

*Je dédie ce modeste travail :*  
*à mon mari Azzouz ;*  
*à mes enfants : Anes Abdelmoumene, Razane et Nourane*  
*à mes parents : Said et Zahra*  
*à yama Houria*  
*à ma famille et ma belle famille*

## **Remerciements**

*Mes remerciements vont tout premièrement, à Allah le tout puissant de m'avoir donné courage, patience et force durant toutes ces années d'études.*

*Les calculs et les discussions concernant ce travail de Master ont été réalisés dans le Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ) de l'Université Mouloud Mammari de Tizi-ouzou UMMTO. A cet effet, je tiens à présenter mes remerciements et ma reconnaissance au Directeur, aux secrétaires, ingénieur et tous les membres de cet organisme.*

*Il m'est agréable d'exprimer ma profonde gratitude à ma promotrice Mme **Lounis Amel** maître de conférences à UMMTO, qui m'a aidé et soutenu tout au long de mon travail, et qui n'a jamais manqué de m'orienter et de me conseiller pour la concrétisation de ce travail.*

*Mes vifs remerciements s'adressent aussi à l'ensemble des enseignants qui m'ont beaucoup appris et aux membres de jury d'avoir accepté d'examiner mon travail.*

*Je suis aussi reconnaissante à tous les enseignants de la Faculté des Sciences. Département physique de l'Université de Mouloud Mammari, qui m'ont encouragé et guidé tout au long de mon cursus de formation.*

*Je tiens maintenant à remercier plus particulièrement l'ensemble de mes collègues pour leur amitié et la bonne ambiance qu'ils font régner au laboratoire.*

*Je ne saurais terminer sans adresser un grand merci à mon mari qui m'a toujours soutenu, et m'encouragé durant mes études.*

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Approches numériques</b>	<b>5</b>
1.1	Introduction . . . . .	5
1.2	Equation de Schrödinger . . . . .	5
1.3	Approximations fondamentales . . . . .	6
1.3.1	Approximations de Born-Oppenheimer . . . . .	6
1.3.2	Approximations de Hartee et de Hartree-Fock . . . . .	7
1.4	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (D.F.T.) . . . . .	7
1.4.1	Les équations de Kohn et Sham . . . . .	8
1.4.2	Le potentiel d'échange et de corrélation . . . . .	9
1.5	Pseudo-potentiels . . . . .	10
1.6	Le code SIESTA . . . . .	11
1.7	Conclusion . . . . .	11
<b>2</b>	<b>Propriétés électroniques et magnétiques du Co et Ge à l'état massif</b>	<b>12</b>
2.1	Introduction . . . . .	12
2.2	Le cobalt . . . . .	12
2.2.1	Densité d'états électroniques du Co . . . . .	14
2.3	Le germanium . . . . .	15
2.3.1	Densité d'états du Ge massif . . . . .	15
2.4	Conclusion . . . . .	16
<b>3</b>	<b>Magnétisme à l'interface des films ultraminces Co/Ge(111)</b>	<b>17</b>
3.1	Introduction . . . . .	17
3.2	Modélisation de la surface . . . . .	17
3.3	Résultats et discusion . . . . .	19
3.3.1	Une monochouche (n=1) de Co sur Ge(111) . . . . .	19
3.3.2	Deux monochouches (n=2) de Co sur Ge(111) . . . . .	21
3.3.3	Trois monochouches (n=3) de Co sur Ge(111) . . . . .	22
3.3.4	Discusion des résultats . . . . .	23
3.4	Conclusion . . . . .	25

# Introduction générale

Pendant longtemps, les matériaux magnétiques et les matériaux semi-conducteurs ont évolué de manière totalement indépendante. Ce n'est que récemment que sont apparus les potentialités offertes par l'alliance de ces deux types de matériaux : spintronique où l'électronique de spin. En 1988, les équipes d'Albert Fert [1] et de Peter Grünberg [2] découvrent la magnétorésistance géante (GMR), que l'on peut considérer comme le point de départ de la spintronique (cela leurs vaut le prix Nobel de physique 2007).

Le semi-conducteur magnétique est un semi-conducteur dans lequel on substitue une certaine quantité d'atomes du semi-conducteur par des atomes portants un moment magnétique, par exemple des ions de la série des métaux de transition. La combinaison des propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs avec les propriétés magnétiques d'un matériau (ferro)magnétique donne naissance à la possibilité d'intégrer dans un seul dispositif des fonctionnalités optiques, électroniques et magnétiques. C'est l'une des thématiques en plein essor dans le domaine de l'électronique de spin. L'électronique de spin cherche à exploiter non seulement la charge de l'électron mais également son moment magnétique intrinsèque. La conduction dépendante du spin est l'origine des effets de magnétorésistance géante (GMR) et de la magnétorésistance tunnel (TMR) utilisées dans certains dispositifs tels que les têtes de lecture des disques durs d'ordinateurs, les capteurs pour l'industrie automobile entre autres.

L'objet principal de notre travail est d'étudier, théoriquement par des méthodes *ab-initio* les propriétés magnétiques de dépôt de l'élément de transition ferromagnétique Co sur un substrat semi-conducteur Ge(111) dans le but de comprendre comment sont modifiées les propriétés magnétiques du Co à l'interface de ces films minces Co/Ge(111). On cherche à déterminer les moments magnétiques des atomes de Co, leurs couplages ainsi que la polarisation induite sur les atomes du Ge.

Ce mémoire est organisé comme suit : Dans le premier chapitre, nous présenterons dans un premier temps une rapide description de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Bien qu'il s'agisse d'une théorie exacte dans son principe, sa mise en œuvre pratique dans un code de simulation nécessite un certain nombre d'approximations dont il faut impérativement contrôler la portée et l'influence sur la précision des résultats. Par la suite, nous décrivons brièvement le code *ab-initio* utilisé : SIESTA.

Le deuxième chapitre porte sur l'étude électronique et magnétique de Co et Ge à l'état massif. Nous déterminerons le paramètre d'équilibre de ces deux éléments, ainsi que le moment magnétique d'équilibre de Co (cfc).

Le troisième chapitre rassemble nos résultats concernant les films minces du Co déposés sur Ge(111). Nous étudierons le comportement magnétique des atomes de cobalt en surface et à l'interface.

Nous terminerons ce mémoire par une conclusion générale et perspectives.

# Chapitre 1

## Approches numériques

### 1.1 Introduction

Les méthodes *ab-initio* permettent de déterminer la structure électronique du système étudié et son énergie totale en tenant compte uniquement de la nature des atomes, sans rien présupposer sur la nature des liaisons chimiques du matériau ou sur son magnétisme. Le principe de ces calculs repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger pour l'ensemble des noyaux et des électrons. Cette dernière étant trop lourde, elle est ramenée à un système d'équations à un seul électron que l'on sait résoudre numériquement moyennant quelques approximations.

Ce chapitre permet de poser les fondements théoriques des calculs effectués au cours de ce travail. Nous avons utilisé le code SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) qui est basé sur la DFT (Density Functional Theory) et les pseudopotentiels. Nous présenterons brièvement dans un premier temps l'approximation de la DFT, puis nous expliciterons la méthode des pseudopotentiels.

### 1.2 Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est l'équation centrale de la mécanique quantique. Cette équation est l'analogie de la deuxième loi de Newton ( $\vec{F} = m\vec{\gamma}$ ) dans la mécanique classique, elle décrit au cours du temps  $t$  l'évolution du système de  $N$  particules avec leurs positions symbolisées par  $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$ . La forme générale de cette équation dite aussi équation de Schrödinger dépendante du temps est :

$$\left\{ - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) + V \right\} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)}{\partial t} \quad (1.1)$$

Il s'agit là d'une équation différentielle de second ordre très difficile à résoudre dans le cas général. Pour rendre la résolution de cette équation facile et compréhensive, le temps  $t$  peut être éliminé. Cette étape se justifie par l'hypothèse qui stipule que pour tout atome ou molécule isolée (pas de champs externes variables en fonction du temps, les forces gravitationnelles sont faibles et négligeables), les forces qui sont à l'origine du potentiel sont indépendantes du temps  $t$  et elles ne dépendent que des coordonnées  $r$  des particules.

Dans ce cas l'équation 1.1 devient :

$$\left\{ - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V \right\} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) \quad (1.2)$$

Cette équation est l'équation de Schrödinger indépendante du temps  $t$ .

Où  $E$  est l'énergie totale du système,  $\nabla^2$  est le laplacien du  $i^{eme}$  électron qui décrit les dérivées partielles dans toutes les directions,  $\Psi$  est la fonction d'onde du système.

La forme de l'équation 1.2 peut être simplifiée en :

$$H\Psi = E\Psi \quad (1.3)$$

L'Hamiltonien peut s'écrire sous la forme :

$$H = T_n + T_e + V_{nn} + V_{en} + V_{ee} \quad (1.4)$$

Où  $T_n$  décrit l'énergie cinétique des noyaux composants le système,  $T_e$  l'énergie cinétique des électrons du système,  $V_{nn}$  l'interaction coulombienne noyau-noyau et  $V_{en}$  est l'interaction coulombienne électron-électron.

L'équation de Schrödinger peut être résolue avec exactitude pour des systèmes simples à un seul électron tel que l'Hydrogène. Pour des systèmes plus complexes tout l'enjeu est d'introduire des approximations judicieuses afin de parvenir à des résultats satisfaisants et réalistes.

