc (110). Pour la seconde, il s'agit de huit couches de W bcc (110), sur lesquelles sont déposées deux couches de Fe bcc (110) en épitaxie parfaite, structure qui peut être observée expérimentalement. Le paramètre de maille du tungstène étant 10% plus grand que celui du fer, les deux couches de fer sont en forte extension dans le plan. Au cours de la relaxation nous observons une contraction de la distance inter-plan. Ce système a été étudié pour la première par Bode *et. al.*[30] en STM car il présente naturellement des domaines magnétiques "hors-plan" séparés par des parois "dans le plan". Ce phénomène est attribué à l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya qui favorise naturellement des configurations non-colinéaires. Nos calculs ont été réalisés en DFT, dans l'approximation GGA avec la paramétrisation PBE en ondes planes (QE). Les pseudopotentiels utilisés sont "ultrasoft", et la taille de la base d'ondes planes a été déterminée par les "cut-off" de 30 Ryd, et de 300 Ryd pour la fonction d'onde, et la densité de charge respectivement. La MCA et ses composantes locales ont été obtenues grâce à notre "three step process" basé sur le théorème de force. La distribution utilisée pour ces calculs est celle de *Marzari-Vanderbilt* avec un élargissement de 0.05 eV. L'échantillonnage en points k a été fixé à 25×25 pour le calcul sans SOC, et à 50×50 en ajoutant celui-ci.

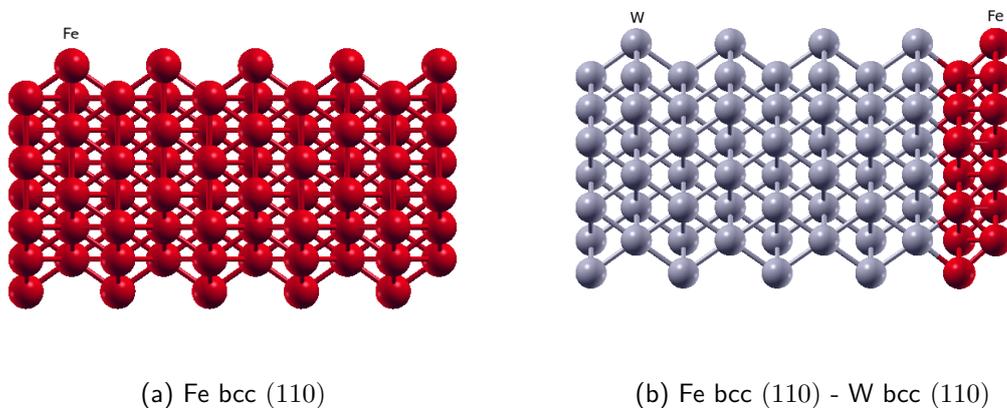


Figure 5.1 – Structures étudiées : à gauche (a) le fer bcc (110) seul, à droite (b), le fer bcc (110) déposé en épitaxie sur le tungstène bcc (110). Le fer se dépose au paramètre de maille du tungstène et au cours de la relaxation la distance Fe-W diminue légèrement (par rapport à la distance interplan W-W).

5.1.2 Sans couplage spin-orbite

En employant les méthodes décrites dans le second chapitre, nous avons étudié la magnéto-résistance tunnel (TMR) de ces systèmes. Pour ce faire nous avons calculé les densité d'état électroniques dans le vide polarisée en spin à une distance de la couche mince entre 2 et 5 Å.

Comme nous pouvons le voir sur les figures 5.2 a) et b), la TMR évolue assez peu lorsque nous nous éloignons de la surface de la couche mince. Nous observons cependant une variation quantitative à certaines énergies mais la forme générale de la courbe est conservée. Nous nous apercevons d'ailleurs qu'aux énergies pour lesquelles nous observons une variation importante de la TMR en fonction de la distance à la surface, la densité d'état est relativement faible (5.2 c) et d). Afin de comprendre l'origine de la TMR nous avons également calculé les densités d'état projetées à la surface de la couche mince (PDOS) pour les spins \uparrow et \downarrow . La figure 5.3 résume ces résultats de PDOS en a) et b), et de structure de bandes en c) et d). Il apparaît clairement qu'à 4 Å, la TMR ne provient pas d'orbitales d portant le magnétisme mais essentiellement de l'orbital p_z , qui est l'orbitale à plus grande portée. Ainsi, à 4 Å, la pointe STM perçoit majoritairement l'orbitale p_z , qui semble être l'orbitale à l'origine de la TMR. En outre, si nous analysons les structures de bandes associées à chaque système, nous remarquons que l'orbitale p_z responsable de la TMR semble surtout localisée autour du point Γ .

5.1.3 Avec couplage spin-orbite

Toujours grâce aux méthodes développées au chapitre 1.2, nous avons étudié l'anisotropie magnéto-cristalline (MCA) et la magnéto-résistance tunnel anisotrope (TAMR) de ces deux systèmes.

Nous avons tout d'abord présenté la MCA par orbitale et par couche sur la figure 5.5. Nous pouvons noter que dans le cas du fer, la MCA est symétrique avec le nombre de couches, ce qui est cohérent, car les deux surfaces sont libres (et identiques) et favorisent une aimantation "hors-plan". Dans le cas du Fe-W, la MCA est globalement nulle dans le W, celui-ci étant non-magnétique. Elle devient cependant négative à l'interface avec le fer (aimantation "dans le plan"), et la MCA du fer à l'interface est quant à elle orientée "hors-plan". Nous noterons par ailleurs que la couche de W à l'interface avec le Fe est antiferromagnétique par rapport au Fe. Si nous analysons la structure de bandes en fonction de l'orientation de l'aimantation

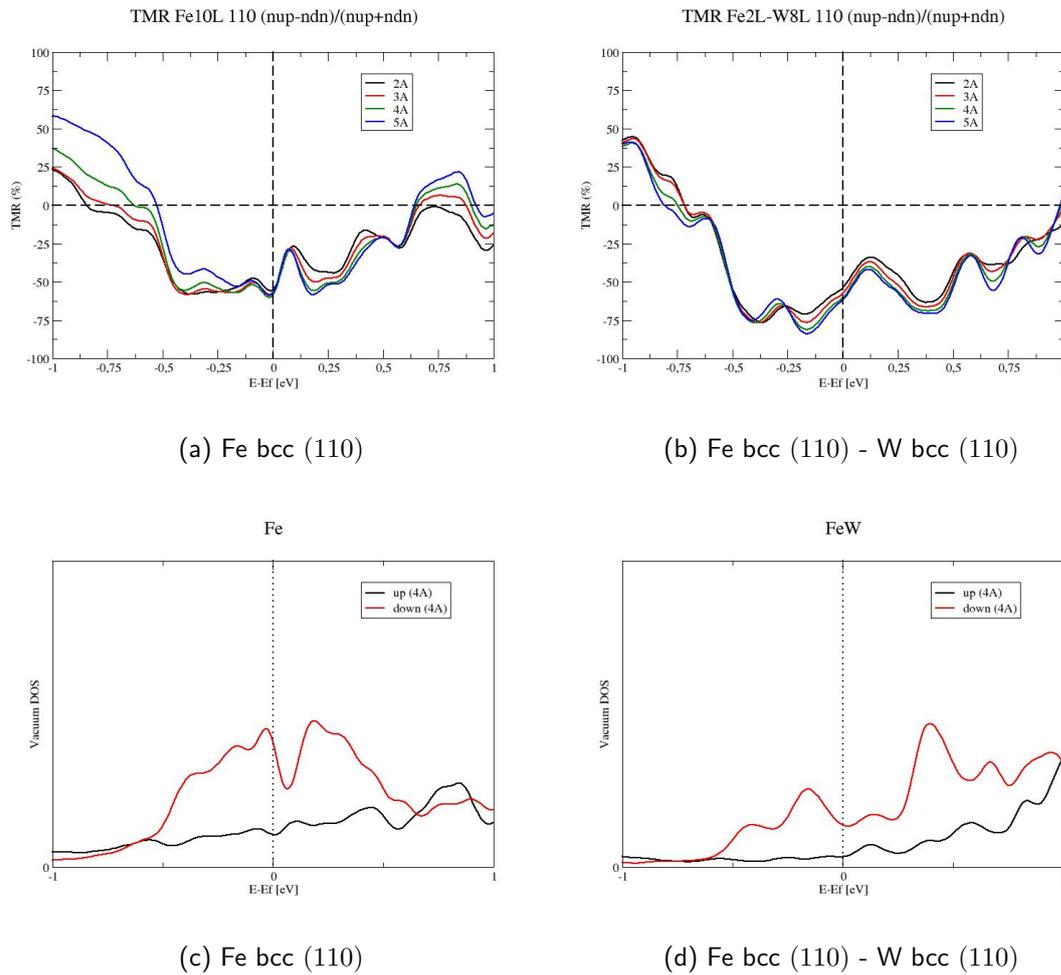


Figure 5.2 – TMR des deux systèmes à différentes distances de la couche mince a) et b). Les figures c) et d) représentent les densités d'état dans le vide à une distance de la surface de 4 Å, qui est une distance typique pour une pointe STM.

(figure 5.5 c) et d)), nous voyons que les petites différences autour du niveau de Fermi entre les deux structures de bandes à l'origine la MCA sont particulièrement nombreuses autour du point de haute symétrie X_1 . Dans le cas du Fe-W, nous observons une structure de bandes p , mais toujours cette différence de structures de bandes au niveau de Fermi en X_1 .

Par ailleurs, afin d'évaluer l'effet (comparé) des contraintes et de l'hybridation à l'interface nous avons considéré une bicouche de fer isolée déformée telle qu'en épitaxie parfaite sur le W. Ces deux bicouches, contrairement à celle déposée sur le W, n'ont pas une MCA par site dissymétrique. Dans le cas idéal (non déformé par la contrainte), l'anisotropie par couche est égale à 0.015 meV. Dans le cas où cette bicouche subit les contraintes mécaniques dues au substrat, la MCA totale devient négative et vaut -0.186 meV. L'ajout de tungstène rend cette anisotropie

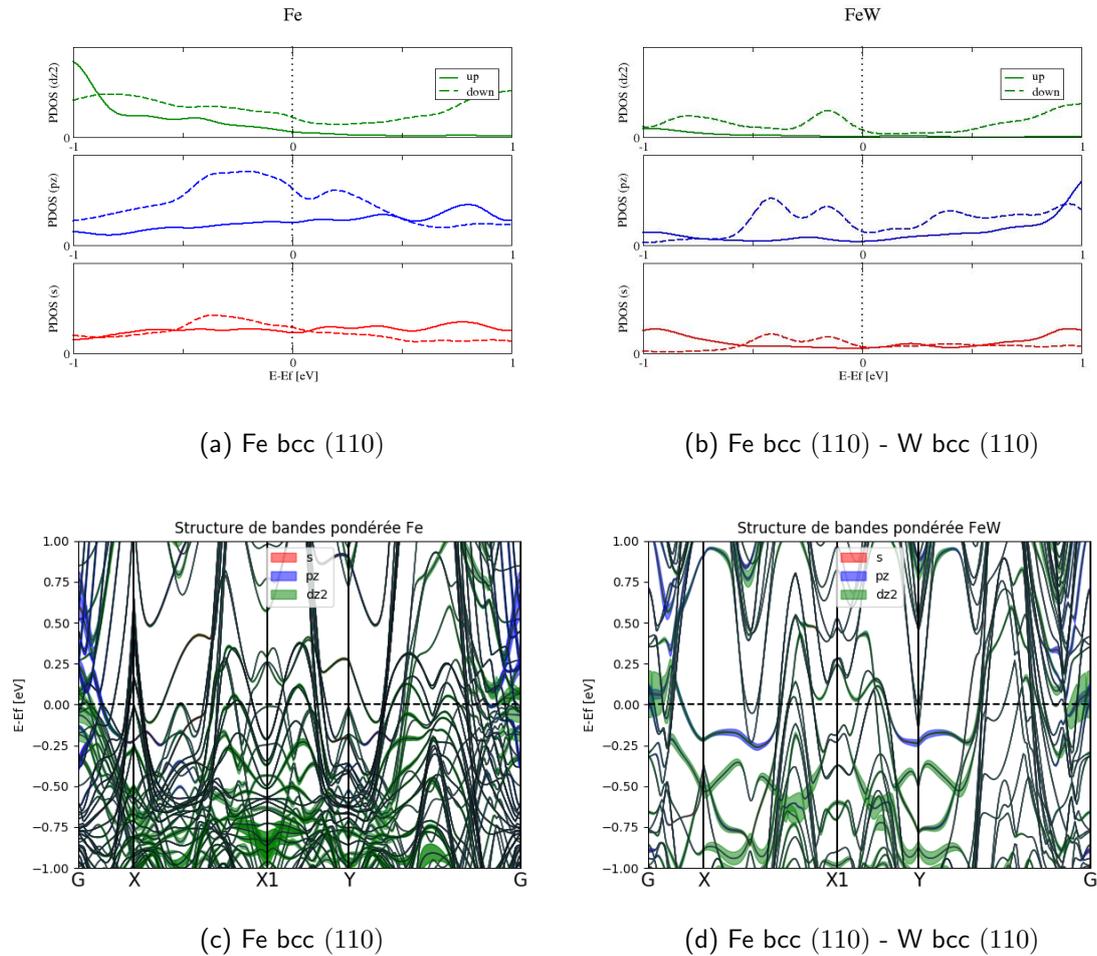


Figure 5.3 – Densités d'état projetées sur la surface pour les orbitales s , p_z et d_{z^2} , respectivement en rouge, bleu et vert, a) et b). Enfin, les figures c) et d) présentent les structures de bandes le long du chemin de hautes symétries Γ - X - X_1 - Y - Γ de la zone de Brillouin, décrite en figure 5.4, où sont représentées les poids accordés à chaque orbitale sur chaque bande dans le même code couleur que les figures précédentes.

positive, dissymétrique et supérieure à 0.2 meV. La MCA de la bicouche de fer déposée sur le tungstène a donc deux composantes antagonistes de même ordre de grandeur. Au final, c'est l'effet de l'hybridation qui contribue à rendre l'anisotropie du système "hors-plan".

De la même manière que pour la TMR, nous avons calculé la magnéto-résistance anisotrope par effet tunnel (TAMR) pour les deux systèmes, pour différentes distances de la pointe STM à la surface de la couche mince : les résultats sont présentés sur la figure 5.6 a) et b). Contrairement à ce qui est explicité au chapitre 4 à propos des densités d'état électronique dans le vide, ici nous sommes intéressés par l'entièreté d'une surface d'une épaisseur de 0.5 Å, au dessus du fer. Lorsque nous ajouterons les fullerènes, les densités d'état seront calculés dans une

CHAPITRE 5. MCA ET MAGNÉTO-RÉSISTANCES DE FULLERÈNES DÉPOSÉS SUR DES COUCHES MINCES DE FE ET FE-W

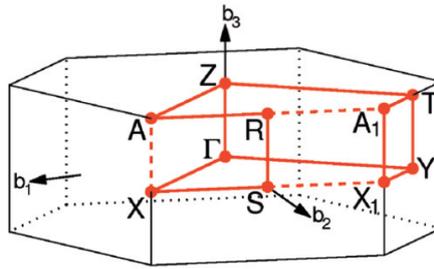


Figure 5.4 – Zone de Brillouin du fer bcc (110) volumique. La ligne rouge relie les points de haute symétrie.

