

.... à mon mari Samir  
.... à Marya-Louiza  
.... à Rania-Sirine  
.... à Ramos et Bilo

*à ma famille et ma belle famille*

## Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé en collaboration entre l'Institut des Matériaux Jean Rouxel IMN de l'Université de Nantes (France) et l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (Algérie). Les calculs ont été effectués au Centre de Calcul Intensif des Pays de la Loire ( CCIPL) et au sein du Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ) de l'Université de Tizi-Ouzou.

Je remercie Monsieur BENAKKI Mouloud pour son encadrement et de m'avoir accordé sa confiance tout au long de mes années de thèse.

Je remercie également Monsieur Arezki MOKRANI de m'avoir assisté durant toute cette période. Sa disponibilité, sa compétence et sa passion pour la recherche ont réussi à rendre ma thèse plus attractive et mon expérience de doctorante très enrichissante.

J'adresse mes sincères remerciements à Messieurs, Imad BELLABAS, Ali LAGGOUNE, Said BOUARAB et Hamid BOUZAR pour avoir accepté de juger ce travail, et à Monsieur Omar LAMROUS pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Un merci collectif à tous mes ami(e)s, sans oublier Houari Souad qui m'a beaucoup aidé pendant mon séjour à Nantes.

Je tiens également à témoigner ma sympathie aux membres du laboratoire LPCQ.

Merci à ma soeur Samia, mes parents et mes beaux parents qui chacun de leur côté ont su être là quand il le fallait. Leurs encouragements et leur soutien m'ont permis d'arriver là où je suis.

Enfin, je voudrais témoigner ma profonde gratitude à mon mari qui m'a toujours soutenu, partagé mes peines et supporté si longtemps avec autant de cœur et de patience.

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Approches numériques</b>	<b>8</b>
1.1	Introduction . . . . .	8
1.2	Méthode de Hartree et de Hartree-Fock . . . . .	8
1.3	Théorie de la fonctionnelle de la densité (D.F.T) . . . . .	9
1.3.1	Théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964) . . . . .	9
1.3.2	Système de référence de Kohn-Sham-Equations de Kohn et Sham . .	10
1.4	Méthodes de calculs de structure électroniques . . . . .	12
1.4.1	Méthode du pseudopotentiel . . . . .	13
1.4.2	Pseudopotentiels à norme conservée . . . . .	13
1.4.3	Pseudopotentiels "ultradoux" de Vanderbilt . . . . .	16
1.5	Bases de projection . . . . .	17
1.6	Code SIESTA . . . . .	18
1.7	Code DACAPO . . . . .	20
1.8	Conclusion . . . . .	21
<b>2</b>	<b>Magnétisme d'éléments ferromagnétiques (Fe, Co, Mn) dans une matrice Ge massive</b>	<b>22</b>
2.1	Introduction . . . . .	22
2.1.1	Résultats expérimentaux . . . . .	22
2.1.2	Résultats théoriques . . . . .	24
2.2	Environnement atomique d'un atome de métal de transition dans une structure tétragonale . . . . .	25
2.2.1	Structure tétragonale . . . . .	25
2.3	Magnétisme de $XGe_2$ (X=Fe, Mn, Co) obtenu par le code DACAPO . . . .	28
2.3.1	Tests de convergence de l'énergie totale . . . . .	28
2.3.2	Magnétisme du Fe dans une matrice de Ge . . . . .	29
2.3.3	Magnétisme du Mn dans une matrice de Ge . . . . .	31
2.3.4	Disparition du magnétisme du Co dans le Ge . . . . .	33
2.4	Magnétisme des composés $XGe$ (X=Fe, Co) dans la structure diamant . . .	34
2.4.1	Pseudopotentiels de Fe, Co et Ge . . . . .	34
2.4.2	Fonctions de base . . . . .	35
2.5	Environnement atomique local des composés $XGe$ dans la structure diamant	37
2.5.1	Magnétisme du composé FeGe . . . . .	40
2.5.2	Magnétisme du composé CoGe . . . . .	43
2.6	Conclusion . . . . .	44

<b>3</b>	<b>Films ultraminces des composés <math>nX_2m Ge_4</math> (<math>X=Fe, Co</math>) et FeGe</b>	<b>46</b>
3.1	Introduction . . . . .	46
3.2	Modélisation structurale des films dans la structure tétragonale . . . . .	48
3.3	Magnétisme des films minces $nFe_2mGe_4(100)$ dans la structure tétragonale .	48
3.3.1	Epaisseur de cinq couches atomiques ( $3Fe_22Ge_4$ ) . . . . .	50
3.3.2	Epaisseur de sept couches atomiques ( $3Fe_24Ge_4$ ) . . . . .	52
3.3.3	Epaisseur de neuf couches atomiques ( $5Fe_24Ge_4$ ) . . . . .	53
3.3.4	Epaisseur de onze couches atomiques ( $5Fe_26Ge_4$ ) . . . . .	54
3.3.5	Epaisseur de treize couches atomiques ( $7Fe_26Ge_4$ ) . . . . .	55
3.3.6	Discussion . . . . .	56
3.4	Magnétisme des films minces de $nCo_2mGe_4(001)$ dans la structure tétragonale	58
3.4.1	Films de $3Co_22Ge_4$ . . . . .	58
3.5	Modélisation structurale des films dans la structure diamant . . . . .	60
3.6	Magnétisme des films minces de FeGe(111) dans la structure diamant . . . .	62
3.6.1	Films avec un plan atomique de surface en Fe . . . . .	62
3.6.2	Films avec un plan atomique de surface en Ge . . . . .	65
3.6.3	Influence de l'épaisseur des films sur leurs propriétés magnétiques . .	70
3.7	Conclusion . . . . .	72
<b>4</b>	<b>Polarisation magnétique du Co par le Fe dans une matrice de Ge</b>	<b>74</b>
4.1	Introduction . . . . .	74
4.2	Les divers arrangements atomiques dans les composés $(FeCo)Ge_4$ . . . . .	74
4.3	Propriétés magnétiques du composé $(FeCo)Ge_4$ massif . . . . .	76
4.3.1	Arrangement atomique $Fe_1Co_1 - Ge - Co_2Fe_2$ . . . . .	76
4.3.2	Arrangement atomique $Fe_1Fe_2 - Ge - Co_1Co_2$ . . . . .	77
4.3.3	Arrangement atomique $Fe_1Co_1 - Ge - Fe_2Co_2$ . . . . .	79
4.4	Propriétés magnétiques des films ultraminces du composé $(FeCo)Ge_4$ . . . .	80
4.4.1	Films $(n(FeCo)mGe_4)$ avec l'arrangement atomique FeCo-Ge-CoFe .	81
4.4.2	Films $(n(FeCo)mGe_4)$ avec l'arrangement atomique $FeFe - Ge - CoCo$	85
4.4.3	Films $(n(FeCo)mGe_4)$ avec l'arrangement atomique $FeCo - Ge - FeCo$	90
4.5	Conclusion . . . . .	94

# Introduction générale

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) font actuellement l'objet de recherches actives en raison de leurs propriétés magnétiques intéressantes. Comprendre l'origine du magnétisme de ces matériaux se révèle crucial pour être en mesure de mieux contrôler et ajuster des paramètres expérimentaux pour les applications technologiques (électronique de spin) : ceci motive l'étude approfondie des propriétés microscopiques de tels systèmes, pour lesquels la simulation à l'échelle atomique se révèle particulièrement un outil de choix. En effet, à l'opposé des expériences qui partent de grandes échelles pour regarder de plus en plus dans le détail, l'approche théorique nous fait partir des constituants atomiques pour remonter aux propriétés macroscopiques. C'est dans cette optique, qu'on a entrepris l'étude des aspects structuraux et magnétiques des métaux de transition Fe, Co et Mn dans une matrice de Ge. Cette étude a été menée dans le cadre du formalisme théorique de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT).

L'électronique de spin, domaine de recherche en forte expansion, est né de la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) en 1988 par A. Fert et P. Grünberg [1, 2] (Prix nobel 2007). Depuis, un grand effort a été mobilisé dans le but de contrôler le spin pour l'utiliser comme un vecteur d'information ou un moyen de stockage non volatile d'information. Le principe de ce nouveau type d'électronique réside dans l'utilisation du spin de l'électron, en plus de sa charge électrique.

Aujourd'hui, les efforts portent sur la réalisation de nouveaux composants hybrides alliant propriétés magnétiques et propriétés semi-conductrices. Les recherches intensives dans ce domaine ont déjà permis la réalisation et la commercialisation de dispositifs tels que des têtes de lectures de disques durs et de mémoires magnétiques. En 2006, les premières mémoires magnétiques non volatiles MRAM (Magnetic Random Access Memory), avec une capacité de stockage de 4 Mo et 16 Mo en 2010, ont été fabriquées par Freescale. Même si la capacité de stockage dans les MRAM reste faible, des résultats récents révélés par Hitachi montrent qu'il est possible d'augmenter considérablement la densité d'informations en stockant 2 bits par cellule élémentaire. Ces travaux prouvent que l'électronique de spin a déjà franchi le stade des perspectives vers celui de l'intégration dans l'électronique moderne.

Les composés semi-conducteurs ferromagnétiques présentant un comportement magnétique à température ambiante font actuellement l'objet d'études très intensives tant sur le plan expérimental que théorique. Une façon d'obtenir ce genre de matériaux est d'utiliser des structures hybrides associant un métal ferromagnétique et un semi-conducteur, soit sous une forme massive, super-réseaux ou sous forme d'hétérostructures. L'élaboration de ce type de matériaux consiste à introduire des éléments magnétiques ( Fe, Co, Ni, Mn) dans un semi-conducteur (Si, Ge, ZnO, CeO...). Ces ions en substitution peuvent interagir par l'intermédiaire des porteurs pour aboutir à un ordre ferromagnétique, mais les températures de mise en ordre restent assez basses, et la recherche d'une phase semi-conductrice ferro-

magnétique à température ambiante en vue d'applications à grande échelle constitue l'un des défis actuels de l'électronique de spin.

Les semi-conducteurs magnétiques sont classés en fonction de la matrice semi-conductrice, de type III-V où l'on trouve entre autre, le GaMnAs et le InMnAs, de type IV comme les DMS à base de Si ou de Ge dopés au Cr, Mn, Ni ou Fe [3, 4, 5, 6, 7] et II-VI, par exemple ZnTMO et CdTMTe (TM = ion de la série des métaux de transition).

Le présent travail s'intéresse aux propriétés magnétiques du germanium dopé par des métaux de transition 3d (Fe, Co, Mn) à l'état massif et en films minces. L'objectif principal de notre travail est double : i) il s'agit de savoir si le magnétisme des éléments de transition Fe, Co, Mn peut survivre dans la matrice non magnétique du germanium. Dans le cas affirmatif, quels sont alors les différents couplages magnétiques existants? ii) Comprendre comment s'opère, du point de vue magnétique, le passage du volume vers des nanostructures, telles que : les films ultra-minces, interfaces. iii) Quel est l'effet de l'environnement atomique sur le magnétisme de ces composés? Enfin, quel est l'effet de la relaxation sur les propriétés magnétiques des composés semi-conducteurs magnétiques en films minces? Pour répondre à toutes ces questions, on a choisi de mener nos recherches dans le cadre du formalisme de la fonctionnelle de la densité DFT, qui fait partie actuellement des méthodes *ab-initio* les plus aptes à décrire efficacement les systèmes à base de métaux de transition. Il existe aujourd'hui un ensemble de codes de calculs *ab-initio* permettant de réaliser des simulations pouvant expliquer et même prédire un certain nombre de comportements à l'intérieur de différents matériaux dont ceux qui nous intéressent ici :  $XGe_2$  ( $X=Fe, Co, Mn$ ) en structure tétragonale et les composés FeGe et CoGe en structure diamant. En effet, les simulations quantiques permettent aujourd'hui d'explorer les propriétés structurales, électroniques et dynamiques de la matière sans avoir recours aux connaissances expérimentales a priori des systèmes étudiés. L'absence de paramètres empiriques dans les méthodes *ab-initio*, permet de plus à ces approches d'explorer la matière dans des conditions extrêmes inaccessibles à l'expérience. Leur caractère prédictif autorise finalement les simulations quantiques à proposer de nouveaux matériaux, dans l'attente d'une hypothétique synthèse expérimentale.

Dans le cadre de notre travail, on a utilisé deux codes de calcul différents utilisant la méthode des pseudopotentiels, à savoir DACAPO [8] et SIESTA [9]. Les résultats obtenus sont comparés à ceux obtenus par la méthode TB-LMTO-ASA (méthode de type all electron) [10, 11, 12]. Ces codes permettent d'obtenir des résultats avec une bonne précision. Cependant cette précision a un prix car les systèmes étudiés sont aujourd'hui limités à quelques centaines d'atomes, ce qui reste encore une échelle en deça des dimensions des objets manipulés par l'industrie de l'électronique.

Cette thèse comporte quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, on présentera une rapide description de la théorie de la fonctionnelle de la densité. 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. En partant de l'approximation la plus simple, celle de Hartree [13], puis de Hartree-Fock [14] on présentera la théorie de la fonctionnelle densité (DFT) et les équations de Kohn-Sham [15]. Telle qu'elle a été formulée par Hohenberg et Kohn, cette théorie, est en principe, exacte, la difficulté du problème réside dans la recherche d'une approximation adéquate pour le potentiel d'échange et de corrélation entre électrons qui contient tous les termes à N-corps. Ensuite, on présentera les deux codes basés sur l'approximation de pseudopotentiel DACAPO [8] et

SIESTA [9] utilisés dans le cadre de notre travail.

Dans le deuxième chapitre, on s'intéressera à l'effet de l'environnement atomique sur le magnétisme des métaux de transition 3d (Fe, Co, Mn) dans une matrice de Ge. Ce chapitre est divisé en deux parties. On étudiera dans la première partie, le comportement magnétique des composés  $XGe_2$  ( $X=Fe, Co, Mn$ ) en structure tétragonale à l'état massif en utilisant le code DACAPO. On étudiera les différents couplages magnétiques entre les métaux de transition dans la matrice de Ge afin de déterminer l'état de base ainsi que le paramètre de maille d'équilibre correspondant. Dans la deuxième partie, on s'intéressera aux propriétés magnétiques des composés FeGe et CoGe en structure diamant en volume par le code SIESTA. Dans un premier temps, on présentera les divers tests préliminaires qu'on a effectué sur les éléments purs Fe, Co et Ge à l'état massif pour nous assurer de la validité du pseudopotentiel utilisé dans notre étude. Ensuite, on déterminera le paramètre d'équilibre du FeGe et CoGe en étudiant la variation de l'énergie totale en fonction du paramètre du réseau pour les différentes configurations magnétiques. Ces paramètres seront utilisés pour l'étude des films minces.

Le troisième chapitre a pour but de caractériser les propriétés de l'état fondamental de films minces relaxés et non relaxés des composés  $FeGe_2$ ,  $CoGe_2$  en structure tétragonale ainsi que les films minces FeGe(111) en structure diamant. Cette dernière partie constitue une étude préliminaire de l'interface Fe/Ge, étude qui ne sera pas rapportée dans le cadre de la présente thèse. Il est bien connu que les systèmes de faibles dimensions, comme les nanostructures ou les couches minces, présentent des caractéristiques structurales et magnétiques tout à fait particulières, du fait de leur taille réduite. Ils offrent la possibilité d'induire des phénomènes nouveaux et exotiques, telle qu'une augmentation spectaculaire du moment magnétique. Le magnétisme de ces systèmes de basse dimensionnalité est d'une importance fondamentale dans les applications technologiques, comme le sont les dispositifs à enregistrement de haute densité ou les capteurs magnétiques à haute sensibilité. En particulier, les systèmes hybrides constitués de couches alternées de métal ferromagnétique et de semiconducteur, sont potentiellement intéressants pour l'électronique de spin. Dans ce chapitre, on présentera quelques tendances générales concernant l'influence de la coordinence ainsi que les terminaisons de surface sur les propriétés magnétiques de composés  $XGe_2$  ( $X=Fe, Co$ ) et FeGe.

Le chapitre quatre rassemble nos résultats concernant les alliages  $(FeCo)Ge_4$  en structure tétragonale sous différents arrangements atomiques. Dans un premier temps, on déterminera les comportements magnétiques des alliages massifs en fonction de la position des atomes de Co par rapport à ceux de Fe. On examinera la polarisation des atomes de Co et Ge par les atomes de Fe. La deuxième partie du chapitre sera consacrée à nos résultats concernant les films minces  $(FeCo)Ge_4$ , qui combinent deux effets à la fois : l'effet d'alliage et l'effet de coordinence réduite en surface. On s'attachera à analyser la corrélation complexe liant structure et propriétés magnétiques au sein de ces composés. La compréhension des propriétés des systèmes mixtes doit nécessairement passer par leur comparaison avec celles des systèmes purs, afin de mettre en évidence le rôle de l'alliage. D'autre part, pour ces systèmes, des résultats théoriques des calculs antérieurs sont disponibles ; la comparaison satisfaisante de nos résultats avec ceux-ci nous permet d'asseoir la validité de notre approche *ab-initio*.

Enfin, dans la conclusion générale, on rappellera brièvement les résultats les plus marquants de cette thèse, ainsi que les perspectives à réaliser à moyen terme.

# Chapitre 1

## Approches numériques

### 1.1 Introduction

Les méthodes de modélisation numériques des matériaux ont connu un essor considérable ces dernières années, avec l'apparition de nombreux codes de calculs de la structure électronique des solides. La plupart de ces calculs sont dits *ab-initio*, c'est à dire à partir des premiers principes et sans paramètres ajustables, et sont basés sur la fonctionnelle de la densité d'états (DFT). Ils permettent de déterminer les propriétés structurales, électroniques et dynamiques de la matière. Le problème physique à résoudre est celui d'un système composé d'un grand nombre de noyaux atomiques répartis, dans une certaine géométrie, dans lequel baignent tous les électrons des atomes. En toute rigueur, la description d'un tel système exige la détermination de la fonction d'onde en résolvant l'équation de Schrödinger. Les différentes interactions électrons-noyaux, noyaux-noyaux et électrons-électrons de ce système à  $N$  corps ( $N \sim 10^{23}$  pour un système macroscopique) rendent impossible toute résolution numérique de cette équation. Il est donc nécessaire de simplifier le problème en faisant appel à certaines approximations. L'une des premières approximations utilisées est celle de Born-Oppenheimer [16], dite adiabatique, où l'on considère les noyaux atomiques dans des positions figées et donc de considérer le mouvement des électrons indépendamment de celui des noyaux. Dans la pratique, pour un système cristallin, on calcule la structure électronique en fonction des paramètres de maille du réseau et on optimise la géométrie par minimisation de l'énergie totale du système. Dans ce chapitre, on rappellera d'abord les codes basés sur des fonctions d'ondes multiélectroniques et par la suite, on donnera un aperçu sur les codes de calculs basés sur le formalisme de la DFT, utilisés dans le cadre de ce travail de thèse.

### 1.2 Méthode de Hartree et de Hartree-Fock

Pour contourner la complexité du problème polyélectronique et de se rapprocher du problème à un électron des atomes hydrogénoïdes, on fait appel à l'approximation monoélectronique qui consiste à considérer chaque électron comme étant indépendant mais subissant un potentiel effectif,  $V_{eff}$  qui doit tenir compte de toutes les interactions électroniques. Dans l'approche de Hartree [13], la fonction d'onde du système est écrite sous la forme d'un produit de ses fonctions monoélectroniques  $\phi(\vec{r}_i)$ , qui sont solutions de l'équation :

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}_i)\right)\phi(\vec{r}_i) = \epsilon_i\phi(\vec{r}_i) \quad (1.1)$$

Le potentiel  $V_{eff}$  est donné par la somme de l'interaction électrons-noyaux  $V_{e-n}$  et d'un potentiel  $V_{e-e}$ , dit de Hartree (ou du champ moyen), qui doit tenir compte des interactions électrons-électrons.

En 1930, Fock [14] a fait remarquer que la fonction d'onde de Hartree viole le principe d'exclusion de Pauli, ce qui a comme conséquence de négliger un terme important : le terme d'échange. La fonction d'onde est alors remplacée par un déterminant de Slater des fonctions d'ondes mono-électroniques, qui est antisymétrique dans l'échange de deux électrons. Les équations de Hartree-Fock contiennent, en plus des termes de Hartree, un terme dit d'échange, ce dernier a une forme intégrodifférentielle, il est non-linéaire et possède un caractère non locale. Il s'en suit que ces équations sont difficiles à résoudre numériquement surtout lorsque le système étudié comprend un grand nombre d'électrons, ce qui est le cas dans les solides.

Cette approche constitue tout de même une étape très importante pour une théorie plus élaborée et plus prometteuse, la théorie de la fonctionnelle de la densité [17] (que l'on développera succinctement ci-dessous), capable de fournir une description plus réaliste des interactions électrons-électrons, notamment l'énergie d'échange et de corrélation.

## 1.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (D.F.T)

La théorie de la fonctionnelle de densité est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. L'approche de la DFT exprime les propriétés de l'état fondamental en terme de densité électronique. La méthode évite ainsi d'avoir à calculer la fonction d'onde de l'état fondamental. La simplicité de la DFT provient du fait que, contrairement aux méthodes Hartree-Fock, qui utilisent une fonction d'onde multi-électronique dépendant de  $3N$  variables, la densité quant à elle, n'est fonction que de trois variables seulement. Cette approche est basée sur deux théorèmes fondamentaux dûs à Hohenberg et Kohn [18] ; dont l'origine physique remonte aux travaux de Thomas [19] et Fermi [20, 21].

### 1.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964)

- *Théorème 1* : L'énergie totale de l'état fondamental d'un système d'électrons en interaction en présence d'un potentiel extérieur, est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(\vec{r}) : E[\rho(\vec{r})]$ .
- *Théorème 2* : La fonctionnelle de l'énergie  $E[\rho(\vec{r})]$  est minimale quand la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  coïncide avec la vraie densité de l'état fondamental.

Ainsi, la minimisation de l'énergie du système par rapport à la densité électronique permet d'accéder à l'énergie et la densité de l'état fondamental ainsi qu'à toutes les propriétés physiques qui s'y rattachent.

### 1.3.2 Système de référence de Kohn-Sham-**Equations de Kohn et Sham**

Compte tenu du fait qu'il n'existe qu'une solution unique de  $\rho(\vec{r})$  pour l'état fondamental, il suffit alors de se donner une méthode pratique pour calculer cette densité. L'idée de base introduite par Kohn et Sham [15] a été de remplacer formellement le système d'électrons en interaction, par un système d'électrons sans interaction (ou système de référence de Kohn-Sham) se déplaçant dans un potentiel effectif  $V_{eff}(\vec{r})$ , tel que dans l'état fondamental, ces deux systèmes aient la même densité d'état.

La fonctionnelle de Kohn-Sham s'écrit :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_{KS}[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (1.2)$$

$T_{KS}$  est l'énergie cinétique de Kohn-Sham du système d'électrons sans interaction.

$$T_{KS}[\rho(\vec{r})] = 1/2 \sum_{i=1}^N |\vec{\nabla}\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (1.3)$$

Avec

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (1.4)$$

$\phi_i(\vec{r})$  est la fonction d'onde associée aux particules sans interaction.