## 1.3 Approximations fondamentales

### 1.3.1 Approximations de Born-Oppenheimer

La première approximation à faire est dite adiabatique ou de Born-Oppenheimer [3]. Elle consiste à séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux, sachant que les électrons répondent instantanément au changement de la position des noyaux suite à la grande différence entre leurs masses respectives ( $M_{proton} \sim 1836 M_{electron}$ ). Ceci nous permet d'écrire  $H$  de la manière suivante :

$$H = H_e + H_N \quad (1.5)$$

Ces deux termes représentent dans l'ordre, l'Hamiltonien électronique et nucléaire.

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\vec{r}'_i - \vec{r}'_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{e^2 Z_j}{|\vec{r}'_i - \vec{r}'_j|} \quad (1.6)$$

$$H_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^M \frac{1}{M_j} \nabla_j^2 + \sum_{i=1}^{M_i} \sum_{j>i}^{M_j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (1.7)$$

Cependant, ces équations ne peuvent être résolues que pour des systèmes simples, incluant quelques électrons. Afin d'étudier les matériaux réels, importants en physique du solide, il est indispensable de faire des approximations supplémentaires notamment celles de Hartree [4] et de Hartree-Fock [5].

### 1.3.2 Approximations de Hartree et de Hartree-Fock

L'une des premières méthodes de calcul de structure électronique a été dérivée à la fin des années 30 par Hartree et Fock [4, 5]. D'abord Hartree considéra les électrons en mouvement indépendants les uns des autres dans un potentiel central dû aux autres électrons et au noyau [4]. Cependant, un handicap important de cette formulation est le fait que les fonctions d'ondes ne sont pas antisymétriques et, ainsi, le principe d'exclusion de Pauli n'est pas satisfait. Une fonction d'onde qui vérifie l'antisymétrie doit changer de signe en inversant la position de deux électrons. Une autre approche, due à Fock, permet de pallier à ce problème en mettant les fonctions d'ondes sous la forme d'un déterminant de Slater [5].

Les équations de Hartree-Fock contiennent en plus du terme de Hartree qui représente l'interaction électrostatique de l'électron avec le champ moyen de la densité électronique, un terme purement quantique qui découle directement de la contrainte d'antisymétrie (Principe d'Exclusion de Pauli) c'est le terme d'échange. Un dernier terme, reste manquant dans cette approximation : c'est la corrélation entre les électrons. En effet, dans cette description de l'électron indépendant qui ressent uniquement le champ électrostatique moyen des autres électrons, manque la corrélation entre les électrons qui fait que chaque électron tend à rester le plus loin possible des autres électrons.

Les limites de la méthode de Hartree-Fock résident essentiellement dans la nécessité d'utiliser des bases de taille importante pour obtenir des résultats avec une précision convenable. D'autres méthodes ont ensuite vu le jour, mais les plus répandues sont celles qui utilisent la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), avec des hamiltoniens monoélectroniques et le traitement approché de l'échange et corrélation. Les méthodes de calculs basées sur la DFT sont devenues un outil standard, souvent complémentaire d'une approche expérimentale, pour la compréhension des propriétés chimiques et physiques des molécules, des agrégats et des solides à l'échelle atomique. Les calculs basés sur la DFT sont beaucoup plus rapides que ceux utilisant les méthodes de calcul de Hartree-Fock et donnent des résultats avec une bonne précision.

## 1.4 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (D.F.T.)

La DFT est un outil puissant qui a permis de passer du système multi-électroniques à des systèmes dépendants de la densité électronique de l'état fondamental. Elle trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi à la fin des années 20 [6, 7, 8]. Néanmoins, il a fallu attendre le milieu des années 60 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham [9, 10] pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. La DFT est fondée sur deux théorèmes :

Le premier théorème de Hohenberg-Kohn, nous dit que la densité électronique du système, dans son état fondamental non-dégénéré, détermine de manière unique le potentiel externe  $V_{ext}$ .

Le deuxième théorème nous dit qu'il existe une fonctionnelle universelle de la densité  $F[n(\vec{r})]$  indépendante du potentiel externe  $V_{ext}$  et qui s'écrit :

$$F[n(\vec{r})] = \langle \psi | T + V_{ee} | \psi \rangle = T[n(\vec{r})] + V_{ee}[n(\vec{r})] \quad (1.8)$$

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité :

$$E[n(\vec{r})] = F[n(\vec{r})] + \int d\vec{r} V_{ext}(\vec{r}) \quad (1.9)$$

et dont les propriétés sont :

- La valeur minimale de  $E[n(\vec{r})]$  est obtenue pour la densité électronique de l'état fondamental.
- La valeur minimale de la fonctionnelle ainsi obtenue est l'énergie totale de l'état fondamental du système.

En s'appuyant sur le fait que ses théorèmes sont valides quel que soit le système, Kohn et Sham ont eu l'idée de considérer un système fictif de  $N$  électrons indépendants ( $V_{ee} = 0$ ) dont l'état fondamental est le déterminant de Slater formé par les  $N$  orbitales  $\psi(\vec{r})$  des électrons et dont la densité électronique est la même que celle du vrai système d'électrons en interaction. On passe ainsi d'un problème à  $N$  électrons (décrit à l'aide d'une fonction d'onde multiélectronique, repérés par  $3N$  coordonnées d'espace, à un problème faisant intervenir des fonctionnelles de charges électroniques  $n(r)$ , elle même est fonction de trois coordonnées partielles.

### 1.4.1 Les équations de Kohn et Sham

En 1965, Kohn et Sham [10] reformulent les équations de la DFT en proposant d'utiliser un artifice de calcul pour obtenir la densité de l'état fondamental d'un système de  $N$  électrons en interaction. Cet artifice consiste à décrire la densité de l'état fondamental du système de  $N$  particules fictives en interaction comme la somme des densités de  $N$  particules indépendantes :

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (1.10)$$

Les particules fictives sont soumises à un potentiel effectif  $V_{KS}$  (appelé potentiel de Kohn et Sham) et décrites par  $N$  fonctions d'ondes  $\psi_i(r)$  à une particule (les fonctions d'onde de Kohn et Sham). Les  $N$  fonctions d'onde  $\psi_i(r)$  sont les solutions de plus basse énergie de l'équation de Kohn et Sham :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS} \right\} \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (1.11)$$

où  $V_{KS} = V_H + V_{xc} + V_{ext}$ . Le potentiel  $V_{ext}(r)$  décrit l'interaction des particules fictives avec les noyaux.  $V_H(r)$  est le potentiel de Hartree qui décrit l'interaction électrostatique entre la particule fictive et le nuage électronique.  $V_{xc}$  est le potentiel d'échange et de corrélation, qui tient compte de toutes les interactions entre électrons qui ne sont pas déjà prises en compte dans le potentiel de Hartree (répulsion quantique due au principe d'exclusion de Pauli et effets de corrélation). Ce potentiel est lié à la fonctionnelle  $E_{xc}[n(r)]$ , par :

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \quad (1.12)$$

La complexité du problème, initialement contenue dans la fonctionnelle universelle inconnue  $F_{HK}[n(r)]$ , est maintenant contenue dans le potentiel d'échange corrélation qui ne peut pas être exprimé explicitement de façon exacte. Ce dernier peut cependant être exprimé dans le cadre de certaines approximations qui sont décrites dans le paragraphe suivant.

### 1.4.2 Le potentiel d'échange et de corrélation

L'énergie d'échange-corrélation représente la plus grande difficulté de la DFT. Dans ces deux termes sont regroupés tous les effets à N-corps électron-électron qui sont la source des difficultés de traitement des systèmes multi-électroniques. Si cette fonctionnelle était connue exactement, le problème à N-corps pourrait être résolu. Cependant, l'expression de l'énergie d'échange et corrélation  $E_{xc}[n(\vec{r})]$  n'étant pas connue, il est nécessaire de se contenter d'approximations : L(S)DA (Local (Spin) Density Approximation) et GGA (Generalized Gradient Approximation).

#### *a - Approximation de la Densité Locale (LDA) :*

LDA, (pour Local Density Approximation) est la méthode la plus simple permettant d'évaluer l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons non-homogène. Cette approximation consiste à supposer que l'énergie d'échange-corrélation au point  $\vec{r}$  est identique à celle d'un gaz homogène d'électrons de densité  $n_{hom} = n(r)$ .  $E_{xc}$  s'exprime sous forme de l'intégrale spatiale de contributions que l'on suppose ne dépendre que de la valeur locale de la densité. L'énergie d'échange-corrélation peut alors s'écrire :

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] dr \quad (1.13)$$

où  $\varepsilon_{xc}[n_{hom}(\vec{r})]$  étant l'énergie d'échange -corrélation d'un gaz d'électron libre dont la densité est égale à la densité de charge  $n(r)$ . Il existe plusieurs expressions analytiques pour la fonction  $\varepsilon_{xc}[n(r)]$ . Les plus courantes sont celles de Hedin-Lundqvist [11], Perdew et Zunger [12] ainsi que celles obtenues par Ceperley et Alder [13] et qui sont construite par interpolation des résultats numériques obtenus à l'aide des calculs Monté Carlo pour des gaz d'électrons homogènes.

Il faut signaler qu'il existe une formulation semblable pour les corps magnétiques (polarisés), en prenant en compte la densité de spin pour chaque direction de spin, on parle alors de l'approximation de la densité locale de spin (LSDA).