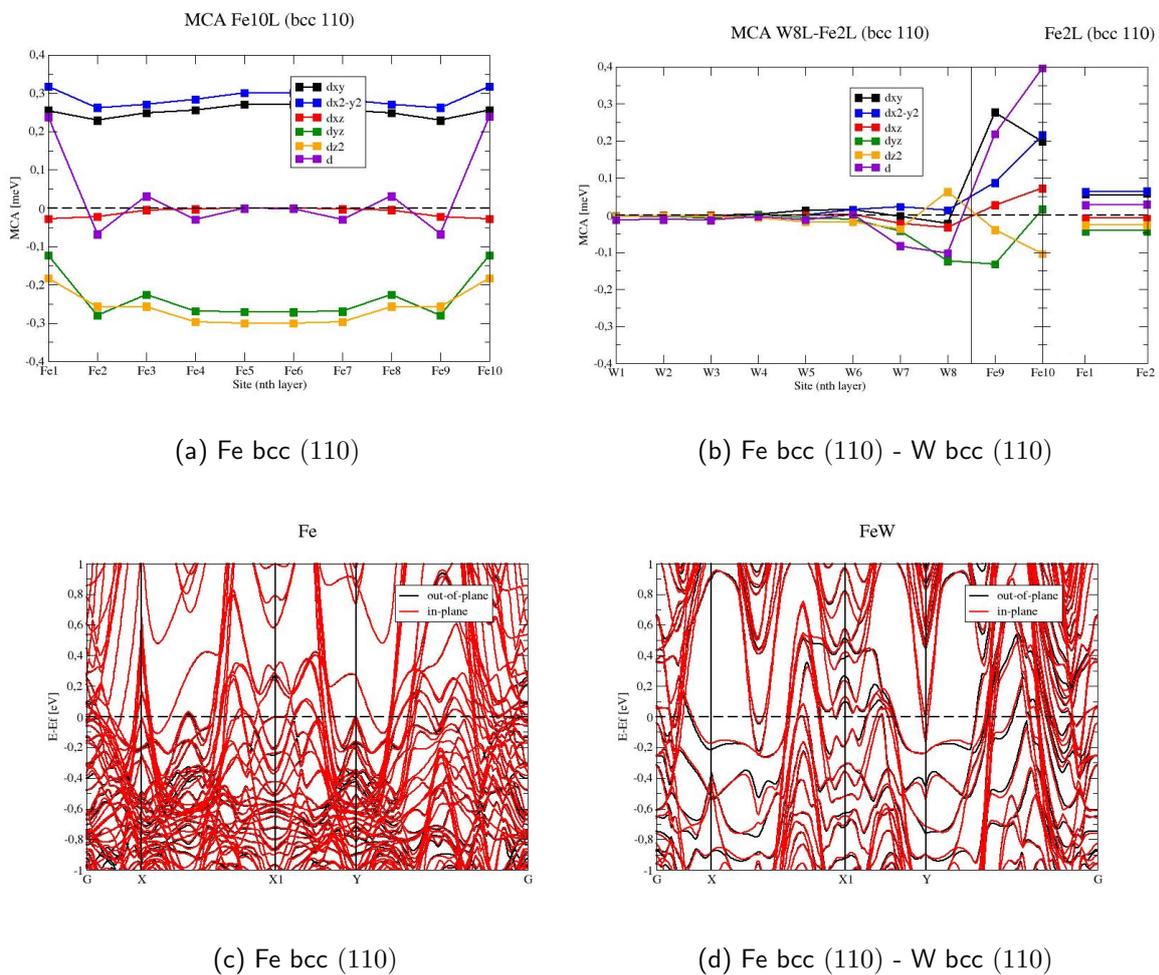


Figure 5.5 – MCA = $E_{\parallel} - E_{\perp}$ des deux systèmes a) et b), avec à droite en b), la MCA pour la bicouche de fer seule non-déformée. Les figures c) et d) présentent les structures de bandes le long du chemin de haute symétrie Γ -X-X₁-Y- Γ de la zone de Brillouin, en fonction de l'aimantation "dans le plan" ou "hors-plan".

boîte comme dans le chapitre 4. Nous remarquons que la TAMR évolue encore moins que la TMR en fonction de la distance à la surface. Ceci est probablement dû au fait que la TAMR est "portée" par les orbitales *d*. Ceci est confirmé par les

figures 5.6 e) et f), qui montrent qu'aucune anisotropie n'est observée sur la PDOS des orbitales s et p . En revanche une décomposition par orbitale ne montre pas de manière nette (contrairement à la TMR) une contribution dominée par une orbitale d spécifique, la TAMR est donc portée par une combinaison des orbitales d .

Lien entre TAMR et MCA

Comme nous l'avons expliqué auparavant, la TAMR semble être portée par une combinaison des orbitales d , tout comme la MCA. Ainsi, tout naturellement, nous allons essayer de mettre en lumière un lien entre ces deux grandeurs. Comme nous l'avons fait aux chapitres 2 et 3, nous avons calculé l'anisotropie magnéto-cristalline en fonction du remplissage, mais cette fois par orbitale en DFT (QE) en utilisant cependant toujours une distribution de Fermi-Dirac. Ces résultats, ainsi que la TAMR (à 4 Å) sont exposés sur les figures 5.7.

Concernant les contributions à la MCA des orbitales d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} et $d_{x^2-y^2}$, nous ne voyons pas particulièrement de ressemblance avec la TAMR, hormis pour la présence d'un pic à -1 eV. Nous voyons aussi par ailleurs que l'orbitale d_{z^2} semble relativement moins affectée par le remplissage que les autres orbitales. Cependant, la périodicité des oscillations de la contribution de la d_{z^2} semble mieux correspondre à celle des oscillations de la TAMR. Il semblerait donc que l'orbitale d_{z^2} soit l'orbitale contribuant le plus à la TAMR.

CHAPITRE 5. MCA ET MAGNÉTO-RÉSISTANCES DE FULLERÈNES DÉPOSÉS SUR DES COUCHES MINCES DE FE ET FE-W

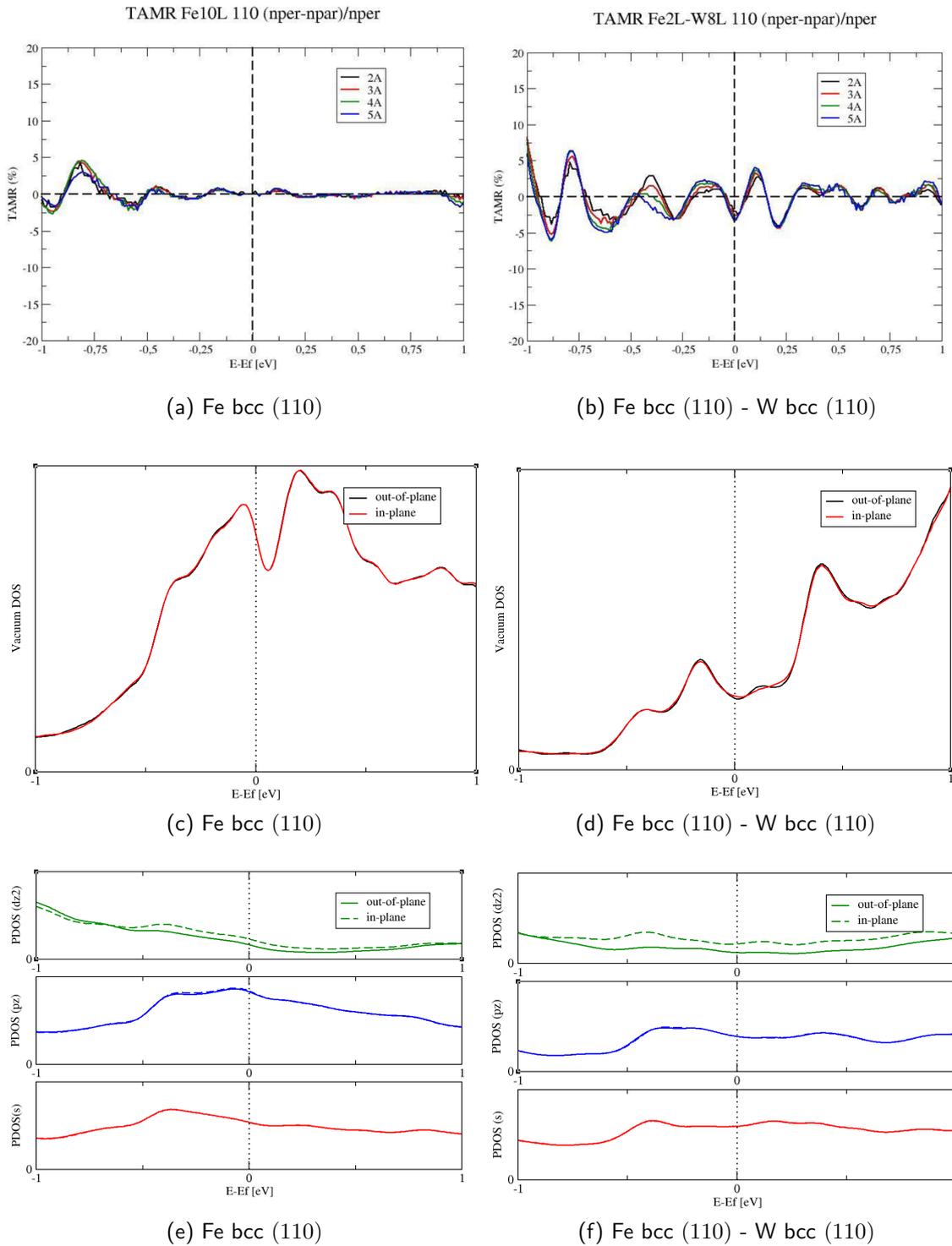


Figure 5.6 – TAMR pour nos deux systèmes à différentes distances de la surface, a) et b). Les figures c) et d) représentent les densités d'état dans le vide à une distance de la surface de 4 Å, qui est une distance typique pour une pointe STM. Densités d'état projetées sur la surface pour les orbitales s , p_z et d_{z^2} , respectivement en rouge, bleu et vert, e) et f).

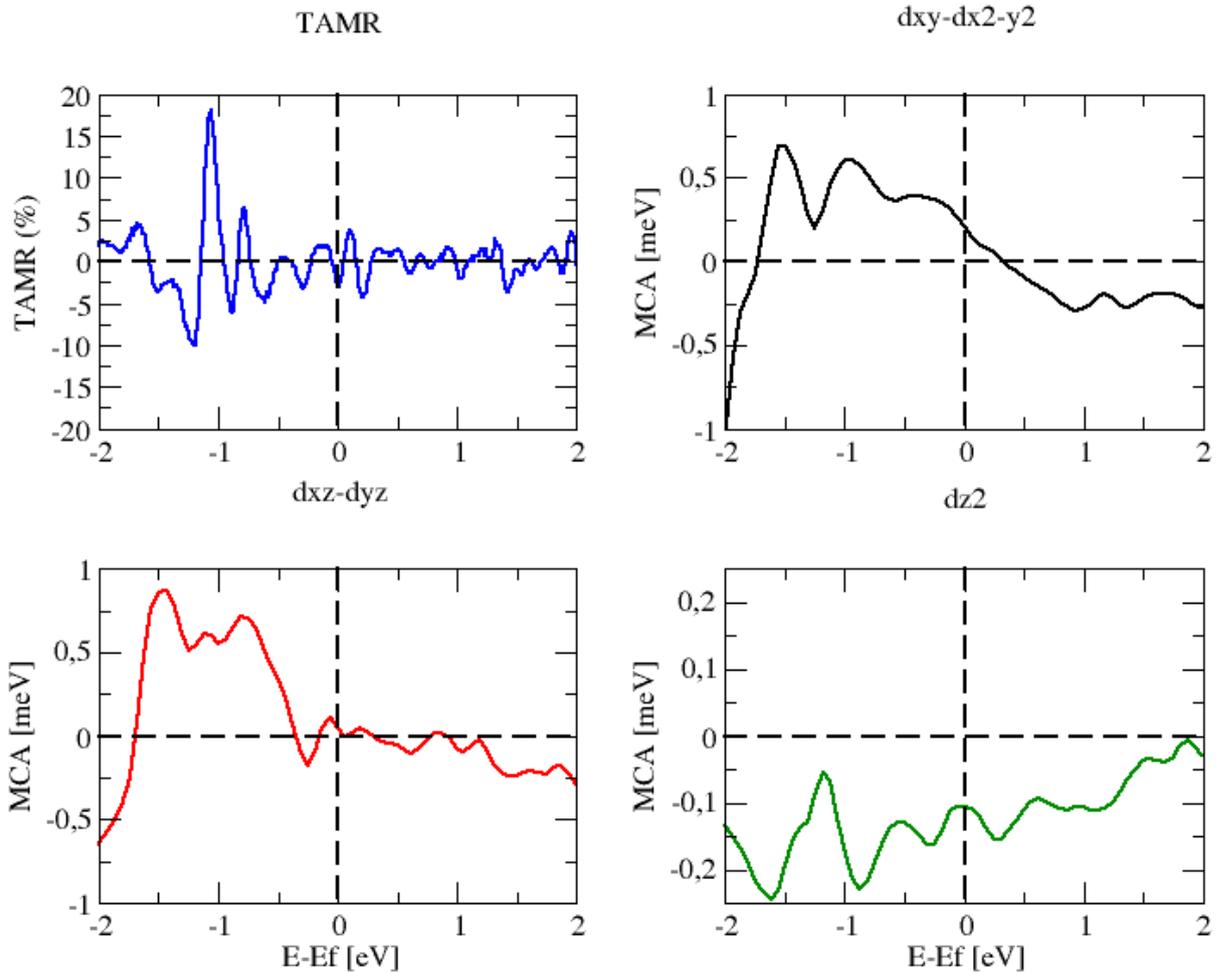


Figure 5.7 – TAMR (à 4 Å) (bleu) du système Fe-W et MCA en fonction du remplissage pour les moyennes des orbitales $d_{xy} - d_{x^2-y^2}$ (noir), $d_{xz} - d_{yz}$ (rouge) et l'orbitale d_{z^2} (vert). Ici les MCA ont été calculées à partir d'une distribution de *Fermi-Dirac*, et non *Marzari-Vanderbilt*, comme dans le chapitre 3 pour des raisons techniques liées au temps de calcul. En général, les deux distributions se correspondent bien.

5.2 Dépôt de fullerènes

Dans cette section, nous avons étudié le cas de molécules de fullerène déposées sur nos couches minces de fer et de fer-tungstène. Nous savons, par la littérature, que la déposition d'adatoms à la surface de tels matériaux peut amplifier la TAMR. De plus nous cherchons à voir si il existe un lien entre TAMR et MCA, or cette dernière se trouvant très fortement affectée par la présence de fullerène (chapitre 4), nous allons donc essayer de comprendre l'impact du fullerène sur la TAMR. Tous les calculs ont été effectués sur des supercellules de 4×4 atomes de fer pour pouvoir déposer le fullerène, tel qu'expliqué dans le chapitre 4. De plus, pour économiser du temps de calcul, nous avons considéré des couches minces moins épaisses, de seulement cinq couches de fer, et de deux couches de fer déposées sur trois couches de tungstène. Nous pouvons toujours comparer ces systèmes avec fullerène avec les systèmes précédents. Une justification est montrée sur la figure 5.8 pour le cas du Fe-W, où nous avons effectué des calculs très similaires à ceux du chapitre 2, avec le même jeu de paramètres que la section précédente. Nous avons étudié l'impact du nombre de couches de W sur l'anisotropie totale du système ; comme nous pouvons le voir la MCA est constante, nous pouvons nous y attendre car le tungstène a une anisotropie nulle. Concernant le Fe, si nous regardons la figure 5.5 a), nous voyons que la contribution volumique du fer (couches : $N \in [3, 8]$) est nulle et est vite atteinte, seules les couches de surface et de sous-surface importent réellement. Ainsi, nous pouvons sans problème considérer des systèmes plus petits. L'échantillonnage en points k est aussi modifié, nous avons pris 5×5 points k pour la partie sans SOC, et 7×7 pour les calculs avec SOC.

5.2.1 Géométrie d'adsorption du fullerène

Les fullerènes, ou C_{60} , peuvent être déposés de différentes manières comme nous l'avons vu au chapitre 4. Nous avons donc dans un premier temps considéré les quatre géométries étudiées auparavant : base hexagonale, base pentagonale, base liaison 5-6 et base liaison 6-6. Nous avons relaxé les huit structures possibles, et nous présentons sur la figure 5.9 les surfaces avec les bases de fullerène de la couche mince de fer. Suite à la relaxation, nous avons déterminé la configuration la plus stable : base liaison 5-6 (figure 5.1) pour nos deux couches minces. Nous pouvons également noter que la base pentagonale est très proche de la stabilité de la base liaison 5-6, dans les deux cas. Ainsi, nous nous intéresserons dans un premier temps à cette configuration. En effet, il s'agit de celle qui est la plus liée au fer, donc celle qui devrait donner lieu à l'effet le plus fort.