$E_H[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie classique de Hartree d'interaction électrons-électrons donnée par :

$$E_H[\rho(\vec{r})] = 1/2 \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (1.5)$$

$E_{XC}[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie d'échange-corrélation. Toute la complexité du problème à N corps réside dans la connaissance de cette fonctionnelle. Le minimum d'énergie du système est déterminé par la méthode variationnelle en tenant compte de la contrainte de normalisation de la densité :

$$\int \rho(\vec{r})d\vec{r} = N \quad (1.6)$$

Au final, on obtient le système d'équations de Kohn-Sham (en unités atomiques) :

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(\vec{r})\right]\phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\phi_i(\vec{r}) \quad (1.7)$$

Où

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \quad (1.8)$$

Avec  $V_{XC}(\vec{r})$  est le potentiel d'échange-corrélation :

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (1.9)$$

$(\epsilon_i, \phi_i)$  étant respectivement, les valeurs propres et les vecteurs propres de Kohn-Sham à partir desquelles on détermine la densité  $\rho(\vec{r})$  :

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

La résolution auto-cohérente du système d'équations ainsi obtenu permet d'obtenir les fonctions d'ondes et les énergies propres correspondantes de Kohn-Sham. En pratique, les fonctions d'ondes sont généralement calculées par une méthode itérative de type gradient conjugué, par exemple.

Il faut signaler que si la fonctionnelle  $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$  était connue de façon exacte, alors l'énergie et la densité calculées à partir des équations de Kohn-Sham seraient exactes. Cependant, l'expression explicite de fonctionnelle  $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$  n'étant pas connue, il est nécessaire dans la pratique de se contenter d'approximations pour l'évaluer.

– ***L'Approximation de la Densité Locale LDA***

Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation pour un électron en position  $\vec{r}$  dans le système de densité locale  $\rho(\vec{r})$  est considérée identique à l'énergie d'échange-corrélation pour les électrons d'un gaz homogène en interaction de même densité  $\rho(\vec{r})$ .

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{homogène}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (1.11)$$

où  $\epsilon_{XC}^{homogène}[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz homogène d'électrons de densité constante. Cette approximation n'est valable que dans le cas d'un gaz d'électron faiblement inhomogène, c'est-à-dire, lorsque la densité d'électrons varie suffisamment lentement par rapport à sa valeur dans le cas homogène. 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). Il existe dans la littérature dans le cadre de la L(S)DA, plusieurs paramétrisations de la fonctionnelle d'échange-corrélation, à titre indicatif, on cite : Hedin et Lundqvist [22], Van Barth et Hedin [23], Wigner [24], Vosko, Wilk et Nursair [25] ou encore Perdew et Zunger [26].

La L(S)DA a eu un succès remarquable dans la description des propriétés de l'état fondamental d'un grand nombre de matériaux. Elle est adéquate pour l'étude de systèmes isotropes. Cependant, cette approximation atteint ses limites pour des systèmes où la densité électronique est inhomogène et où les liaisons à longue portée (liaisons hydrogène) sont présentes. En plus, dans l'étude des métaux de transition 3d, elle prédit de manière incorrecte, que pour le fer la structure cfc a une énergie totale plus basse que la structure cc, elle prévoit également l'absence de magnétisme dans le chrome massif pour son paramètre d'équilibre.

– ***L'approximation du Gradient Généralisé GGA***

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique, en introduisant dans l'énergie d'échange-corrélation, des termes dépendants du gradient de la densité. Ainsi, cette approximation introduit une combinaison des termes locaux et des termes dépendant du gradient de la densité électronique. La contribution de l'énergie d'échange-corrélation dans l'énergie totale du système s'écrit :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \cdot f_{XC}[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (1.12)$$

où  $f_{XC}[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})]$  dépend en particulier de la GGA utilisée.

Là aussi, il existe également une généralisation de la GGA aux systèmes polarisés. De nombreuses fonctionnelles ont été développées dans la littérature. Généralement, ces fonctionnelles améliorent dans de nombreux cas les résultats structuraux et énergétiques. A titre indicatif, on peut citer celles proposées par Perdew [27], Becke [28], Perdew et Wang (PW86 et PW91) [29, 30], et par Perdew, Burke et Ernzerhof, sous sa forme initiale [31], ainsi que sous sa forme modifiée [32, 33].

– ***Au delà de l'approximation GGA***

L'approche GGA n'est toujours pas suffisante, dans certain cas, pour une description correcte de diverses propriétés chimiques des composés. C'est pourquoi, de nouveaux types de fonctionnelles ont été développés : i) Les fonctionnelles dites meta-GGA (ou m-GGA) [34, 35, 36] font ainsi intervenir dans les équations, le laplacien (c'est-à-dire la dérivée seconde) de la densité. Celles-ci permettent un gain de précision dans la détermination des propriétés moléculaires. ii) Les fonctionnelles hybrides : celles-ci combinent l'énergie d'échange exacte de Hartree-Fock aux fonctionnelles GGA. Ce qui améliore la correction de l'auto-interaction des électrons. La fonctionnelle hybride la plus utilisée ces dernières années est connue sous le nom de B3LYP [37, 38, 39], elle donne de bons résultats, aussi bien sur les énergies d'ionisations et de liaisons, que sur les affinités électroniques. iii) Les fonctionnelles hybrides meta-GGA : elles font intervenir l'énergie d'échange de Hartree-Fock, la densité électronique et son gradient ainsi que la densité électronique de l'énergie cinétique (c'est-à-dire le laplacien de la densité) [40].

Dans le paragraphe qui suit, on donne un bref aperçu des méthodes de calcul de la structure électronique, en mettant en exergue la méthode du pseudopotentiel utilisée dans le cadre de ce travail.

## 1.4 Méthodes de calculs de structure électroniques

Les méthodes traditionnelles de calcul de structure électronique, peuvent être divisées en deux distinctes catégories : la première est celle qui développe les fonctions d'ondes du cristal comme une combinaison linéaire d'orbitales d'une base fixe ( les ondes planes, les orbitales atomiques ou des fonctions gaussiennes). Parmi ces méthodes, on citera la méthode des liaisons fortes et la méthode des pseudo-potentiels. La deuxième catégorie est celle des méthodes cellulaires telles que APW (augmented plane waves) et KKR (Korringa, Kohn et Rostoker).

Dans le cadre de ce travail, on a utilisé deux codes de calculs *ab-initio* basés sur l'approximation de pseudo-potentiel : DACAPO [8, 41, 42, 43] et SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms)[9, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51]. La différence entre ces deux codes réside dans le choix des fonctions de base utilisées pour développer l'équation de Kohn-Sham ainsi que le type des pseudo-potentiels utilisés. Le code SIESTA utilise les bases centrées sur les atomes relativement compactes ainsi que le pseudopotentiel développé par Troullier-Martins [52], tandis que le second code, DACAPO, utilise lui les bases d'ondes planes et le pseudopotentiel ultra-doux de Vanderbilt [53]. Par ailleurs, certains de nos résultats seront discutés et comparés à ceux obtenus par la méthode TB-LMTO-ASA [10, 11, 12]. Le lecteur intéressé par la méthode TB-LMTO-ASA pourra se rapporter aux références originales [54, 55, 56, 57].

### 1.4.1 Méthode du pseudopotentiel

Cette méthode est basée sur l'idée que les électrons de coeur ne participent pas aux réactions chimiques et que la plupart des propriétés physiques de la matière découlent exclusivement des propriétés des électrons de valence. En effet, cette approximation offre la possibilité de ne traiter que les électrons de valence, en remplaçant le potentiel attractif du noyau par un pseudopotentiel beaucoup plus lisse qui rend compte de la présence des électrons de coeur, mais nécessite une base plus restreinte.

Les méthodes de construction des pseudopotentiels sont divisées en deux catégories :

- a) Les méthodes de conservation de la norme.
- b) Les méthodes de non conservation de la norme.

### 1.4.2 Pseudopotentiels à norme conservée

#### a) Schéma de Troullier et Martins

La première partie de la construction de pseudopotentiel consiste à déterminer les énergies et les états propres de l'atome isolé dans son état fondamental. Cela donne la partie radiale  $R_{nl}(\vec{r})$  ( $n, l$  étant des nombres quantiques) de l'orbitale atomique. Une pseudo-fonction d'onde  $\phi_l^{PS}(\vec{r})$  plus douce (moins de noeuds) est construite à partir de la fonction d'onde  $R_{nl}(\vec{r})$  représentant les électrons de valence.

Dans le cadre des pseudopotentiels à norme conservée, la pseudo-fonction d'onde  $\phi_l^{PS}(\vec{r})$  doit satisfaire aux conditions suivantes :

- 1- Les valeurs propres de l'Hamiltonien associées aux pseudo-fonctions d'ondes  $\phi^{PS}(\vec{r})$  et aux fonctions d'ondes réelles  $\phi(\vec{r})$  sont égales :

$$\varepsilon_{nl}^{PS} = \varepsilon_{nl} \quad (1.13)$$

- 2- Les fonctions d'ondes réelles  $\phi(\vec{r})$  et les pseudo-fonctions d'ondes  $\phi^{PS}(\vec{r})$  sont égales à l'extérieur de sphère de rayon  $r_c$  (région de coeur) :

$$\phi(\vec{r}) = \phi^{PS}(\vec{r}) \quad \text{pour} \quad r > r_c \quad (1.14)$$

- 3- A l'intérieur de la sphère de rayon  $r_c$ , la pseudofonction d'onde  $\phi^{PS}(\vec{r})$  est non oscillante et ne possède pas de noeuds.

- 4- Le pseudopotentiel ne doit pas diverger au voisinage du noyau. On résout ce problème par le concept de conservation de la norme : la densité de charge à l'intérieur de la sphère de rayon  $r_c$ , est la même pour la pseudo-fonction d'onde et la fonction réelle :

$$\int_0^{r_c} r^2 |\phi^{PS}(\vec{r})|^2 d\vec{r} = \int_0^{r_c} r^2 |\phi(\vec{r})|^2 d\vec{r} \quad (1.15)$$

Ces pseudopotentiels à norme conservée ont été développés par Troullier et Martins [52], Hamann et al. [58]. Dans le code SIESTA, les pseudo-fonctions d'ondes sont construites, en utilisant le schéma de Troullier et Martins [52]. Dans ce dernier, la partie radiale des pseudo-fonctions, pour chaque moment orbital,  $l$ , ont la forme suivante :

$$\phi_l^{PS}(\vec{r}) = \begin{cases} \phi^{AE} & \text{si } r > r_c \\ r^{l+1} e^{p(\vec{r})} & \text{si } r < r_c \end{cases} \quad (1.16)$$

Où  $p(\vec{r})$  est un polynome donné par :

$$p(\vec{r}) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \quad (1.17)$$

Les coefficients  $c_{2n}$  ( $n=0, \dots, 6$ ) sont déterminés à partir de l'égalité des fonctions d'ondes de valence et des pseudo-fonctions d'ondes, ainsi que de leurs quatre premières dérivées pour  $r = r_c$ , de l'annulation de la dérivée première des pseudo-fonctions d'ondes pour  $r = 0$  et de la conservation de la norme. Les pseudopotentiels ainsi construits sont assez lisses et convergent rapidement dans l'espace réciproque.

**b) Corrections non-linéaire de coeur (NLCC) :**

Par ailleurs, dans le formalisme du pseudopotentiel, on suppose que la contribution des électrons de coeur est bien séparée de celle de valence lors du calcul d'énergie ou lorsque on génère le pseudopotentiel. La densité électronique de charge est ainsi séparée en densité de coeur et une densité de valence.

$$\rho(\vec{r}) = \rho^c(\vec{r}) + \rho^v(\vec{r}) \quad (1.18)$$

Ceci revient à supposer que le potentiel est linéaire par rapport à la densité :

$$V_{XC}[\rho(\vec{r})] = V_{XC}[\rho^c(\vec{r})] + V_{XC}[\rho^v(\vec{r})] \quad (1.19)$$

Cette approximation est valable lorsque les densités respectives (coeur et valence) sont bien séparées spatialement. Par contre, lorsque ce n'est pas le cas, cette séparation induit une erreur significative sur l'énergie. Ainsi, lorsque le recouvrement ne peut être négligé, on doit impérativement prendre en compte du caractère non linéaire du potentiel (énergie) d'échange-corrélation, dans ce cas précis :

$$V_{XC}[\rho^c(\vec{r}) + \rho^v(\vec{r})] \neq V_{XC}[\rho^c(\vec{r})] + V_{XC}[\rho^v(\vec{r})] \quad (1.20)$$

Or dans la formulation des pseudopotentiels, le terme du potentiel échange-corrélation correspondant au potentiel ionique contient un terme ayant la forme :

$$V_{XC}[\rho^c(\vec{r}) + \rho^v(\vec{r})] - V_{XC}[\rho^c(\vec{r})] \quad (1.21)$$

Autrement dit : la contribution  $\rho^v(\vec{r})$  au potentiel est obtenue par simple soustraction du potentiel total,  $V_{XC}[\rho(\vec{r})]$ , de la contribution  $\rho^c(\vec{r})$ . Dans ce cas précis, la linéarisation de l'énergie échange-corrélation réduit la transférabilité du potentiel et engendre des erreurs dans l'énergie totale. Louie et al. [59] ont développé une expression pour générer des pseudopotentiels linéaires en définissant le pseudopotentiel ionique selon la relation :

$$V_{i,ion}^{PS}(\vec{r}) = V_{scr,l}(\vec{r}) - V_{ee}[\rho^v(\vec{r})] - V_{XC}[\rho^c(\vec{r}) + \rho^v(\vec{r})] \quad (1.22)$$

Dans laquelle  $\rho^c(\vec{r})$  est prise égale à la densité de coeur calculée à partir de la configuration qui a servi à générer les pseudopotentiels.  $V_{scr,l}(\vec{r})$  est le pseudopotentiel écranté par les électrons de valence. Cependant, cette relation réintroduit la densité de coeur dans les calculs, ce qui est contraire à l'esprit des pseudopotentiels. Il faut remarquer que, les recouvrement sont quasi-nuls près du noyau, ce qui signifie que les effets de la non linéarité sont négligeables dans cette région. Louie et al. ont alors remplacé

la vraie densité de coeur  $\rho^c(\vec{r})$  par une densité partielle,  $\rho_{partielle}^c(\vec{r})$ , plus lisse qui est identique à la vraie densité de charge de coeur au-delà d'un rayon  $r_0$ . Cette correction est dite correction non linéaire de coeur. Pour un rayon inférieur à  $r_0$ , on doit trouver une densité partielle qui satisfait aux conditions :

- La densité de coeur partielle au point  $r_0$  a la même valeur que la densité de coeur vraie ( all electron).
  - La densité de coeur partielle doit produire la plus petite charge intégrée entre 0 et  $r_0$ .
- Ces auteurs ont montré que la fonction de Bassel  $j_0$ , convenait parfaitement pour représenter la densité partielle de coeur, elle s'écrit :

$$\rho_{partielle}^c(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{A \sin(Br)}{r} & r < r_0 \\ \rho^c(\vec{r}) & r > r_0 \end{cases} \quad (1.23)$$

Les constantes A et B sont déterminées par la valeur de la densité et de son gradient de la densité de coeur en  $r = r_0$ . Le pseudopotentiel ainsi obtenu a l'avantage d'être largement transférable. Le code SIESTA implemente une forme différente de la correction de coeur initiale, à savoir :

$$\rho_{partielle}^c(\vec{r}) = \begin{cases} a_c \sin(br) & si \quad r < r_c \\ \rho^c(\vec{r}) & si \quad r > r_c \end{cases} \quad (1.24)$$

Le choix d'un  $r_c$  optimal consiste alors à effectuer des tests pour différentes valeurs, de façon à reproduire aux mieux les propriétés de systèmes simples. Enfin, il faut préciser que les pseudopotentiels à norme conservée ainsi construits ont une forme semi-locale. On présentera dans le paragraphe suivant une méthode pour séparer le pseudopotentiel en partie locale et non locale.

### c) Séparation de Kleinman-Bylander (KB)

Un pseudopotentiel est dit local si on utilise la même pseudo-fonction  $\phi_l^{PS}(\vec{r})$  pour l'ensemble des moments angulaires  $l$ . Il est dit non local si  $\phi_l^{PS}(\vec{r})$  dépend de  $l$ . Enfin, si le pseudopotentiel est local en  $r$  mais non local pour les variables angulaires, il est dit semi-locale. L'inconvénient majeur de la forme semi-locale du pseudopotentiel, est de rendre numériquement lourd les calculs, d'où la nécessité de transformer le pseudopotentiel sous sa forme semi-locale en une forme totalement non locale. Pour se faire, on utilise la méthode de séparation de Kleinman-Bylander [60] qui consiste à séparer les pseudo-potentiels à norme conservée semi-locaux en deux contribution : Une partie locale  $V^{LOC}(\vec{r})$  et une partie non locale  $V^{KB}(\vec{r})$ .

$$V_{PS}(\vec{r}) = V^{LOC}(\vec{r}) + V^{KB}(\vec{r}) \quad (1.25)$$

où

$$V^{KB}(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{l,m} \frac{|\Delta V_l \phi_{l,m}^{ps} \rangle \langle \phi_{l,m}^{ps} \Delta V_l|}{\langle \phi_{l,m}^{ps} | \Delta V_l | \phi_{l,m}^{ps} \rangle} \quad (1.26)$$

où  $\Delta V_l^{ps}(\vec{r}) = V_l^{ps}(\vec{r}) - V_{loc}^{ps}(\vec{r})$ , est une correction au pseudopotentiel local dans la région du coeur.  $|\phi_{l,m}^{ps} \rangle$  sont les pseudo-fonctions (incluant le terme angulaire).

La partie locale du pseudopotentiel  $V_{loc}(\vec{r})$  est, en principe, arbitraire mais doit coïncider avec les pseudopotentiels semi-locaux  $V_l(\vec{r})$  qui, par construction, doivent à leur

tour coïncider avec le potentiel tout électron (all electron) à partir du rayon de coupure  $r_c$  du pseudopotentiel. On a alors :

$$\Delta V_i(\vec{r}) = 0 \quad \text{pour} \quad r > r_c. \quad (1.27)$$

Dans le code SIESTA, on optimise  $V_{loc}(\vec{r})$  pour le rendre assez lisse afin de faciliter le calcul. Celui-ci est pris égal au potentiel créé par une distribution de charge positive de la forme :

$$\rho^{loc}(\vec{r}) \propto \exp - [\sinh(abr)/\sinh(b)]^2 \quad (1.28)$$

Où les paramètres a, b sont choisis afin d'avoir une localisation optimale dans l'espace réel et une convergence rapide dans l'espace réciproque. Malgré son intérêt pratique, la forme de Kleinman-Bylander (KB) des pseudo-potentiels présente l'inconvénient de conduire, dans certains cas, à des résultats non-physiques. Lorsque la forme semi-locale est utilisée, les énergies des états propres croissent pour chaque moment orbital l, avec le nombre de noeuds des fonctions d'ondes correspondantes. Or, la forme KB ne permet plus de vérifier cette condition, ce qui peut se traduire par l'apparition d'états artificiels, dits fantômes (ghost), dont l'énergie est inférieure à celle de l'état sans noeud. Dans ce cas, des mesures supplémentaires sont à prendre en considération. Plusieurs approches ont été avancées afin d'aboutir à une forme plus généralisée que celle de Kleinman-Bylander [53, 61, 62]. Si les pseudopotentiels à norme conservée sont bien transférables, c'est souvent au prix d'une énergie de coupure élevée nécessaire pour décrire les orbitales atomiques. On parle alors de pseudopotentiels durs. Une approche différente, connue sous le nom de pseudopotentiels ultra-doux, assure la précision des calculs en introduisant une transformation qui reformule le problème dans une base de fonctions lisses, augmentée par une fonction auxiliaire autour de chaque noyau, qui assure la description des variations abruptes de la densité. Cette seconde catégorie de pseudopotentiels est utilisée dans le code DACAPO [8]. En effet, en se débarrassant de la contrainte de conservation de la norme, Vanderbilt [53] a construit une nouvelle classe de pseudopotentiels qu'on décrit très brièvement ci-dessous :

### 1.4.3 Pseudopotentiels "ultradoux" de Vanderbilt

En 1990, Vanderbilt [53] a proposé un nouveau concept de pseudopotentiel. Dans cette nouvelle approche, les pseudo-fonctions d'ondes sont supposées être égales aux fonctions d'ondes de tout électron (all electron) à l'extérieur de  $r_c$  comme pour les pseudo-potentiels à norme conservée, mais à l'intérieur de  $r_c$ , elles sont les plus lisses possible. Afin de réaliser cette condition, la contrainte de la conservation de la norme est supprimée et la condition d'orthonormalisation des fonctions d'ondes est remplacée par une condition généralisée :

$$\langle \phi_i | S | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (1.29)$$

où la matrice  $S$  dépend des positions des atomes. Elle est définie comme suit :

$$S = I + \sum_{nm,N} q_{nm} |\beta_n^N\rangle \langle \beta_m^N| \quad (1.30)$$

Les  $\beta_n^N$  se composent d'une fonction angulaire multipliée par une fonction radiale qui s'annule hors de la région du coeur.

$$q_{nm} = \int d\vec{r} Q_{nm}(\vec{r}) \quad (1.31)$$

et  $I$  représente la matrice identité. Les fonctions  $Q_{nm}(\vec{r})$  sont les fonctions d'augmentation localisées dans la région du coeur. Ces fonctions peuvent s'écrire en terme d'une décomposition suivant le moment orbital  $L$ .

$$Q_{nm}(\vec{r}) = \sum_L c_{nm}^L Y_L(\vec{r}) Q_{nm}^{rad}(\vec{r}) \quad (1.32)$$

où les coefficients  $c_{nm}^L$  sont les coefficients de Clebsch-Gordan, les  $Y_L(\vec{r})$  sont les harmoniques sphériques et les fonctions  $Q_{nm}^{rad}(\vec{r})$  représentent la partie radiale des fonctions d'augmentation. Dans la méthode de Vanderbilt, la conservation de la norme n'étant pas respectée, il faut corriger la densité électronique, désormais déficitaire dans la région du coeur. La pseudodensité de charge s'écrit sous forme :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\phi_i(\vec{r})|^2 + \sum_{nm,N} Q_{nm}^N(\vec{r}) \langle \phi_i | \beta_n^N \rangle \langle \beta_m^N | \phi_i \rangle \quad (1.33)$$

où les  $Q_{nm}(r)$  sont les fonctions locales développées sur un grand nombre d'ondes planes déterminées durant la génération du pseudopotentiel. On applique le principe variationnel à l'équation (1.33) en tenant compte de la nouvelle définition de la densité de charge. Cela donne les équations de Kohn-Sham qui prennent en compte les conditions d'orthogonalisation généralisées

$$(T + V_{xc}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V^{LOC}(\vec{r}) + \sum_{nm,N} D_{nm}^N |\beta_n^N\rangle \langle \beta_m^{KB}|) \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i S \phi_i(\vec{r}) \quad (1.34)$$

$$D_{nm}^N = D_{nm}^0 + \int d(\vec{r}) V_{eff}^{pp}(\vec{r}) Q_{nm}^I(\vec{r}) \quad (1.35)$$

La définition des coefficients  $D_{nm}^N$  permet de regrouper les contributions du potentiel non-local et des fonctions d'augmentation en un seul terme. On remarquera toutefois que, puisque ces coefficients sont définis à partir du potentiel effectif, ils dépendent des fonctions d'ondes, et devront être mis à jour à chaque pas lors de la résolution autocohérente des équations de Kohn-Sham [63].