#### *b - Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :*

Pour certaines applications, il est nécessaire d'aller au-delà de la LDA en tenant compte plus explicitement des inhomogénéités de la densité électronique, c'est-à-dire en incluant le gradient de densité.

$$E_{xc}[n(r)] = \int f_{xc}[n(\vec{r}), [\nabla n(\vec{r})]] d^3r \quad (1.14)$$

L'introduction du gradient de densité donne naissance à un potentiel qui varie rapidement et qui est plus adapté pour décrire les systèmes ayant une densité électronique peu homogène.

Autrement dit, l'introduction de l'approximation non locale permet de mieux décrire les systèmes ayant une densité électronique non sphérique où qui varie brutalement dans l'espace. De nombreuses fonctionnelles d'échange sont proposées. Parmi elles, on peut citer celle de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [14].

Le choix de la fonctionnelle reste toujours lié au type de matériau à étudier (conducteur, semi-conducteur, etc...) ainsi qu'au type d'étude : surface, massif, molécule, etc. Tout au long de ce travail, nous avons choisi de travailler en utilisant l'approximation GGA avec la fonctionnelle PBE. C'est la fonctionnelle qui répond le mieux au challenge de produire de bons résultats à la fois pour les deux éléments étudiés dans notre travail, le Germanium et le Cobalt et leurs alliages en volume et en surface.

La DFT est appliquée à n'importe quel atome ou groupement d'atomes, en particulier les réseaux cristallins. En principe, la méthode de Kohn-Sham permet de calculer l'énergie de l'état fondamental du cortège électronique associé à un ou plusieurs atomes en tenant compte de l'ensemble des électrons du système; ce type de calcul est dit "tout électrons". En pratique, on cherche souvent à limiter le nombre de fonctions d'ondes (d'électrons) à prendre en compte pour diminuer le temps de calcul tout en gardant une description physique acceptable du système. C'est le but de la méthode des pseudo-potentiels qu'on introduira dans le paragraphe suivant.

## 1.5 Pseudo-potentiels

Cette méthode consiste à modifier la forme du potentiel ionique pour chaque espèce atomique au voisinage du noyau afin d'éliminer les oscillations des fonctions d'ondes des électrons de valence dans la région de cœur. En effet, les atomes qui composent un cristal où une molécule sont entourés de plusieurs couches électroniques. Les électrons des couches les plus proches du noyau sont très peu influencés par l'environnement extérieur. À l'inverse, les électrons des couches externes y sont très sensibles. Afin d'éviter de calculer les orbitales de cœur qui ne participent pas directement aux liaisons dans le matériau, on utilise la méthode du pseudopotentiel. Par exemple le Germanium (Cobalt) possède 32 électrons (27 électrons) en tout, l'utilisation d'un pseudopotentiel permet de "geler" la densité de cœur et de ne traiter que ces 4 électrons ( 7 électrons )!. Par conséquent, près de cœur, le potentiel coulombien est remplacé par un pseudopotentiel qui lui est identique au delà d'un certain rayon critique  $r_c$ . Par ailleurs, ce pseudopotentiel génère des pseudo fonctions d'onde qui sont identiques aux vraies fonctions d'ondes au delà de  $r_c$ , mais qui varient plus lentement au voisinage de cœur.

Les méthodes de constructions du pseudo-potentiel sont divisées en deux catégories :

- Pseudo-potentiel à norme conservée [16] où la charge intégrée dans la région de cœur est la même que celle des pseudofonctions d'onde.

- Pseudo-potentiel ultradoux de Vanderbilt [15].

## 1.6 Le code SIESTA

Les calculs que nous avons réalisés et dont les résultats sont présentés dans les chapitres suivants, ont été menés avec le code SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) [17, 18, 19]. SIESTA est un code *ab-initio* basé sur la DFT et l'utilisation des pseudo-potentiels à norme conservée de Troullier-Martins.

Dans la pratique, pour résoudre les équations mono-électroniques de Khon-Sham, on développe les fonctions d'ondes en utilisant une base de fonctions d'ondes facile à mettre en oeuvre numériquement. Parmi le choix disponible des fonctions de base, on utilise essentiellement la base de type onde planes et les fonctions localisées. Le code SIESTA utilise une combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO).

## 1.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le principe de la DFT et sa mise en oeuvre pratique. Nous avons vu que la DFT mise en place par Kohn, Hohenberg et Sham dans les années 60 permet d'approcher la densité électronique de l'état fondamental d'un gaz d'électrons sans avoir à calculer sa fonction d'onde exacte. Cette théorie très répandue en physique du solide est utile pour évaluer finement les propriétés des matériaux à l'échelle atomique.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons vu que les pseudopotentiels permettent de réduire la taille de l'Hamiltonien en évitant de calculer les électrons du coeur de l'atome, c'est-à-dire en limitant les calculs aux électrons de valence. De plus, dans SIESTA l'utilisation de base d'orbitales atomiques permet de réduire considérablement la taille de l'Hamiltonien et ainsi de résoudre des systèmes au delà de la centaine d'atomes.

Le nombre de codes *ab-initio* disponibles s'est multiplié depuis une dizaine d'années. Ainsi de nombreuses études *ab initio* ont pu être menées sur une large gamme de matériaux (métaux, semiconducteurs, oxydes). Certaines études concernant les matériaux qui nous intéressent ont déjà été réalisées (Ge et Co en volume). Dans le prochain chapitre, nous allons utiliser les techniques exposées dans ce chapitre. Nous verrons qu'il est possible de reproduire les propriétés intrinsèques des matériaux, comme la structure électronique et magnétique du Co ainsi que son paramètre de maille et la structure de bande du Ge en utilisant les pseudopotentiels que nous avons générés.

# Chapitre 2

## Propriétés électroniques et magnétiques du Co et Ge à l'état massif

### 2.1 Introduction

Ce chapitre présente les propriétés électroniques et magnétiques des systèmes que nous allons étudier, en l'occurrence, le Cobalt et le Germanium. Nous commençons par présenter chacun des deux éléments d'un point de vue structural, énergétique et magnétique (Co). Ensuite une étude des deux éléments en utilisant le code SIESTA dans l'approximation des pseudo-potentiels est réalisée. La comparaison de nos résultats à ceux de la littérature et aux observations expérimentales, nous permet de valider le choix des pseudopotentiels utilisés dans nos calculs.

Le développement et l'optimisation du pseudopotentiel et de la base, pour le Co et Ge donnent les résultats suivants : les pseudopotentiels sont à norme conservée de Troullier-Martins[16] avec les configurations atomiques de valence  $4s^1 3d^8 4p^0 4f^0$  pour Co et  $4s^2 4p^2 4d^0 4f^1$  pour Ge. Les rayons de coupure sont respectivement (en u.a) de 1.8, 2.1, 2.6, 2.4 pour Ge, 2.0, 2.0, 2.0, 2.0 pour Co. Des corrections de coeur non linéaires ont été effectuées avec des rayons de coupure (en u.a) de 0.57 pour Ge et 0.75 pour Co. Les électrons de valence sont décrits par des combinaisons linéaires d'orbitales pseudo-atomiques numériques utilisant une base double- $\zeta$  polarisée.

### 2.2 Le cobalt

Le cobalt à l'état pur est un métal de transition ferromagnétique de la colonne 3d contient 27 électrons, sa structure électronique est  $:[Ar]3d^7 4s^2$  avec 7 électrons de valence. Il peut être obtenu dans différentes phases cristallographiques. A l'état d'équilibre, il est ferromagnétique de structure hexagonale. La phase cubique à faces centrées cfc est obtenue par croissance épitaxiale du Co sur le Cu(100). Son paramètre de maille  $a=3.55 \text{ \AA}$  et son moment magnétique est de  $1.61 \mu_B/\text{atome}$  [20, 23].

Dans cette partie, nous étudierons la structure cfc du Co à l'état massif, dans le but de déterminer son paramètre du réseau d'équilibre et le moment magnétique correspondant. Les

résultats de la variation de l'énergie en fonction du paramètre du réseau du Co présentés sur la figure 2.1 montrent que le paramètre d'équilibre correspondant au minimum d'énergie est de 3.6 Å. Ce qui est en parfait accord avec l'expérience (  $a = 3.55$  Å)[20] et d'autres résultats théoriques [21, 22]

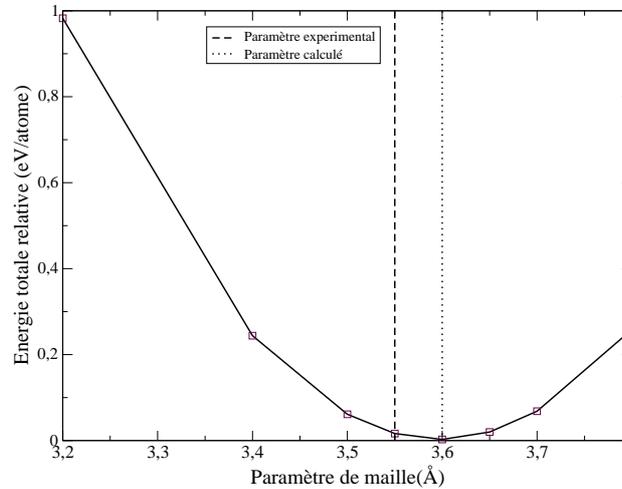


FIGURE 2.1 – Variation de l'énergie relative à l'état fondamental pour la solution ferromagnétique obtenue pour le Co (cfc).

Nous avons aussi étudié la variation du moment magnétique du Co(cfc) en fonction du paramètre du réseau. Nos résultats montrés sur la figure 2.2 montrent que l'augmentation du moment magnétique est quasi-linéaire avec la croissance relative du paramètre du réseau. Un moment magnétique de  $1.67 \mu_B$  correspond au paramètre d'équilibre calculé. Ce résultat est légèrement différent du moment magnétique expérimental qui est de  $1.61 \mu_B$  [23].