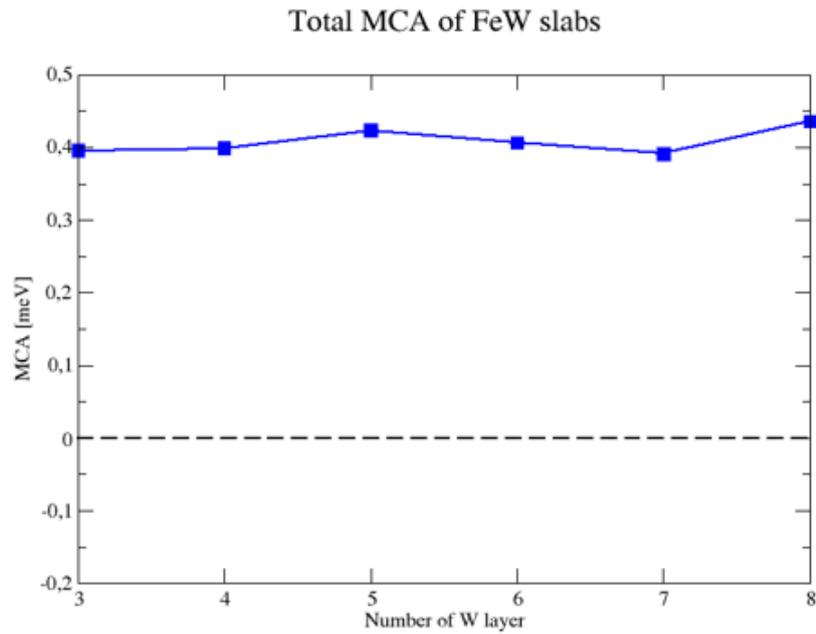


Figure 5.8 – $MCA = E_{\parallel} - E_{\perp}$ totale de couches minces de Fe-W en fonction du nombre de couches de W.

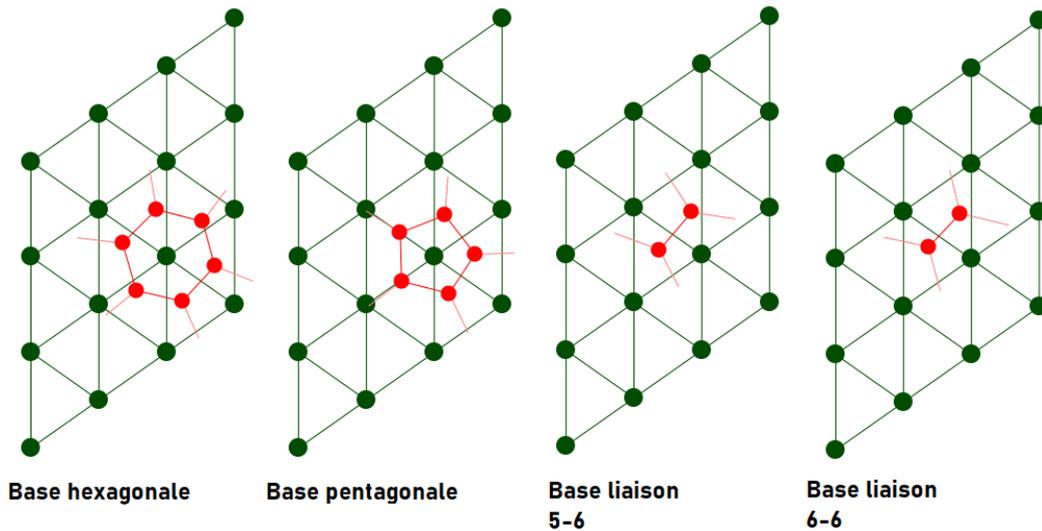


Figure 5.9 – Les quatre structures relaxées avec les différentes bases de fullerène. En rouge, les atomes de carbone, en vert les atomes de fer.

5.2.2 Sans couplage spin-orbite (TMR)

Tout comme dans la première section de ce chapitre, nous avons calculé la TMR d'une pointe STM plus ou moins éloignée du fullerène. Bien que dans nos deux cas, la pointe soit très éloignée de la surface de fer du fait de la pré-

CHAPITRE 5. MCA ET MAGNÉTO-RÉSISTANCES DE FULLERÈNES DÉPOSÉS SUR DES COUCHES MINCES DE FE ET FE-W

Énergie relative (eV)	Base hexagonale	Base pentagonale	Base liaison 5-6	Base liaison 6-6
Fe	+0.514	+0.085	0	+1.446
Fe-W	+0.330	+0.139	0	+1.018

Table 5.1 – Énergies relatives des huit systèmes relaxés par rapport au système de plus basse énergie.

sence du fullerène, la TMR est non-négligeable. Nous observons essentiellement une variation de la TMR avec la distance molécule/"pointe" dans les zones de faible densité. Comme nous l'avons vu auparavant la TMR de la surface "nue" est surtout portée par l'orbitale p_z du fer. Dans le cas du C_{60} déposé sur la surface la TMR est essentiellement portée par l'orbital p_z du carbone. Cette orbitale acquiert une polarisation du fait de son hybridation avec le fer et plus particulièrement avec l'orbitale d_{z^2} du fer (cette hybridation préférentielle était d'ailleurs à l'origine de la modification de la MCA) ce qui explique la forte TMR malgré la présence d'une molécule de C_{60} non-magnétique.

5.2.3 Avec couplage spin-orbite (TAMR et MCA)

Nous prenons en compte le couplage spin-orbite et appliquons le théorème de Force. La MCA des deux systèmes est présentée en figure 5.11. Si nous comparons au cas sans fullerène (figure 5.5), excepté quelques accidents, la MCA est globalement peu affectée par la présence du fullerène, même si globalement, l'anisotropie de l'orbitale d_{z^2} à la surface semble être légèrement plus proche de zéro en moyenne, comme nous l'avons vu au chapitre précédent.

La TAMR du système $C_{60}/Fe-W$ est présentée sur la figure 5.12. Nous pouvons noter que quelle que soit l'énergie elle est très faible ne dépassant jamais le pourcent. Nous n'avons pas représenté le cas de la couche mince de fer, car la TAMR est presque nulle. Comme nous l'avons vu dans la première section de ce chapitre, la TAMR de la surface "nue" est portée par les orbitales d du fer. Nous savons que l'orbitale p_z du carbone s'hybride fortement avec l'orbitale d_{z^2} du fer et donc on s'attend à ce que l'anisotropie soit transmise du fer au C_{60} par le biais de cette hybridation. On constate effectivement une TAMR mais d'un ordre de grandeur environ cinq fois plus faible que pour la surface nue. Comme nous le savons, l'anisotropie magnétique est portée par le couplage spin-orbite des orbitales d du matériau ferromagnétique ; c'est aussi le cas pour la magnéto-résistance anisotrope tunnel. Dans le cas du fer, le couplage spin-orbite est relativement faible ($\xi_d^{SOC} = 0.06$ eV), et ainsi sa transmission par hybridation dans le fullerène, ne possédant

CHAPITRE 5. MCA ET MAGNÉTO-RÉSISTANCES DE FULLERÈNES DÉPOSÉS SUR DES COUCHES MINCES DE FE ET FE-W

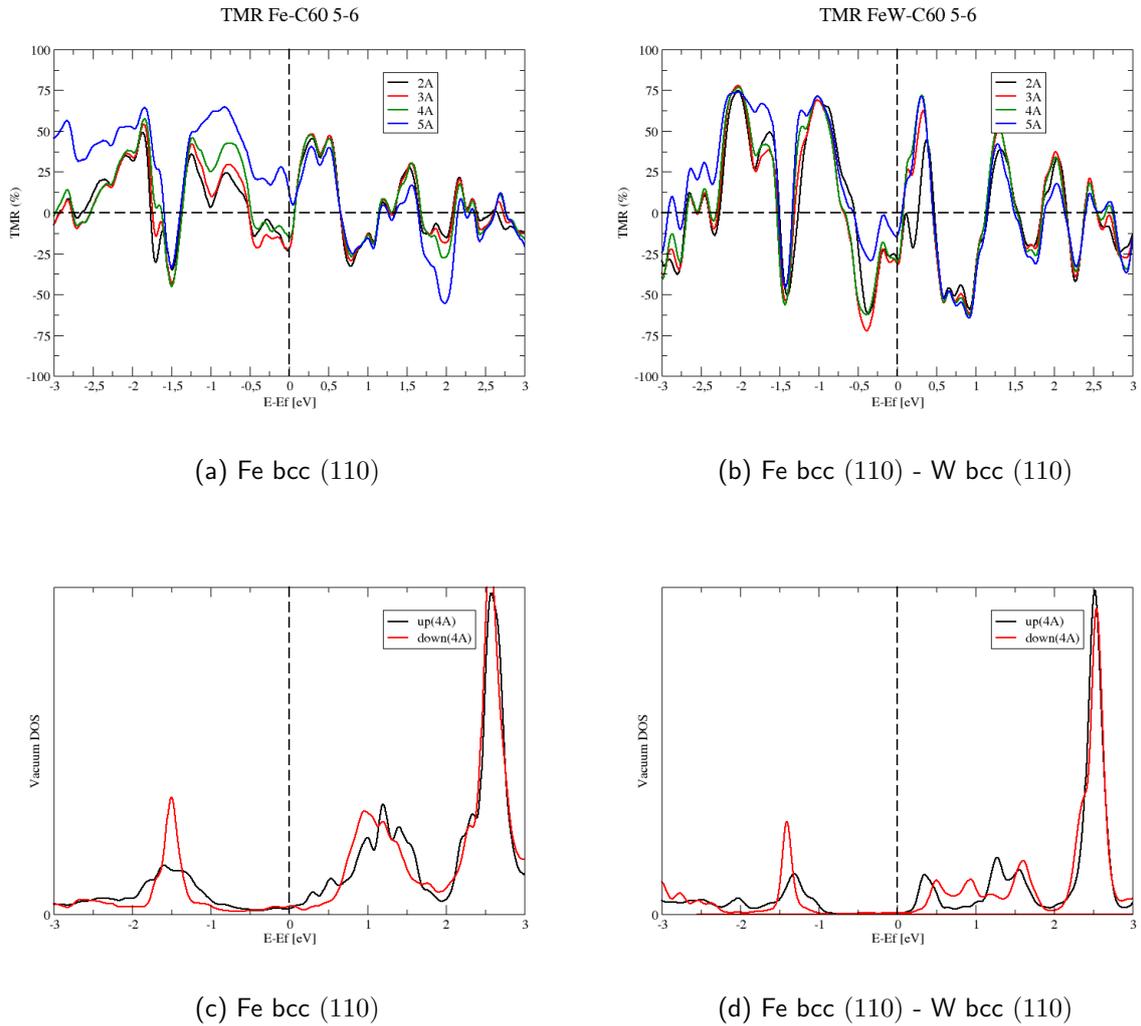


Figure 5.10 – TMR des couches minces de Fe et Fe-W sur lesquelles nous avons déposé du fullerène en liaison 5-6, a) et b). Densité d'état dans le vide à 4Å, c) et d).

quasiment pas de couplage spin-orbite est très faible. La TAMR s'en trouve alors réduite.

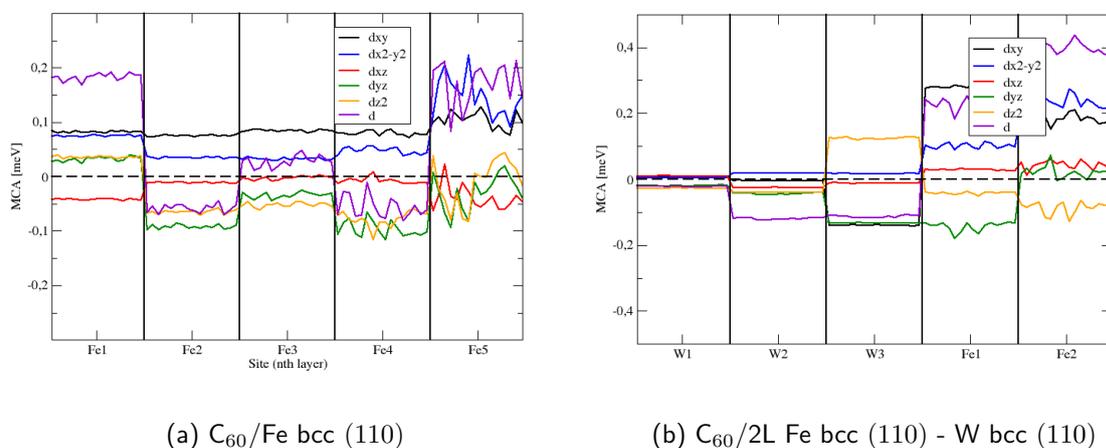


Figure 5.11 – $MCA = E_{\parallel} - E_{\perp}$ (par site et par orbitale) des deux systèmes Fe et FeW avec le fullerène déposé en liaison 5-6, a) et b).

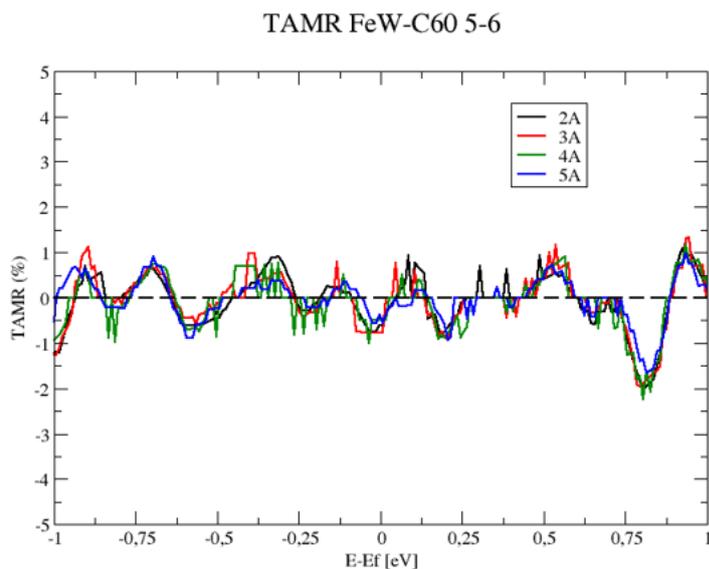


Figure 5.12 – TAMR du système $C_{60}/2L$ Fe-W pour une pointe STM à différentes distances du fullerène.

Pour récapituler :

- Nous avons étudié les propriétés magnétiques de couches minces Fe (110) et de la bicouche de fer déposée sur une surface de tungstène (110).
- La TMR est principalement portée par l'orbitale p_z . La TAMR quant à elle est portée par les orbitales d en général.
- La distance entre la pointe STM et la surface agit comme un filtre d'orbitales car celles-ci, en fonction de leurs symétries sont à plus ou moins longue portée.
- La présence d'un fullerène impacte la MCA de nos systèmes, avec le même effet que dans le chapitre précédent par l'hybridation d'orbitales. Cet effet est développé en annexe E.
- La TMR reste forte au-dessus du fullerène, le magnétisme de nos deux systèmes est transmis à celui-ci par l'intermédiaire de l'hybridation des orbitales.
- En revanche le couplage spin-orbite se transmet peu dans le fullerène, ce qui explique la faible TAMR. En effet, ce couplage est faible dans le fer ceci même dans le cas de la bicouche de fer déposée sur du tungstène qui porte un couplage spin-orbite beaucoup plus fort.

Conclusion

Tout au long de ce manuscrit, nous avons présenté différents résultats permettant de mieux appréhender notre compréhension de l'anisotropie magnéto-cristalline et qui pourraient servir de supports pour de futures investigations expérimentales. En premier lieu, nous avons effectué une analyse systématique de la MCA pour différentes couches minces de métaux de transition $3d$: Fe bcc, Co fcc et hcp, Ni fcc, par l'intermédiaire de différentes méthodes de calcul en DFT et en liaisons fortes. Le théorème de Force nous a permis de décomposer l'anisotropie par site et par orbitale et dans l'espace de k permettant une analyse très fine des mécanismes en jeu.