## 1.5 Bases de projection

Pour pouvoir résoudre numériquement les équations de Kohn-Sham, il est nécessaire de décrire les fonctions d'ondes mono-électroniques sur une base finie. Ceci nécessite

donc de limiter la taille de la base avec certains critères afin de pouvoir mener à terme les calculs numériques. Evidemment, le choix de la représentation résulte d'un compromis, d'une part, à minimiser le coût du calcul (en termes d'effort de programmation et de temps de calcul) tout en cherchant à maintenir une précision suffisante, d'autre part. Les fonctions d'ondes monoélectroniques, solutions de l'équation de Kohn et Sham pour un cristal doivent vérifier le théorème de Bloch [61]. Il existe plusieurs méthodes qui diffèrent entre elles par l'ensemble des fonctions de bases utilisées pour décrire les fonctions d'ondes électroniques, qu'on peut regrouper en quatre classes :

**Bases étendues** : Les ondes planes.

- **Bases localisées (ou minimales)** : Les bases de types gaussiennes (GTO), Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques (LCAO), Orbitales de Types Slater (STO), ou Orbitales Pseudo Atomique (PAO).
- **Bases mixtes** : sont des combinaisons des bases étendues et gaussiennes.
- **Bases d'ondes augmentées et projetées** : Similaire à la méthode APW (Ondes Planes Augmentées) mais l'interaction avec les électrons de coeur est remplacée par un pseudopotentiel.

Dans le cadre de notre travail, deux classes sont utilisées : les bases localisées dans le code SIESTA et les bases d'ondes planes pour le code DACAPO, que l'on développera brièvement ci-dessous.

## 1.6 Code SIESTA

Le code SIESTA est basé sur la DFT et fait usage des pseudo-potentiels à norme conservée [44, 48, 49]. Il permet des calculs statiques et/ou dynamiques. La base utilisée pour la projection des orbitales de Kohn-Sham est une base localisée, construite à partir d'une combinaison d'orbitales atomiques (LCAO) centrées sur les atomes. Cette caractéristique permet une description rapide et efficace de la représentation matricielle de l'Hamiltonien de Kohn-Sham. La résolution des équations de Kohn-Sham est rendue possible, soit par la méthode de diagonalisation de l'Hamiltonien, soit par une approche plus locale dite méthode d'ordre N. La paramétrisation de Trouiller-Martins est employée pour la génération des pseudo-potentiels [52, 64, 60]. Pour plus de détails on peut consulter le site : <http://www.uam.es/siesta> ou bien les références [50, 51].

Le code SIESTA utilise une base composée d'orbitales atomiques numériques. Celles-ci sont formées par le produit d'une fonction radiale numérique et d'une harmonique sphérique. Pour un atome I, situé à la position  $\vec{R}$ ,

$$\phi_{lmn}(\vec{r}) = \phi_{lmn}(\vec{r}_I) Y_{lm}(\vec{r}_I) \quad (1.36)$$

où  $\vec{r}_I = \vec{r} - \vec{R}$ ,  $r = |\vec{r}|$  et  $\vec{r}_I = \vec{r}/r$ ,  $Y_{lm}(r)$  désigne une harmonique sphérique et n, l et m, sont respectivement, les nombres quantiques, principal, orbital et magnétique. L'avantage est que les bases sont complètement flexibles, l'utilisateur est libre d'introduire les bases atomiques qu'il souhaite, les seuls facteurs limitants étant : i) que les fonctions doivent être de type atomique et ii) que chaque orbitale devient strictement nulle à partir d'un certain rayon de coupure  $r_c$ . En effet, les fonctions d'ondes localisées sont

construites dans une sphère de rayon  $r_c$  où elles s'expriment seulement en termes des orbitales atomiques contenues dans cette sphère. Le choix de ce rayon de coupure de la sphère de localisation est primordial et il convient d'être extrêmement prudent quant à la fiabilité du résultat obtenu.

Les orbitales atomiques sont construites sur un principe de localité, c'est-à-dire que les propriétés d'une région du cristal ne sont pas perturbées par les régions situées loin de celle-ci. Dans ces conditions, les bases localisées doivent être suffisantes pour développer les fonctions d'ondes électroniques d'un système. L'avantage des bases localisées est de permettre une résolution rapide des équations de Kohn-Sham. En effet, comme la base est localisée, le taux de recouvrement des fonctions d'ondes électroniques est relativement faible et de nombreux éléments de matrices d'Hamiltonien sont nuls, ce qui permet d'utiliser des algorithmes de diagonalisation efficaces. Pour respecter ces conditions de localité, les PAO sont calculées pour un atome isolé et dont les électrons sont confinés dans une sphère dure centrée sur le noyau. Cette contrainte entraîne un décalage en énergie par rapport au système libre, appelé  $\Delta E_{PAO}$ . La localisation des différents PAO est imposée à l'aide de  $\Delta E_{PAO}$  qui définit le rayon de confinement (plus  $\Delta E_{PAO}$  est petit, plus le rayon de localisation des orbitales est grand et les calculs sont rigoureux).

Junquera et al [47] ont exploré les performances de différentes bases d'orbitales atomiques numériques sur différents systèmes condensés. Les bases ont été optimisées par rapport à la précision des résultats et à l'efficacité des calculs. Ces auteurs ont adopté la nomenclature de la chimie quantique et ont établi une hiérarchie entre les bases allant de fonction simple  $\xi$  (SZ) à des fonctions multiples  $\xi$ . Une base simple  $\xi$  (SZ) possède une seule fonction radiale par canal de moment angulaire  $l$ . Elle est réservée uniquement aux états de valence qui sont effectivement occupés. Concernant la flexibilité radiale de la SZ, une meilleure base est obtenue en ajoutant une seconde fonction radiale par canal : double  $\xi$  (DZ). La flexibilité angulaire est obtenue en générant des orbitales de polarisation (polarization orbitals) pour avoir des canaux (shells) de moments angulaires plus élevés. Ce comportement est décrit par un polynôme qui tend doucement vers zéro à l'origine tel que :

$$\phi_l^{2\xi} = \begin{cases} r^l(a_l - b_l r^2) & si \quad r < r_l^s \\ \phi_l(r) & si \quad r > r_l^s \end{cases} \quad (1.37)$$

$a_l$  et  $b_l$  sont fixés en imposant la continuité de la fonction et de la pente en  $r_l^s$ . Les orbitales de polarisation proviennent de la résolution d'une équation de Kohn-Sham en présence d'un champ électrique extérieur (qui déforme la symétrie sphérique) en utilisant la théorie des perturbations. La configuration standard de SIESTA est une base de type (DZP), car elle représente souvent un bon compromis, entre des résultats bien convergés et un coût de calcul raisonnable, de plus, il faut signaler que le code n'utilise aucune symétrie dans les systèmes calculés.

## 1.7 Code DACAPO

Dans le code DACAPO, chaque fonction  $u(\vec{k}, \vec{r})$  peut s'écrire de manière explicite sous forme d'une série de Fourier :

$$u(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}, \vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (1.38)$$

avec  $\vec{G}$  un vecteur de translation du réseau réciproque tel que  $\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi p$  avec  $p$  entier et  $\vec{R}$  sont des vecteurs du réseau réel.

$$\phi(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k} + \vec{G}} e^{i(\vec{K} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (1.39)$$

Ce qui signifie que chaque fonction d'onde  $\phi(\vec{r})$  s'exprime comme une somme infinie d'ondes planes sur un ensemble infini de vecteurs dans l'espace réciproque. D'un point de vue mathématique, la somme sur les vecteurs  $\vec{G}$  est infinie mais dans la pratique, cette somme doit être restreinte à un nombre limité de vecteurs  $\vec{G}$ . Le choix conventionnel est de considérer seulement les ondes planes dont l'énergie est inférieure à une certaine énergie dite de coupure  $E_{cut}$  telle que :

$$|\vec{K} + \vec{G}|^2 < E_{cut} \quad (1.40)$$

Ce qui revient à dire que les fonctions d'ondes ayant de faibles énergies cinétiques sont plus importantes que celles présentant des énergies cinétiques élevées. L'énergie cinétique de coupure doit être optimisée de telle sorte que la restriction du nombre d'ondes planes dans les bases nécessaires à la représentation des états fictifs ne constitue pas une erreur importante sur l'évaluation de l'énergie totale. Cette simplification impose une limite à la taille de la base d'ondes planes à prendre en compte pour chaque  $\phi_{j, \vec{k}}(\vec{r})$  en chaque vecteur .

En substituant l'équation (1.39) dans les équations de Kohn-Sham puis en intégrant sur l'espace réel pour chaque particule fictive  $j$  en chaque vecteur , on obtient l'équation séculaire suivante :

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{G}'} \left[ |\vec{K} + \vec{G}'|^2 \delta_{\vec{G}, \vec{G}'} + V_{eff}(\vec{G} - \vec{G}') c_i^K(\vec{G}') \right] \\ = \varepsilon_i c_i^K(\vec{G}) \end{aligned} \quad (1.41)$$

avec  $\delta$  le symbole de Kronecker, les  $\varepsilon_i$  étant les valeurs propres de l'équation de Schrödinger et les  $c_i^K(\vec{G}')$  les composantes des vecteurs propres associés.

La résolution des équations de Kohn-Sham produit un ensemble de  $N$  énergies associées à  $N$  fonctions d'ondes fictives. Dans le cas particulier d'un solide cristallin, les équations de Kohn-Sham peuvent être résolues par une opération de diagonalisation. Ces bases d'ondes planes ont l'avantage d'être très simples à mettre en oeuvre. Elles rendent notamment plus facile le calcul analytique des forces. Les ondes planes combinent un certain nombre de caractéristiques intéressantes. Elles permettent tout d'abord l'usage

massif des transformées de Fourier rapides (FFT), ce qui leur confère une grande efficacité d'utilisation, puisque ce type d'opération est implémenté avec un haut degré d'optimisation sur la quasi-totalité des machines. Il est également facile de contrôler la convergence des propriétés physiques obtenues par les calculs, tout simplement en augmentant le nombre d'ondes planes. Malgré tout, ce nombre augmente très rapidement avec la localisation du système étudié. Il faut ajouter à cela, qu'aucune différence n'est faite entre les régions où la densité électronique est importante et les régions quasiment vides. En outre, à cause des conditions aux limites périodiques, il est nécessaire de prendre des précautions lorsqu'on souhaite étudier des molécules isolées et chargées ; la cellule de simulation doit alors être de taille suffisante, afin que le système en question ne soit pas trop perturbé par ses répliques périodiques. En pratique, la taille idéale est déterminée par la convergence des propriétés physiques calculées, c'est-à-dire lorsque les résultats des calculs deviennent indépendants du volume de la cellule de simulation.

## 1.8 Conclusion

Dans le but d'étudier les propriétés magnétiques (volume, films minces des composés  $XGe_2$  ( $X=Fe, Co, Mn$ ) dans la structure tétragonale et  $XGe$  ( $X= Fe, Co$ ) dans la structure diamant, on a utilisé deux codes de calcul différents : SIESTA et DACAPO. Le point commun entre les deux codes est leur référence à la théorie de la fonctionnelle de la densité, le recours à des pseudo-potentiels et la description des composés étudiés par des super-cellules de taille en adéquation avec les possibilités des moyens informatiques dont on dispose.

Le code SIESTA utilise des pseudo-potentiels à norme conservée et des bases d'orbitales pseudo-atomiques localisées. Le code DACAPO quant à lui est basé sur un pseudo-potentiel de type Vanderbilt et la base étendue d'ondes planes. Les bases d'orbitales pseudo-atomiques sont efficaces, mais plus dépendantes du système considéré, contrairement aux ondes planes. Mathématiquement, cela signifie que les orbitales pseudo-atomiques ne constituent pas une base complète. La convergence n'est donc pas systématique quand on augmente la taille de la base. Elles sont particulièrement adaptées aux systèmes moléculaires ou aux solides présentant des défauts comme, par exemple, des surfaces. DACAPO utilise une base d'ondes planes. A chaque énergie est associée l'énergie cinétique d'une onde plane. C'est une base mathématiquement complète : théoriquement, une infinité d'ondes planes est nécessaire pour reproduire l'état fondamental de n'importe quel système.

# Chapitre 2

## Magnétisme d'éléments ferromagnétiques (Fe, Co, Mn) dans une matrice Ge massive

### 2.1 Introduction

L'objet de ce chapitre est l'étude des propriétés magnétiques des composés de deux types d'espèce chimiques : un élément semiconducteur, en l'occurrence le germanium et un élément ferromagnétique (Fe, Co ou Mn). Comme on l'a souligné dans l'introduction, ces dernières années, de nombreux travaux de recherche ont été menés sur le magnétisme des matériaux semi-conducteurs ferromagnétiques. Les premiers travaux dans ce domaine ont porté sur les semiconducteurs de type II-VI (CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe) dans lesquels, les éléments (Cd, Zn le plus souvent) sont remplacés par des éléments magnétiques comme le Mn, Fe, Ni ou Co [65, 66]. Les semiconducteurs de type IV (Ge et Si) dopés par les métaux de transition s'avèrent plus intéressants, car ces semiconducteurs monoatomiques sont à la base de la technologie de l'électronique classique et présentent un meilleur support pour le transport de spin [67, 68]. Par ailleurs, de nombreuses expériences effectuées sur les matrices de silicium et de germanium montrent que c'est le germanium qui donne les meilleurs résultats [69, 70, 71, 72, 73, 74].

Au cours de ce chapitre, on s'intéressera aux propriétés des semiconducteurs magnétiques à base du Ge en, l'occurrence,  $XGe_2$  ( $X = \text{Fe, Mn, Co}$ ) dans une structure tétragonale ainsi que le  $XGe$  ( $X = \text{Fe, Co}$ ) dans la structure diamant à l'état massif. Mais avant d'entamer l'étude proprement dite, on présentera quelques résultats expérimentaux et théoriques antérieurs disponibles dans la littérature.

#### 2.1.1 Résultats expérimentaux

Plusieurs études ont porté sur les semiconducteurs dilués à base de Germanium et de Manganèse [3, 75, 76]. Le choix de Mn est basé sur le fait qu'il est le métal de transition dont l'atome présente un grand moment magnétique qui peut atteindre  $5 \mu_B$ . De ces forts moments magnétiques découlent des interactions d'échange fortes et une température de Curie élevée. Les premiers travaux de Park et al. [3] ont montré que

la température de Curie  $T_C$  dans le composé  $Mn_xGe_{1-x}$  augmente linéairement avec la concentration de Mn de 25 à 116 K. Depuis, de nombreux groupes se sont lancés dans la réalisation de film de MnGe en essayant d'augmenter la concentration de Mn, dans le but de croître  $T_C$  au-delà de la température ambiante [77]. Un semiconducteur dopé au manganèse restant ferromagnétique au-delà de la température ambiante a été élaboré pour la première fois en 2006 [78]. Il s'agit d'une couche très fine (80 nm d'épaisseur) de germanium, dopée au manganèse  $Ge_{0.94}Mn_{0.06}$ , déposée sur un substrat de germanium. L'analyse de ces films montre qu'il s'agit bien de semiconducteurs magnétiques dilués, tout en révélant la présence d'inhomogénéités chimiques, ce qui présente un problème récurrent dans ce système. Des études plus récentes montrent la possibilité de réaliser des structures (types nanofils) ayant une  $T_C$  d'environ 400 K [78].

Les germaniures de fer présentent des propriétés magnétiques variées et sont de bons candidats potentiels pour l'électronique de spin [79, 80, 81]. Le composé FeGe présente plusieurs phases cristallines [82, 83]. A faible température, il présente une structure  $B_{20}$  avec un paramètre de réseau  $a = 4.7 \text{ \AA}$ . Pour une température de 630 °C, sa structure est  $B_{35}$  de type CoSn ( $a = 5.003 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.055 \text{ \AA}$ ). En augmentant la température à 740 °C, sa structure devient monoclinique ( $a = 11.84 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.937 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 103.514^\circ$ ). Le composé  $FeGe_2$  cristallise dans une structure tétragonale (C16) avec un paramètre de maille de  $a = 5.908 \text{ \AA}$  et  $c = 4.955 \text{ \AA}$ . Les premières études de Yasukochi et al. [84] montrent que ce système est antiferromagnétique et faiblement ferromagnétique à une température inférieure à 190 K. Corliss et al. [85] ont montré que  $FeGe_2$  présente une transition de l'état paramagnétique à un état de magnétisme non collinéaire à  $T = 289 \text{ K}$ . Pour une température de  $T = 263 \text{ K}$ , son magnétisme est collinéaire. Choi et al. [86] ont observé un comportement ferromagnétique sur des monocristaux de  $Ge_{0.95}Fe_{0.05}$ , dont le paramètre de maille est légèrement supérieur à celui du germanium, et ont mesuré une température de Curie de 233 K.

Les propriétés magnétiques de couches de germaniure de composition variable en fer ont été étudiés. Les premiers résultats montrent que pour une épaisseur de 5-6 nm, tous les germaniures de fer sont ferromagnétiques avec une température de Curie dépendant de la concentration en fer. Dans une étude structurale et magnétique de films de  $Fe_xGe_{1-x}$  déposés sur un substrat de Si(001), pour différentes concentrations  $x$  allant de 0.0097 à 0.105, Gao et al. [79] ont observé un comportement ferromagnétique à la température ambiante. Plus récemment, Shuto et al. [87] ont analysé des films de  $Ge_{1-x}Fe_x$  déposés sur Ge(001) dans une structure diamant. Ils ont observé une ségrégation du Fe et des défauts d'empilement qui se traduisent par une distribution non homogène des sites de Fe. Ils ont mesuré une température de Curie qui croît avec la concentration  $x$  du fer, ce qui confère une propriété semiconducteur aux  $Ge_{1-x}Fe_x$  avec  $x$  compris entre 0 et 13 %.

Bien que le composé GeMn soit probablement le plus étudié des semiconducteurs magnétiques utilisant le germanium, un certain nombre de travaux portent sur le dopage avec d'autres métaux de transition tels que CrGe [7, 88, 89], FeGe [86, 87, 90], CoGe [91, 92]. De même que des codopages du germanium avec deux éléments de transition ont fait l'objet d'un certain nombre d'études. A partir des films de  $Ge_{1-x-y}Fe_xMn_y$  élaborés par dépôt successif de couches de Ge, Fe et Mn, Braak et al. [90] ont observé un comportement ferromagnétique, avec des  $T_C$  de l'ordre de 350 K, pour certaines concentrations  $x$  et  $y$ .

## 2.1.2 Résultats théoriques

De nombreux travaux théoriques ont concerné les composés GeMn [93]. L'intérêt du Mn par rapport aux autres éléments magnétiques réside dans le fait que parmi tous les métaux de transition et terres rares, le Mn est le seul à présenter à la fois un ordre ferromagnétique et un moment magnétique par atome relativement important. Les premiers travaux *ab-initio* sur le système GeMn ont été menés par Zhao et al. [4] en 2003. En utilisant le code *ab-initio*, Vienna, Zhou et al. [94] ont montré qu'une matrice Ge dopée par Mn, Fe, Co, Ni est ferromagnétique (FM) alors qu'elle est antiferromagnétique (AF) pour le V et Cr. Dans une étude plus détaillée, Weng et al. [95] ont analysé le comportement magnétique des semiconducteurs dopés par les métaux de transition  $Si_xX_{1-x}$  et  $Ge_xX_{1-x}$  (X= Cr, Mn, Fe). Ils ont montré que la solution AF est énergétiquement plus stable que la solution ferromagnétique pour le  $Cr_{1-x}Ge_x$  avec des concentrations de  $x= 3.125\%$  et  $6.25\%$ , alors que pour ces deux mêmes concentrations, le  $Fe_{1-x}Ge_x$  est ferromagnétique.

L'étude de la stabilité géométrique et magnétique des amas de  $FeGe_n$  a montré que dans tous les amas (n=10, 11, 12, 16), le transfert de charges s'effectue du Fe au Ge et que le moment magnétique du Fe est indépendant de n [96, 97, 98]. Hernández et al. [96] ont étudié le composé  $Fe_mGe_n$  pour  $m + n < 4$ . Dans toutes les géométries considérées, ces auteurs ont obtenu des moments magnétiques de Fe ( de l'ordre de  $3 \mu_B$ ) supérieurs à ceux de Fe pur en volume. Les moments magnétiques induits dans le Ge sont antiferromagnétiquement couplés avec les atomes du Fe et sont de l'ordre de  $0.5 \mu_B$ . Les calculs *ab-initio* LMTO de FeGe en structure B20, montrent que ce système est ferromagnétique avec un moment de  $1 \mu_B$  et qu'il présente une transition de l'état non magnétique à l'état ferromagnétique [99, 98]. Siad et al. [11, 12], en utilisant la méthode TB-LMTO-ASA, ont modélisé les propriétés magnétiques des composés  $XGe_2$  (X = Fe, Co, Mn, Ni) en volume. Leurs résultats obtenus montrent que l'état de base correspond à la configuration ferromagnétique dans le cas du composé  $MnGe_2$ , antiferromagnétique pour le composé  $FeGe_2$ , tandis que le  $CoGe_2$  et le  $NiGe_2$  ne présentent aucun caractère magnétique.

Le but de ce chapitre, est la détermination des différentes configurations magnétiques en volume de deux sortes de composés  $XGe_2$  (X = Fe, Co, Mn), d'une part et  $XGe$  (X= Fe, Co), d'autre part. Avant d'entamer l'étude, il convient d'abord de déterminer par la procédure habituelle de minimisation d'énergie le paramètre de réseau de chacun de ces composés à l'état massif. On présentera les propriétés magnétiques en volume des composés  $XGe_2$  (X= Fe, Mn, Co) en structure tétragonale en utilisant le code DACAPO. Nos résultats seront comparés aux calculs TB-LMTO-ASA de Siad et al. [10]. Ensuite, le comportement magnétique des composés FeGe et CoGe en structure diamant en utilisant le code SIESTA. Un accent particulier sera mis sur le rôle de l'environnement atomique sur le magnétisme dans ces composés.

## 2.2 Environnement atomique d'un atome de métal de transition dans une structure tétragonale

### 2.2.1 Structure tétragonale

Le composé  $XGe_2$  ( $X = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$ ) possède une structure de type tétragonale (C16) appartenant au groupe d'espace  $14/m\bar{c}m$  (Fig. 2.1). Le prototype est la structure  $Al_2Cu$ . La maille élémentaire contient 6 atomes (4 Ge et 2 X). Dans nos calculs, on a utilisé une maille double contenant 12 atomes (8 Ge et 4 X), ce qui nous permet de considérer différents arrangements magnétiques. Cette structure peut être décrite par une alternance de plans de métaux de transition et de plans contenant des atomes de germanium suivant l'axe  $c$  (cas du  $FeGe_2$ ). Les atomes de Ge sont disposés en carré dans le plan  $ab$ . Les atomes de transition X sont disposés sur des rangées parallèles à l'axe  $c$  et forment des rectangles, dans un plan perpendiculaire au plan  $ab$ , de longueur  $X_1X_2$  et de largeur  $X_1X_3$  que l'on convient de noter  $X_1X_2 - Ge - X_3X_4$  (Fig. 2.2).