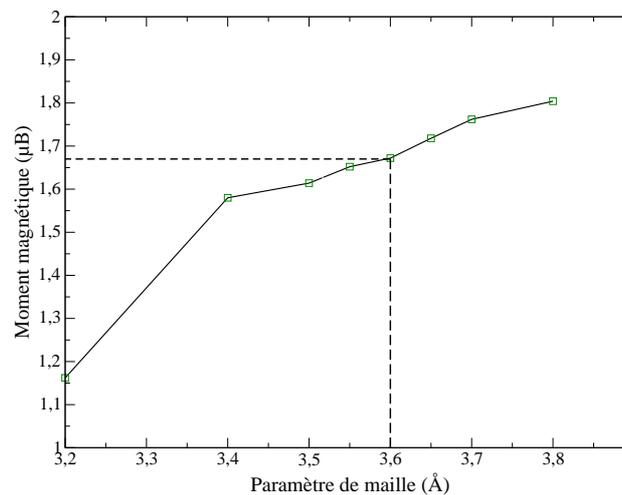


FIGURE 2.2 – Variation du moment magnétique du Co(cfc) en fonction du paramètre de maille.

## 2.2.1 Densité d'états électroniques du Co

Les figures 2.3 et 2.4 représentent respectivement les densités d'états du cobalt à l'état massif dans le cas paramagnétique et ferromagnétique. Pour le Co paramagnétique, la densité électronique présente un pic au niveau de Fermi, ce qui favorise l'apparition du magnétisme selon le critère de Stoner. Par ailleurs, à l'état ferromagnétique, les bandes "up" ( $\uparrow$ ) et "down" ( $\downarrow$ ) sont décalées par rapport au niveau de Fermi dans des sens différents. Le canal majoritaire ( $\uparrow$ ) est décalé vers les basses énergies, tandis que le canal minoritaire est décalé vers les hautes énergies.

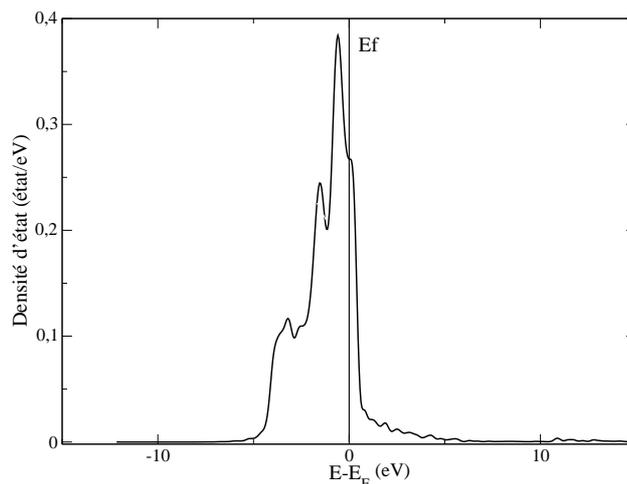


FIGURE 2.3 – Densité d'états électroniques projetées du Co cubique à faces centrées paramagnétique.

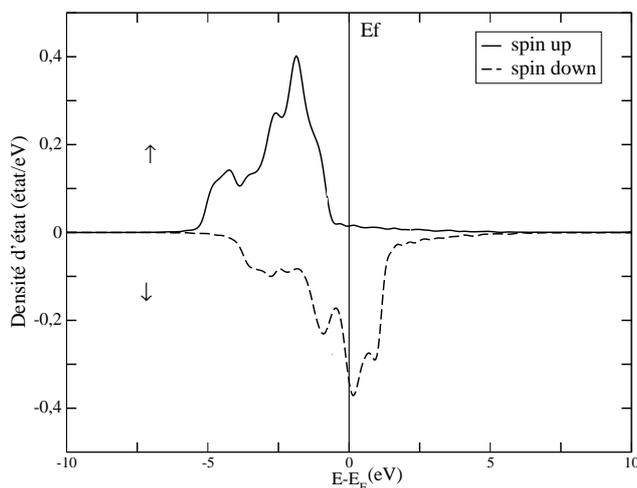


FIGURE 2.4 – Densité d'états électroniques projetées du Co cubique à faces centrées ferromagnétique.

L'utilisation du pseudopotentiel du Co que nous avons généré, nous a permis de le valider. Afin de compléter cette étude, nous allons maintenant nous intéresser à la structure électronique Ge diamant qui représentera par la suite un substrat pour le dépôt des films minces du Co suivant la direction [111].

## 2.3 Le germanium

Le germanium (Ge) est un matériau semi-conducteur de la colonne IV du tableau périodique. Son réseau cristallographique est celui du diamant. Il est constitué de deux réseaux cubiques à faces centrées, imbriqués et décalés l'un de l'autre d'un quart de la diagonale principale. La cellule élémentaire de son réseau contient deux atomes, un en position  $(0; 0; 0)$  et l'autre en position  $(1/4, 1/4, 1/4)$ .

L'interface Co/Ge que l'on veut simuler se fera par dépôt des plans atomiques de cobalt sur la surface (111) du germanium. Examinons donc les plans cristallographiques (111) du Ge : Selon la direction (111) du germanium, on peut générer le volume par une alternance de six plans atomiques AA'BB'CC' de symétrie hexagonale. Les distances inter-plans A-A', B-B', C-C' sont de  $(\sqrt{6}/4)a$  alors qu'elles sont de  $(\sqrt{6}/12)a$  entre A'-B, B'-C, C'-A avec  $a$  est le paramètre du réseau du Ge.

L'optimisation structurale dans la structure diamant du Ge s'effectue, en faisant varier l'énergie totale en fonction du paramètre de réseau. La courbe obtenue est représentée sur la figure 2.5. Le paramètre de maille d'équilibre correspondant à l'énergie minimale du système est de  $5.74 \text{ \AA}$ . Ce résultat est en bon accord avec le paramètre expérimentale qui est de  $5.66 \text{ \AA}$  [25].

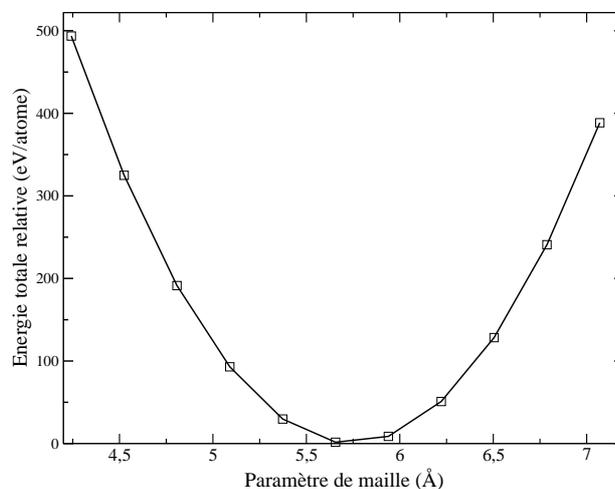


FIGURE 2.5 – Variation de l'énergie totale du Ge diamant en fonction du paramètre de maille.

### 2.3.1 Densité d'états du Ge massif

Le Ge est un semiconducteur à gap direct. La densité d'états électronique totale du Ge illustrée sur la figure 2.6 présente un gap et le niveau de Fermi se situe entre la bande de

valence et la bande de conduction. Cependant, le gap calculé est de 0.45 eV, valeur inférieure à la valeur expérimentale, qui est de 0.66 eV [24]. Cette sous estimation de la valeur du gap est due essentiellement à l’approche DFT.

Nous pouvons confirmer aussi que le germanium ne possède pas de moment magnétique, puisque sa densité d’états électroniques présente une symétrie parfaite entre les états “up” ( $\uparrow$ ) et “down” ( $\downarrow$ ) (figure 2.6).

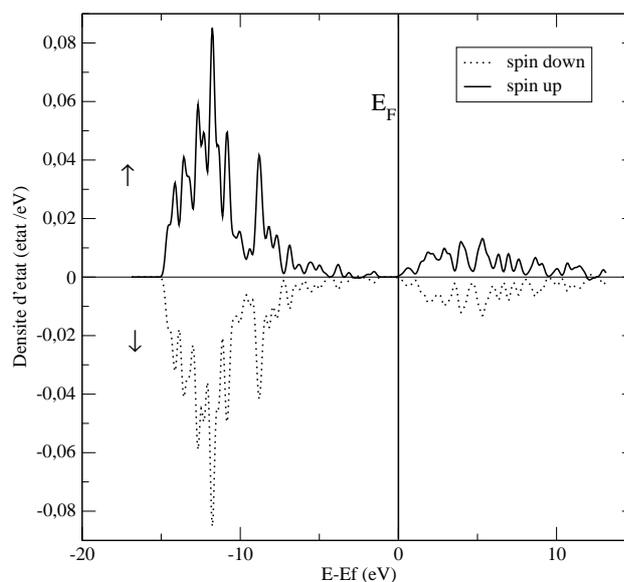


FIGURE 2.6 – Densité d’état totale pour un atome de Ge de la structure diamant en volume.

## 2.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié le magnétisme du Co (cfc) à l’état massif ainsi que la structure électronique du Ge en utilisant le code *ab-initio* SIESTA. Nos résultats ont montré que le paramètre de réseau de Co(cfc) ferromagnétique est de  $3.61\text{\AA}$  et le moment magnétique est de  $1.67\mu_B$ , résultats en accord avec l’expérience. Par ailleurs, nos calculs montrent que la structure électronique du Ge est bien décrite. Ces résultats confirment bien le choix des pseudopotentiels que nous avons généré.