La MCA est une grandeur délicate, dépendant de nombreux paramètres, comme en témoigne son caractère oscillatoire en fonction de l'épaisseur des couches minces que nous avons analysé au cours du chapitre 2. Ce comportement est attribué aux effets de taille finie qui engendrent des oscillations dans les couches les plus profondes de nos systèmes. Ainsi, il est possible de décomposer la MCA totale du système comme étant une somme d'une contribution surfacique, d'une contribution volumique et d'une contribution oscillante. Par ailleurs, comme nous l'avons noté, la MCA a un comportement riche et complexe, comme l'atteste notre étude dans l'espace des points k . Enfin, nous avons mis en comparaison trois codes QE, QATK et TB, qui nous confirment des tendances générales.

En introduction, nous citons les origines de l'anisotropie magnétique, et nous avons mis en exergue, différents facteurs pilotant l'anisotropie en modifiant la structure cristallographique, les symétries etc.. Nous pouvons également citer non-exhaustivement les contraintes mécaniques, les hybridations d'orbitales, le remplissage électronique, les effets de proximité...

Nous avons étudié plus particulièrement des systèmes de la spintronique organique telles que des molécules à base de carbone déposées sur une couche mince de cobalt : graphène et fullerène. Nous avons vu que l'anisotropie de ces systèmes est

très impactée, et ce localement, notamment par la réduction en valeur absolue de la contribution de l'orbitale d_{z^2} de la surface du cobalt, ce qui augmente en contrepartie l'anisotropie totale. Il apparaît que ce sont les orbitales p_z du carbone qui s'hybrident avec ces orbitales du cobalt. Les atomes de cobalt non-liés au carbone sont très peu affectés. Si nous considérons la MCA par atome de cobalt, il vient que le graphène est le système le plus intéressant, celui pour lequel la MCA est la plus sensiblement modifiée. Il semble par ailleurs se dégager une tendance linéaire liée à la densité d'atomes de carbone par atome de cobalt, plus cette densité est élevée, plus la contribution de l'orbitale d_{z^2} tend vers zéro. Nous avons aussi étudié différentes formations de lacunes à la surface de couches minces de cobalt dans lesquelles se déposent le fullerène, et qui ont un impact non nul sur les densités d'état électronique dans le vide. Comme le chapitre 3 nous l'a montré, l'impact de l'hybridation d'orbitales sur l'anisotropie magnéto-cristalline du cobalt est aussi valable pour d'autres matériaux tels que l'or. Le mécanisme est alors assez différent. En effet, l'hybridation en elle-même a tendance à réduire drastiquement l'anisotropie, mais c'est le fort couplage spin-orbite de l'or qui influe sur la MCA d'interface : cette dernière croît linéairement et directionnellement avec ce couplage spin-orbite. Nous comprenons alors que si nous souhaitons modifier substantivement la MCA de la surface de cobalt, il nous faudrait idéalement avoir une hybridation favorisant une orbitale particulière (l'hybridation doit donc avoir un caractère directionnel, par exemple $p_{z,C} - d_{z^2,Co}$), et si possible, le matériau en contact avec le cobalt doit avoir un fort couplage spin-orbite, pour le transmettre au cobalt. Nous pourrions imaginer un matériau bidimensionnel comme le graphène mais avec un fort couplage spin-orbite. Avec l'explosion des nouveaux matériaux bidimensionnels, nous pouvons envisager de nouveaux systèmes hybrides qui dans l'exemple du cobalt, dans un premier temps, par une hybridation cobalt - matériau non-magnétique, réduisent la contribution "dans le plan" de l'orbitale d_{z^2} , puis dans un second temps, favorise l'orientation "hors-plan" de celle-ci grâce à un fort couplage spin-orbite.

Enfin, nous avons mis en exergue des propriétés de magnéto-résistances sur des couches minces de fer et de fer-tungstène. La magnéto-résistance tunnel est portée par l'orbitale p_z , alors que la magnéto-résistance tunnel anisotrope (TAMR) est portée par les orbitales d . La déposition de fullerène affecte fortement l'anisotropie magnéto-cristalline, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent. Elle affecte aussi les magnéto-résistances. Concernant la magnéto-résistance tunnel, nous notons une transmission du magnétisme dans le fullerène, ce qui se traduit par une forte TMR. Cependant, dans le cas de la TAMR nous constatons une disparition quasi-complète de cet effet dû au faible couplage du fer, qui se transmet donc très

peu dans le fullerène.

Pour mettre en lumière quelques perspectives à ces travaux, nous soulignons deux écueils à ceux-ci.

Premièrement, ces études ont été menées à température nulle, hors de tels systèmes sont très fortement dépendant de la température. Nous pourrions noter ici quelques pistes et réflexions :

- Il existe une température, appelée température de Curie T_C , à partir de laquelle un matériau ferromagnétique perd son magnétisme. Ainsi, au-delà de celle-ci il n'y a plus de MCA [86]. Pour exemple, dans le cas du cobalt, $T_C = 1400K$.
- Comme nous l'avons vu au cours du chapitre 3, la structure cristallographique joue un rôle très important dans la MCA. Des variations de température induisent très souvent des réagencements cristallographiques. De plus, ces variations se traduisent aussi par des vibrations du réseau qui modifient elles aussi la MCA.
- Les vibrations du réseau induisent aussi une variation de la température de Curie, mais aussi des paramètres d'échange et de saut [87].

Deuxièmement, nous posons ici la question de la pertinence expérimentale de ces résultats. En effet, l'un des points cruciaux de l'expérimentation et de la création de *nano*-dispositifs est leur réversibilité. En effet, nous souhaitons pouvoir modifier et piloter facilement la MCA. Or, les systèmes étudiés et présentés lors de ce manuscrit sont des systèmes sur lesquels nous avons peu de préhension. Lorsque du graphène est déposé sur du cobalt, le retirer est très difficile. Ainsi, il serait important de prendre en considération les limites pratiques de ces dispositifs.

Annexe A

Anisotropie de forme

L'anisotropie de forme est relativement simple à calculer et se résume à un problème de magnétostatique. Tout d'abord, considérons deux aimantations distinctes \mathbf{m}_1 et \mathbf{m}_2 . Chacune d'elle forme un dipôle magnétique. Et ainsi, l'une des deux aimantations est plongée dans le champ magnétique généré par l'autre. Ainsi, chaque moment magnétique au sein d'un matériau correspond à un dipôle magnétique, et est soumis au champ magnétique de ses voisins. Nous allons donc nous pencher dans un premier temps sur le champ magnétique généré par un dipôle magnétique. Nous assimilerons un dipôle magnétique à une spire de courant i et de surface S , et de rayon R , en considérant le mouvement de l'électron circulaire, dont le moment magnétique s'écrira $\mathbf{m} = i\mathbf{S}$. figure Considérons désormais deux points, P et M, le premier se déplaçant le long de la spire, et le second étant à une distance r de l'origine du repère. Les symétries du systèmes nous indiquent que nous pouvons nous placer dans un repère cylindrique, et que le champ magnétique en M, ne dépendra que de la distance r et de l'angle θ : $\mathbf{B}(r, \theta)$. Par ailleurs, ces symétries nous indiquent aussi que nous pouvons écrire, sans perte de généralité, $P(X, Y, 0)$ et $M(x, 0, z)$. La loi de Biot et Savart permet d'écrire :

$$\mathbf{B}(M) = \oint_{P \in C} \frac{\mu_0 i d\mathbf{l} \times \mathbf{PM}}{4\pi PM^3}. \quad (\text{A.0.1})$$

On écrira alors :

$$d\mathbf{l} = \begin{pmatrix} dX \\ dY \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{A.0.2})$$

$$\mathbf{PM} = \begin{pmatrix} x - X \\ -Y \\ z \end{pmatrix}, \quad (\text{A.0.3})$$

$$PM^2 = r^2 + R^2 - 2xX. \quad (\text{A.0.4})$$

En supposant l'approximation dipolaire, c'est-à-dire, que la distance entre le point M et le dipôle magnétique est suffisamment élevée par rapport au rayon R de la spire, on pourra effectuer un développement limité au premier ordre qui nous conduira écrire :

$$PM^{-3} = r^{-3} \left(1 + \frac{3xX}{r^2} \right). \quad (\text{A.0.5})$$

Il vient alors :

$$\frac{d\mathbf{l} \times \mathbf{PM}}{PM^3} = \frac{1}{r^3} \left(1 + \frac{3xX}{r^2} \right) \begin{pmatrix} z dY \\ -z dX \\ -Y dx - (x - X) dY \end{pmatrix}, \quad (\text{A.0.6})$$

ce qui conduit à sept intégrales scalaires, en rappelant que le point M est fixe dans l'espace et que seul P se déplace le long de la spire, que nous pouvons résoudre, en se plaçant dans le plan de la spire en passant en coordonnées polaires :

$$I_1 = \oint dY = \int_0^{2\pi} R \cos \alpha d\alpha = 0, \quad (\text{A.0.7})$$

$$I_2 = \oint X dY = \int_0^{2\pi} -R^2 \cos^2 \alpha d\alpha = S, \quad (\text{A.0.8})$$

$$I_3 = \oint dX = \int_0^{2\pi} -R \sin \alpha d\alpha = 0, \quad (\text{A.0.9})$$

$$I_4 = \oint X dX = \int_0^{2\pi} -R^2 \cos \alpha \sin \alpha d\alpha = 0, \quad (\text{A.0.10})$$

$$I_5 = \oint Y dX = \int_0^{2\pi} -R^2 \sin^2 \alpha d\alpha = -S, \quad (\text{A.0.11})$$

$$I_6 = \oint XY dX = \int_0^{2\pi} -R^3 \cos \alpha \sin^2 \alpha d\alpha = 0, \quad (\text{A.0.12})$$

$$I_7 = \oint X^2 dY = \int_0^{2\pi} -R^3 \cos^3 \alpha d\alpha = 0. \quad (\text{A.0.13})$$

Ainsi, le champ magnétique généré par un dipôle magnétique s'écrira en coordonnées sphériques, avec \mathbf{u} , les vecteur unitaire associé au vecteur \mathbf{PM} :

$$\mathbf{B}(r) = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mathbf{m} \cdot \mathbf{u} - 3(\mathbf{m} \cdot \mathbf{u})\mathbf{u}}{r^3}. \quad (\text{A.0.14})$$

Nous allons désormais nous intéresser à deux dipôles magnétiques, d'aimantation respective \mathbf{m}_1 et \mathbf{m}_2 , qui génèrent tous deux \mathbf{B}_1 et \mathbf{B}_2 . L'un des deux dipôles subit

le champ magnétique généré par le second. Par exemple, nous pouvons supposer sans perte de généralités, que \mathbf{m}_1 est plongé dans $\mathbf{B}_2(r) = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mathbf{m}_2 \cdot \mathbf{u}_{12} - 3(\mathbf{m}_2 \cdot \mathbf{u}_{12})\mathbf{u}_{12}}{r_{12}^3}$, où l'indice $_{12}$, dénote la direction entre \mathbf{m}_1 et \mathbf{m}_2 . Nous savons que l'énergie d'un dipole magnétique \mathbf{m} plongé dans un champ magnétique extérieur \mathbf{B} s'écrit $E_{dip} = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}$. Ainsi, le dipôle \mathbf{m}_1 aura une énergie dipolaire :

$$E_{dip,12} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mathbf{m}_2 \cdot \mathbf{m}_1 - 3(\mathbf{m}_2 \cdot \mathbf{u}_{12})(\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{u}_{12})}{r_{12}^3}, \quad (\text{A.0.15})$$

$$= \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{m_1 m_2}{r_{12}^3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{12}). \quad (\text{A.0.16})$$

La seconde égalité est obtenue en considérant \mathbf{m}_1 et \mathbf{m}_2 colinéaires, ce qui est souvent le cas dans les matériaux étudiés. θ_{12} est l'angle formé entre \mathbf{u}_{12} et la direction des aimantations. Pour recoller avec la réalité, dans les matériaux considérés, il y a une grande quantité de moments magnétiques. Le raisonnement précédent est toujours valide dans ce cas. Il faudra juste considérer des moments magnétiques \mathbf{m}_i et \mathbf{m}_j , dont la sommation sur les indices i et j aura été faite. Cette sommation impliquant alors un double comptage, nous obtenons le résultat suivant :

$$E_{dip} = \frac{\mu_0}{8\pi} \sum_{i \neq j} \frac{\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j}{r_{ij}^3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}). \quad (\text{A.0.17})$$

Avec ce résultat, et sachant que l'axe de facile aimantation est celui qui minimise l'énergie du système, nous allons donc chercher à déterminer la configuration (r_{ij}, θ_{ij}) permettant ceci. Une première hypothèse seraient d'augmenter la distance entre nos aimantations r_{ij} : ceci n'est pas réaliste pour un solide magnétique, où les sites sont considérés fixes, comme c'est le cas dans l'approximation de Born-Oppenheimer [41]. Intéressons nous au terme $1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}$: celui-ci est minimal pour $\theta_{ij} = 0 \pmod{\pi}$, dans le cas où tous les moments magnétiques sont orientés dans la direction du dipôle magnétique. Ainsi, la configuration d'énergie minimale est celle pour laquelle les dipôles magnétiques i et j sont colinéaires (ou anticolinéaires) à la direction \mathbf{u}_{ij} . Si nous prenons en considération tous les dipôles magnétiques, tous ceux-ci doivent être colinéaires au plus grand segment du matériau.

Annexe B

Formalisme de Bardeen et approximation de Tersoff-Hamann

B.1 Formalisme de Bardeen

Le premier modèle décrivant une pointe STM est basé sur la théorie de Bardeen formulée en 1961. Ce modèle repose sur plusieurs approximations, dont celle d'électrons indépendants, proche de l'approximation de Born-Oppenheimer. D'autre part, nous considérerons l'effet tunnel faible, et donc que nous pouvons limiter nos équations au premier ordre. Une dernière approximation consiste à considérer les états de la pointe et ceux du matériau magnétique orthogonaux. Ceci nous permet de formuler une équation de Schrödinger à un électron :

$$H|\psi(\mathbf{r}, t)\rangle = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}|\psi(\mathbf{r}, t)\rangle + V(\mathbf{r})|\psi(\mathbf{r}, t)\rangle = i\hbar\frac{\partial|\psi(\mathbf{r}, t)\rangle}{\partial t}. \quad (\text{B.1.1})$$

Cependant, ce système reste difficile à résoudre analytiquement. Le principe du formalisme de Bardeen est de décomposer le système en deux sous-systèmes : électrode 1 (l'échantillon) et électrode 2 (la pointe STM) séparées par une région de vide, d'une distance r_0 . Nous pouvons associer deux Hamiltoniens, H_1 et H_2 , et leurs états propres $|\phi_\alpha\rangle$, $|\chi_\beta\rangle$ et valeurs propres $E_{\alpha,\beta}$, respectivement :

$$H_i = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V_i(\mathbf{r}), i = 1, 2. \quad (\text{B.1.2})$$

Nous cherchons à quantifier la transmission d'un état (1) à un état (2), c'est-à-dire la "fuite" des électrons de l'électrode 1 vers l'électrode 2 (la pointe STM). Si nous supposons qu'à l'état initial, notre électron est à la surface de

l'électrode 1, $|\psi(0)\rangle = |\phi_\alpha\rangle$, alors à un instant t , nous pourrions décrire l'état du système comme une combinaison linéaire de l'état initial et des états de "fuite" :

$$|\psi(t)\rangle = e^{-iE_\alpha t/\hbar}|\phi_\alpha\rangle + \sum_{\beta} \langle\chi_\beta|H|\psi(t)\rangle|\chi_\beta\rangle. \quad (\text{B.1.3})$$

Nous noterons que l'évolution temporelle de l'état $|\phi_\alpha\rangle$, $e^{-iE_\alpha t/\hbar}|\phi_\alpha\rangle$ est valide uniquement dans le cas où E_α ne dépend pas du temps, donc pour un effet tunnel faible et t relativement faible. Ceci conduit à la résolution de l'équation suivante, et qui a comme solution :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial|\phi_\alpha\rangle}{\partial t} &= E_\alpha|\phi_\alpha\rangle, \\ |\phi_\alpha(t)\rangle &= e^{-iE_\alpha t/\hbar}|\phi_\alpha\rangle. \end{aligned} \quad (\text{B.1.4})$$