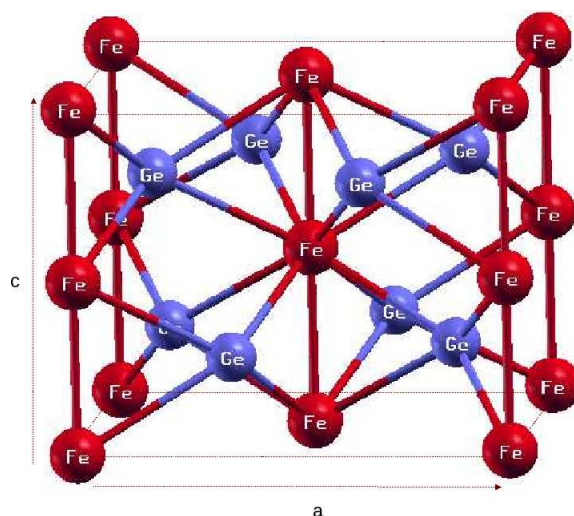


FIG. 2.1 – Structure tétragonale (C16) des composés  $XGe_2$  ( $X = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$ ) en volume, dans cette figure le composé  $FeGe_2$ .

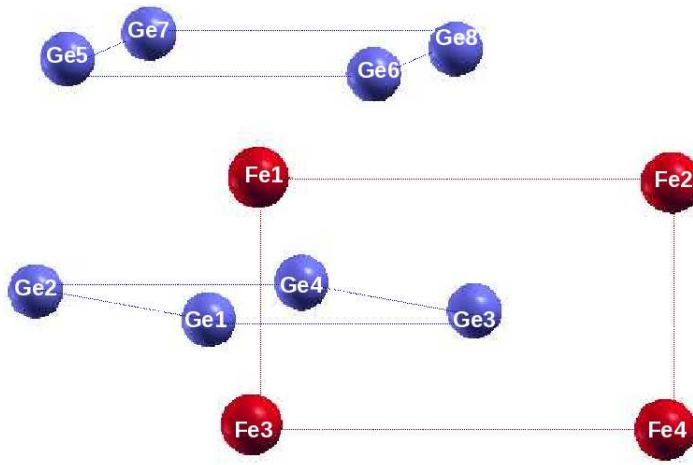


FIG. 2.2 – Disposition des atomes de Ge en carré dans la plan (ab) et des atomes de transition (ici Fe) en rectangle dans un plan perpendiculaire au plan (ab).

Sur la figure 2.3, on représente l'environnement atomique d'un atome de transition X ( $Fe_1$ ) dans la structure tétragonale en volume (cas du  $FeGe_2$ ). Les premiers atomes plus proches voisins de  $Fe_1$  sont deux atomes de transition de type  $Fe_3$  ( Fig. 2.3-a ). Ils se trouvent à une distance de 2.47 Å qui représente la largeur  $Fe_1Fe_3$  du rectangle  $Fe_1Fe_2 - Ge - Fe_3Fe_4$ . Les couches des seconds et des troisièmes plus proches voisins sont constituées chacune des 8 types atomes de Ge ( $Ge_1, Ge_2, Ge_3, Ge_4, Ge_5, Ge_6, Ge_7, Ge_8$ ) se trouvant à une distance de 2.55 Å et 4.14 Å, respectivement (Fig. 2.3-b et Fig. 2.3-c). Les quatrièmes plus proches voisins de  $Fe_1$  sont des atomes de fer de type  $Fe_2$  et se trouvent à une distance de 4.16 Å, qui représente la longueur  $Fe_1Fe_2$  du rectangle  $Fe_1Fe_2 - Ge - Fe_3Fe_4$ . (Fig. 2.3-d). A la distance de 4.32Å, on a les 8 types d'atomes de Ge ( $Ge_1, Ge_2, Ge_3, Ge_4, Ge_5, Ge_6, Ge_7, Ge_8$ ) qui forment la couche des cinquièmes plus proches voisins (Fig. 2.3-e). Les atomes de fer  $Fe_4$  interagissent avec l'atome  $Fe_1$  en sixièmes voisins, ils sont au nombre de 8 et à la distance de 4.85Å, qui représente la diagonale  $Fe_1Fe_4$  du rectangle  $Fe_1Fe_2 - Ge - Fe_3Fe_4$  (Fig. 2.3-f).

Afin de mieux comprendre les arrangements des moments magnétiques que l'on calculera par la suite, il est aussi important de connaître l'environnement atomique des atomes de germanium. Dans cette structure tétragonale, toutes les couches de voisins constituées d'atomes de transition contiennent les 4 types d'atomes. Dans le composé  $FeGe_2$ , par exemple, l'atome de germanium,  $Ge_1$  est entouré d'une première couche de voisins constituée des 4 types d'atomes de Fe ( $Fe_1, Fe_2, Fe_3, Fe_4$ ) se trouvant à une distance de 2.55 Å. Les sixièmes et septièmes voisins forment aussi des couches qui contiennent les 4 types d'atomes de fer. Ainsi la polarisation des atomes de germanium par les atomes de fer doit dépendre des couplages magnétiques entre les moments magnétiques des atomes de transition.

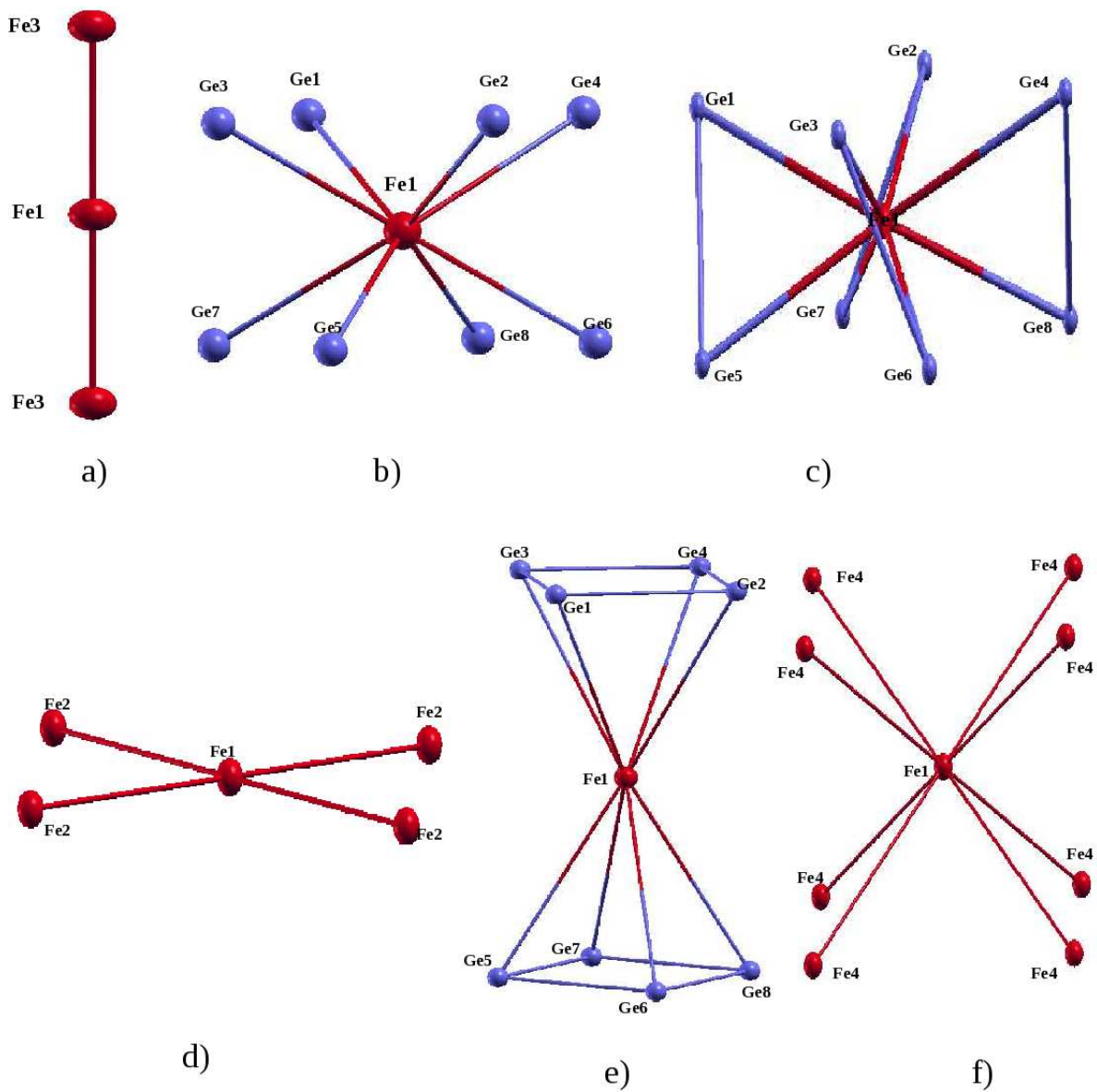


FIG. 2.3 – Environnement atomique d'un atome de transition X (ici  $Fe_1$ ) dans la structure tétragonale C16 de  $XGe_2$  (X= Fe, Co, Mn) (ici  $FeGe_2$ ). Les figures de (a) à (f) présentent les différentes couches de voisins, de la première à la sixième couche des plus proches voisins.

## 2.3 Magnétisme de $XGe_2$ (X=Fe, Mn, Co) obtenu par le code DACAPO

### 2.3.1 Tests de convergence de l'énergie totale

Les équations de Kohn-Sham sont résolues pour une grille de points  $k$  dans la première zone de Brillouin et une énergie de coupure  $E_c$  donnée, en fixant un critère de convergence. Le calcul est supposé convergé, si la différence d'énergie totale entre deux itérations est inférieure à une valeur seuil. Afin de déterminer la densité de vecteurs  $\vec{k}$  et l'énergie cinétique de coupure (cut-off) permettant une meilleure convergence de l'énergie totale (compromis entre précision et temps de calculs), il convient de calculer l'énergie de l'état fondamental de  $XGe_2$  (X= Fe, Mn, Co) pour différentes valeurs de ces deux paramètres. Les tests de convergence de l'énergie en fonction de l'énergie cinétique de coupure, et de la taille du maillage de Monkhorst-Pack dans la zone de Brillouin pour le cas particulier du composé  $FeGe_2$  sont illustrés sur les figures 2.4 et 2.5. On présente ici les tests de convergence du composé  $FeGe_2$ , les résultats sont identiques pour les autres composés ( $MnGe_2$  et  $CoGe_2$ ). Les résultats de ces calculs montrent qu'une énergie de coupure de 400 eV et un nombre de points  $k$  de 6x6x8 sont suffisants pour une convergence optimale de l'énergie totale.

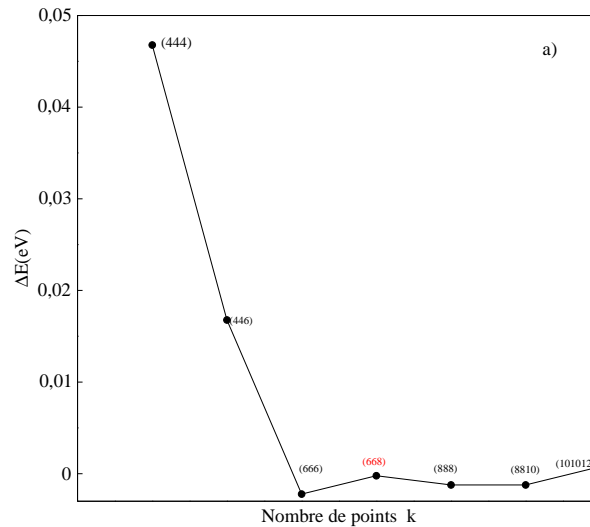


FIG. 2.4 – Tests de convergence de l'énergie totale en fonction de la taille du maillage de Monkhorst-Pack dans la zone de Brillouin pour le cas particulier de  $FeGe_2$ .

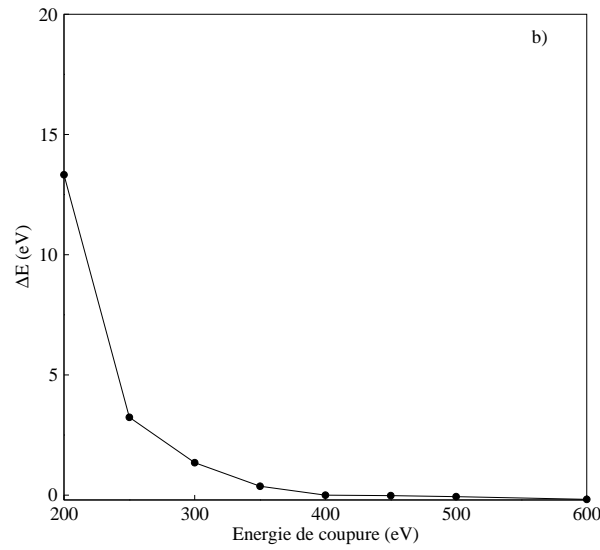


FIG. 2.5 – Tests de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie cinétique de coupure.

### 2.3.2 Magnétisme du Fe dans une matrice de Ge

Dans cette partie, on présente les calculs concernant les propriétés magnétiques de  $FeGe_2$  en volume. Différentes configurations magnétiques de départ ont été envisagées ; après le processus de convergence, seules trois solutions existent. La solution paramagnétique (P), la solution ferromagnétique (F) et une solution antiferromagnétique (AF). Le calcul de l'énergie totale montre que l'état fondamental correspond à la configuration (AF). Sur la figure 2.6, on présente la variation de l'énergie totale relative à l'état fondamental, en fonction du paramètre de réseau pour les trois solutions obtenues. La solution (AF) présente une énergie relativement plus basse que celle des configurations (P) et (F), et ce pour toute les valeurs du paramètre de maille. La valeur optimale du paramètre du réseau  $a = 5.909 \text{ \AA}$  ainsi calculée, est très proche de la valeur expérimentale ( $a=5.908 \text{ \AA}$ ) déterminée par Corliss et al. [85].

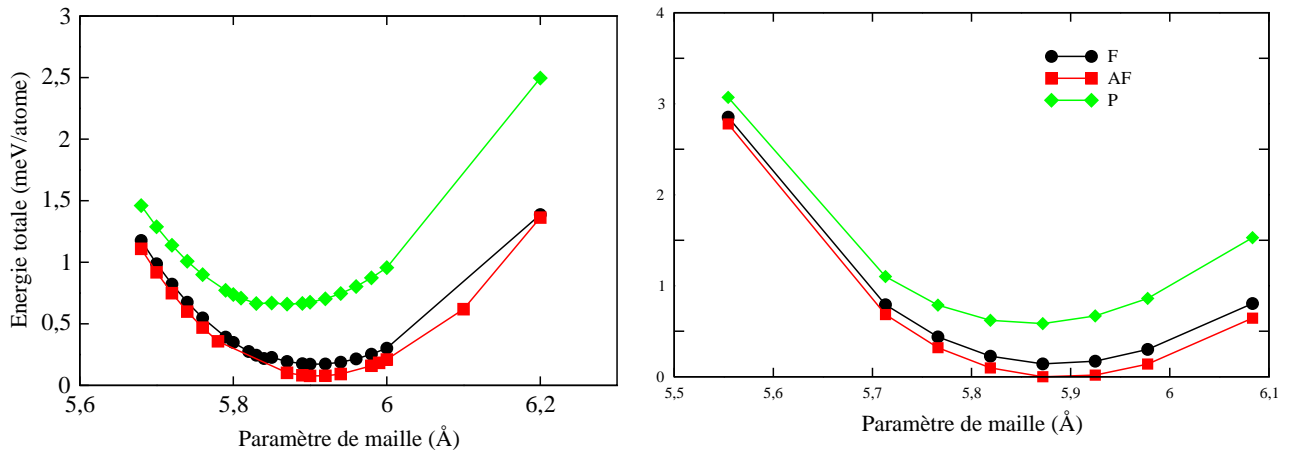


FIG. 2.6 – Énergie totale relative pour les trois solutions P, F et AF obtenues par le code DACAPO (gauche) et la méthode TB-LMTO-ASA [12] (droite) dans le cas du  $FeGe_2$ .

La figure 2.7 présente les moments magnétiques portés par les atomes de Fe dans le cas de la configuration (AF), présentant l'énergie totale la plus basse, et la configuration (F), moins stable avec une énergie de  $11 \text{ meV/atome}$  au-dessus. Les valeurs des moments magnétiques locaux sont de  $1.42 \mu_B$  dans le cas de la solution (F) et de  $1.57 \mu_B$  pour la solution (AF). La solution antiferromagnétique (AF), représentant l'état fondamental, est définie par un couplage antiferromagnétique dans les plans perpendiculaires au plan (001). On observe ainsi, un couplage ferromagnétique entre les atomes de fer premiers voisins (entre  $Fe_1$  et  $Fe_3$  et entre  $Fe_2$  et  $Fe_4$ ) et un couplage antiferromagnétique entre quatrièmes voisins (entre  $Fe_1$  et  $Fe_2$  et entre  $Fe_3$  et  $Fe_4$ ) ainsi qu'entre sixièmes voisins (entre  $Fe_1$  et  $Fe_4$  et entre  $Fe_2$  et  $Fe_3$ ). On note que les atomes de Fe voient leurs moments magnétiques diminués par rapport à ceux d'un environnement massif du Fe pur ( $2.2 \mu_B$ ) ; conséquence de l'interaction avec les atomes du Ge. Cette interaction introduit une polarisation marginale de  $0.04 \mu_B$  des atomes de Ge dans le cas de la solution (F) avec un couplage antiferromagnétique avec les atomes de fer. Cette polarisation des atomes de Ge disparaît dans le cas de la configuration (AF) pour des raisons de symétrie, ce qui est prévisible au vue des environnements atomiques décrits dans le paragraphe précédent. Ces résultats concernant le magnétisme du composé  $FeGe_2$  sont en très bon accord avec les mesures expérimentales [85] ainsi que les calculs de Siad et al. [11, 12] utilisant la méthode TB-LMTO-ASA.

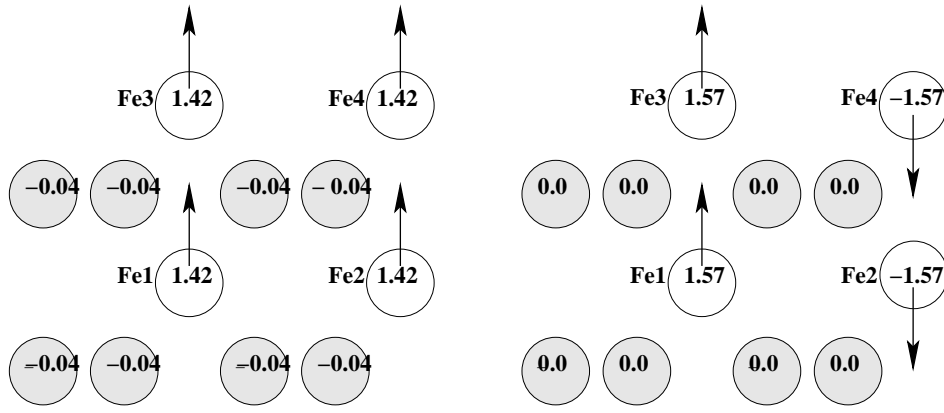


FIG. 2.7 – Moments magnétiques des atomes du Fe et de Ge dans le composé  $FeGe_2$  massif pour la solution F (gauche) et la solution AF (droite) calculés par la code DACAPO.

### 2.3.3 Magnétisme du Mn dans une matrice de Ge

Dans ce paragraphe, on rapportera nos résultats relatifs au composé  $MnGe_2$ . La même structure que celle de  $FeGe_2$  est adaptée. Sur la figure 2.8, on présente la variation de l'énergie totale relative à l'état fondamental en fonction du paramètre de réseau pour les trois solutions obtenues. En plus de la solution non magnétique (P), deux solutions magnétiques ont été trouvées ; une solution ferromagnétique (F) et une solution antiferromagnétique (AF). Contrairement au composé antiferromagnétique  $FeGe_2$ , ici c'est la solution (F) qui est la plus stable. Elle est suivie par la solution antiferromagnétique, puis vient la solution paramagnétique. L'écart énergétique entre la solution F et AF est de  $37.55 \text{ meV/atome}$ . Le paramètre d'équilibre calculé est de  $5.966 \text{ \AA}$ . Valeur légèrement différente de celle calculée par Siad et al. [12] ( $5.92 \text{ \AA}$ ). On note que la solution antiferromagnétique obtenue pour  $MnGe_2$  est différente de celle du  $FeGe_2$  (Fig. 2.6). En effet, dans ce composé au manganèse, on observe un couplage antiferromagnétique entre les atomes de Mn premiers voisins (entre  $Mn_1$  et  $Mn_3$  et entre  $Mn_2$  et  $Mn_4$ ) et entre quatrièmes voisins (entre  $Mn_1$  et  $Mn_2$  et entre  $Mn_3$  et  $Mn_4$ ). On remarque également que les trois solutions obtenues sont presque dégénérées pour des valeurs du paramètre de réseau inférieures à  $5.966 \text{ \AA}$ . Pour des paramètres supérieurs à la valeur du paramètre d'équilibre, la solution AF converge vers la solution non magnétique.

Les configurations magnétiques obtenues pour le paramètre de réseau optimum, sont représentées sur la figure 2.9. Comme pour le composé  $FeGe_2$ , on observe une diminution des valeurs des moments magnétiques des atomes de Mn comparés à ceux de Mn pur en volume ( $3 \mu_B$ ). Ils sont de  $0.8 \mu_B$  et  $1.7 \mu_B$  dans la solution AF et F, respectivement. Comme dans le cas du composé  $FeGe_2$ , une faible polarisation de  $0.07 \mu_B$  est induite sur les atomes de Ge par le manganèse dans la configuration (F), avec un couplage antiferromagnétique entre les moments magnétiques du Ge et ceux du Mn. Cette polarisation disparaît dans le cas d'un arrangement antiferromagnétique des moments magnétiques des atomes de Mn, pour des raisons de symétrie.