Dans le chapitre suivant, nous nous intéresserons aux propriétés magnétiques des films minces de Co déposés sur le Ge suivant la direction [111]. Pour cela, nous utiliserons le code SIESTA avec les mêmes pseudopotentiels et approximations utilisés dans ce chapitre.

# Chapitre 3

## Magnétisme à l'interface des films ultraminces Co/Ge(111)

### 3.1 Introduction

Les surfaces ou interfaces entre divers matériaux sont souvent dotées de nouvelles propriétés (structureles, électriques, magnétiques) différentes de celles du volume, essentiellement à cause de la rupture de la symétrie ou de la dimension réduite.

Les recherches sur les propriétés des interfaces métal de transition/semi-conducteur ne sont pas seulement d'intérêt fondamental dans la science des matériaux, mais également ont reçu de grandes attentions en raison de leurs applications considérables, en particulier dans la fabrication de dispositifs à l'échelle nanométrique.

Concernant les composés CoGe, peu d'études sont rapportées dans la littérature. Tsay et al. [26, 27, 28], ont étudié les propriétés magnétiques à l'interface des films minces du Co/Ge suivant la direction [111]. Toutes leurs études montrent la grande sensibilité de ses propriétés magnétiques aux conditions expérimentales de dépôt. En effet, ces auteurs révèlent l'existence du Co sous sa forme pure ainsi que l'alliage Co-Ge. Leurs mesures ont montré que le composé Co-Ge est antiferromagnétique alors que les couches du Co sont ferromagnétiques à basses températures. Parin et al. [29] ont montré que le magnétisme dans le composé Co-Ge-Co dépend de l'épaisseur du Co déposée ainsi que des différentes phases cristallines du Co.

L'objet de ce chapitre est l'étude *ab-initio* des propriétés magnétiques des films minces du Co déposés sur le Ge(111). Nous nous intéresserons en particulier au magnétisme du Co en surface et à l'interface de ces films.

### 3.2 Modélisation de la surface

Les systèmes à deux dimensions tels que les surfaces sont modélisés par des "slabs" contenant des plans atomiques représentant le film mince et le substrat. Ces derniers sont séparés par des plans de vides représentant l'espace vide d'un côté et assurant la périodicité cristalline d'un autre côté, c'est la technique de la super-cellule. Le choix du nombre de plans du substrat se fait de telle manière que son plan central reproduit ses propriétés magnétiques et électroniques en volume et que le nombre de plans de vides se fait de telle manière que l'interaction entre deux slabs successifs soit nulle.

Dans la modélisation de notre composé  $n\text{Co}/\text{Ge}(111)$ , nous avons étudié  $n$  ( $n=1, 2, 3$ ) plans atomiques du Co sur  $\text{Ge}(111)$ . Afin d'étudier tous les couplages magnétiques possibles entre les atomes de Co, nous avons considéré une maille double avec deux sites inéquivalents par plan (Fig 3.1). Le paramètre de maille utilisé est celui du Ge calculé à l'état massif (5.74 Å).

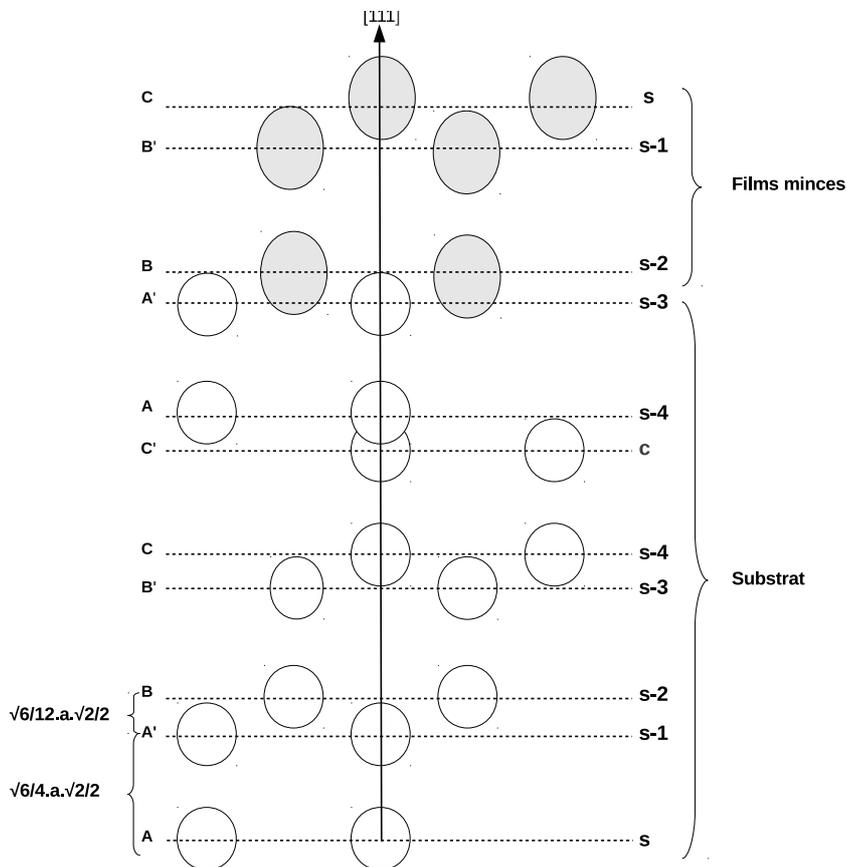


FIGURE 3.1 – *Slab* représentant le substrat de Ge (en blanc) et le film mince de Co (en gris); *S* et *C* désignent respectivement, la surface et le plan central.

Pour construire un substrat de germanium, nous avons examiné un substrat constitué de six et huit plans atomiques. Nous avons trouvé que huit plans atomiques du germanium (figure 3.1) sont avérés suffisants pour représenter le substrat car, la charge de la couche centrale ( $3.996 e^-$ ) est proche de celle de l'état massif ( $4e^-$ ). De plus, les densités d'états représentées sur la figure 3.2 confirment bien la validité de ce choix : la densité d'état du Ge en volume est identique à celle de la couche centrale du substrat.

Pour l'espace vide, un vide de dix plans atomiques ( $\sim 11 \text{ \AA}$ ) est suffisant pour que les interactions entre les différents slabs soient nulles.

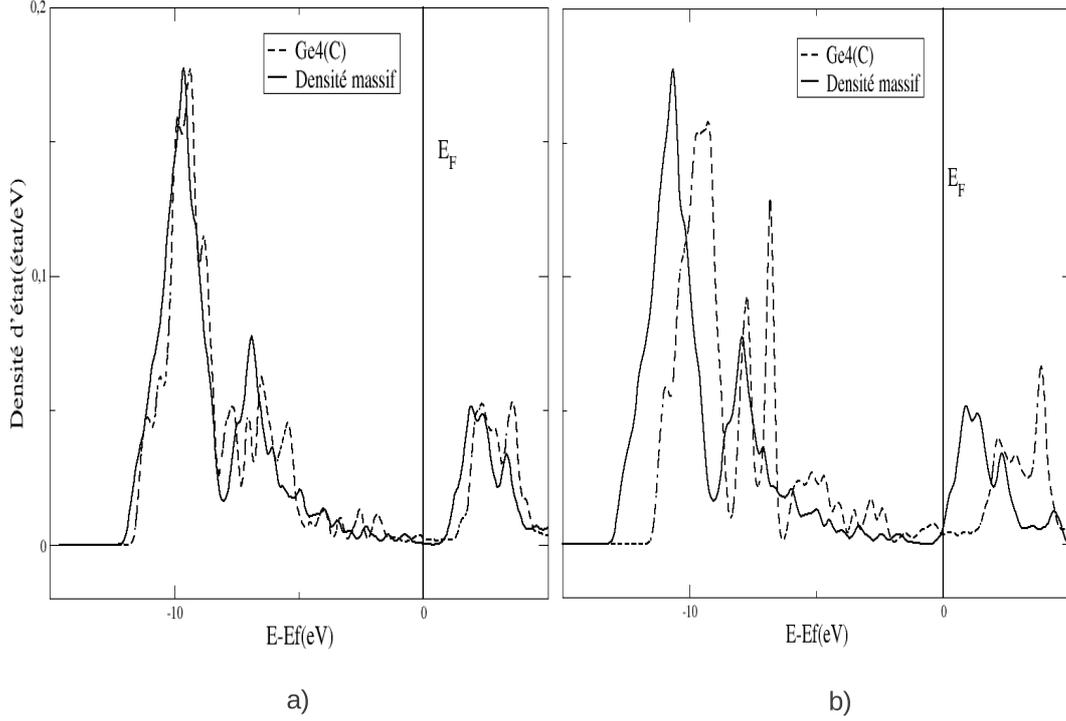


FIGURE 3.2 – Densités d'états locales d'un atome de Ge du plan central du substrat et celle de l'état massif a) huit plans atomiques b) six plans atomiques,  $E_F$  désigne le niveau de Fermi.