En injectant (B.1.3) dans l'équation de Schrödinger, nous pourrions écrire :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial|\psi(r,t)\rangle}{\partial t} &= H|\psi(r,t)\rangle \\ &= He^{-iE_\alpha t/\hbar}|\phi_\alpha\rangle + \sum_{\beta} \langle\chi_\beta|H|\psi(t)\rangle H|\chi_\beta\rangle \\ &= (H_1 + H - H_1)e^{-iE_\alpha t/\hbar}|\phi_\alpha\rangle + \sum_{\beta} \langle\chi_\beta|H|\psi(t)\rangle (H_2 + H - H_2)|\chi_\beta\rangle \\ &= E_\alpha e^{-iE_\alpha t/\hbar}|\phi_\alpha\rangle + e^{-iE_\alpha t/\hbar} (H - H_\alpha)|\phi_\alpha\rangle + \\ &\quad \sum_{\beta} \langle\chi_\beta|H|\psi(t)\rangle [E_\beta|\chi_\beta\rangle + (H - H_2)|\chi_\beta\rangle]. \end{aligned} \quad (\text{B.1.5})$$

D'autre part,

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial|\psi(r,t)\rangle}{\partial t} &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left[e^{-iE_\alpha t/\hbar}|\phi_\alpha\rangle + \sum_{\beta} \langle\chi_\beta|H|\psi(t)\rangle|\chi_\beta\rangle \right] \\ &= E_\alpha e^{-iE_\alpha t/\hbar}|\phi_\alpha\rangle + i\hbar \frac{\partial \langle\chi_\beta|H|\psi(t)\rangle}{\partial t} |\chi_\beta\rangle. \end{aligned} \quad (\text{B.1.6})$$

Ainsi, à partir des deux équations précédentes, nous obtenons l'équation différentielle suivante :

$$i\hbar \frac{\partial \langle\chi_\beta|H|\psi(t)\rangle}{\partial t} = e^{-iE_\alpha t/\hbar} \langle\chi_\beta|H - H_1|\phi_\alpha\rangle + E_\beta \langle\chi_\beta|H|\psi(t)\rangle. \quad (\text{B.1.7})$$

L'unique solution telle qu'à l'instant initial $\langle \chi_\beta | H | \psi(0) \rangle$ est nul est :

$$\begin{aligned} \langle \chi_\beta | H | \psi(t) \rangle &= \frac{\langle \chi_\beta | H - H_1 | \phi_\alpha \rangle}{E_\alpha - E_\beta} (e^{-iE_\alpha t/\hbar} - e^{-iE_\beta t/\hbar}), \\ &= \frac{M_{\alpha,\beta}}{\omega_{\alpha\beta}} (e^{-iE_\alpha t/\hbar} - e^{-iE_\beta t/\hbar}). \end{aligned} \quad (\text{B.1.8})$$

Ainsi, la probabilité de mesurer un électron dans l'état β à l'instant t s'écrira :

$$\begin{aligned} |\langle \chi_\beta | \psi(t) \rangle|^2 &\approx |\langle \chi_\beta | H | \psi(t) \rangle|^2, \\ &= |M_{\alpha,\beta}|^2 \frac{\sin^2(\omega_{\alpha\beta} t/2)}{(\hbar\omega_{\alpha\beta})^2}, \\ &= \frac{t^2}{\hbar^2} |M_{\alpha,\beta}|^2 \frac{\sin^2(\omega_{\alpha\beta} t/2)}{(\omega_{\alpha\beta} t/2)^2}. \end{aligned} \quad (\text{B.1.9})$$

L'équation précédente est obtenue en considérant les états de la surface α et les états de la pointe β orthogonaux : $\langle \chi_\beta | \phi_\alpha \rangle = \delta_{\chi_\beta, \phi_\alpha}$. Nous écrivons le taux de fuite des états de la surface vers les états de la pointe :

$$\tau = \frac{d}{dt} \sum_{\alpha\beta} |\langle \chi_\beta | \psi(t) \rangle|^2 = \sum_{\alpha\beta} \tau_{\alpha\beta} \quad (\text{B.1.10})$$

L'intensité du courant s'écrit alors simplement à partir de la distribution de *Fermi-Dirac* $f_\mu(E)$ qui décrit l'occupation à la température T , au potentiel μ et à l'énergie E des états propres. $f_{E_F}(E_\alpha)$ est l'occupation des états de la surface, alors que $(1 - f_{E_F - eV}(E_\beta))$ décrit l'inoccupation des états de la pointe. En effet, pour un électron localisé à la surface ferromagnétique, il faut un état inoccupé dans la pointe.

$$I = e \sum_{\alpha\beta} \tau_{\alpha\beta} f_{E_F}(E_\alpha) (1 - f_{E_F - eV}(E_\beta)) \quad (\text{B.1.11})$$

Si les énergies propres $E_{\alpha,\beta}$ sont négligeables devant t , il apparaît que le sinus cardinal est très piqué autour de $\omega_{\alpha\beta} = 0$. Ainsi, les transitions à $E_\alpha \approx E_\beta$ sont bien plus probables que les autres transitions : la majorité de flux du courant vient donc de celles-ci. A $t \rightarrow \infty$, la fonction sinus cardinal tend vers une distribution de Dirac $\delta(E_\alpha - E_\beta)$. Ainsi, nous pouvons réécrire l'intensité du courant de la manière

suivante :

$$\begin{aligned}
 I &= e \sum_{\alpha,\beta} \frac{d|\langle \chi_\beta | \psi(t) \rangle|^2}{dt} f_{E_F}(E_\alpha)(1 - f_{E_F-eV}(E_\beta)), \\
 &= \frac{2e}{\hbar} \sum_{\alpha,\beta} |M_{\alpha,\beta}|^2 f_{E_F}(E_\alpha)(1 - f_{E_F-eV}(E_\beta))\delta(E_\alpha - E_\beta), \\
 &= \frac{2\pi e^2}{\hbar} V \sum_{\alpha,\beta} |M_{\alpha,\beta}|^2 \delta(E_\alpha - E_F)\delta(E_\beta - E_F), \\
 &= \frac{2\pi e^2 V}{\hbar} \sum_{\alpha} |M_{\alpha}|^2 n_{\text{pointe}}(E_{F_1}, r_0)\delta(E_{F_2} - E_F), \\
 &\approx \frac{2\pi e^2 V}{\hbar} \int_{E_{F_1}}^{E_{F_2}} n_{\text{pointe}}(E, r_0) T(E) n_S(E) dE.
 \end{aligned} \tag{B.1.12}$$

E_{F_1} et E_{F_2} sont obtenus en prenant respectivement le minimum et le maximum des potentiels chimiques du matériau ferromagnétique et de la pointe. $T(E)$ est la valeur moyenne de $|M_{\alpha}|^2$. L'égalité suivante est obtenue dans la limite des faibles tensions et faibles températures, en considérant une énergie quelconque E comprise dans l'intervalle $[E_{F_1}, E_{F_2}]$.

$$I = \frac{2\pi e^2 V}{\hbar} (E_{F_2} - E_{F_1}) n_{\text{pointe}}(E, r_0) n_S(E) T(E) \tag{B.1.13}$$

Par construction de la fonction T , nous pouvons écrire :

$$T(E) = \sum_{\alpha} \frac{|M_{\alpha}|^2}{n_S(E)(E_{F_2} - E_{F_1})}, \tag{B.1.14}$$

$$I \propto \sum_{\alpha} |M_{\alpha}|^2 \propto \sum_{\alpha,\beta} |M_{\alpha\beta}|^2. \tag{B.1.15}$$

$$\tag{B.1.16}$$

Rappelons que les éléments de matrice $M_{\alpha\beta}$ sont obtenus à partir de $\langle \chi_\beta | H - H_1 | \phi_\alpha \rangle$. Nous allons définir une frontière ∂P dans l'élément isolant, séparant la région contenant la pointe de celle contenant le matériau magnétique. Ainsi, du côté du matériau ferromagnétique, l'opérateur $H - H_1$ sera l'opérateur nul, et du côté de la pointe, l'opérateur $H - H_2$ sera l'opérateur nul. Plaçons nous dans la région P contenant la pointe STM.

$$\langle \chi_\beta | H - H_1 | \phi_\alpha \rangle = \int_P \chi_\beta(\mathbf{r})(H - H_1)\phi_\alpha(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{B.1.17})$$

$$= \frac{-\hbar^2}{2m} \int_P \chi_\beta(\mathbf{r})\nabla^2\phi_\alpha(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \int_P V(\mathbf{r})\chi_\beta(\mathbf{r})\phi_\alpha(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{B.1.18})$$

$$- E_\alpha \int_P \chi_\beta(\mathbf{r})\phi_\alpha(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{B.1.19})$$

D'après le paragraphe précédent, l'élément de matrice suivant calculé dans la région P est nul :

$$\langle \phi_\alpha | H - H_2 | \chi_\beta \rangle = \int_P \phi_\alpha(\mathbf{r})(H - H_2)\chi_\beta(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{B.1.20})$$

$$= \frac{-\hbar^2}{2m} \int_P \phi_\alpha(\mathbf{r})\nabla^2\chi_\beta(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \int_P V(\mathbf{r})\phi_\alpha(\mathbf{r})\chi_\beta(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{B.1.21})$$

$$- E_\beta \int_P \phi_\alpha(\mathbf{r})\chi_\beta(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{B.1.22})$$

$$= 0 \quad (\text{B.1.23})$$

Soustrayant (B.1.20) à (B.1.17), nous obtenons le résultat suivant pour le premier élément de matrice :

$$\langle \chi_\beta | H - H_1 | \phi_\alpha \rangle = \int_P \chi_\beta(\mathbf{r}) \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_\alpha(\mathbf{r}) - E_\alpha \phi_\alpha(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r} \quad (\text{B.1.24})$$

$$- \int_P \phi_\alpha(\mathbf{r}) \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \chi_\beta(\mathbf{r}) - E_\beta \chi_\beta(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r}. \quad (\text{B.1.25})$$

Nous nous plaçons dans le cadre de la règle d'or de Fermi pour notre transition du magnétique vers la pointe. Celle-ci nous indique alors que pour observer l'effet tunnel, les énergies E_β et E_α doivent être quasiment identiques, ce qui nous permet de simplifier l'équation précédente par :

$$\langle \chi_\beta | H - H_1 | \phi_\alpha \rangle = \frac{-\hbar^2}{2m} \left[\int_P \chi_\beta(\mathbf{r})\nabla^2\phi_\alpha(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \int_P \phi_\alpha(\mathbf{r})\nabla^2\chi_\beta(\mathbf{r})d\mathbf{r} \right]. \quad (\text{B.1.26})$$

Il vient que nous pouvons écrire à partir du théorème de Green-Ostrogradski, le terme $M_{\alpha,\beta}$ en fonction de la densité de courant de probabilité, $\mathbf{j}_{\alpha,\beta}(\mathbf{r}) = \chi_{\beta}(\mathbf{r})\nabla\phi_{\alpha}(\mathbf{r}) - \phi_{\alpha}(\mathbf{r})\nabla\chi_{\beta}(\mathbf{r})$:

$$\nabla \cdot \nabla = \nabla^2, \quad (\text{B.1.27})$$

$$M_{\alpha,\beta} = -i \int_{\partial P} \mathbf{j}_{\alpha,\beta}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{S}, \quad (\text{B.1.28})$$

∂P représentant une surface située dans la partie isolante de notre système, orientée hors de cette région.

B.2 Approximation de Tersoff-Hamann

Tersoff et Hamann ont appliqué le formalisme de Bardeen à une géométrie particulière de pointe STM telle que décrite en figure B.1 : ils ont considéré les fonctions d'onde de la pointe χ_β comme des fonctions à symétrie sphérique :

$$\chi_\beta(\mathbf{r}) \propto \frac{e^{-\kappa_\beta |\mathbf{r}|}}{|\mathbf{r}|}. \quad (\text{B.2.1})$$

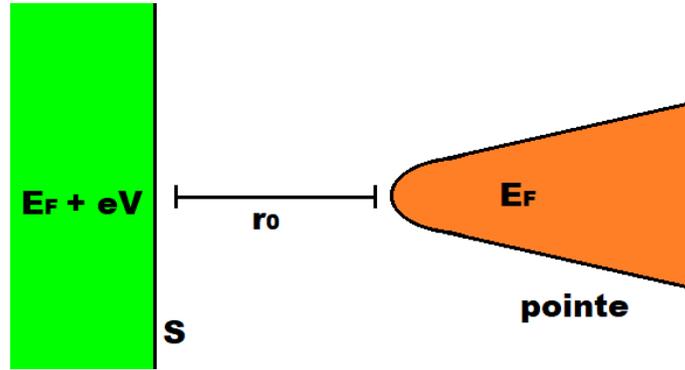


Figure B.1 – Représentation de la pointe se déplaçant sur une surface S.

Si nous reprenons l'équation (B.1.24), dans la région de la pointe, $|\phi_\alpha\rangle$ est solution de $\frac{\mathbf{p}^2}{2m}|\phi_\alpha\rangle = E_\alpha|\phi_\alpha\rangle$, alors que $|\chi_\beta\rangle$ est solution de $\frac{\mathbf{p}^2}{2m}|\chi_\beta\rangle = E_\beta|\chi_\beta\rangle + \frac{4\pi\hbar^2}{2m}A_\beta\delta_0(\mathbf{r})|\chi_\beta\rangle$. Ainsi,

$$M_{\alpha\beta} = - \int_P \phi_\alpha(\mathbf{r}) \frac{4\pi\hbar^2}{2m} A_\beta \delta_0(\mathbf{r}) \chi_\beta(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{B.2.2})$$

$$= \frac{-2\pi\hbar^2}{m} A_\beta \phi_\alpha(0) \quad (\text{B.2.3})$$

Ainsi, l'intensité s'écrira :

$$I \propto \sum_\alpha |\phi_\alpha(0)|^2 \quad (\text{B.2.4})$$

$$\propto eV \frac{e\hbar^3}{m^2} n_{\text{pointe}}(E_F, r_0) n_S(E_F + eV). \quad (\text{B.2.5})$$

Traitement du magnétisme : Si nous considérons un système magnétique, alors les densités d'état électronique \uparrow et \downarrow ne sont plus dégénérées, et nous nous retrouvons désormais avec deux canaux. La pointe sera elle aussi magnétique et privilégiera une direction plutôt qu'une autre, elle agira ainsi comme un filtre de densité d'état.

Annexe C

Puits quantiques et oscillations de la MCA

C.1 Modélisation des données

Le chapitre 2 fait état d'oscillations de l'anisotropie magnéto-cristalline dues à des effets de taille finie. Beaucoup avancent l'hypothèse des puits quantiques [69], mais il semblerait que cela soit plus compliqué : nous parlerons plus généralement d'effets de confinement de couches minces.

Nous avons donc cherché à comprendre l'origine de ces oscillations. Tout d'abord, nous savons que les outils utilisés nous permettent de décomposer la MCA totale par site i [16] [17], ainsi nous pouvons écrire pour une couche mince d'épaisseur N plans atomiques :

$$\text{MCA}(N) = \frac{1}{N_{BZ}} \sum_k \text{MCA}(k, N), \quad (\text{C.1.1})$$

où nous avons normalisé sur la zone de Brillouin (N_{BZ}).