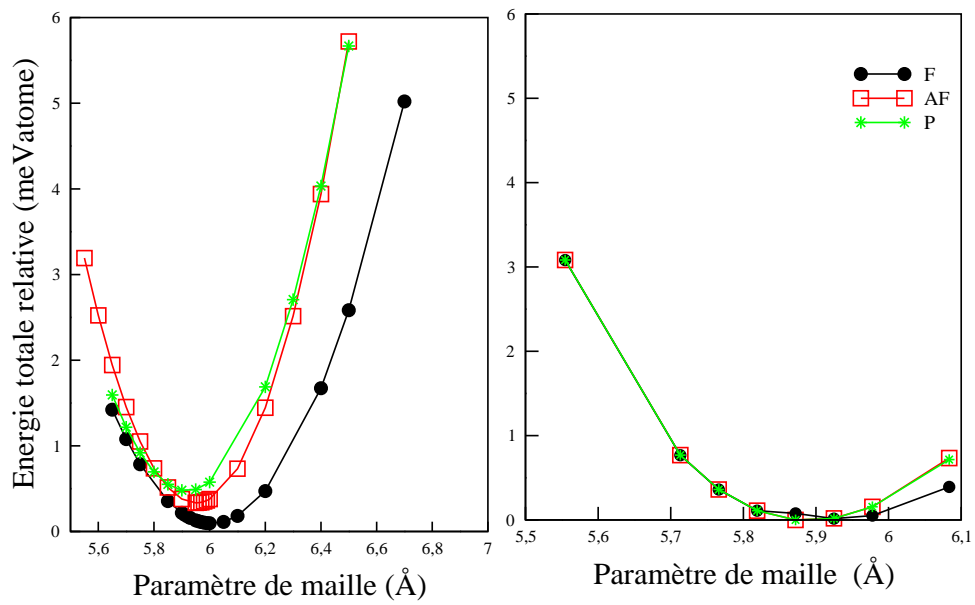


FIG. 2.8 – Energie totale relative pour les trois solutions P, F et AF obtenues par le code DACAPO (gauche) et la méthode TB-LMTO-ASA [12] (droite) dans le cas du  $MnGe_2$ .

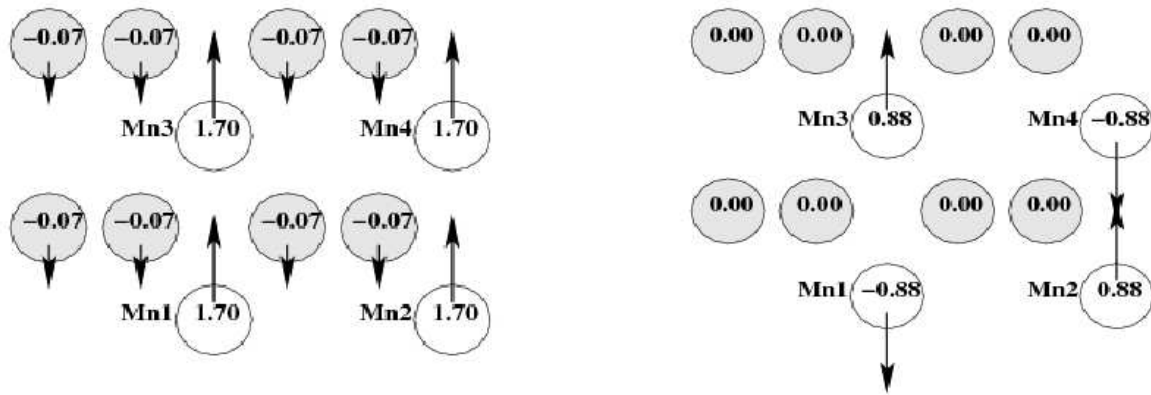


FIG. 2.9 – Moments magnétiques des atomes du Mn et de Ge dans le composé  $MnGe_2$  massif pour la solution F (gauche) et la solution AF (droite) calculés par le code DACAPO.

### 2.3.4 Disparition du magnétisme du Co dans le Ge

On présente maintenant les résultats de nos calculs concernant le composé  $CoGe_2$  avec la même structure géométrique que celle des composés  $FeGe_2$  et  $MnGe_2$  étudiés précédemment. On rappelle que le Co massif à l'état pur est ferromagnétique avec un moment magnétique de  $1.66 \mu_B$  par atome. Nos résultats montrent que l'insertion de cet élément magnétique dans la matrice du Ge conduit à la disparition totale de son magnétisme. En effet, toutes les configurations magnétiques envisagées au départ avec tous les différents couplages magnétiques possibles convergent vers la solution non magnétique. La figure 2.10 présente l'évolution de l'énergie totale en fonction du paramètre de maille. On observe que pour toutes les valeurs de ce paramètre de maille, il n'existe aucune solution magnétique. Le minimum de cette énergie correspond à un paramètre d'équilibre de  $5.86 \text{ \AA}$ . Ces résultats sont conformes aux résultats expérimentaux de Tsay et al. [100] ainsi qu'aux résultats théoriques de Siad et al. [12] qui ont montré que le Co et le Ni dans une matrice de Ge sont non magnétiques.

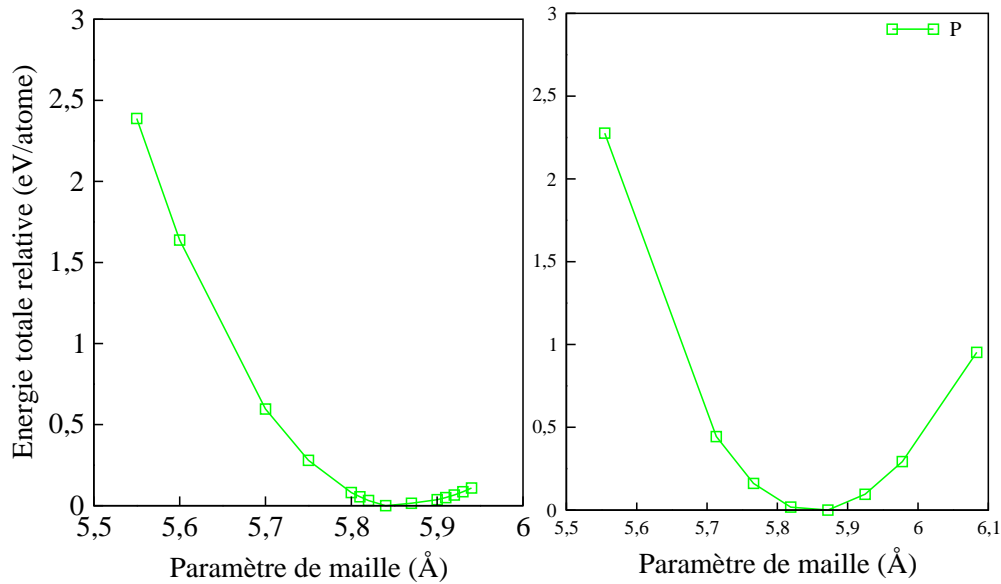


FIG. 2.10 – Énergie relative pour la seule solution P obtenue par le code DACAPO (gauche) et la méthode TB-LMTO-ASA [12] (droite) dans le cas du  $CoGe_2$ .

## 2.4 Magnétisme des composés $XGe$ ( $X=Fe, Co$ ) dans la structure diamant

Cette partie rapporte l'étude du comportement magnétique des métaux de transition Fe et Co dans une matrice de Ge dans une structure diamant. Le but étant de cerner le magnétisme de ces composés en vue de comprendre les processus de diffusion au niveau de l'interface X/Ge ( $X=Fe, Co$ ) (étude non entamée dans le cadre de cette thèse). Pour cela, on a utilisé le code *ab-initio* SIESTA, ce dernier est moins couteux en temps de calcul que le code DACAPO. Dans un premier temps, on détermine les pseudopotentiels des différents éléments chimiques Ge, Fe et Co qui entrent en jeu dans ces composés.

### 2.4.1 Pseudopotentiels de Fe, Co et Ge

Les pseudopotentiels de ces éléments sont calculés et optimisés de manière à reproduire les propriétés physiques simples de chacun de ces éléments purs à l'état massif. Parmi les grandeurs physiques qu'on a reproduit, il y a : le paramètre de maille, les moments magnétiques ainsi que la structure de bandes du semiconducteur Ge. Dans le tableau 2.1, on a présenté la configuration électronique considérée pour chaque élément ainsi que les rayons de coupures et le rayon de correction de coeur. Dans les deux dernières colonnes de ce tableau on trouve, respectivement, le paramètre de maille calculé et expérimental.

atome	configurations	$r_c$ (u.a.)				$r_{cor}$ (u.a.)	$a_{the.}$ (Å)	$a_{exp.}$ (Å)
Ge ( $z=32$ )	$4s^2 4p^2 4d^0 4f^0$	1.8	2.1	2.6	2.4	0.57	5.74	5.66[101]
Fe ( $z=26$ )	$4s^1 3d^7 4p^0 4f^0$	2.0	2.0	2.0	2.0	0.7	2.88 [102]	2.86[103]
Co ( $z=27$ )	$4s^1 3d^8 4p^0 4f^0$	2.0	2.0	2.0	2.0	0.75	3.58	3.54[104]

TAB. 2.1 – Configurations électroniques, rayons de coupures pour chaque orbitale, rayon de correction de coeur, paramètre de maille d'équilibre ( $a_{the.}$ ) et expérimental ( $a_{exp.}$ ) pour chaque atome considéré.

Pour le fer, de nombreux travaux ont été menés pour la détermination de son pseudopotentiel [51, 102, 105, 106]. Dans ce travail, on a utilisé le pseudopotentiel généré par Izequirdo et al. [102] où une étude détaillée du Fe a été réalisée en utilisant le pseudopotentiel donné dans le tableau 2.1. Ce pseudopotentiel reproduit bien les propriétés magnétiques et structurales d'un dimer de Fe ainsi que le Fe en volume.

Concernant le Co, il existe sous forme de différentes structures cristallographiques : cubique centré (cc), hexagonal compact (hc) et cubique à faces centrées (cfc). Le choix de l'étude de la structure cfc pour le cristal massif du Co est motivé par la symétrie cubique qui simplifie les calculs. En utilisant le pseudopotentiel du Co présenté dans le tableau 2.1, on a étudié la variation de l'énergie totale du Co ainsi que le moment magnétique correspondant en fonction du paramètre de réseau. Le minimum de l'énergie correspond à un paramètre d'équilibre de 3.58 Å et un moment magnétique de  $1.66 \mu_B$ . Valeurs très proches de l'expérience ( $a_{exp.} = 3.53$  Å,  $\mu_{exp.} = 1.61 \mu_B$ ) [104, 107] et s'avèrent, en plus, en très bon accord avec les résultats obtenus par la méthode TB-LMTO-ASA [108].

Pour le Germanium qui est un semi-conducteur à l'état pur, on a choisi d'optimiser un pseudo-potentiel qui décrit au mieux sa structure de bande. Le Ge pur cristallise dans une structure cubique diamant. Les calculs de la structure de bande, effectués avec le pseudopotentiel donné dans le tableau 2.1, produisent une structure de bande en accord qualitatif avec les observations expérimentales (Fig. 2.11). En effet, les deux gaps, direct et indirect, calculés sont, respectivement de 0.52 eV et 0.45 eV légèrement différents de l'expérience (0.89 eV et 0.66 eV). Cette sous estimation des valeurs des gaps plutôt attendue, elle est due essentiellement à l'approche DFT. Le paramètre de réseau calculé ( $a = 5.74\text{\AA}$ ) est quant à lui en bon accord avec le paramètre expérimental ( $a_{.exp} = 5.66\text{\AA}$ ).

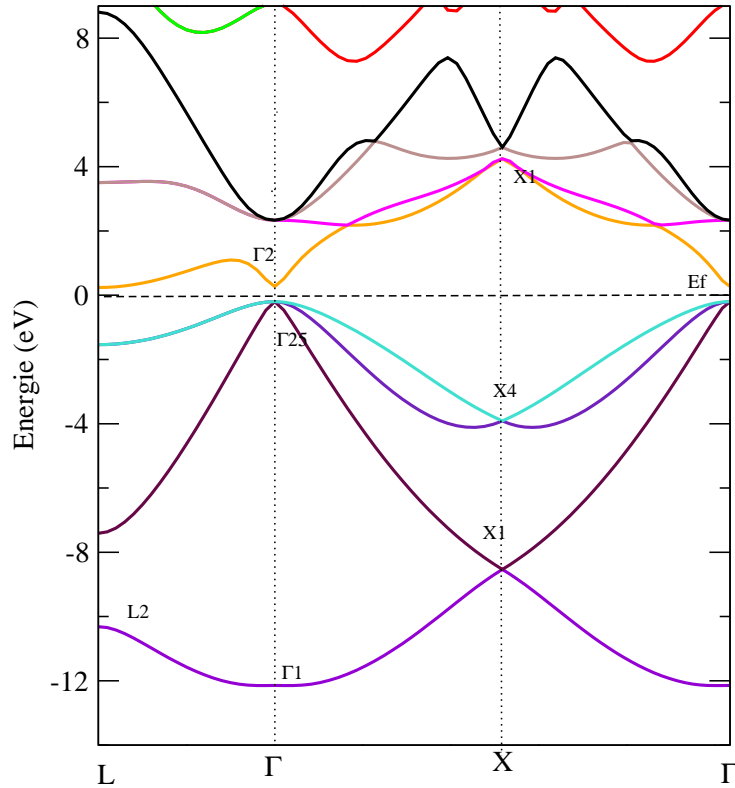


FIG. 2.11 – Structure de bandes du Germanium.

Enfin, on a également testé ces pseudopotentiels de Fe, Co et Ge pour calculer le magnétisme des composés  $FeGe_2$  et  $CoGe_2$  faite précédemment. Les résultats obtenus sont en très bon accord avec ceux calculés par le code DACAPO et la méthode TB-LMTO-ASA. De ce fait, ces pseudopotentiels seront utilisés par la suite pour l'étude du magnétisme dans les deux composés FeGe et CoGe en volume.

## 2.4.2 Fonctions de base

L'ensemble des fonctions de base qu'on a utilisé sont des orbitales double- $\xi$  polarisées. Les fonctions de base sont strictement confinées à l'aide d'un paramètre de décalage en énergie (énergie shift) de 0.02 Ry. Un autre paramètre important pour la précision sur

l'énergie totale, et notamment sur les forces, est l'énergie de coupure. En effet, augmenter l'énergie de coupure se traduit par une augmentation du nombre de fonctions de base, donc une augmentation du temps de calcul. Pour chacun des composés étudiés, l'étude de l'évolution de l'énergie totale du FeGe (CoGe) en fonction de l'énergie de coupure (Fig. 2.12) montre que la convergence est obtenue pour une valeur de 260 Ry. Cette valeur représente un bon compromis entre le temps de calcul et la précision des résultats. L'ensemble de nos calculs sont effectués avec cette valeur.

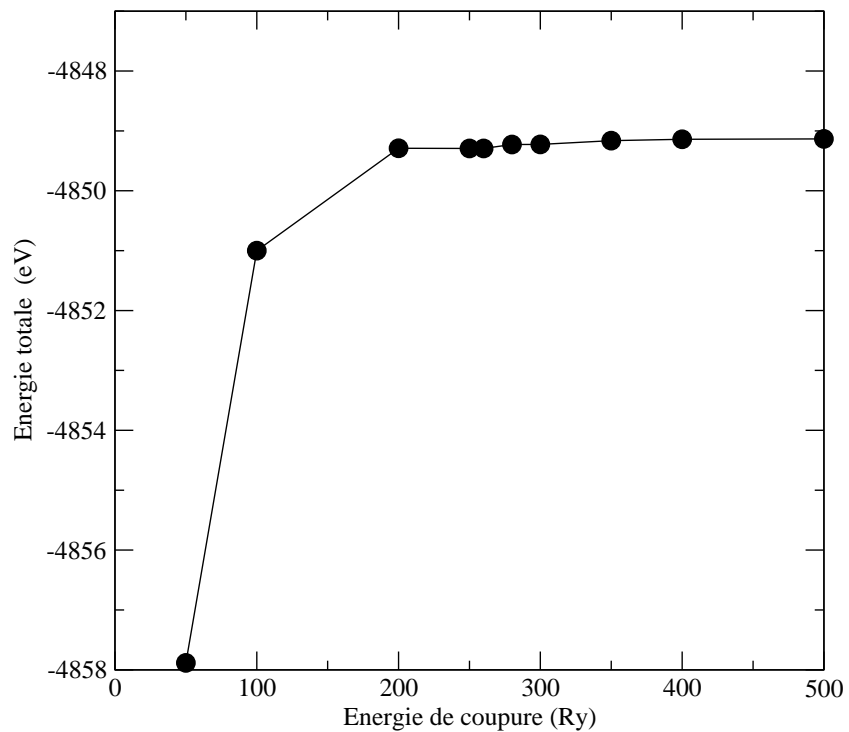


FIG. 2.12 – Convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure.

## 2.5 Environnement atomique local des composés XGe dans la structure diamant

L'interprétation des comportements magnétiques des composés XGe ( $X=Fe, Co$ ) nécessite la compréhension des interactions entre atomes proches voisins de ces derniers. Pour cela, avant d'entamer l'étude proprement dite du magnétisme des composés FeGe et CoGe, on décrit d'abord les environnements atomiques locaux dans ces composés. Le Germanium cristallise dans une structure cubique diamant, présente des plans atomiques (111) denses qui forment des réseaux 2D de symétrie hexagonale. Ces plans sont empilés périodiquement, chaque période étant composée de six plans suivant le schéma AA'-BB'-CC'-AA' représenté par la figure 2.13.

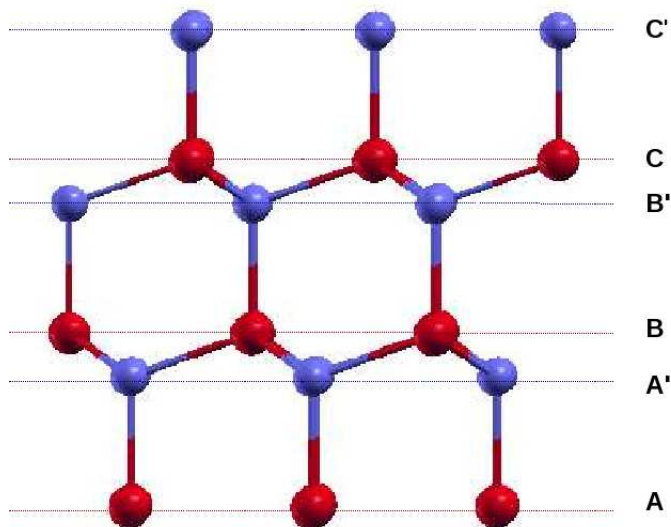


FIG. 2.13 – Empilement AA'BB'CC' de la structure diamant du composé FeGe. Les atomes de Fe sont en rouges et ceux du Ge sont en bleus.

Sur la figure 2.14, on représente une maille composée de trois atomes de Fe et trois atomes de Ge du composé FeGe ainsi qu'une projection suivant la direction (111). C'est à partir de cette maille que l'on a modélisé le réseau diamant des composés XGe ( $X = Fe, Co$ ) constitué d'un empilement d'un plan monoatomique de X ( $X = Fe, Co$ ) suivi d'un plan de Ge dans la direction (111).

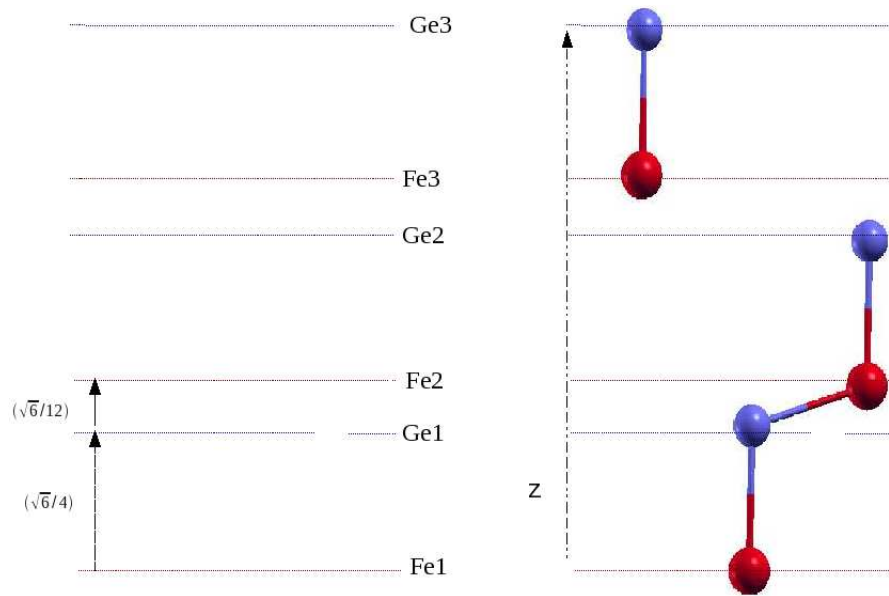


FIG. 2.14 – Projection des positions atomiques dans la structure FeGe en volume formée par une alternance de plans atomiques de Fe et Ge. Les distances sont exprimées en unité du paramètre de réseau  $a$ .

Dans nos calculs, afin d'envisager différents types de couplages magnétiques, on a considéré une maille double comportant 6 types d'atomes de fer  $Fe_i$  et 6 types d'atomes de germanium  $Ge_j$  ( $i, j=1, 2, 3, 4, 5, 6$ ). Cette maille double est constituée d'un empilement de la maille représentée sur la figure 2.14 sur elle même, dans la direction (111). L'environnement atomique d'un atome de transition X est représenté sur la figure 2.15, montrant la couche des atomes premiers, deuxièmes et troisièmes voisins. Dans le composé FeGe, un atome de  $Fe_1$  possède 4 atomes de germanium premiers plus proches voisins (1 atome  $Ge_1$  et 3 atomes  $Ge_6$ ) se trouvant à une distance de  $2.39 \text{ \AA}$ , 12 atomes de fer seconds voisins (6 atomes de type  $Fe_1$ , 3 atomes de type  $Fe_2$  et 3 atomes de type  $Fe_6$ ) se trouvant à la distance de  $3.91 \text{ \AA}$ , 12 atomes de germanium troisièmes voisins à une distance de  $4.58 \text{ \AA}$ , ainsi que 6 atomes de fer quatrièmes voisins (3 atomes  $Fe_2$  et 3 atomes  $Fe_6$ ) à la distance de  $5.53 \text{ \AA}$ . On note que les environnements atomiques locaux dans cette structure diamant sont totalement distincts de ceux de la structure tétragonale (§2.2).