### 3.3 Résultats et discussion

#### 3.3.1 Une monocouche (n=1) de Co sur Ge(111)

Pour une monocouche de Co déposée sur Ge(111), deux solutions magnétiques existent : la solution ferromagnétique (F) où les atomes de Co sont ferromagnétiquement couplés et la solution antiferromagnétique (AF) où le couplage entre les deux atomes de Co est AF dans le plan. Pour cette épaisseur, nous avons tenu compte de la relaxation entre les trois plans atomiques S, S-1 et S-2. Pour décrire le phénomène de relaxation, nous calculerons les taux de relaxation  $\delta_{i+1,i}$  des distances entre les plans atomiques successifs  $i$  et  $i+1$  données par :

$$\delta_{i+1,i} = \frac{(\check{d}_{i+1} - \check{d}_i) - (d_{i+1} - d_i)}{(d_{i+1} - d_i)} \quad (3.1)$$

Où  $d_i$  et  $\check{d}_i$  sont les distances entre le plan  $i$  et le premier plan de Ge du film sans relaxation et après relaxation, respectivement.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 3.1 et la figure 3.3.

Configurations magnétiques	F				AF		
	relaxé suivant z		non relaxé		relaxé suivant z		non relaxé
i	plan	$\mu_i$	$\delta_{i+1,i}$	$\mu_i$	$\mu_i$	$\delta_{i+1,i}$	$\mu_i$
1	Co(S)	1.561	-26.21	1.673	1.581	-25.96	1.689
2	Ge(S-1)	0.164	2.51	0.157	0.058	2.46	0.049
$\Delta E(meV/atome)$		0.88		30.05	0		31.49

TABLE 3.1 – Moments magnétiques obtenus pour une monocouche de Co sur Ge(111) dans les deux cas relaxé et non relaxé.  $\delta_{i+1,i}$  sont les taux de relaxation des distances inter-plans.  $\Delta E$  est la différence d'énergie totale relative à l'état fondamental, pour les deux configurations magnétiques F et AF dans les cas relaxé et non relaxé.

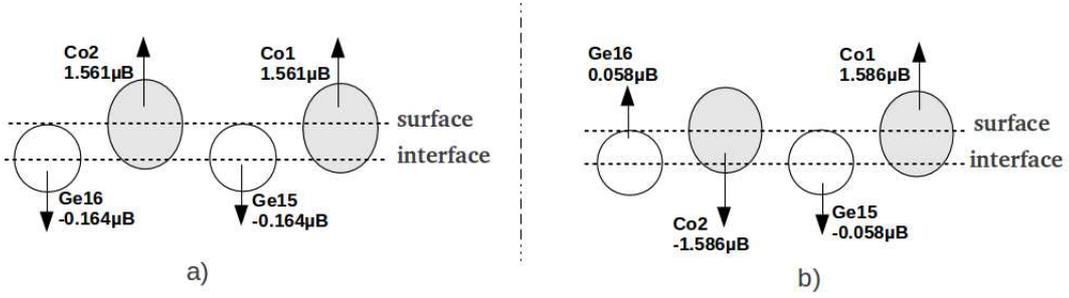


FIGURE 3.3 – Moments magnétiques locaux des atomes de Co et des atomes de Ge dans les films Co/Ge(111) pour les deux solutions magnétiques les plus stables a) F b) AF .

Contrairement au composé CoGe qui est non-magnétique [30], le cobalt en film mince est magnétique. L'état le plus stable est antiferromagnétique avec un écart énergétique entre les deux solutions F et AF de  $0.88 meV/atome$ . Les moments magnétiques des atomes du Co en surface sont importants dans les deux solutions F et AF ( $1.6\mu_B$ ). Cela est expliqué par l'effet de la réduction du nombre de coordination en surface. En effet, à l'état massif chaque atome de Co a quatre atomes de Ge en plus proches voisins alors que dans le cas de 1Co/Ge(111), un atome de Co en surface est entouré de trois atomes de Ge plus proches voisins. Notons aussi que les atomes du Ge sont polarisés par les atomes du Co. Cette polarisation est importante dans la solution ferromagnétique. Les atomes de Ge à l'interface portent des moments magnétiques négatifs de  $0.16\mu_B$ . Par ailleurs, ces moments magnétiques sont très faibles dans la configuration AF, ils sont de  $0.05\mu_B$ .

Pour cette épaisseur, nous avons relaxé les plans de surface Co(S) et la subsurface Ge(S-1). Nos calculs montrent que la distance inter-plans Co(s)-Ge(s-1) subit une contraction qui vaut approximativement 26 %, donc un rapprochement entre les deux plans Co et Ge. Par conséquent, une légère diminution des moments magnétiques des atomes du cobalt en surface comparés à ceux du film non relaxé.

Il est important de signaler que la relaxation n'a pas d'effet notable sur la stabilité magnétique de ces films ainsi que sur l'ordre de grandeur des moments magnétiques. Par conséquent, on ne tient pas compte de la relaxation dans la suite de nos calculs.

### 3.3.2 Deux monochouches (n=2) de Co sur Ge(111)

Pour deux plans atomiques du Co sur Ge(111), nous avons essayé les quatre solutions magnétiques possibles à savoir :  $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ ,  $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ ,  $\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$ ,  $\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow$ . Les notations  $\uparrow$  et  $\downarrow$  signifient une orientation des moments magnétiques de cobalt respectivement “up” et “down”. L’ensemble des résultats obtenus sont rapportés dans le tableau 3.2 et la figure 3.4.

Configurations magnétiques	F( $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ )	AF( $\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$ )	AF1( $\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow$ )	AF2( $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ )
plans	$\mu_i$	$\mu_i$	$\mu_i$	$\mu_i$
Co(S)	2.394	2.524	2.349	2.328
Co(S-1)	1.392	1.651	1.229	1.055
Ge(S-2)	0.195	0.043	0.043	0.091
$\Delta E(meV/atome)$	0.44	0	17.19	18.44

TABLE 3.2 – Moments magnétiques obtenus pour deux monocouches de Co sur Ge(111).  $\Delta E$  est la différence d’énergie totale relative à l’état fondamental.

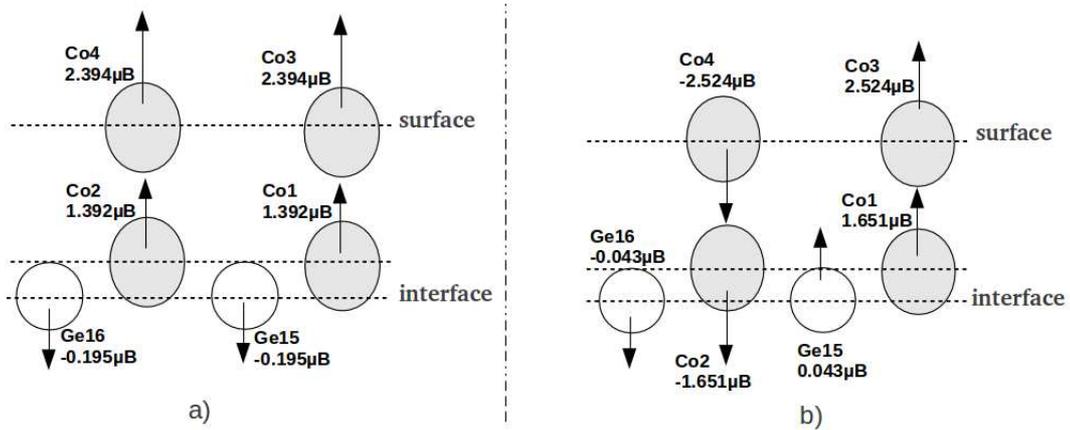


FIGURE 3.4 – Moments magnétiques locaux des atomes de Co et des atomes de Ge dans les films 2Co/Ge(111) pour les deux solutions magnétiques les plus stables a) F b) AF.

La solution  $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$  où tous les atomes du Co sont couplés ferromagnétiquement est énergétiquement instable par rapport à la configuration  $\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$  (couplage ferromagnétique entre plans et antiferromagnétique dans le plan). Les deux solutions magnétiques sont presque dégénérées, la différence d’énergie est de  $0.44 meV/atome$ . En analysant les moments magnétiques obtenus, nous observons que dans les deux solutions magnétiques, les atomes de Co(S) en surface sont caractérisés par des moments magnétiques élevés,  $2.39 \mu_B$  dans la solution F et  $2.52 \mu_B$  dans la solution AF comparés à ceux de la subsurface qui portent des moments magnétiques de  $1.39 \mu_B$  et  $1.65 \mu_B$  dans la solution F et AF, respectivement. Cette augmentation s’explique par le nombre de coordination réduit en surface par rapport à un atome de subsurface. En effet, l’atome Co(S) a un seul atome de Co en premiers plus proche voisins, alors qu’un atome du plan subsurface est entouré de trois atomes de Ge et un atome de Co en premier plus proches voisins. Comme dans le cas d’un seul plan atomique, le couplage ferromagnétique entre les atomes de Co conduit à une polarisation magnétique légèrement élevée ( $0.195 \mu_B$ ) par rapport à celle de la solution antiferromagnétique ( $0.043 \mu_B$ ).

### 3.3.3 Trois monocouches (n=3) de Co sur Ge(111)

Le tableau 3.3 et la figure 3.5 donnent les résultats obtenus pour trois plans atomiques de Co sur Ge(111). Nos calculs montrent que l'état le plus stable est ferromagnétique. L'écart énergétique entre les deux solutions magnétiques  $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$  et  $\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$  est de l'ordre de  $16.6 \text{ meV/atome}$ .