Considérons les courbes du chapitre 2, et particulièrement les résultats aux grandes épaisseurs obtenues en liaisons fortes (TB) tels que ceux de la figure 2.5. Nous voyons que pour $N < 30$, les effets de taille finie sont particulièrement forts. Nous avons alors défini une relation pour des épaisseurs supérieures à 30 couches :

$$\text{MCA}_{\text{tot}}(N) = 2 \times \text{MCA}_{\text{surf}} + N \times \text{MCA}_{\text{vol}}. \quad (\text{C.1.2})$$

Ainsi, nous pouvons considérer que nous pouvons décomposer le terme $\text{MCA}(k, N)$ en plusieurs composantes, y compris pour $N < 30$:

$$\text{MCA}(k, N) = 2 \times \text{MCA}_{\text{surf}}(k) + N \times \text{MCA}_{\text{vol}}(k) + \text{MCA}_{\text{osc}}(k, N), \quad (\text{C.1.3})$$

où, respectivement, nous avons décrit les composantes surfaciques, volumiques et oscillantes de la MCA. Si nous sommes sur la zone de Brillouin, il vient :

$$\text{MCA}(N) = 2 \times \text{MCA}_{\text{surf}} + N \times \text{MCA}_{\text{vol}} + \text{MCA}_{\text{osc}}(N). \quad (\text{C.1.4})$$

Grâce à cette relation simple, nous avons extrait la composante oscillante de l'anisotropie totale de la figure 2.5. Cette composante est montrée sur la figure C.1. Nous voyons effectivement le caractère oscillatoire de cette contribution à la MCA totale. De plus, ces oscillations s'estompent avec le nombre de couches, pour tendre vers zéro. Nous avons alors modélisé ces données par la fonction :

$$f : x \rightarrow \frac{a_0}{x^2} \sin(a_1 x + a_2). \quad (\text{C.1.5})$$

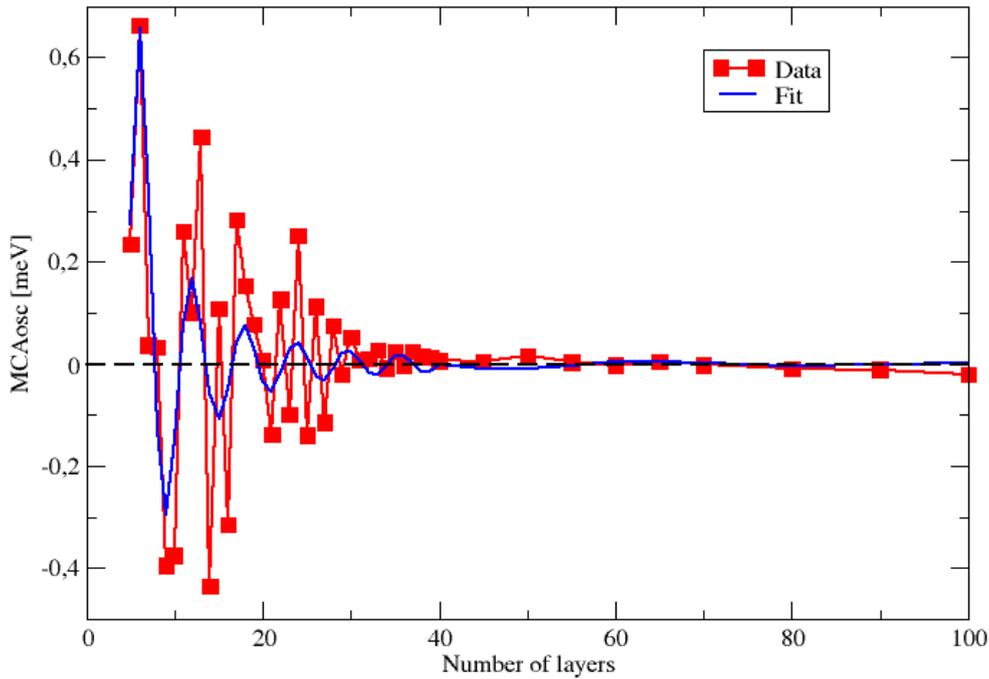


Figure C.1 – Composante oscillante de la MCA en fonction du nombre de couches. En rouge, les données de la simulation, en bleu la modélisation correspondante.

Numériquement, nous obtenons les valeurs suivantes pour les coefficients a_0 , a_1 et a_2 :

$$a_0 = 24.03, \quad (\text{C.1.6})$$

$$a_1 = 1.07, \quad (\text{C.1.7})$$

$$a_2 = 7.56. \quad (\text{C.1.8})$$

Le coefficient a_1 nous renseigne sur la périodicité de ces oscillations, et nous trouvons une périodicité de $N_{osc} = \frac{2\pi}{a_1} = 5.8$ couches. Une fois ces oscillations caractérisées, nous allons nous renseigner davantage sur les puits quantiques.

C.2 Puits quantiques

Considérons un modèle assez simple, celui du puits quantique de potentiel infini à une dimension, ce qui correspond à la couche mince, limitée en épaisseur. Pour la direction z , nous avons l'équation de Schrödinger suivante pour la fonction d'onde $\phi(z)$, avec les conditions aux limites :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\partial_z^2\phi(z) = E\phi(z), \quad (\text{C.2.1})$$

$$\phi(0) = 0, \quad (\text{C.2.2})$$

$$\phi(a \times N) = 0. \quad (\text{C.2.3})$$

Pour rappel, nous avons posé a la distance inter-couches et N le nombre de couches.

Un tel système d'équation a pour solution :

$$\phi(z) = C \sin(k_z^p z), \quad (\text{C.2.4})$$

$$k_z^p = \frac{p\pi}{aN}, \quad (\text{C.2.5})$$

où $p \in [1, N]$, et C une constante d'intégration. Ainsi, le vecteur d'onde $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ est quantifié selon k_z .

Les puits quantiques contribuent à l'énergie totale du système, et donc à la MCA, lorsque leur énergie est proche du niveau de Fermi. Si le p -ième état de puits quantique croise le niveau de Fermi pour $N = N_p$, alors le $p + 1$ -ième croise E_F pour $N = N_p + L$, où L est la périodicité des puits. Ainsi, nous définirons un nouveau vecteur d'onde $k_{z,0}$, tel que l'énergie du puits quantique $E(k_x, k_y, k_z^p = k_{z,0}) = E_F$, qui lui même définit la périodicité des puits quantiques :

$$L = \frac{2\pi}{a} \frac{1}{k_{z,0}}. \quad (\text{C.2.6})$$

Nous allons déterminer $k_{z,0}$ à partir du cobalt hcp (0001) volumique. Comme nous l'avons vu au chapitre 2, la MCA vient essentiellement des points de haute symétrie Γ et K . Ainsi, nous nous penchons sur la structure de bandes entre les points Γ et A , et entre les points K et H (figure 2.8, chapitre 2). Pour les deux chemins considérés, nous trouvons $k_{z,0} = 0.161$, ce qui conduit à $L = 6.2$ couches pour le premier chemin, et pour le second, le niveau de Fermi est coupé en H . Ce résultat, bien que proche, est assez éloigné de ce que nous trouvons avec notre modélisation, ce qui laisse penser que les effets de taille finie ne sont pas dûs essentiellement aux

puits quantiques, bien qu'il y contribuent. Cependant, comme nous l'avons vu dans le chapitre 2 en figure 2.7, la MCA provient majoritairement des points \bar{K} et $\bar{\Gamma}$. Les contributions de ces deux points ont certainement des périodicités différentes [69], retrouvées par leurs coupures respectives du niveau de Fermi. Malgré plusieurs modélisations non-concluantes, nous pouvons affirmer que le résultat trouvé est une synthèse de ces deux contributions. De plus, *a priori*, nous n'avons aucune certitude quant à l'existence d'un facteur d'atténuation en fonction du nombre de couche pour les puits quantiques, et celui considéré pourrait concerner des effets de confinement plus larges. Ainsi, nous ne pouvons pas conclure quant à la pertinence des puits quantiques sur ces oscillations.

Annexe D

Traitement en théorie des perturbations au second ordre du couplage spin-orbite

Comme nous l'avons vu au chapitre 3, le couplage spin-orbite du premier voisin de l'atome de cobalt influence linéairement son anisotropie magnéto-cristalline. Ce résultat peut se retrouver analytiquement.

Démonstration. Dans le cadre de la formulation grand canonique de la MCA (1.1.73), nous l'avons écrite :

$$\text{MCA}^{FTgc} = \int^{E_F} (E - E_F) \Delta n(E) dE. \quad (\text{D.0.1})$$

Par une intégration par partie, nous pouvons réécrire :

$$\text{MCA}^{FTgc} = - \int^{E_F} \Delta N(E) dE, \quad (\text{D.0.2})$$

$$N(E) = \int^{E_F} n(E) dE. \quad (\text{D.0.3})$$

A l'aide des fonctions de Green G , nous pouvons réécrire $N(E)$:

$$N(E) = -\frac{\Im m}{\pi} \int^{E_F} \text{Tr}(G(E)) dE, \quad (\text{D.0.4})$$

$$G(E) = \sum_{\alpha} |\alpha\rangle \frac{1}{E - \epsilon_{\alpha}} \langle \alpha|, \quad (\text{D.0.5})$$

$$(\text{D.0.6})$$

or,

$$\int \frac{dE}{E - \epsilon_{\alpha}} = \ln(E - \epsilon_{\alpha}) = -\ln \frac{1}{E - \epsilon_{\alpha}}, \quad (\text{D.0.7})$$

ce qui nous conduit à,

$$N(E) = \frac{\Im m}{\pi} \sum_{\alpha} \ln \frac{1}{(E - \epsilon_{\alpha})}, \quad (\text{D.0.8})$$

$$= \frac{\Im m}{\pi} \text{Tr} \ln G(E). \quad (\text{D.0.9})$$

Ainsi, nous pouvons réécrire la MCA :

$$\text{MCA}^{FTgc} = -\frac{\Im m}{\pi} \int^{E_F} \Delta \text{Tr} \ln G(E). \quad (\text{D.0.10})$$

Considérons désormais une perturbation du potentiel $H = H_0 + V$, la fonction de Green s'écrira alors :

$$G = G^0 + G^0 V G^0 + G^0 V G^0 V G^0 + \dots \quad (\text{D.0.11})$$

$$= G^0 \frac{1}{1 - V G^0}, \quad (\text{D.0.12})$$

$$\ln G = \ln G^0 - \ln(1 - V G^0). \quad (\text{D.0.13})$$

Or, nous savons que dans le cas du couplage spin-orbite, et donc de l'anisotropie magnéto-cristalline, la différence d'énergie ne concerne que le terme au second ordre en V , c'est-à-dire : $\frac{1}{2} \text{Tr}(V G^0 V G^0)$:

$$\frac{1}{2} \text{Tr}(V G^0 V G^0) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \sigma} \langle \alpha \sigma | V G^0 V G^0 | \alpha \sigma \rangle, \quad (\text{D.0.14})$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \sigma, \beta, \sigma'} \langle \alpha \sigma | V | \beta \sigma' \rangle \langle \beta \sigma' | G^0 V G^0 | \alpha \sigma \rangle, \quad (\text{D.0.15})$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \sigma, \beta, \sigma'} \langle \alpha \sigma | V | \beta \sigma' \rangle \frac{1}{E - \epsilon_{\beta \sigma'}} \langle \beta \sigma' | V | \alpha \sigma \rangle \frac{1}{E - \epsilon_{\alpha \sigma}}. \quad (\text{D.0.16})$$

Si nous décomposons les énergies par site et par orbitale, nous pouvons écrire :

$$V = \sum_i V_i, \quad (\text{D.0.17})$$

$$V_i = \xi_i \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, \quad (\text{D.0.18})$$

$$|\alpha \sigma\rangle = \sum_{i\lambda} c_{i\lambda\sigma}^{\alpha} |i\lambda\sigma\rangle, \quad (\text{D.0.19})$$

$$|\beta \sigma'\rangle = \sum_{j\mu} c_{j\mu\sigma'}^{\beta} |j\mu\sigma'\rangle. \quad (\text{D.0.20})$$

Grâce à cette décomposition nous pouvons réécrire le terme de second ordre :

$$\frac{1}{2}\text{Tr}(VG^0VG^0) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\sigma\beta\sigma'} \sum_{i\lambda\lambda'} \sum_{j\mu\mu'} \xi_i \xi_j \frac{\langle \lambda\sigma | \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | \mu\sigma' \rangle \langle \mu'\sigma' | \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | \lambda'\sigma \rangle}{(E - \epsilon_{\beta\sigma'})(E - \epsilon_{\alpha\sigma})} \quad (\text{D.0.21})$$

$$\times c_{i\lambda\sigma}^{\alpha*} c_{i\mu\sigma'}^{\beta} c_{j\mu'\sigma'}^{\beta*} c_{j\lambda'\sigma}^{\alpha}. \quad (\text{D.0.22})$$

Ainsi, en considérant des interactions entre premiers voisins, nous voyons que ce terme a une évolution linéaire avec le couplage spin-orbite du premier voisin, comme nous le montre la figure 3.13. De plus, il est quadratique avec le couplage spin-orbite pour les termes "on-site", comme nous le montre la figure D.1. *A priori*, le signe de la pente de la MCA du terme linéaire n'est pas nécessairement positif, nous pouvons trouver des matériaux pour lesquels celui-ci est négatif. Il en est de même pour le terme "on-site".

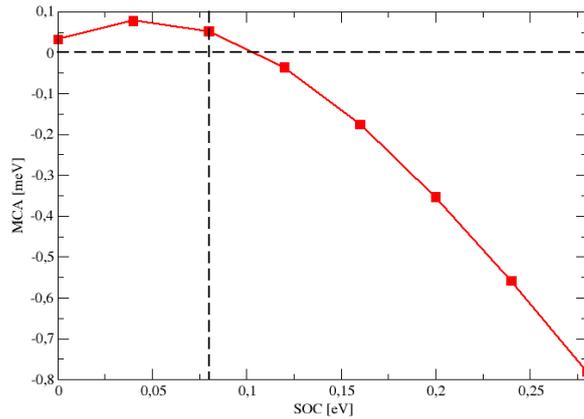


Figure D.1 – MCA de l'atome de cobalt à l'interface Pt/Co en fonction du couplage spin-orbite du cobalt. La ligne pointillée verticale montre la MCA au couplage spin-orbite du cobalt, comme observée dans la figure 3.12.

□

Annexe E

Déposition de graphène sur Fe bcc (110) et Ni fcc (111)

Dans la même veine que le chapitre 4, nous avons étudié l'impact du graphène sur d'autres métaux de transition $3d$. Nous avons donc choisi des systèmes déjà étudiés dans le chapitre 2, à savoir une couche mince de quatre couches de fer bcc (110) et une couche mince de cinq couches de nickel fcc (111), sur lesquelles nous avons déposé du graphène.

Par simplicité, ces structures n'ont pas été relaxées et nous avons cherché la cellule élémentaire la plus simple : ainsi le graphène se trouve très déformé lorsque déposé sur le Fe (110) en revanche il est en épitaxie quasi-parfaite sur le Ni (111). La figure E.1 présente les structures de fer et de nickel sur lesquelles le graphène est déposé. Les déformations sont répertoriées par rapport au cas idéal dans le tableau E.1. Nous voyons donc que ces contraintes mécaniques sont très violentes dans le cas du graphène sur le fer. Cependant, comme le chapitre 4 l'a montré, la géométrie du graphène semble peu influencer sur l'anisotropie et donc bien que la structure du graphène sur le fer soit peu réaliste nous pensons que ce système peut cependant permettre des résultats qualitativement corrects quant à son effet sur la MCA.

Dans le cas du fer, les calculs ont été effectués dans les mêmes conditions que ceux du chapitre 4 (DFT QE), cependant, la supercellule étant ici de taille inférieure, l'échantillonnage a été augmenté : 15×15 pour l'étape sans SOC, et 25×25 en ajoutant le SOC. Pour le nickel, nous avons fait ces calculs en liaisons fortes (TB). Les paramètres de Stoner et de couplage spin-orbite sont les mêmes que ceux utilisés lors du chapitre 2, en considérant que dans le cas du carbone, ils sont tous deux nuls. La cellule étant elle aussi de taille réduite, nous avons augmenté

l'échantillonnage : 25×25 pour l'étape sans SOC, et 50×50 en ajoutant le SOC.