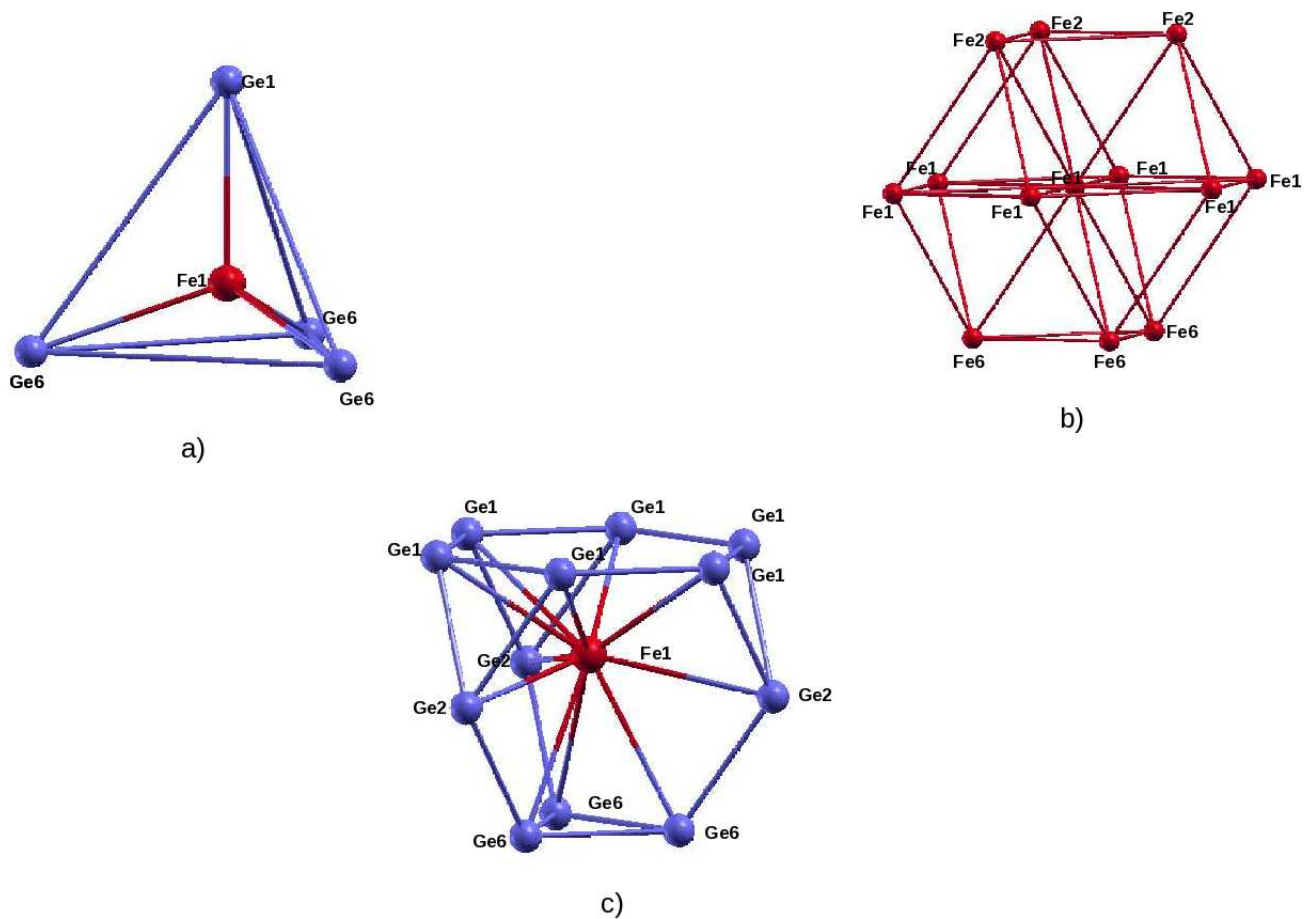


FIG. 2.15 – Environnement atomique d'un atome  $Fe_1$  a) couches des premiers voisins ; b) couches des seconds voisins ; c) couches des troisièmes voisins dans une structure diamant.

## 2.5.1 Magnétisme du composé FeGe

En utilisant la cellule double décrite précédemment, on a considéré la configuration non magnétique (P) ainsi que les quatre configurations magnétiques suivantes :

- i) Configuration ferromagnétique  $F$  : les couplages entre tous les moments magnétiques des atomes de Fe sont ferromagnétiques.
- ii) Configuration antiferromagnétique  $AF$  : les couplages entre tous les moments magnétiques des atomes de Fe sont ferromagnétiques dans le plan (111) et antiferromagnétiques entre plans atomiques (111).
- iii) Configuration antiferromagnétique  $AF_1$  : les couplages entre tous les moments magnétiques des atomes de Fe sont antiferromagnétiques dans le plan (111) et ferromagnétiques entre plans atomiques (111).
- iv) Configuration antiferromagnétique  $AF_2$  : les couplages entre tous les moments magnétiques des atomes de Fe sont antiferromagnétiques dans le plan et entre plans atomiques (111).

Seules les configurations P, F et AF ont été obtenues. La figure 2.16 représente la variation de l'énergie totale des trois configurations magnétiques étudiées : non magnétique (P), ferromagnétique (F) et antiferromagnétique (AF) en fonction du paramètre de réseau. La solution AF est la plus stable, la différence d'énergie entre les deux solutions magnétiques F et AF est de  $4.188 \text{ meV}/\text{atome}$ . La solution non magnétique présente une énergie totale beaucoup plus élevée. Le paramètre de maille d'équilibre calculé, minimisant l'énergie totale de l'état fondamental est de  $5.56 \text{ \AA}$ .

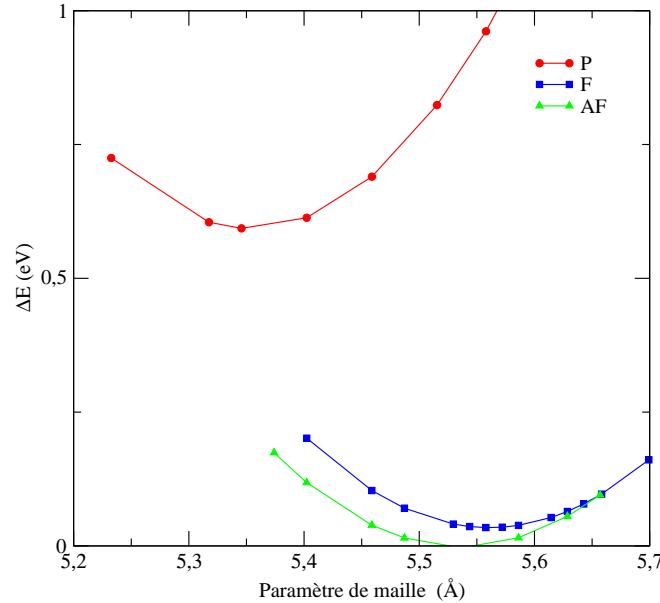


FIG. 2.16 – Variation de l'énergie totale du composé FeGe pour les solutions Paramagnétique (P), Ferromagnétique (F) et Antiferromagnétique (AF) en fonction du paramètre de réseau.

On a représenté sur la figure 2.17, les valeurs ainsi que les couplages des moments magnétiques, calculés pour le paramètre d'équilibre. On constate, une légère différence entre les moments magnétiques des atomes du Fe dans la configuration F ( $2.43 \mu_B$ ) et

dans la configuration AF ( $2.47 \mu_B$ ). Les atomes du Ge sont faiblement polarisés par les atomes du Fe dans les deux cas de configuration. Ils portent des moments magnétiques de  $0.39 \mu_B$  et  $0.2 \mu_B$  dans la solution F et AF, respectivement. On observe que le couplage entre les atomes de Fe et Ge est toujours antiferromagnétique dans la solution F.

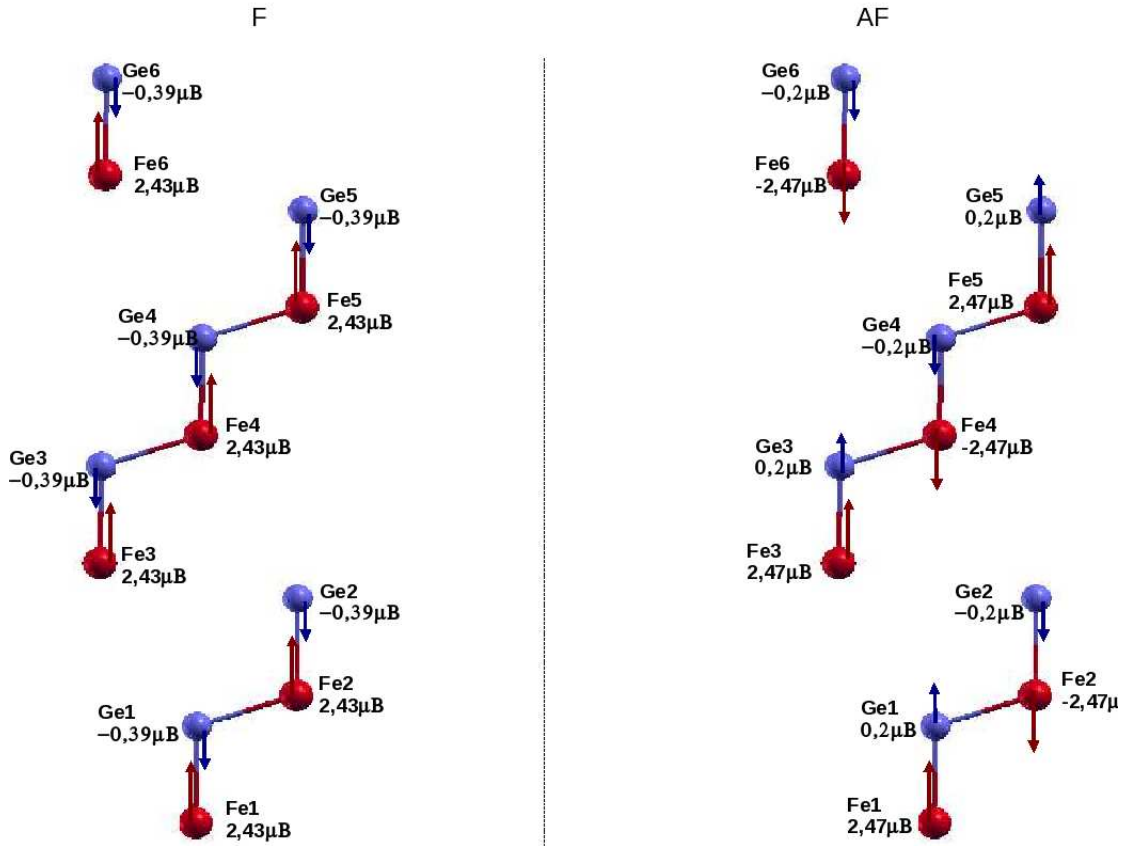


FIG. 2.17 – Moments magnétiques locaux des atomes de Fe et des atomes de Ge pour la configuration F et la configuration AF dans le composé FeGe en volume. Les atomes de fer sont représentés en rouges et ceux de germanium en bleus.

Contrairement au cas du composé  $FeGe_2$  où la polarisation des atomes de Ge est nulle dans la configuration AF, due à la symétrie de l'environnement des atomes de Ge, dans le composé FeGe, on observe bien une polarisation des atomes de Ge. Sur la figure 2.18, on représente les couplages entre les moments magnétiques des atomes de Ge et ceux des atomes de Fe dans la solution antiferromagnétique. On considère l'atome de germanium  $Ge_1$ . Il est entouré de 4 premiers voisins d'atomes de fer : 3 de type  $Fe_2$  et 1 autre de type  $Fe_1$ . On sait que le fer a toujours tendance à induire une polarisation du germanium antiparallèle à la sienne. Ainsi les 3 atomes de fer de type  $Fe_2$ , polarisés "down" induisent une polarisation "up" sur le  $Ge_1$  par contre l'atome de fer  $Fe_1$  polarisé "up" induit une polarisation "down" sur le même atome  $Ge_1$ . Ainsi la polarisation "up" qu'on observe sur  $Ge_1$  est celle imposée par les 3 atomes de type  $Fe_2$ , qui sont supérieurs en nombre par rapport à celle induite par un seul atome de type  $Fe_1$ . Les couplages AF entre des moments magnétiques des atomes de fer implique aussi les couplages AF entre plans des moments magnétiques des atomes de germanium.

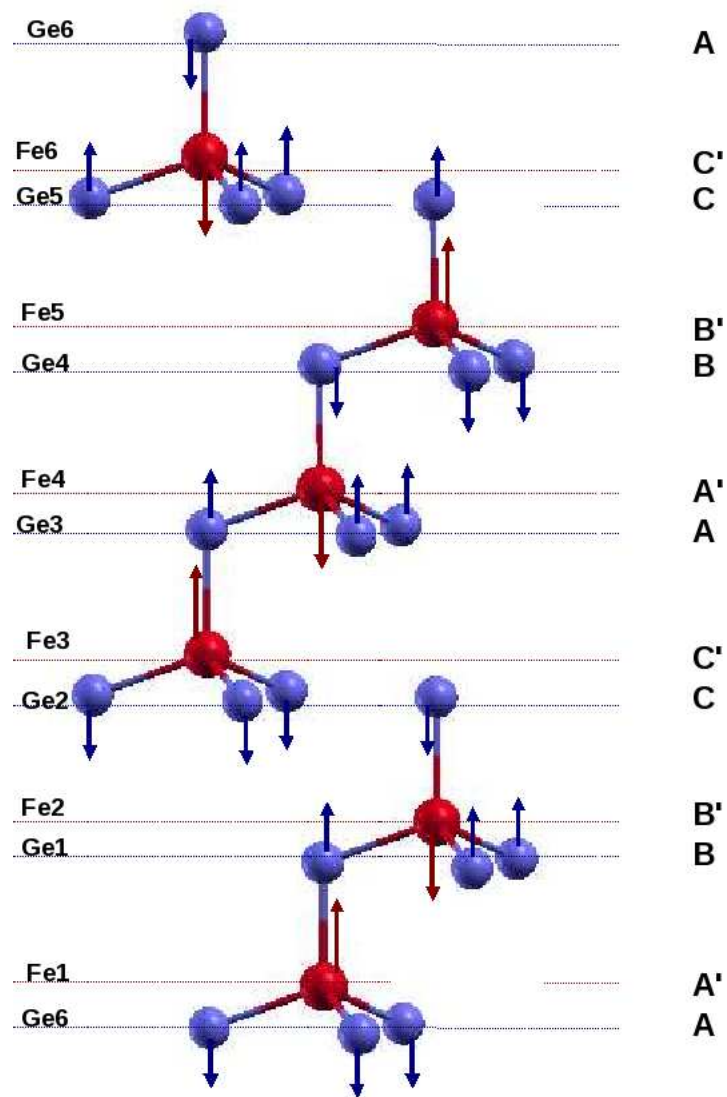


FIG. 2.18 – Couplages magnétiques entre les moments magnétiques des atomes de Fe et ceux induits sur les atomes de germanium, dans la configuration AF.

## 2.5.2 Magnétisme du composé CoGe

Comme dans le cas du composé  $FeGe$ , on a considéré la configuration non magnétique (P) ainsi que les quatre configurations magnétiques décrites dans la paragraphe précédent. Seule la solution non magnétique (P) existe. En effet, contrairement au composé  $FeGe$ , où les moments magnétiques des atomes de fer sont préservés, dans le composé CoGe, les moments magnétiques des atomes de cobalt disparaissent. La figure 2.19 présente la variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de réseau pour cette unique solution non magnétique obtenue. Même en augmentant le paramètre du réseau, aucune solution magnétique n'apparaît. Le paramètre d'équilibre correspondant au minimum d'énergie totale est de 5.32 Å.

Cette disparition des moments magnétiques des atomes de Co dans ce composé CoGe, comme dans le composé  $CoGe_2$ , peut s'expliquer par l'hybridation des orbitales "d" du Co avec les orbitales "s" du germanium, qui se traduit par une forte diminution de la densité d'états au niveau de Fermi (Fig. 2.20). En effet, le niveau de Fermi est loin du pic de la densité locale calculée pour un atome de Co, favorisant ainsi l'apparition d'un état non magnétique compte tenu du critère de Stoner.

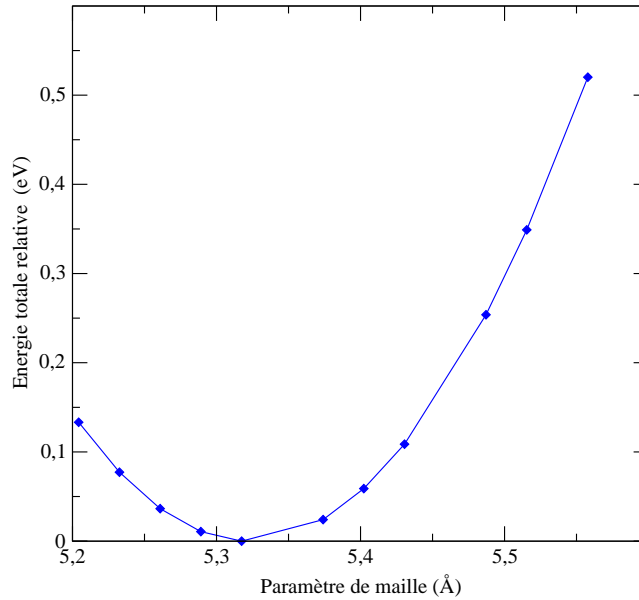


FIG. 2.19 – Variation de l'énergie totale du composé CoGe de l'unique solution convergée paramagnétique (P).

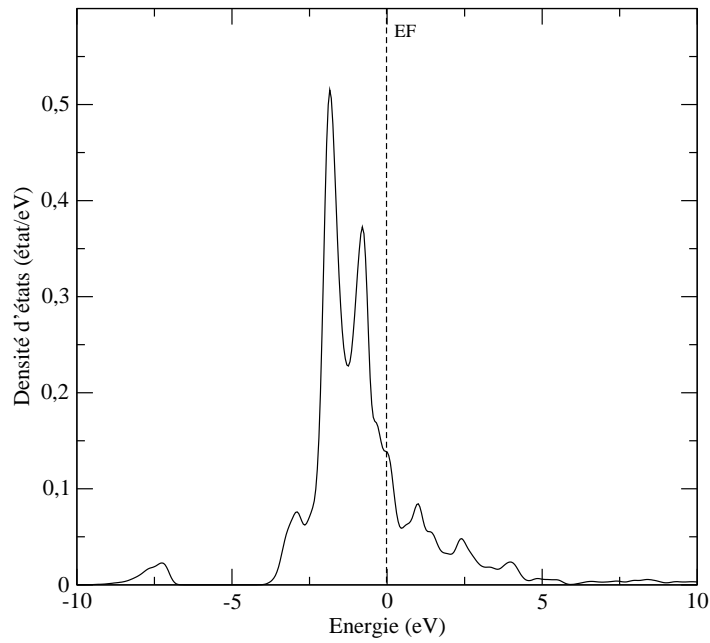


FIG. 2.20 – Densité d'états totale pour un atome de Co dans le composé CoGe paramagnétique en volume.

## 2.6 Conclusion

Dans ce chapitre, on a effectué une étude des propriétés magnétiques des composés  $XGe_2$  ( $X = Fe, Mn, Co$ ) à l'état massif en utilisant le code DACAPO, ainsi que celles des composés FeGe et CoGe dans une structure diamant par le code SIESTA. Le composé  $FeGe_2$ , de structure tétragonale, présente un environnement totalement différent de celui de FeGe ayant une structure diamant. Une comparaison entre les deux composés, nous permet de préciser l'effet de l'environnement atomique sur les propriétés magnétiques de ces composés. D'un point de vue magnétique, les deux systèmes sont antiferromagnétiques. Cependant, le couplage dans le FeGe est de type AF alors que dans le  $FeGe_2$  est de type  $AF_1$ . Les moments magnétiques du Fe dans le FeGe sont sensiblement le double de ceux du composé  $FeGe_2$ . Par ailleurs, les atomes du Ge présentent une polarisation magnétique induite par les atomes de fer dans la configuration AF de FeGe, tandis qu'elle est absente dans la configuration  $AF_1$  du  $FeGe_2$  à cause de la symétrie de l'environnement atomique.

Les densités d'états locales du Fe, dans les deux systèmes paramagnétiques FeGe,  $FeGe_2$  (Fig. 2.21) et  $MnGe_2$  présentent un pic au niveau de Fermi, ce qui favorise l'apparition du magnétisme selon le critère de Stoner. Par contre, la densité d'états locale sur un atome de Co dans les deux composés  $CoGe$  et  $CoGe_2$  présente une valeur très faible au niveau de Fermi, ce qui explique l'absence de magnétisme dans ces composés.

On a montré, que l'état fondamental des composés au fer est antiferromagnétique et les composés au cobalt est non magnétique dans les deux cas de structure tétragonale et diamant. Ces résultats sont en accord avec des observations expérimentales et d'autres calculs utilisant d'autres approches.

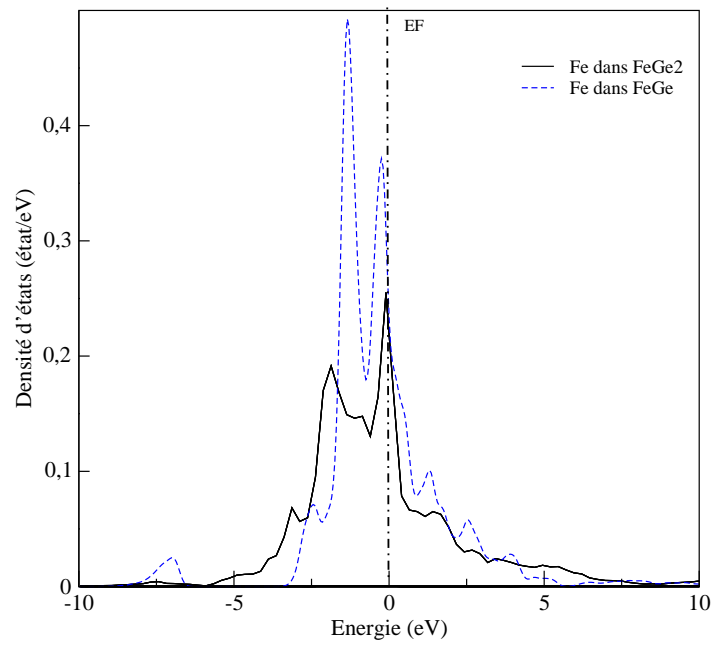


FIG. 2.21 – Densité d'états totale pour un atome de Fe dans le composé  $FeGe_2$  dans la structure tétragonale et dans le composé  $FeGe$  dans la structure diamant, dans l'état paramagnétique en volume.

Dans le chapitre suivants, on s'intéressera aux propriétés magnétiques des films minces de  $FeGe_2(001)$  dans la structure tétragonale et les films de  $FeGe(111)$  dans la structure diamant. Pour cela, on utilisera les deux codes DACAPO et SIESTA.

# Chapitre 3

## Films ultraminces des composés $nX_2m \text{ Ge}_4$ ( $X=\text{Fe, Co}$ ) et FeGe

### 3.1 Introduction

Dans le précédent chapitre, on a étudié et mis en évidence, dans le cas du massif, l'importance sur le magnétisme de l'environnement atomique (chimique) autour d'un atome de transition (Fe, Co). Dans le présent chapitre, on présentera les effets 2D sur les propriétés magnétiques à travers les films minces du composé  $X_2Ge_4(100)$  ( $X=\text{Fe, Co}$ ) en structure tétragonale et du composé  $FeGe(111)$  en structure diamant. On verra que non seulement l'épaisseur du film, mais aussi la nature chimique des plans de surface, influent considérablement le comportement magnétique des films étudiés.