Configuration magnétiques	F( $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ )	AF( $\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$ )	AF2( $\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow$ )
plans	$\mu_i$	$\mu_i$	$\mu_i$
Co(s)	2.096	2.107	2.154
Co(s-1)	2.004	1.962	1.353
Co(s-2)	1.278	1.417	1.257
Ge(s-3)	0.21	0.072	0.034
$\Delta E(\text{meV/atome})$	0	16.58	61.9

TABLE 3.3 – Moments magnétiques obtenus pour trois monocouches de Co sur Ge(111) .  $\Delta E$  est la différence d'énergie totales relative à l'état fondamental.

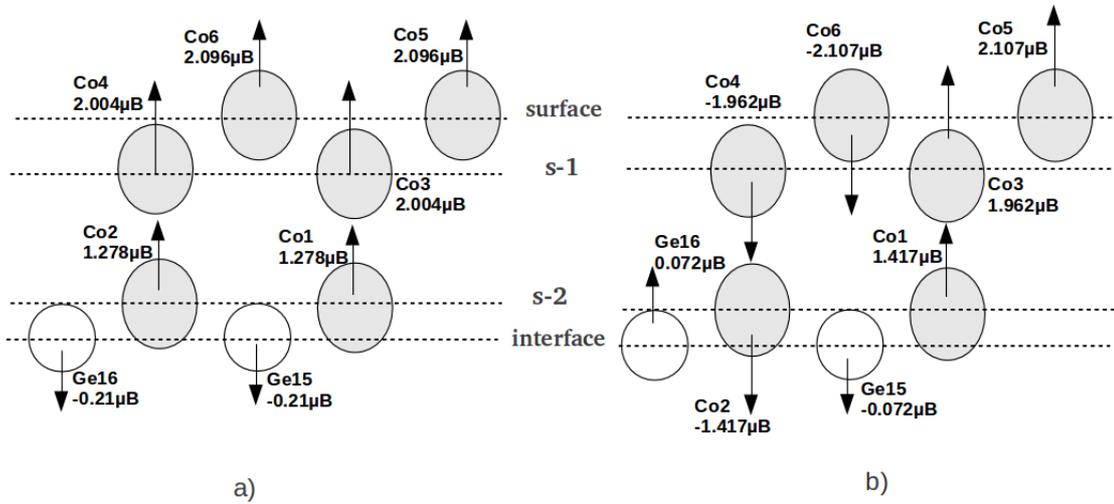


FIGURE 3.5 – Moments magnétiques locaux des atomes de Co et des atomes de Ge dans le film 3Co/Ge(111) pour les deux solutions les plus stables a) F b) AF .

D'un point de vue magnétique, les atomes du Co en surface présentent une diminution de 12.4 % comparé à ceux obtenus dans le cas de deux plans atomiques de Co. Pour expliquer cette diminution, nous avons étudié l'environnement atomique immédiat du Co(S) d'un film de 2Co/Ge(111) et 3Co/Ge(111). Pour 2Co/Ge(111), le Co(S) en surface interagit avec un seul atome de Co en premiers plus proches voisins. Par contre, l'atome de Co en surface pour trois plans atomiques est entouré de trois atomes de Co en premiers plus proches voisins. Par conséquent, l'interaction dans le deuxième cas est plus importante que celle du premier cas, donc, des moments magnétiques des atomes du Co(S) des films 3Co/Ge(111) moins importants que ceux d'un film de 2Co/Ge(111).

Remarquons que les atomes du Ge à l'interface sont polarisés par le couplage ferromagnétique des atomes du Co. Par ailleurs, cette polarisation est faible dans le cas où le couplage entre les atomes du Co est antiferromagnétique. Le couplage entre le Co et le Ge à l'interface est toujours antiferromagnétique.

### 3.3.4 Discussion des résultats

Les films minces du Co déposés sur le Ge(111) présentent deux solutions magnétiques : la solution F où tous les atomes du Co sont ferromagnétiquement couplés et la solution AF constituée d'une chaîne d'atomes de Co couplée ferromagnétiquement suivant l'axe "z" et alignés antiferromagnétiquement dans le plan.

Sur la figure 3.6, nous avons représenté la variation de la différence d'énergie entre la solution F et AF. Une transition magnétique apparaît de l'état AF vers l'état F lors de l'augmentation de l'épaisseur du film de Co. En effet, une décroissance de la différence d'énergie est obtenue en augmentant l'épaisseur du film. La configuration ferromagnétique du Co pur stable en volume est énergétiquement moins stable que la configuration AF pour un film d'épaisseur inférieure à deux plans atomiques, alors qu'avec trois plans atomiques, la configuration F stable en volume est retrouvée comme état fondamental. Ce résultat est en accord avec celui obtenu expérimentalement par Tsay et al. [26, 27, 28] qui ont trouvé une transition de l'état non-magnétique vers l'état ferromagnétique à basse température.

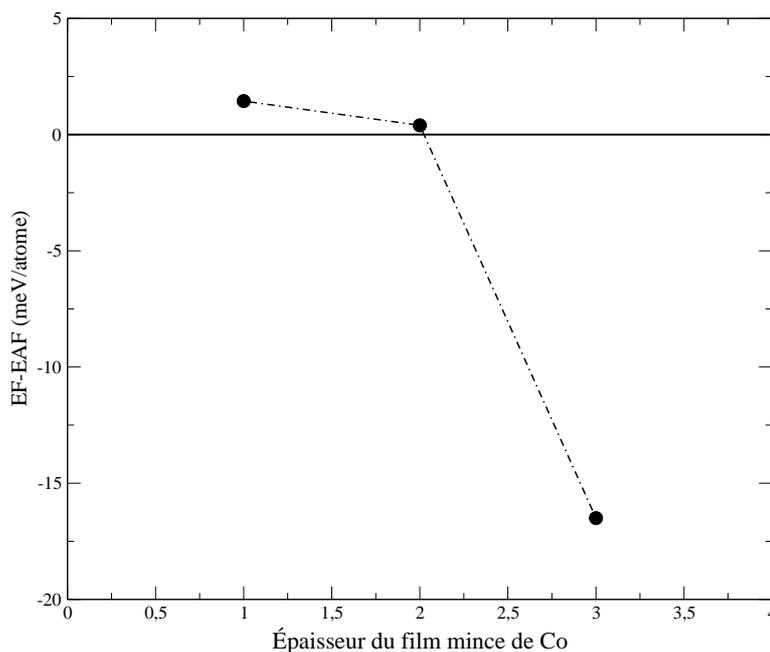


FIGURE 3.6 – Variation de la différence d'énergie entre les deux solutions magnétiques F et AF avec l'épaisseur du film mince du Co.

### *Moment magnétique à l'interface Co/Ge(111) :*

La figure 3.7 montre la variation des moments magnétiques du Co et Ge à l'interface dans les cas de  $n=1,2,3$  plans atomiques de Co sur Ge(111). Nos calculs montrent l'apparition d'un moment magnétique dans les atomes du Co et Ge comparé au composé CoGe qui est non-magnétique à l'état massif [30]. Ceci est dû à l'effet de la nature de l'environnement atomique et de la réduction de nombre de coordination en surface d'un coté et l'effet d'interaction Co-Ge à l'interface d'un autre coté.

Dans le cas de 1Co/Ge(111), un atome du Co est entouré de trois atomes de Ge en premiers plus proches voisins, alors que dans le composé CoGe à l'état massif, un atome de Co interagit avec quatre atomes de germanium en premiers plus proches voisins. . De plus, la forte interaction entre les atomes du Co et Ge conduit à la polarisation des atomes du Ge à l'interface.

En augmentant le nombre de couches du cobalt, le moment magnétique du Co à l'interface diminue légèrement. Cette diminution est justifiée par le fait que l'influence de l'effet de surface diminue avec la croissance de l'épaisseur du film. Par contre, les moments magnétiques du Ge à l'interface présentent une légère augmentation en augmentant le nombre des plans atomiques du Co.

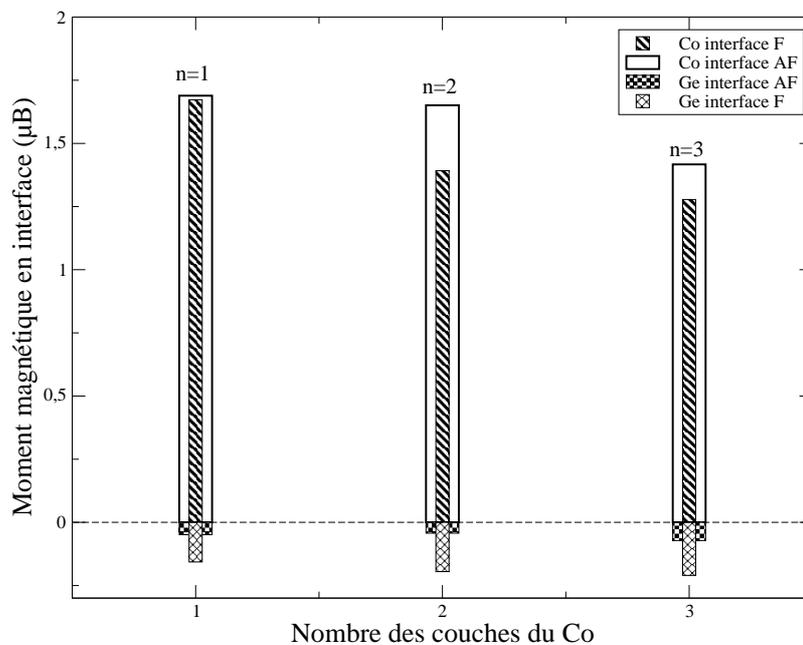


FIGURE 3.7 – Variation de moment magnétique du cobalt à l'interface avec l'augmentation de nombre des couches atomiques.