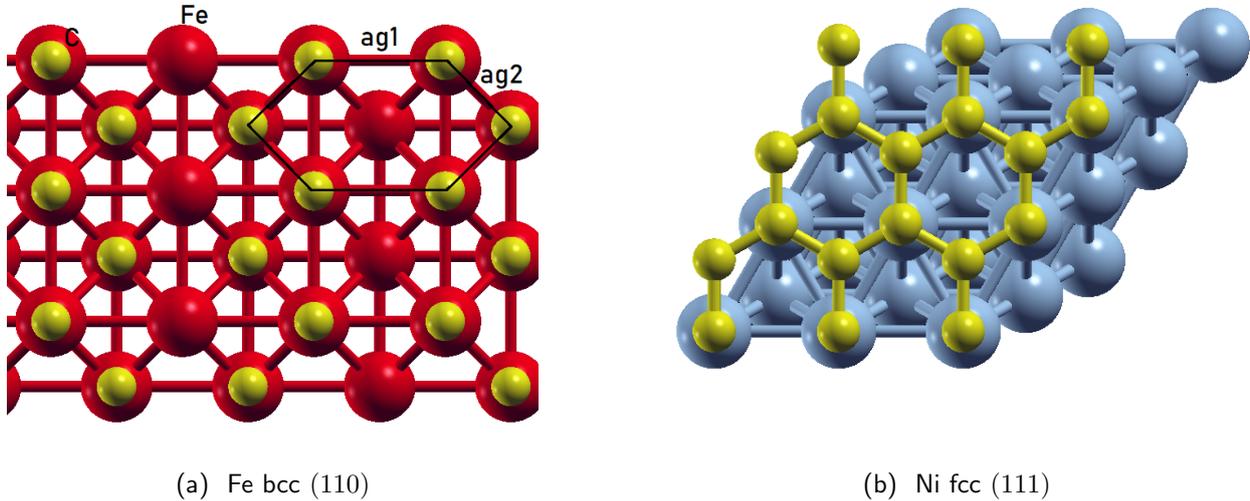


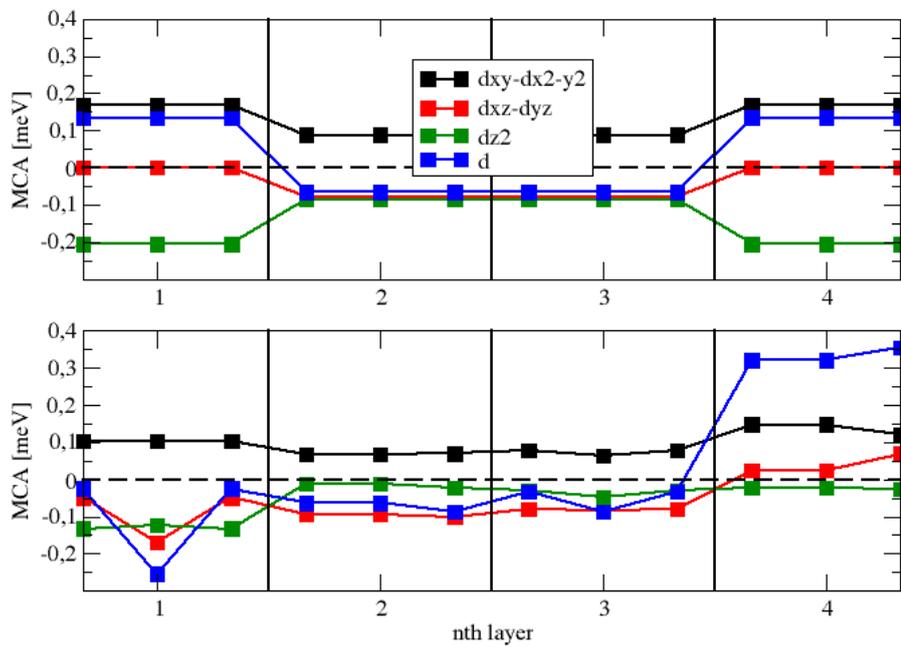
Figure E.1 – Exemple du fer bcc (110) et du nickel fcc (111). En rouge, les atomes de fer, en bleu, les atomes de nickel et en jaune, les atomes de carbone. Nous avons noté a_{g1} et a_{g2} les nouveaux paramètres de maille du graphène. Dans le cas idéal, comme dans le cas du cobalt hcp (0001), $a_{g1} = a_{g2} = 2.47 \text{ \AA}$.

	Fe bcc (110)	Ni fcc (111)
a_{g1}	+16%	0%
a_{g2}	-18%	0%

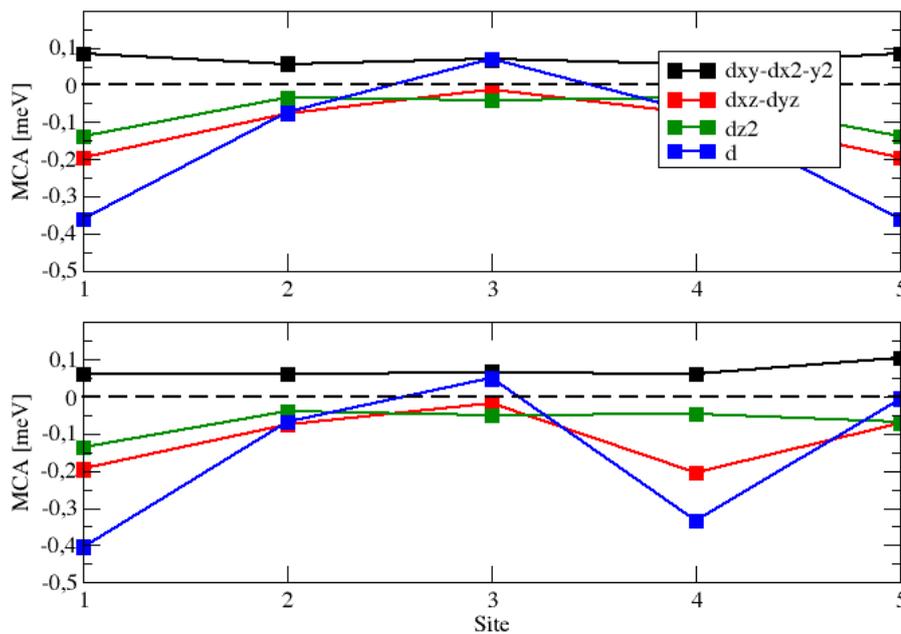
Table E.1 – Déformations par rapport au graphène idéal, dans le cas où le fer et le nickel sont idéaux.

Nous avons donc calculé la MCA par couche et par orbitale comme dans l'étude du chapitre 4 pour nos deux systèmes avec et sans graphène. Les résultats sont montrés sur la figure E.2, et nous pouvons faire le même commentaire quel que soit le système considéré. Il apparaît assez clairement que l'anisotropie magnéto-cristalline totale est renforcée "hors-plan" à la surface, ce qui correspond à une réduction de la contribution de l'orbitale d_{z^2} à la surface. Concernant les orbitales d_{xz} et d_{yz} celles-ci sont également légèrement affectées. Ceci est donc en accord avec les résultats du chapitre 4. *A priori* l'hybridation du carbone avec les atomes métalliques de surface affecte essentiellement la composante d_{z^2} de la MCA qui tend vers zéro à la surface en contact avec le graphène. Ainsi, si la contribution est initialement "dans le plan", la MCA totale sera favorisée "hors-plan", et inversement si la contribution de l'orbitale d_{z^2} est "hors-plan".

ANNEXE E. DÉPOSITION DE GRAPHÈNE SUR FE BCC (110) ET NI FCC (111)



(a) Fe bcc (110) QE



(b) Ni fcc (111) TB

Figure E.2 – En haut MCA = $E_{\parallel} - E_{\perp}$ par couche et par orbitale sans et avec graphène du fer bcc (110), en bas, MCA pour le nickel fcc (111) sans et avec graphène.

Annexe F

Détermination des paramètres du code de liaisons fortes TB

Comme nous l'avons énoncé lors de la présentation de TB dans le chapitre premier, les différents paramètres sont issus des données de DFT, et plus particulièrement de QE.

Paramètres de Slater-Koster Les paramètres de Slater-Koster, c'est-à-dire les paramètres "on-site", de saut et de recouvrement sont obtenus à partir d'une modélisation de la structure de bandes obtenue d'un matériau volumique avec QE (F.1), sans magnétisme et sans couplage spin-orbite.

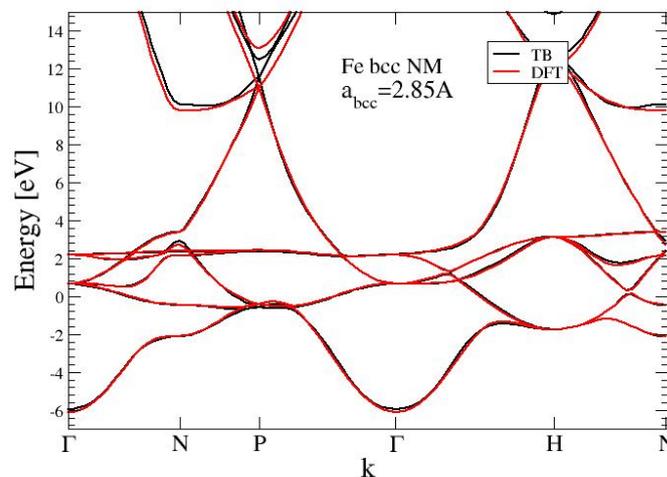


Figure F.1 – Exemple de la structure de bandes du fer bcc avec TB (noir) et QE (rouge).

Paramètre de Stoner Le paramètre de Stoner est obtenu en étudiant le moment magnétique d'un système donné volumique sans couplage spin-orbite en fonction du paramètre de maille de celui-ci. Nous modélisons celui-ci à partir des données de DFT avec QE (F.2).

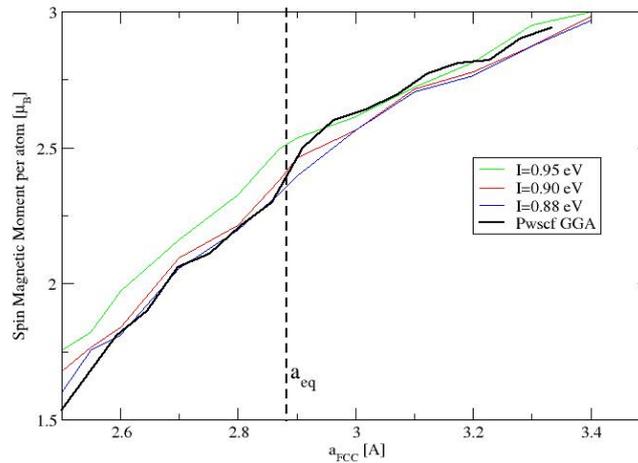


Figure F.2 – Exemple du calcul du moment magnétique pour le fer bcc volumique, avec TB (vert, marron et gris) et avec QE (noir).

Couplage spin-orbite Enfin, nous déterminons le couplage spin-orbite en modélisant les structures de bandes avec couplage spin-orbite de TB à partir des données de DFT avec QE. Nous calculons la structure de bandes sans couplage spin-orbite, puis avec spin-orbite. Les variations des bandes d au point Γ avec et sans ce couplage (F.3) correspondent à la valeur du couplage spin-orbite, sous réserve que les modélisations avec et sans couplage spin-orbite correspondent aux structures de bandes de DFT.

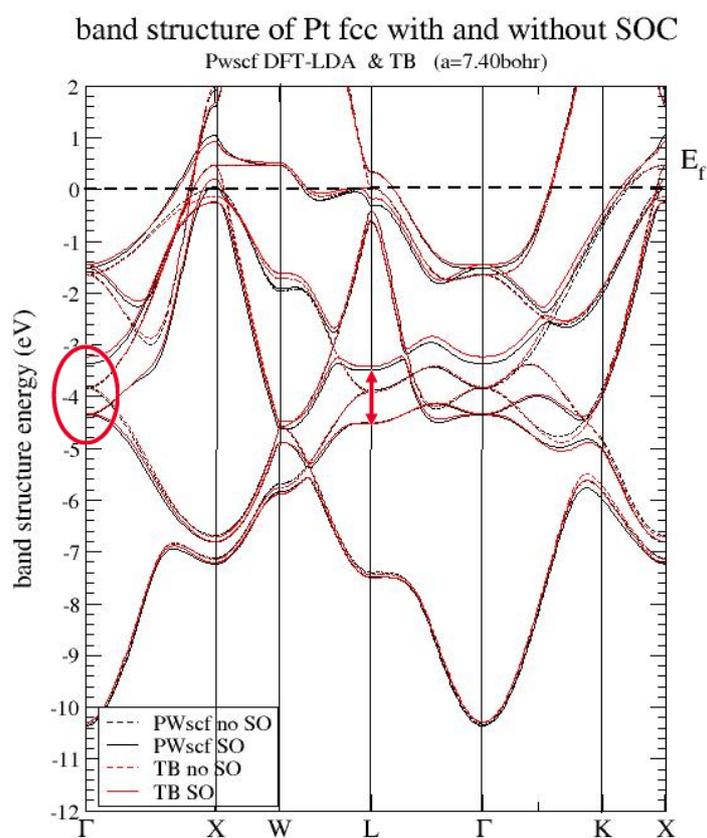


Figure F.3 – Exemple du calcul du couplage spin orbite pour le platine fcc volumique, avec TB (rouge) et avec QE (noir).

Bibliographie

- [1] P. M. Tedrow and R. Meservey, *Physical Review B* **7**, 318 (1973), ISSN 0556-2805, URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.7.318>.
- [2] M. Julliere, *Physics Letters A* **54**, 225 (1975), ISSN 03759601, URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0375960175901747>.
- [3] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Physical Review Letters* **61**, 2472 (1988).
- [4] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, *Physical Review B* **39**, 4828 (1989), ISSN 01631829, URL <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.39.4828>.
- [5] M. Plumer, J. van Ek, and D. Weller (Springer, 2001).
- [6] M. Albrecht, C. Rettner, A. Moser, M. Best, and B. Terris, *Applied Physics Letter* **81**, 2875 (2002).
- [7] B. Dieny and M. Chshiev, *Reviews of Modern Physics* **89**, 025008 (2017).
- [8] N. Weiss, T. Cren, M. Epple, S. Rusponi, G. Baudot, S. Rohart, A. Tejada, V. Repain, S. Rousset, P. Ohresser, et al., *Physical Review Letters* **95**, 157204 (2005).
- [9] P. Bruno, *Physical Review B* **39**, 865 (1989).
- [10] B. W. D'Andrade and S. R. Forrest, *Advanced Materials* **16**, 1585 (2004), ISSN 0935-9648, 1521-4095, URL <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.200400684>.
- [11] A. J. Heeger, *Advanced Materials* **26**, 10 (2014), ISSN 09359648, URL <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201304373>.

BIBLIOGRAPHIE

- [12] X. Wang, D.-s. Wang, R. Wu, and A. Freeman, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **159**, 337 (1996), ISSN 0304-8853, URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0304885395009361?via%3Dihub>.
- [13] M. Weinert, R. E. Watson, and J. W. Davenport, *Physical Review B* **32**, 2115 (1985), ISSN 0163-1829, URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.32.2115>.
- [14] G. Autès, C. Barreateau, D. Spanjaard, and M.-C. Desjonquères, *Journal of Physics : Condensed Matter* **18**, 6785 (2006), ISSN 0953-8984, URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/18/i=29/a=018?key=crossref.0508fab7f1eb567254f566463f695f48>.
- [15] D.-s. Wang, R. Wu, and A. J. Freeman, *Physical Review B* **47**, 14932 (1993), ISSN 0163-1829, URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.47.14932>.
- [16] D. Li, A. Smogunov, C. Barreateau, F. Ducastelle, and D. Spanjaard, *Physical Review B* **88**, 214413 (2013), ISSN 1098-0121, URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.214413>.
- [17] H. Yang, A. D. Vu, A. Hallal, N. Rougemaille, J. Coraux, G. Chen, A. K. Schmid, and M. Chshiev, *Nano Letters* **16**, 145 (2016), ISSN 1530-6984, URL <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.nanolett.5b03392>.
- [18] M. Blanco-Rey, J. I. Cerda, and A. Arnau (2018), 1811.12100, URL <http://arxiv.org/abs/1811.12100>.
- [19] Quantum ESPRESSO, URL <https://www.quantum-espresso.org/>.
- [20] QuantumATK P 2020, URL <https://www.synopsys.com/silicon/quantumatk.html>.
- [21] C. Barreateau, D. Spanjaard, and M.-C. Desjonquères, *Comptes Rendus Physique* **17**, 406 (2016), ISSN 1631-0705, URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1631070515002601?via%3Dihub>.
- [22] H. Kroto, J. Heath, S. O'Brien, R. Curl, and R. Smalley, *Nature* (1985).
- [23] M. Gobbi, F. Golmar, R. Llopis, F. Casanova, and L. E. Hueso, *Advanced Materials* **23**, 1609 (2011), ISSN 1521-4095, *eprint* : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adma.201004672>, URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201004672>.