On trouve dans la littérature un nombre important de travaux de recherche, tant théoriques qu'expérimentaux, concernant les propriétés magnétiques des interfaces entre métaux de transition ferromagnétiques et semiconducteurs. Les propriétés magnétiques et structurales des multicouches de Fe/Ge déposées sur Si(100) ont été rapportées par Singh et al. [109]. Ils ont obtenu pour le Fe un moment magnétique de  $1.3 \mu_B$ . Cette valeur, est supérieure à celle du Fe à l'interface Fe/Ge et Ge/Fe qui sont de l'ordre de  $1.08 \mu_B$  et  $0.8 \mu_B$ , respectivement. Les mesures expérimentales ont montré que le système Fe/Ge est ferromagnétique à la température ambiante avec un moment magnétique de  $1.05 \mu_B$ , valeur faible comparée à celle du volume ( $2.2 \mu_B$ ) [110, 111, 112]. En utilisant l'expérience MBE (Molecular Beam Epitaxy), Goswami et al. [113] ont expliqué l'existence de l'ordre ferromagnétique dans le système Fe/Ge par l'apparition de la phase  $Fe_3Ge_2$  lors du dépôt. Les mesures XRMCD (X-ray Magnetic Circular Dichroism) et RMS (Resonant Magnetic scattering) ont mis en évidence l'existence d'un très faible moment magnétique du Ge ( $-0.01 \mu_B$ ) à l'interface des multicouches Fe/Ge [114]. Une compression des plans (110) du Fe à l'interface de Fe/Ge(110) a été observée avec formation de l'alliage FeGe où le moment magnétique décroît du centre de Fe vers l'interface [115, 116, 117].

La croissance des films minces de Fe déposés sur Ge(111) à température ambiante analysés par LEED (Low Energy Electron Diffraction), montre la formation de l'alliage FeGe à partir d'une épaisseur de  $5.4 \text{ \AA}$  [118]. La formation de ces amas diminue en augmentant l'épaisseur du film. Une étude détaillée concernant la croissance, la structure électronique et le magnétisme des films minces de Fe-Ge déposés sur Ge(111), est

rapportée dans un récent article de Jaafar et al. [119]. La morphologie et la structure cristalline ont été étudiées par les expériences in situ STM (Scanning Tunnelling Microscopy), LEED et XRD (X-ray photoelectron Diffraction). Les propriétés magnétiques sont analysées par MOKE (Magneto-Optical Kerr Effect). Un film homogène est obtenu pour un pourcentage de 48 % de Ge. Sa structure cristalline est hexagonale de type  $Ni_2In$ . Les mesures magnétiques montrent que cette structure est ferromagnétique avec une température qui varie de 7 K à 450 K en fonction de la stoechiométrie.

Concernant les composés CoGe, peu d'études sont rapportées dans la littérature. Tsay et al. [100], ont étudié les propriétés magnétiques des couches interfaciales des films minces du Co/Ge suivant la direction (111). Ces études révèlent l'existence du Co aussi bien sous forme pur que sous forme d'alliage Co-Ge. Les mesures SMOKE et AES (Spectroscopie Electronique d'AUGER) ont montré que le composé Co-Ge est antiferromagnétique alors que les couches du Co sont ferromagnétiques à basses températures. Parin et al. [120, 121] ont montré que le magnétisme dans le composé Co-Ge-Co dépend de l'épaisseur du Co déposé, ainsi que des différentes phases cristallines du Co.

D'un point de vue théorique, les films minces  $X_2Ge_4(100)$  ( $X=Fe, Co, Mn, Ni$ ) de structure tétragonale de type  $CuAl_2$  ont été étudiés par Siad et al. [10, 12]. Ces auteurs ont montré que non seulement la taille des films, mais également la nature chimique des plans de surface, influent sur les valeurs des moments magnétiques locaux ainsi que sur leurs couplages. Ces auteurs ont montré que les surfaces de Ge ont tendance à réduire les moments magnétiques des atomes de transition. Dans le cas des films de  $Fe_2Ge_4(100)$ , ils ont observé une transition de l'ordre ferromagnétique, pour des films ultraminces, vers un ordre antiferromagnétique, quand on augmente l'épaisseur du film. Dans le cas des composés  $Co_2Ge_4$  et  $Ni_2Ge_4$ , paramagnétiques en volume, l'effet 2D fait apparaître le magnétisme dans les films du  $Co_2Ge_4$  qui se terminent par des atomes de Co. Alors que ceux contenant du Ni, ils restent non magnétiques quelque soit la taille des films et la nature chimique des plans des surfaces.

Dans le chapitre 2, on a montré qu'à l'état massif, le Fe dans une matrice de Ge est antiferromagnétique alors que le Co est paramagnétique. Les questions qui se posent alors sont : quel est le comportement magnétique de ces composés en films minces ? quel est l'influence de la relaxation atomique sur le magnétisme de ces films ? Avant d'entamer l'étude proprement dite, on rappelle qu'en général, le passage de l'état massif à des films minces modifie les propriétés magnétiques des composés étudiés. Ceci, peut s'expliquer par la différence de l'environnement atomique de l'atome de transition en volume et en films minces. En effet, un atome magnétique X ( $X=Fe, Co$ ) dans la structure tétragonale en volume a deux atomes de type X en premiers plus proches voisins et huit atomes de Ge en deuxièmes plus proches voisins (§2.2). Cependant, cet atome en surface est entouré d'un seul atome de type X et quatre atomes de Ge en premiers et deuxièmes plus proches voisins, respectivement. De même, dans la structure diamant de FeGe à l'état massif, un atome de Fe est entouré de quatre atomes de Ge en premiers plus proches voisins. Par ailleurs, un atome en surface a trois atomes de Ge en plus proches voisins. Par conséquent, on s'attend à ce que la présence d'une surface modifie de façon significative le comportement magnétique de ces matériaux.

Dans ce qui suit, on entamera notre étude proprement dite, les films minces de  $nX_2mGe_4(100)$  ( $X=Fe, Co$ ) dans la structure tétragonale par le code DACAPO, et les films FeGe(111) dans la structure diamant via le code SIESTA.

## 3.2 Modélisation structurale des films dans la structure tétragonale

Les films de  $Fe_2Ge_4(001)$  dans la structure tétragonale sont modélisés par un empilement de plans atomiques de Fe et Ge suivant la direction (001). La figure (3.1) représente la super-cellule permettant de modéliser un film de 13 plans atomiques, 7 plans de Fe et 6 plans de Ge. Afin d'exploiter la périodicité dans la direction (001), un espace vide d'environ 10 Å est inséré entre les films. Dans ce qui suit, on désignera par  $nX_2mGe_4$  (X=Fe, Co) un film de (n+m) plans atomiques, avec n plans de X et m plans de Ge. Dans chaque plan de X, on considère deux types de sites atomiques, et sur chaque plan de Ge, quatre types de sites. Des épaisseurs de cinq couches atomiques ( $3Fe_22Ge_4$ ) à treize couches atomiques ( $7Fe_26Ge_4$ ) sont étudiées. Le plan de surface des films peut être un plan de X ou un plan de Ge. Les calculs sont effectués par le code DACAPO, décrit dans le chapitre 1, en utilisant le paramètre d'équilibre calculé en volume ( $a=5.909$  Å). L'énergie de coupure est prise égale à 400 eV et le nombre de points k dans la première zone de Brillouin est pris égal à (6x6x1). Dans notre étude, on a tenu compte de la relaxation entre les plans atomiques dans la direction (001) du film. Pour décrire ces phénomènes de relaxation, on calculera les taux de relaxation  $\delta_{i+1,i}$  des distances entre les plans atomiques successifs  $i$  et  $i + 1$  donnés par :

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

où  $d_i$  et  $\tilde{d}_i$  sont les distances entre le plan  $i$  et le plan central du film sans relaxation et après relaxation, respectivement.

## 3.3 Magnétisme des films minces $nFe_2mGe_4(100)$ dans la structure tétragonale

Après avoir étudié le magnétisme à l'état massif du composé  $FeGe_2$ , on étudiera les propriétés magnétiques de ce composé sous forme de films ultra-minces en utilisant le code DACAPO. On a considéré tous les couplages magnétiques possibles entre les atomes de Fe. Pour chacune des épaisseurs de films qu'on a étudié, on a obtenu uniquement deux types de couplages magnétiques : ferromagnétique (F) et antiferromagnétique (AF). Ces deux configurations magnétiques sont représentées sur la figure 3.2 dans le cas d'un film de treize plans atomiques : 7 plans de Fe et 6 plans de Ge. La figure de gauche représente les couplages ferromagnétiques entre tous les atomes de fer et la figure de droite représente les couplages antiferromagnétiques dans les plans de fer et ferromagnétiques entre atomes de fer premiers voisins. On note qu'une étude basée sur la méthode TB-LMTO-ASA a été utilisée par Siad et al. [12] pour calculer les propriétés magnétiques de ces films, mais sans tenir compte des phénomènes de relaxation atomique. Leurs résultats montrent aussi, l'existence d'uniquement deux des types de couplages magnétiques montrés sur la figure 3.2.

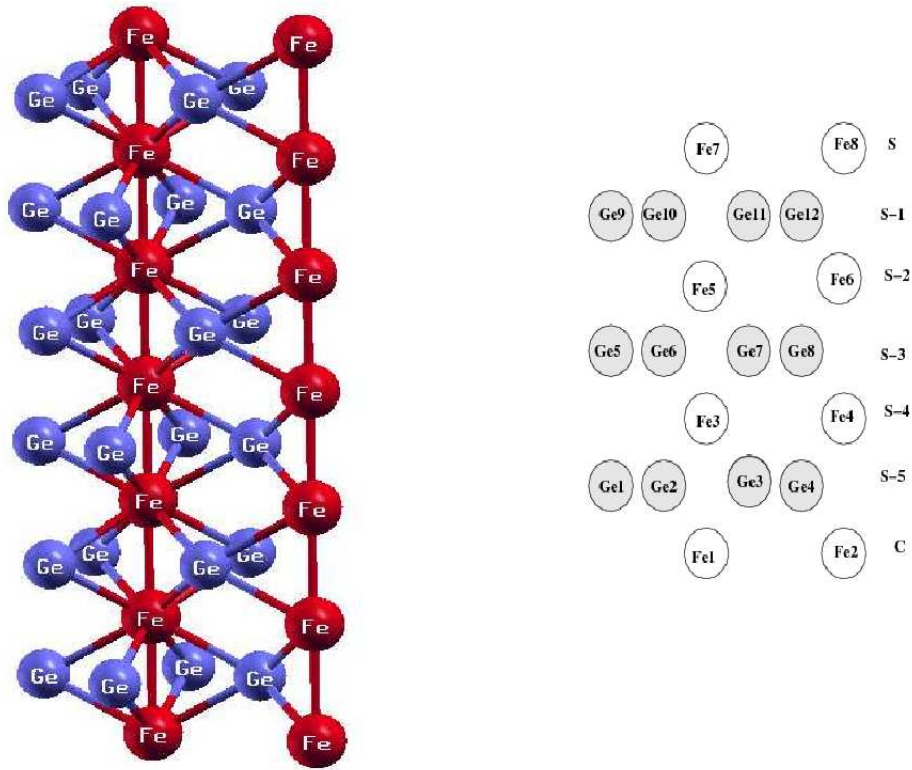


FIG. 3.1 – Super-cellule des films minces de  $nFe_2mGe_4(100)$ , cas de  $7Fe_26Ge_4(100)$ . Les notations (S) et (C) désignent respectivement, le plan de surface et le plan central du film.

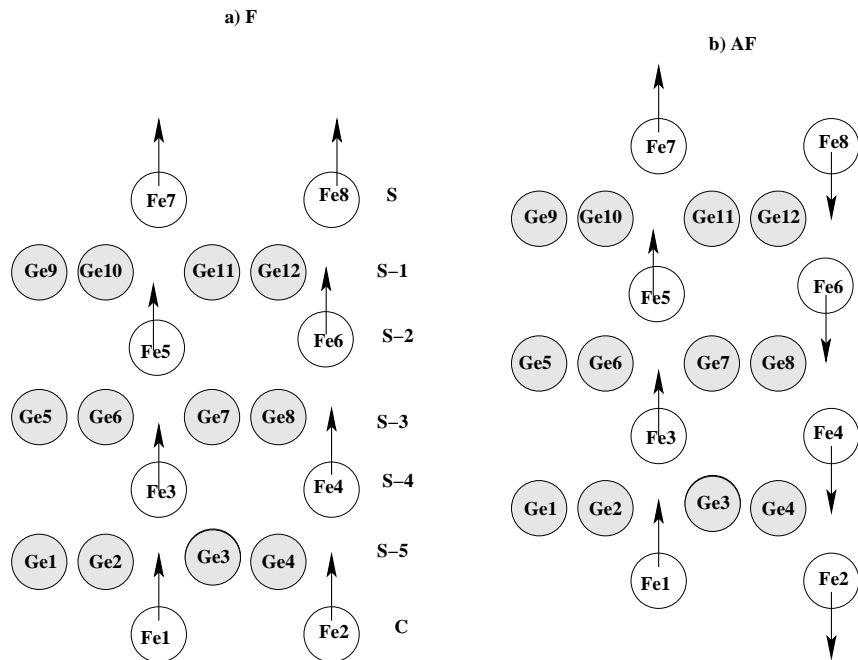


FIG. 3.2 – Illustration, dans le cas du film de  $7Fe_26Ge_4(100)$ , des configurations magnétiques obtenues a) ferromagnétique F ; b) antiferromagnétique AF. Les notations (S) et (C) désignent respectivement, le plan de surface et le plan central du film.

### 3.3.1 Epaisseur de cinq couches atomiques ( $3Fe_22Ge_4$ )

On a entamé notre étude par le film de cinq couches atomiques (5 CA) avec des plans de surface en Fe. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 3.1. Contrairement au volume qui est antiferromagnétique (AF), l'état le plus stable pour ces films relaxé et non relaxé est ferromagnétique (F). La différence d'énergie entre la solution F et AF est de  $10.27 \text{ meV/atome}$ . Ce résultat est intéressant, car il montre que l'effet de surface peut stabiliser une structure magnétique instable à l'état massif.

Configurations magnétiques		F			AF		
		non relaxé	relaxé suivant z		non relaxé	relaxé suivant z	
i		$\mu_i$	$\mu_i$	$\delta_{i+1,i}$	$\mu_i$	$\mu_i$	$\delta_{i+1,i}$
1	Fe(S)	2.78	2.51	-18.9	2.73	2.51	-15.5
2	Ge(S-1)	-0.04	-0.05	8.5	0.0	0.0	3.9
3	Fe(C)	1.67	1.85	00	1.54	1.63	00
$\Delta E \text{ (meV/atome)}$		30.64	<b>0.0</b>		43.1	<b>10.27</b>	

TAB. 3.1 – Moments magnétiques locaux  $\mu_i$  de Fe et Ge (exprimés en  $\mu_B$ ) à l'état stable ferromagnétique (F) et à l'état métastable antiferromagnétique (AF) pour une épaisseur de  $3Fe_22Ge_4$ . Les notations (S) et (C) désignent respectivement, le plan de surface et le plan central du film.  $\delta_{i+1,i}$  (en %) est le taux de relaxation des distances inter-plans Fe-Ge.  $\Delta E$  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.

Dans les deux solutions magnétiques, les atomes de Fe(S) en surface sont caractérisés par des moments magnétiques relativement élevés,  $2.78 \mu_B$  dans la solution F et  $2.73 \mu_B$  dans la solution AF comparés à ceux de la couche central (Fe(C)) qui portent des moments magnétiques de  $1.67 \mu_B$  et  $1.54 \mu_B$  dans la solution F et AF, respectivement. Cette augmentation s'explique par le nombre de coordination réduit en surface par rapport à un atome du plan central. En effet, l'atome Fe(S) a un seul atome de Fe en premier plus proche voisin alors qu'un atome du plan central est entouré de deux atomes de Fe en premiers plus proches voisins ; même environnement que celui de l'état massif. On montre sur la figure (3.3) la densité d'états calculée pour un atome de Fe(S) en surface et un atome Fe(C) du plan central. On constate que la densité d'états locale de Fe(S) diffère de la densité d'états de Fe(C). La diminution du nombre de voisins en surface entraîne un rétrécissement de la densité d'états locale et favorise ainsi le magnétisme.

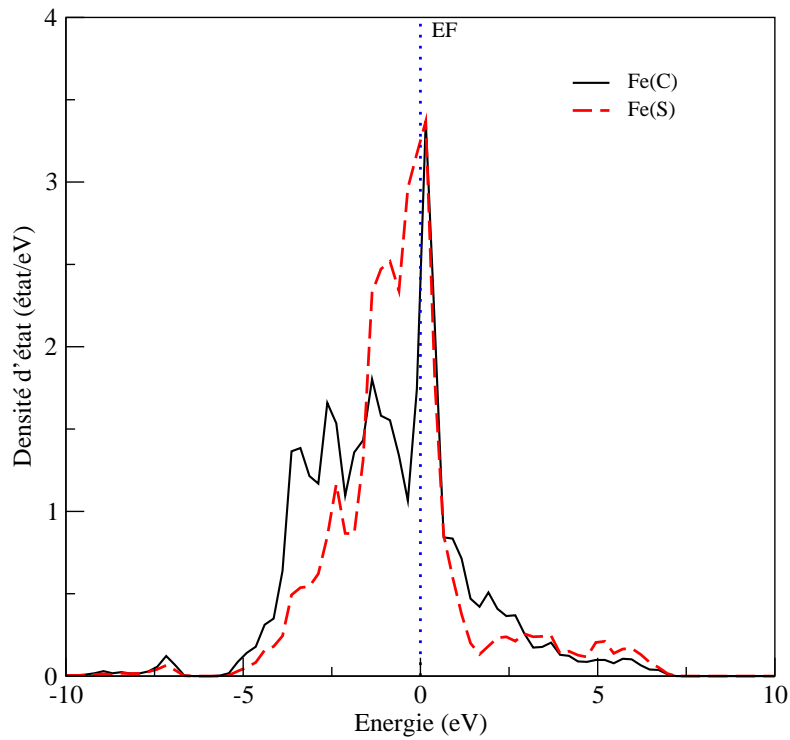


FIG. 3.3 – Densités d'états partielles 'd', locale pour un atome de Fe en surface (S) et sur le plan central (C). L'énergie de Fermi  $E_f$  est considérée comme étant l'origine des énergies.

On montre aussi que les atomes de Fe(S) en surface du film relaxé portent des moments magnétiques moins importants que ceux du film non relaxé. Ils sont de l'ordre de  $2.51 \mu_B$  pour les deux solutions F et AF. Ce résultat s'explique par l'existence d'une contraction de 18.9 % de la distance inter-plans Fe(S)-Ge(S-1) dans la solution F et 15.5 % dans la solution AF, ce qui conduit à un rapprochement entre les couches atomiques de Fe et Ge. Donc, à une plus forte hybridation entre les atomes de Fe et Ge, qui a pour résultat la réduction des moments magnétiques des atomes de Fe(S) comparés au cas non relaxé. En revanche, à l'intérieur de ces films, une augmentation des moments magnétiques des atomes de Fe(C) est obtenue par rapport au film non relaxé. Ceci est une conséquence de l'expansion des distances entre les plans internes qui conduit à un éloignement entre les atomes Fe et Ge. Donc, à moins d'hybridation entre les atomes de Fe et Ge. Cette expansion est de l'ordre de 8.5 % et 3.9 % dans la solution F et AF, respectivement.

Comme dans le cas du volume, le couplage F entre les atomes de Fe conduit à une faible polarisation magnétique de  $-0.04 \mu_B$  des atomes du Ge. Le couplage entre les atomes de Fe et Ge est antiferromagnétique. Cependant, la symétrie du couplage AF entre les atomes de Fe conduit à une polarisation nulle des atomes du Ge.

### 3.3.2 Epaisseur de sept couches atomiques ( $3Fe_24Ge_4$ )

Pour une épaisseur de 7 CA, le plan de surface est occupé par des atomes de Ge. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau (3.2). Comme dans le cas de  $3Fe_22Ge_4$ , la solution F est l'état de basse énergie pour un film constitué de 7 CA. La solution AF est de  $4.89 \text{ meV/atome}$  supérieure en énergie que la solution F dans le film relaxé.

Configurations magnétiques		F			AF		
		non relaxé	relaxé suivant z		non relaxé	relaxé suivant z	
i		$\mu_i$	$\mu_i$	$\delta_{i+1,i}$	$\mu_i$	$\mu_i$	$\delta_{i+1,i}$
1	Ge(S)	-0.006	-0.003	-13.0	0.0	0.0	-15.7
2	Fe(S-1)	1.48	1.23	1.4	1.56	1.09	0.6
3	Ge(S-2)	-0.04	-0.04	5.4	0.0	0.0	5.5
4	Fe(C)	1.55	1.84	00	1.56	1.91	00
$\Delta E \text{ (meV/atome)}$		23.68	<b>0.0</b>		32.9	<b>4.89</b>	

TAB. 3.2 – Moments magnétiques locaux  $\mu_i$  de Fe et Ge (exprimés en  $\mu_B$ ) à l'état stable ferromagnétique (F) et à l'état métastable antiferromagnétique (AF) pour une épaisseur de  $3Fe_24Ge_4$ . Les notations (S) et (C) désignent respectivement, le plan de surface et le plan central du film.  $\delta_{i+1,i}$  (en %) est le taux de relaxation des distances inter-plans Fe-Ge.  $\Delta E$  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.

A la lecture du tableau (3.2), on peut remarquer que l'effet de surface sur l'ordre de grandeur des moments magnétiques de ce système est très faible. En effet, dans la solution AF, les moments magnétiques des atomes de Ge se trouvant en surface ne présentent aucun magnétisme et ils ont de très faibles moments magnétiques dans la solution F ( $-0.006 \mu_B$ ). En revanche, à l'intérieur du film, les atomes du Ge sont polarisés par les atomes de Fe qui sont couplés ferromagnétiquement. Ces derniers portent des moments magnétiques de l'ordre de  $0.04 \mu_B$ . Par conséquent, l'effet de surface ne peut donc induire à lui seul un moment magnétique à la surface. Il est nécessaire d'avoir des atomes ferromagnétiques avec de forts moments magnétiques à la surface.

On note aussi que les atomes de la subsurface Fe(S-1) dans le film non relaxé exhibent un moment magnétique de l'ordre de  $1.5 \mu_B$  dans les deux solutions F et AF. Ces moments magnétiques sont réduits dans le cas du film relaxé. Ils sont de  $1.23 \mu_B$  dans la solution F et  $1.09 \mu_B$  dans la solution AF. Cette réduction des moments magnétiques est conséquence de la contraction de la distance inter-plans Ge(S)-Fe(S-1), qui est de 13 % et 15.7 % dans la solution F et AF, respectivement. Cependant, sous l'effet de l'expansion de la distance inter-plans Fe(C)-Ge(S-2), qui est de l'ordre de 5%, une croissance de 18.7 % et 22.4 % des moments magnétiques de Fe(C) dans la solution F et AF, respectivement est obtenue dans le film relaxé comparé au cas non relaxé.

### 3.3.3 Epaisseur de neuf couches atomiques ( $5Fe_24Ge_4$ )

Le tableau 3.3 récapitule l'ensemble des grandeurs physiques calculées pour les deux solutions magnétiques convergées (F et AF) dans un film d'épaisseur 9 CA. On note que dans ce film, la surface est un plan atomique de Fe et que pour cette épaisseur, seuls les trois derniers plans atomiques sont relaxés : Fe(S), Ge(S-1) et Fe(S-2).