### *Moment magnétique à la surface :*

La figure 3.8 montre la variation des moments magnétiques du Co en surface. Les moments magnétiques croient pour deux et trois plans atomiques relativement à ceux des plans internes à cause de l'effet de surface (réduction dans le nombre de coordination).

Nous constatons que le moment magnétique en surface pour deux plans est plus grand que celui de trois plans atomiques en surface. Cela s'explique par l'environnement atomique

qui est différent pour les deux épaisseurs du film. Pour deux plans atomiques, les atomes de Co possèdent un seul atome en premiers plus proches voisins, alors que pour trois plans atomiques, chaque atome de Co en surface possède trois atomes de Co en premiers plus proches voisins. Par conséquent un moment plus élevé dans le cas de moins coordination.

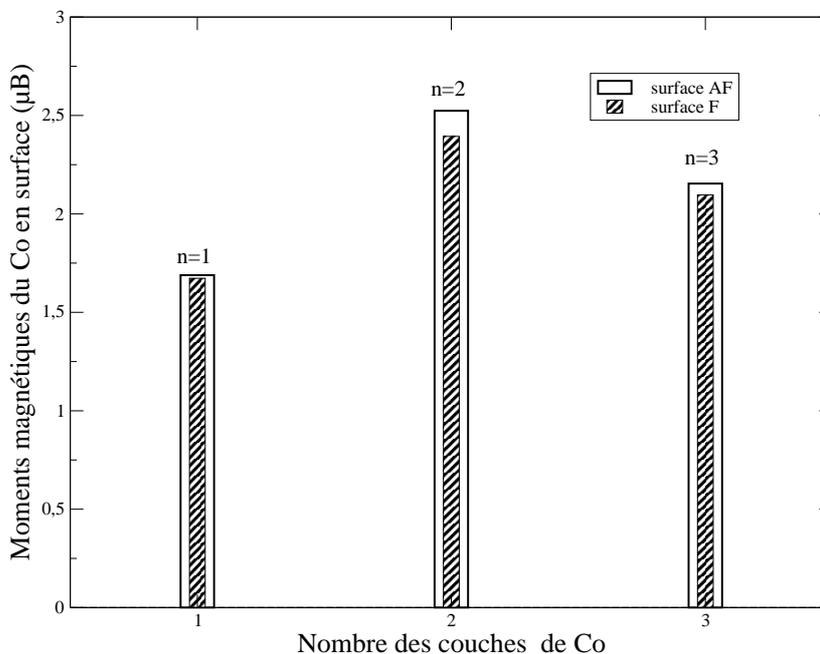


FIGURE 3.8 – Variation de moment magnétique du cobalt en surface avec l’augmentation de nombre des couches atomiques.

### 3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons effectué une étude *ab-initio* du comportement magnétique des films minces  $n\text{Co}/8\text{Ge}(111)$  ( $n=1, 2, 3$ ) via le code SIESTA. Nos calculs montrent l’existence d’une transition magnétique de l’état antiferromagnétique à l’état ferromagnétique à partir de deux monocouches de Co. Résultats en bon accord avec l’expérience.

D’un point de vue magnétique, les atomes du Co en surface portent des moments magnétiques importants comparés à ceux des plans internes, conséquence de la réduction de nombre de coordination en surface. Cependant, les atomes du Ge qui sont non magnétiques à l’état massif sont polarisés par les atomes de Co à l’interface et le couplage entre ces derniers est antiferromagnétique.

# Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire de Master porte essentiellement sur l'étude des propriétés magnétiques d'un nombre  $n$  ( $n=1,2,3$ ) de monocouches de Co déposées sur un substrat de Ge suivant la direction  $[111]$ . Les calculs sont réalisés par le code SIESTA qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, les pseudo-potentiels à norme conservée et les bases d'orbitales atomiques localisées.

Dans un premier temps, nous avons étudié les propriétés structurales et magnétiques du Co et celles du Ge à l'état massif. Les paramètres de maille et le comportement magnétique ainsi obtenus pour les deux éléments (Co, Ge) montrent un accord satisfaisant vis-à-vis l'expérience et les travaux théoriques rencontrés dans la littérature.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous nous sommes intéressés au magnétisme des films minces du Co déposés sur le Ge(111). Nous avons montré que les films Co/Ge(111) présentent une transition magnétique de l'état AF vers l'état F pour une épaisseur inférieure à deux plans atomiques.

Le magnétisme à l'interface des films minces du Co/Ge(111) est caractérisé par une réduction des moments magnétiques du Co comparés à ceux de la surface. Ce résultat est expliqué par l'effet de réduction de nombre de coordination en surface ainsi que par l'environnement atomique différent du Co en surface et à l'interface. Par ailleurs, le couplage ferromagnétique entre les atomes du Co et la forte interaction entre les deux espèces chimiques Co et Ge à l'interface conduit à une polarisation magnétique sur les atomes de Ge qui sont non magnétiques en volume. Il est aussi important de signaler que le couplage entre les atomes du Co et Ge est antiferromagnétique.

Ce travail de mon stage est dans le domaine de la recherche fondamentale, avant d'arriver à une application technologique, bien d'autres aspects sont à étudier. Je citerai comme exemple, le magnétisme de l'alliage CoGe à l'interface des films minces CoGe/Ge(111).

# Bibliographie

- [1] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, Phys. Rev. Lett. 61, 2472 (1988).
- [2] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, Phys. Rev. B 39, 4828 (1989).
- [3] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Physik. 84, 457 (1927).
- [4] D.R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. 24, 89 (1928).
- [5] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930).
- [6] L.H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc. 23, 542 (1927).
- [7] E. Fermi, Rend. Accad. Naz. Lincei 6, 602 (1927).
- [8] E. Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928).
- [9] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev. 136, 864 (1964).
- [10] W. Kohn et L.J Sham, Phys. Rev. 140, A1113 (1965).
- [11] L. Hedin, B.I. Lundqvist. J. Phys. C4, 2064 (1971).
- [12] J. P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [13] D. M. Ceperly et B. J. Adler, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [14] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [15] D.Vanderbilt, Phys. Rev. B 41, 7892 (1990).
- [16] N. Troullier and Jos Luriaas Martins. Phys. Rev. B, 43(3) :19932006, Jan 1991.
- [17] P. Ordejón, E. Artacho, et J. M. Soler, Phys. Rev. B 53, R10441-R10444 (1996).
- [18] D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, E. Artacho, et J. M. Soler, International Journal of Quantum Chemistry, 65, 453-461 (1997).
- [19] J. M Soler, E. Artacho, J. D Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordej n, et D.Sánchez-Portal. Journal of Physics : Condensed Matter, 14 , 2745, (2002).
- [20] Cristallographique data on metal and alloy structure, edited by A. Taylor and B. J. Kagle (Dover, New York 1963).
- [21] A.Lounis, Propriés magnétiques de films minces de Fe cfc déposés sur Co, thèse de Magister. Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou
- [22] B. M'Passi-Mabiala, Maza-Agular, C. Demangeat, Sur. Sci 518 104-110 (2002).
- [23] J. Crangle, Philos. Mag. 46, 499 (1955).
- [24] N.W.Ashcroft et N.D.Mermin, physique des solides, EDP sciences, France (2012).
- [25] F. E. M. Charry, First principles calculations of surfaces and layerd materials, thèse de Doctorat (2007).

- [26] J.S. Tsay, H.Y. Nieh, Y.D. Yao, Y.T. Chen, W.C. Cheng, Sur. Sci 566568, 226230 (2004).
- [27] J.S. Tsay, Y.T. Chen, W.C. Cheng, Y.D. Yao, Magn. Magn. Mater. 282, 81- 83 (2004).
- [28] J.S. Tsay, H.Y. Nieh, C.S. Yang, Y.D. Yao 272276 , e829e831 (2004)
- [29] G.S. Patrino, C.-G. Lee, I. A. Turpanov, S. M. Zharkov, D. A. Velikanov, V. K. Maltsev, L. A. Li, V. V. , Lantsev J. Magn. Mag. Mat 306, 218222 (2006).
- [30] A. Lounis, Polarisation magnétique à l'interface des métaux de transition ferromagnétiques/semi-conducteurs, Thèse de doctorat, université Mouloud Mammeri , Tizi-ouzou, 2013.

## Résumé

Le travail concernant ce mémoire a porté sur l'étude des propriétés magnétiques des films ultra-minces base d'un semi-conducteur, le germanium, et de l'élément de transition 3d ferromagnétique (Co). L'objectif principal est de comprendre comment sont modifiées les propriétés magnétiques de ces deux éléments à l'interface des films ultra-minces Co/Ge(111). Cette étude consiste en des modélisations numériques basées sur des calculs de type *ab-initio* utilisant l'approche de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Nous avons montré que les films Co/Ge(111) présentent une transition magnétique de l'état AF vers l'état F pour une épaisseur inférieure à deux plans atomiques. Le magnétisme à l'interface des films minces du Co/Ge(111) est caractérisé par une réduction des moments magnétiques du Co comparés à ceux de la surface. Par ailleurs, le couplage ferromagnétique entre les atomes du Co et la forte interaction entre les deux espèces chimiques Co et Ge à l'interface conduit à une polarisation magnétique sur les atomes de Ge qui sont non magnétiques en volume. Il est aussi important de signaler que le couplage entre les atomes du Co et Ge est antiferromagnétique.

**Mots clés :** modélisation numérique des matériaux, calculs *ab-initio*, DFT, magnétisme, films ultra-minces, interface .