- [24] Y.-J. Hsu, Y.-L. Lai, C.-H. Chen, Y.-C. Lin, H.-Y. Chien, J.-H. Wang, T.-N. Lam, Y.-L. Chan, D. H. Wei, H.-J. Lin, et al., *The Journal of Physical Chemistry Letters* **4**, 310 (2013), ISSN 1948-7185, URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jz301757x>.
- [25] J. H. Shim, K. V. Raman, Y. J. Park, T. S. Santos, G. X. Miao, B. Satpati, and J. S. Moodera, *Physical Review Letters* **100**, 226603 (2008), ISSN 0031-9007, 1079-7114, URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.100.226603>.
- [26] R. Lin, F. Wang, J. Rybicki, M. Wohlgenannt, and K. A. Hutchinson, *Physical Review B* **81**, 195214 (2010), ISSN 1098-0121, 1550-235X, URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.195214>.
- [27] A. Droghetti, S. Steil, N. Großmann, N. Haag, H. Zhang, M. Willis, W. P. Gillin, A. J. Drew, M. Aeschlimann, S. Sanvito, et al., *Physical Review B* **89**, 094412 (2014), ISSN 1098-0121, 1550-235X, URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.89.094412>.
- [28] Y. Yayon, V. W. Brar, L. Senapati, S. C. Erwin, and M. F. Crommie, *Physical Review Letters* **99**, 067202 (2007), ISSN 0031-9007, 1079-7114, URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.99.067202>.
- [29] A. A. Khajetoorians, B. Baxevanis, C. Hübner, T. Schlenk, S. Krause, T. O. Wehling, S. Lounis, A. Lichtenstein, D. Pfannkuche, J. Wiebe, et al., *Science* **339**, 55 (2013), ISSN 0036-8075, 1095-9203, URL <https://www.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/science.1228519>.
- [30] M. Bode, S. Heinze, A. Kubetzka, O. Pietzsch, X. Nie, G. Bihlmayer, S. Blügel, and R. Wiesendanger, *Physical Review Letters* **89**, 237205 (2002), ISSN 0031-9007, 1079-7114, URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.89.237205>.
- [31] C. Gould, C. Rüster, T. Jungwirth, E. Girgis, G. M. Schott, R. Giraud, K. Brunner, G. Schmidt, and L. W. Molenkamp, *Physical Review Letters* **93**, 117203 (2004), ISSN 0031-9007, 1079-7114, URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.93.117203>.
- [32] A. Fert, *Thin Solid Films* **517**, 2 (2008), ISSN 00406090, URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609008009905>.
- [33] J. Sinova and I. Žutić, *Nature Materials* **11**, 368 (2012), ISSN 1476-1122, 1476-4660, URL <http://www.nature.com/articles/nmat3304>.

BIBLIOGRAPHIE

- [34] A. B. Shick, F. Máca, J. Mašek, and T. Jungwirth, *Physical Review B* **73**, 024418 (2006), ISSN 1098-0121, 1550-235X, URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.73.024418>.
- [35] A. N. Chantis, K. D. Belashchenko, E. Y. Tsymbal, and M. van Schilfgaarde, *Physical Review Letters* **98**, 046601 (2007), ISSN 0031-9007, 1079-7114, URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.98.046601>.
- [36] A. Matos-Abiague and J. Fabian, *Physical Review B* **79**, 155303 (2009), ISSN 1098-0121, 1550-235X, URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.155303>.
- [37] L. Gao, X. Jiang, S.-H. Yang, J. D. Burton, E. Y. Tsymbal, and S. S. P. Parkin, *Physical Review Letters* **99**, 226602 (2007), ISSN 0031-9007, 1079-7114, URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.99.226602>.
- [38] N. Néel, S. Schröder, N. Ruppelt, P. Ferriani, J. Kröger, R. Berndt, and S. Heinze, *Physical Review Letters* **110**, 037202 (2013), ISSN 0031-9007, 1079-7114, URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.110.037202>.
- [39] J. Schöneberg, F. Otte, N. Néel, A. Weismann, Y. Mokrousov, J. Kröger, R. Berndt, and S. Heinze, *Nano Letters* **16**, 1450 (2016), ISSN 1530-6984, 1530-6992, URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.nanolett.5b05071>.
- [40] A. B. Shick, S. Khmelevskiy, O. N. Mryasov, J. Wunderlich, and T. Jungwirth, *Physical Review B* **81**, 212409 (2010), ISSN 1098-0121, 1550-235X, URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.212409>.
- [41] M. Born and R. Oppenheimer, *Annalen der Physik* **20** (1927).
- [42] D. Hartree, *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* **24**, 111 (1928).
- [43] V. Fock, *Z. Phys.* **61**, 126 (1930).
- [44] L. Thomas, *Cambridge Philos. Soc.* **23**, 542 (1927).
- [45] E. Fermi, *Z. Phys.* **48**, 73 (1928).
- [46] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [47] D. R.M. and E. Gross (Springer, 1990).

- [48] W. Kohn and L. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [49] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [50] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Physical Review Letters **77**, 3865 (1996), ISSN 0031-9007, URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [51] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [52] N. Ashcroft and N. Mermin, Solid States Physics (ED. Holt-Saunders, 1981).
- [53] M. Baktavatsalou, Le journal de physique et le radium (1961).
- [54] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, et al., Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal **21**, 395502 (2009), ISSN 1361-648X, URL <http://iopscience.iop.org/0953-8984/21/39/395502>.
- [55] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. Buongiorno Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, et al., Journal of Physics : Condensed Matter **29**, 465901 (2017), ISSN 0953-8984, URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/29/i=46/a=465901?key=crossref.1e5990a1bce3cf815cc9651e7e95dbd2>.
- [56] S. Smidstrup, D. Stradi, J. Wellendorff, P. A. Khomyakov, U. G. Vej-Hansen, M.-E. Lee, T. Ghosh, E. Jónsson, H. Jónsson, and K. Stokbro, Physical Review B **96**, 195309 (2017), ISSN 2469-9950, URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.96.195309>.
- [57] P. Błoński, A. Lehnert, S. Dennler, S. Rusponi, M. Etzkorn, G. Moulas, P. Bencok, P. Gambardella, H. Brune, and J. Hafner, Physical Review B **81**, 104426 (2010), ISSN 1098-0121, URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.104426>.
- [58] F. Ducastelle, Order and phase stability in alloys (1991).
- [59] D. Li, Magneto-crystalline anisotropy of metallic nanostructures (2015).
- [60] D. Li, C. Barreteau, M. R. Castell, F. Silly, and A. Smogunov, Physical Review B **90**, 205409 (2014), ISSN 1098-0121, URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.90.205409>.

BIBLIOGRAPHIE

- [61] S. Smidstrup, T. Markussen, P. Vancraeyveld, J. Wellendorff, J. Schneider, T. Gunst, B. Verstichel, D. Stradi, P. A. Khomyakov, U. G. Vej-Hansen, et al. (2019), 1905.02794, URL <http://arxiv.org/abs/1905.02794>.
- [62] J. Tersoff and D. R. Hamann, *Physical Review Letters* **50**, 1998 (1983), ISSN 0031-9007, URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.50.1998>.
- [63] J. Tersoff and D. R. Hamann, *Physical Review B* **31**, 805 (1985), ISSN 0163-1829, URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.31.805>.
- [64] K. Bairagi, A. Bellec, V. Repain, C. Chacon, Y. Girard, Y. Garreau, J. Lagoute, S. Rousset, R. Breitwieser, and Y.-C. Hu, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 247203 (2015).
- [65] L. Le Laurent, C. Barreteau, and T. Markussen, *Physical Review B* **100**, 174426 (2019), ISSN 2469-9950, 2469-9969, URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.100.174426>.
- [66] D. Vanderbilt, *Physical Review B* **41**, 7892 (1990), ISSN 0163-1829, URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.41.7892>.
- [67] M. van Setten, M. Giantomassi, E. Bousquet, M. Verstraete, D. Hamann, X. Gonze, and G.-M. Rignanese, *Computer Physics Communications* **226**, 39 (2018), ISSN 0010-4655, URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465518300250?via=ihub>.
- [68] F. Gimbert and L. Calmels, *Physical Review B* **86**, 184407 (2012), ISSN 1098-0121, URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.184407>.
- [69] M. Cinal, *Journal of Physics : Condensed Matter* **15**, 29 (2003), ISSN 0953-8984, URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/15/i=2/a=304?key=crossref.7f4f85baefb2e52bd15a176f750dacf5>.
- [70] D. Sander, R. Skomski, A. Enders, C. Schmidhals, D. Reuter, and J. Kirschner, *Journal of Physics D : Applied Physics* **31**, 663 (1998), ISSN 0022-3727, 1361-6463, URL <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/31/6/014>.
- [71] G. Rodary, V. Repain, R. L. Stamps, Y. Girard, S. Rohart, A. Tejada, and S. Rousset, *Physical Review B* **75**, 184415 (2007), ISSN 1098-0121, 1550-235X, URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.75.184415>.

- [72] R. Allenspach, M. Stampanoni, and A. Bischof, *Physical Review Letters* **65**, 3344 (1990), ISSN 0031-9007, URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.65.3344>.
- [73] J. Kim, J.-W. Lee, J.-R. Jeong, S.-C. Shin, Y. H. Ha, Y. Park, and D. W. Moon, *Physical Review B* **65**, 104428 (2002), ISSN 0163-1829, 1095-3795, URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.65.104428>.
- [74] Y. Girard, G. Baudot, V. Repain, S. Rohart, S. Rousset, A. Coati, and Y. Gareaud, *Physical Review B* **72**, 155434 (2005), ISSN 1098-0121, 1550-235X, URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.72.155434>.
- [75] E. Lundgren, B. Stanka, M. Schmid, and P. Varga, *Physical Review B* **62**, 2843 (2000), ISSN 0163-1829, 1095-3795, URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.62.2843>.
- [76] K. Bairagi, A. Bellec, V. Repain, C. Fourmental, C. Chacon, Y. Girard, J. Lagoute, S. Rousset, L. Le Laurent, A. Smogunov, et al., *Physical Review B* **98**, 085432 (2018), ISSN 2469-9950, 2469-9969, URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.98.085432>.
- [77] C.-G. Duan, J. P. Velev, R. F. Sabirianov, Z. Zhu, J. Chu, S. S. Jaswal, and E. Y. Tsymbal, *Physical Review Letters* **101**, 137201 (2008), ISSN 0031-9007, URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.101.137201>.
- [78] R. Friedrich, V. Caciuc, N. S. Kiselev, N. Atodiresei, and S. Blügel, *Physical Review B* **91**, 115432 (2015), ISSN 1098-0121, 1550-235X, URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.91.115432>.
- [79] B. S. Yang, J. Zhang, L. N. Jiang, W. Z. Chen, P. Tang, X.-G. Zhang, Y. Yan, and X. F. Han, *Physical Review B* **95**, 174424 (2017), ISSN 2469-9950, 2469-9969, URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.95.174424>.
- [80] L. Tang, Y. Xie, and Q. Guo, *The Journal of Chemical Physics* **135**, 114702 (2011), ISSN 0021-9606, 1089-7690, URL <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3639106>.
- [81] H. I. Li, K. Pussi, K. J. Hanna, L.-L. Wang, D. D. Johnson, H.-P. Cheng, H. Shin, S. Curtarolo, W. Moritz, J. A. Smerdon, et al., *Physical Review Letters* **103**, 056101 (2009), ISSN 0031-9007, 1079-7114, URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.103.056101>.

BIBLIOGRAPHIE

- [82] X. Torrelles, M. Pedio, C. Cepek, and R. Felici, *Physical Review B* **86**, 075461 (2012), ISSN 1098-0121, 1550-235X, URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.075461>.
- [83] G. Xu, X.-Q. Shi, R. Q. Zhang, W. W. Pai, H. T. Jeng, and M. A. Van Hove, *Physical Review B* **86**, 075419 (2012), ISSN 1098-0121, 1550-235X, URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.075419>.
- [84] R. Pang, X. Shi, and M. A. Van Hove, *Journal of the American Chemical Society* **138**, 4029 (2016), ISSN 0002-7863, 1520-5126, URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.5b10967>.
- [85] S. Kawahara, J. Lagoute, V. Repain, C. Chacon, Y. Girard, S. Rousset, A. Smogunov, and C. Barreteau, *Nano Letters* **12**, 4558 (2012).
- [86] Burusz, *Journal of magnetism and magnetic materials* **316** (2007).
- [87] Mankovsky, *Physical Review B* **102**, 134434 (2020).

BIBLIOGRAPHIE

Titre : Etude théorique de l'anisotropie magnétique dans des systèmes hybrides pour la spintronique moléculaire

Mots clés : Anisotropie, Magnétisme, Spintronique

Résumé : L'anisotropie magnétique est une propriété de grande importance aussi bien pour les applications (stockage magnétique, ...) que pour son intérêt fondamental. Dans ce manuscrit, nous nous intéressons plus précisément au calcul de l'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline (MCA) qui est issue du couplage spin-orbite. C'est une grandeur délicate à déterminer pour plusieurs raisons : elle est en général très faible (de l'ordre du meV par atome au maximum) et elle dépend crucialement de nombreux paramètres physiques et numériques. Elle est notamment fortement dépendante des symétries du système, du réseau cristallin, mais aussi de la nature des matériaux, ici des métaux de transition $3d$. Nous nous intéressons plus particulièrement à des couches minces magnétiques pour lesquelles la MCA est calculée comme étant la différence d'énergie du système entre une aimantation parallèle à la surface du matériau et une aimantation orthogonale à celle-ci.

Nous utilisons en particulier des codes basés sur théorie de la fonctionnelle densité (DFT, Quantum ESPRESSO et Quantum ATK) et un code de liaisons fortes (TB). La MCA étant obtenue comme une différence d'énergie entre deux orientations de spin en utilisant le théorème de force. L'objectif de cette thèse de doctorat est de comprendre et de décrire en détails le comportement de la MCA dans des films minces magnétiques et les différentes manières de modifier de manière contrôlée (ou non) cette grandeur. Grâce à nos outils de calcul, nous avons extrait des grandes tendances et mis en évidence les paramètres essentiels qui permettent de piloter l'anisotropie. L'une d'entre elles retient particulièrement notre attention, l'hybridation d'orbitales entre un métal de transition $3d$ et un atome de carbone non-magnétique, donnant lieu d'importantes variations d'anisotropie. De tels systèmes sont dits hybrides, et nous renseignent sur les capacités de transmission du magnétisme (polarisation, anisotropie) entre atomes voisins.

Title : Theoretical study of magnetic anisotropy in hybrid systems for molecular spintronic

Keywords : Anisotropy, Magnetism, Spintronic

Abstract : Magnetic anisotropy is a property of great importance both for applications (magnetic storage, ...) and for its fundamental interest. In this manuscript, we are more precisely interested in the computation of the magneto-crystalline anisotropy energy (MCA) that results from spin-orbit coupling. It is a delicate quantity to determine for several reasons : it is generally very small (of the order of meV per atom at most) and depends crucially on many physical and numerical parameters. In particular, it is strongly dependent on the symmetries of the system, the crystal lattice, but also on the nature of the materials, in this case the transition metals $3d$. We are more particularly interested in magnetic thin films for which the MCA is calculated as the difference in system energy between a magnetization parallel to the surface of the material and a magnetization orthogonal to it.

In particular, we use codes based on density functional theory (DFT, Quantum ESPRESSO and Quantum ATK) and a tight-binding code (TB). The MCA being obtained as an energy difference between two spin orientations using the force theorem. The objective of this PhD thesis is to understand and describe in detail the behavior of the MCA in magnetic thin films and the different ways to tune and modify (controllably or not) its magnitude. Thanks to our computational tools, we have extracted the main trends and highlighted the essential parameters that allow us to control the anisotropy. One of them is of particular interest, the hybridization of orbitals between a $3d$ transition metal and non-magnetic carbon atom, giving rise to important variations in anisotropy. Such systems are called hybrid-systems, and give us information on the transmission of magnetic properties (polarization, anisotropy) between neighboring atoms.