Configurations magnétiques		F			AF		
		non relaxé	relaxé suivant z		non relaxé	relaxé suivant z	
i		$\mu_i$	$\mu_i$	$\delta_{i+1,i}$	$\mu_i$	$\mu_i$	$\delta_{i+1,i}$
1	Fe(S)	2.73	2.37	-25.7	2.73	2.41	-25.7
2	Ge(S-1)	-0.05	-0.05	15.2	0.0	0.0	15.9
3	Fe(S-2)	1.51	1.58	-7.2	1.56	1.59	-8.3
4	Ge(S-3)	-0.04	-0.05	00	0.0	0.0	00
5	Fe(C)	1.42	1.6	00	1.52	1.64	00
$\Delta E(\text{rel.})$ ( $meV/\text{atome}$ )		36.88	<b>0.0</b>		37.30	<b>0.5</b>	

TAB. 3.3 – Moments magnétiques locaux  $\mu_i$  de Fe et Ge (exprimés en  $\mu_B$ ) à l'état stable ferromagnétique (F) et à l'état métastable antiferromagnétique (AF) pour une épaisseur de  $5Fe_24Ge_4$ . Les notations (S) et (C) désignent respectivement, le plan de surface et le plan central du film.  $\delta_{i+1,i}$  (en %) est le taux de relaxation des distances inter-plans Fe-Ge.  $\Delta E$  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.

Nos calculs montrent que les films relaxé et non relaxé sont ferromagnétiques. Les deux solutions magnétiques F et AF obtenues dans ces films sont presque dégénérées, la différence d'énergie calculée est de l'ordre de  $0.5 meV/\text{atome}$  dans le film relaxé. Il est important de remarquer que l'écart énergétique entre les deux solutions magnétiques obtenues diminue lorsque l'épaisseur du film augmente. En effet, pour un film comportant 5 CA, la différence d'énergie est de  $10.27 meV/\text{atome}$ , elle est de  $4.89 meV/\text{atome}$  pour une épaisseur de 7 CA.

Les deux solutions magnétiques F et AF présentent des moments magnétiques de même ordre de grandeurs où une légère différence entre ces derniers est obtenue. Comme le nombre de coordination influe fortement sur l'ordre magnétique en surface, on pourrait s'attendre à un moment magnétique élevé en surface. Effectivement, les moments magnétiques des atomes de Fe calculés en surface sont élevés par rapport à l'intérieur du film. Ils sont de l'ordre de  $2.7 \mu_B$ . Ces moments magnétiques sont réduits dans le film relaxé, à cause de la forte contraction de la distance inter-plans Fe(S)-Ge(S-1) (25.7 %) et l'expansion de la distance Ge(S-1)-Fe(S-2) (15.2 %). Ils passent de  $2.7 \mu_B$  à  $2.4 \mu_B$  après relaxation des distances inter-plans. Les atomes Fe(S-2) portent des moments magnétiques ( $1.5 \mu_B$ ), moins importants que ceux de la surface. Une légère augmentation de ces moments magnétiques ( $1.6 \mu_B$ ) est obtenue dans le film relaxé à cause de la faible contraction de la distance Ge(S-3)-Fe(S-2). Par ailleurs, les atomes du plan central Fe(C) ont des moments magnétiques identiques à ceux calculés à l'état massif. Ils sont de  $1.42 \mu_B$  dans la solution F et  $1.52 \mu_B$  dans la solution AF. On note aussi que les atomes de Ge sont faiblement et négativement polarisés dans la solution

F alors qu'ils portent des moments magnétiques nuls dans la solution AF pour des raisons de symétrie.

### 3.3.4 Epaisseur de onze couches atomiques ( $5Fe_26Ge_4$ )

Pour une épaisseur de 11 CA, les atomes de Ge sont localisés en surface et chaque plan de Fe se trouve inséré entre deux plans de Ge. Les résultats obtenus (tableau 3.4) indiquent que l'état fondamental est F et que les deux solutions F et AF sont presque dégénérées, l'écart énergétique entre les deux solutions magnétiques n'est que de l'ordre de  $1.34 \text{ meV/atome}$ , valeur faible par rapport à celle obtenue dans le cas d'un film de 7 CA ( $3Fe_24Ge_4$ ) où le Ge se trouve en surface ( $4.89 \text{ meV/atome}$ ).

Configurations magnétiques		F			AF		
		non relaxé	relaxé suivant z		non relaxé	relaxé suivant z	
i		$\mu_i$	$\mu_i$	$\delta_{i+1,i}$	$\mu_i$	$\mu_i$	$\delta_{i+1,i}$
1	Ge(S)	-0.003	-0.005	-14.1	0.0	0.0	-15.9
2	Fe(S-1)	1.49	1.21	-0.2	1.6	1.21	1.4
3	Ge(S-2)	-0.03	-0.03	4.4	0.0	0.0	4.2
4	Fe(S-3)	1.49	1.59	00	1.6	1.7	00
5	Ge(S-4)	-0.04	-0.04	00	0.0	0.0	00
6	Fe(C)	1.43	1.44	00	1.58	1.48	00
$\Delta \text{ (meV/atome)}$		16.35	<b>0.0</b>		17.78	<b>1.34</b>	

TAB. 3.4 – Moments magnétiques locaux  $\mu_i$  de Fe et Ge (exprimés en  $\mu_B$ ) à l'état stable ferromagnétique (F) et à l'état métastable antiferromagnétique (AF) pour une épaisseur de  $5Fe_26Ge_4$ . Les notations (S) et (C) désignent respectivement, le plan de surface et le plan central du film.  $\delta_{i+1,i}$  (en %) est le taux de relaxation des distances inter-plans Fe-Ge.  $\Delta E$  est la différence d'énergie totales relative à l'état fondamental, pour les deux configurations magnétiques F et AF dans les cas relaxé et non relaxé.

Comme dans le cas d'un film comportant 7 CA, l'effet de surface est faible sur le magnétisme des atomes de Ge(S). Ces derniers portent des moments magnétiques très faibles ( $-0.003 \mu_B$ ) en surface. A l'intérieur du film, le couplage F entre les atomes de Fe conduit à une polarisation de  $-0.03 \mu_B$  des atomes de Ge et la symétrie du couplage AF entre les atomes de Fe conduit à des moments magnétiques nuls des atomes du Ge dans la solution AF.

Une tendance vers le volume est observée dans les couches internes de ces films où les moments magnétiques des atomes de Fe calculés sont proches de ceux obtenus en volume qui sont de  $1.42 \mu_B$  dans la solution F et  $1.57 \mu_B$  dans la solution AF. En effet, dans la solution F, les atomes de Fe(S-1), Fe(S-3) et Fe(C) ont des moments magnétiques de  $1.49 \mu_B$ ,  $1.49 \mu_B$  et  $1.43 \mu_B$ , respectivement. Ils diffèrent légèrement de ceux de l'état fondamental qui sont de  $1.6 \mu_B$  pour Fe(S-1) et Fe(S-3) et de  $1.58 \mu_B$  pour Fe(C).

Pour cette épaisseur, seuls les plans Ge(S), Fe(S-1) et Ge(S-2) sont relaxés. La diminution des moments magnétiques de la subsurface Fe(S-1) dans le film relaxé par rapport au film non relaxé est corrélée à la contraction de distance inter-plans Ge(S)-Fe(S-1)

qui est, respectivement, de 14.1 % et 15.9 % dans la solution F et AF et l'expansion (de l'ordre de 4 %) présente entre les plans Fe(S-3) et Ge(S-2).

### 3.3.5 Epaisseur de treize couches atomiques ( $7Fe_26Ge_4$ )

Enfin, le film le plus épais qu'on a étudié comporte 13 CA (tableau 3.5). Les atomes de Fe se trouvent en surface. En augmentant l'épaisseur du film jusqu'à 13 CA, son comportement magnétique se rapproche de celui du massif et le film devient antiferromagnétique. La différence d'énergie entre les deux solutions magnétiques F et AF est de 1.85 meV/atome.

Configurations magnétiques		F			AF		
		non relaxé	relaxé suivant z		non relaxé	relaxé suivant z	
i		$\mu_i$	$\mu_i$	$\delta_{i+1,i}$	$\mu_i$	$\mu_i$	$\delta_{i+1,i}$
1	Fe(S)	2.72	2.4	-24.8	2.72	2.42	-24.7
2	Ge(S-1)	-0.05	-0.05	14.1	0.0	0.0	15.2
3	Fe(S-2)	1.52	1.68	-2.5	1.58	1.72	-3.5
4	Ge(S-3)	-0.04	-0.04	00	0.0	0.0	00
5	Fe(S-4)	1.43	1.39	00	1.54	1.49	00
6	Ge(S-5)	-0.05	-0.05	00	0.0	0.0	00
7	Fe(C)	1.43	1.45	00	1.58	1.59	00
$\Delta E$ (meV/atome)		26.17	<b>-1.85</b>		23.65	<b>0.0</b>	

TAB. 3.5 – Moments magnétiques locaux  $\mu_i$  de Fe et Ge (exprimés en  $\mu_B$ ) à l'état stable antiferromagnétique (AF) et à l'état métastable ferromagnétique (AF) pour une épaisseur de  $7Fe_26Ge_4$ . Les notations (S) et (C) désignent respectivement, le plan de surface et le plan central du film.  $\delta_{i+1,i}$  (en %) est le taux de relaxation des distances inter-plans Fe-Ge.  $\Delta E$  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.

D'après les résultats du tableau 3.5, on observe que les moments magnétiques en surface Fe(S) sont, par effet de surface, très élevés comparés à ceux des couches profondes. En effet, à l'état fondamental AF, les atomes de Fe(S) se trouvant à la surface portent un moment magnétique de 2.72  $\mu_B$  dans le film non relaxé, ce qui correspond à une augmentation de 42.3 % par rapport à la valeur obtenue en volume de  $FeGe_2$  dans la phase AF. Une tendance vers le volume est observée dans les couches internes de ce film où les mêmes moments magnétiques que ceux calculés en volume sont obtenus. Les atomes de Fe situés sur les plans (S-2), (S-4) et le plan central (C) portent un moment magnétique constant qui vaut approximativement 1.58  $\mu_B$ . Les atomes de Ge sont polarisés négativement par les atomes de Fe dans la solution F et ils sont non magnétiques dans la solution AF.

Pour cette épaisseur, on a relaxé les trois derniers plans : Fe(S), Ge(S-1) et Fe(S-2). On souligne que la plus forte relaxation est observée en surface. Le plan de surface Fe(S) et le plan Fe(S-2) présentent une contraction qui vaut, approximativement 25 % et 3 %, respectivement, alors que le plan de la subsurface Ge(S-1) présente une expansion de l'ordre de 15 % dans les deux solutions magnétiques. Par ailleurs, cette relaxation

conduit à une diminution des moments magnétiques de Fe(S) de  $2.72 \mu_B$  à  $2.42 \mu_B$ . Par contre, les moments magnétiques de Fe(S-2) augmentent de  $1.58 \mu_B$  à  $1.72 \mu_B$ .

### 3.3.6 Discussion

L'analyse des moments magnétiques obtenus dans les films qui se terminent avec des atomes de Fe(S) à la surface, montre que les atomes Fe(S) présentent des moments magnétiques élevés, de l'ordre de  $2.7 \mu_B$ , dans les deux solutions magnétiques, convergées F et AF par rapport à ceux de l'état massif ( $1.57 \mu_B$  et  $1.42 \mu_B$ , pour la solution AF et F, respectivement). Ceci est interprété par le nombre de coordination réduit en surface. En effet, un atome de surface Fe(S) est entouré d'un seul atome de Fe en premier plus proche voisin, alors qu'à l'état massif, chaque atome de Fe a deux atomes de Fe en premiers plus proches voisins. Par ailleurs, la valeur du moment magnétique Fe(S) tend à être réduite lorsque l'on passe des atomes de Fe en surface vers les couches internes du film et les propriétés magnétiques du composé  $FeGe_2$  en volume sont atteintes à l'intérieur des films les plus épais.

Pour les films se terminant par des atomes de Ge (7 CA et 11 CA), chaque plan de Fe se trouve inséré entre deux plans de Ge et tous les atomes de Fe exhibent des moments magnétiques de l'ordre de  $1.5 \mu_B$ . Cependant, l'effet de surface est moins notable dans ces films. Dans la solution AF, tous les atomes de Ge sont non magnétiques même ceux qui se trouvent à la surface Ge(S), à cause de la symétrie autour des atomes de Ge dans ces composés. En revanche, les atomes de Ge dans la solution F sont faiblement polarisés. Ils portent des moments magnétiques faibles et négatifs qui valent, approximativement,  $-0.03 \mu_B$ . Ce couplage AF qu'on obtient entre les atomes de Fe et ceux de Ge est en accord avec les résultats expérimentaux de Freeland et al. [114], obtenus par les expériences RMS sur le système Fe/Ge.

En comparant ces résultats avec ceux obtenus par la méthode TB-LMTO-ASA [10], on constate une légère différence dans la taille des moments magnétiques calculés, due à la différence des deux méthodes. Cependant, les mêmes configurations magnétiques F et AF sont retenues par les deux méthodes.

On a étudié l'effet de la relaxation sur les propriétés magnétiques des films  $nFe_2mGe_4(100)$ . Nos calculs révèlent que les modifications par rapport aux films non relaxés ne se portent que sur les amplitudes des moments magnétiques de Fe. On a constaté que la relaxation inter-couches est caractérisée par une contraction entre le plan de la surface (S) et la subsurface (S-1), ce qui conduit à un rapprochement entre les atomes du plan Fe(S) et Ge(S-1). Par conséquent, conduit à une forte interaction entre les atomes de Fe et Ge, qui a pour résultat la réduction des moments magnétiques des atomes de Fe. Par contre, à l'intérieur de ces films, une augmentation des moments magnétiques des atomes de Fe est observée par rapport aux films non relaxés, conséquence de l'expansion entre les plans internes qui conduit à un éloignement entre les atomes Fe et de Ge, donc une faible hybridation Fe-Ge. Une analyse détaillée des résultats, montre que la relaxation est importante dans les films les plus épais ( $5Fe_24Ge_4$  et  $7Fe_26Ge_4$ ) et qui de plus, se terminent avec des atomes de Fe en surface. Elle est de l'ordre de 25 %.

Du point de vue énergétique, la relaxation n'a pas d'effet sur la stabilité magnétique des films  $nFe_2mGe_4(100)$ . Les deux solutions magnétiques les plus stables F et AF sont identiques à celles obtenues dans les films non relaxés (figure 3.2).

Sur la figure (3.4), on a représenté la variation de l'écart énergétique entre les deux solutions magnétiques F et AF en fonction de l'épaisseur du film étudié. On observe la décroissance de la différence d'énergie avec l'augmentation de l'épaisseur des films. La phase AF stable en volume est maintenant moins stable que la phase F dans les films ultraminces (de 5CA jusqu'à 11 CA). Ce résultat est interprété par le fait que pour ces faibles épaisseurs, l'effet de surface favorise la solution F. Il s'agit d'une reconstruction magnétique dû à l'effet de surface. Dans le cas du film le plus épais qu'on a étudié, (épaisseur de 13 CA), la phase AF stable en volume est retrouvée comme état fondamental. Résultat en accord avec celui de Siad et al. [10]. On note également que ce résultat peut être rapproché à celui trouvé dans la cas des films minces du composé binaire FeRh [122]. Ce composé est antiferromagnétique en volume, il devient par effet de surface, ferromagnétique pour des épaisseurs faibles du film.

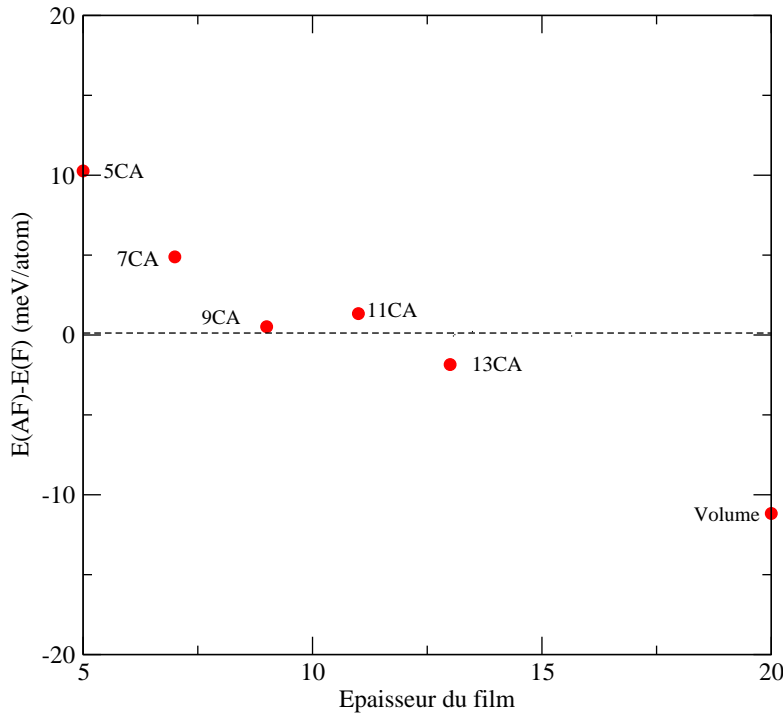


FIG. 3.4 – Variation de la différence d'énergie entre l'état F et AF (meV/atome) en fonction de l'épaisseur des films de  $Fe_2Ge_4(100)$ .

Après avoir discuté les propriétés magnétiques des films minces de  $Fe_2Ge_4(100)$ , et montré que la surface joue un rôle important sur la stabilisation du ferromagnétisme des films ultra-minces, il est intéressant d'étudier l'effet de surface sur le magnétisme des films minces de  $Co_2Ge_4(100)$ , sachant que le composé  $CoGe_2$  est non magnétique à l'état massif.

### 3.4 Magnétisme des films minces de $nCo_2mGe_4(001)$ dans la structure tétragonale

Il faut rappeler que le composé  $CoGe_2$  à l'état massif est non magnétique. Quel est alors son comportement magnétique sous forme de films minces? Pour répondre à cette question, on a remplacé les atomes du Fe par ceux du Co dans les films minces  $nFe_2mGe_4(001)$ . Nos résultats montrent que, comme dans l'état massif, les films d'épaisseurs de trois plans atomiques ( $1Co_22Ge_4$ ) et de sept plans atomiques ( $3Co_24Ge_4$ ), se terminant avec des atomes du Ge en surface, sont non magnétiques. En revanche, l'effet de surface est très important dans le cas où les atomes du Co se trouvent en surface ( $3Co_22Ge_4$ ) et peut conduire à l'apparition du magnétisme dans ces films. Ceci en accord avec l'étude expérimentale de Tsay et al.[100] qui ont montré que le composé CoGe sous forme de film mince est magnétique.

#### 3.4.1 Films de $3Co_22Ge_4$

Pour une épaisseur de  $3Co_22Ge_4(100)$ , les deux solutions magnétiques F et AF de basse énergie retenues après le processus de convergence sont représentées sur la figure (3.5), les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 3.6. Dans la solution F, tous les atomes du Co sont couplés ferromagnétiquement. Quant à solution AF est caractérisée par un couplage F entre plans et AF dans le plan. L'état de basse énergie est AF. L'écart énergétique entre ces deux solutions magnétiques est appréciable, il est de l'ordre de  $9.67 \text{ meV/atome}$ . On note que les mêmes configurations magnétiques ont été obtenues dans les films de  $3Fe_22Ge_4$ , cependant avec un état de base ferromagnétique.

Configurations magnétiques		F			AF		
		non relaxé	relaxé suivant z		non relaxé	relaxé suivant z	
i		$\mu_i$	$\mu_i$	$\delta_{i+1,i}$	$\mu_i$	$\mu_i$	$\delta_{i+1,i}$
1	Co(S)	1.42	1.11	-27.35	1.46	1.22	-27.79
2	Ge(S-1)	-0.005	-0.01	12.15	0.0	0.0	12.36
3	Co(C)	0.59	1.1	00	0.40	1.18	00
$\Delta E \text{ (meV/atome)}$		78.65	<b>73.88</b>		9.67	<b>00</b>	

TAB. 3.6 – Moments magnétiques locaux  $\mu_i$  de Co et Ge (exprimés en  $\mu_B$ ) à l'état métastable ferromagnétique (F) et à l'état stable antiferromagnétique (AF) pour une épaisseur de  $3Co_22Ge_4$ . Les notations (S) et (C) désignent respectivement, le plan de surface et le plan central du film.  $\delta_{i+1,i}$  (en %) est le taux de relaxation des distances inter-plans Co-Ge.  $\Delta E$  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.

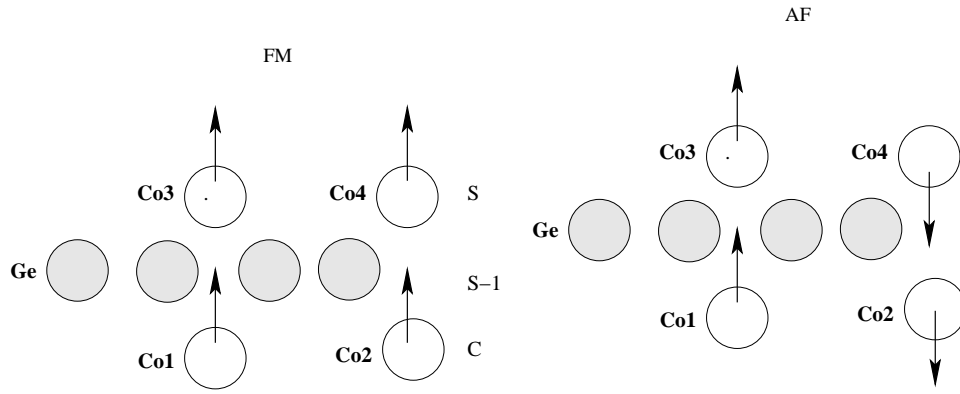


FIG. 3.5 – Les deux configurations magnétiques (F) et (AF) obtenues dans le cas du film de 3 plans de Co et 2 plans de Ge. Les notations (S) et (C) désignent respectivement, le plan de surface et le plan central du film.

Les moments magnétiques des atomes du Co en surface calculés dans l'état fondamental sont de  $1.42 \mu_B$  et  $1.46 \mu_B$  dans la F et AF, respectivement. Ces derniers, sont supérieurs à ceux des atomes du Co(C) qui sont de  $0.59 \mu_B$  dans la solution F et  $0.4 \mu_B$  dans la solution AF. Dans la solution AF, pour des raisons de symétrie, les atomes de Ge ne sont pas polarisés. Alors que dans la solution F, les atomes de Ge sont polarisés et portent des moments magnétiques faibles ( $-0.005 \mu_B$ ) antiparallèles à ceux des atomes du Co. Pour cette épaisseur, on a 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 28 %, alors que la distance inter-plans Ge(S-1)-Co(C), subit quant à elle, une expansion de 12 %. Donc un rapprochement entre les deux plans Co et Ge. Ceci explique la diminution des moments magnétiques du Co en surface ( $1.1 \mu_B$ ) comparés au film non relaxé. Par ailleurs, la distance entre la couche centrale du Co (C) et celle du Ge (S-1) augmente. Par conséquent, le moment magnétique du Co(C) ( $1.18 \mu_B$ ) augmente par rapport au film non relaxé.

En conclusion, nos résultats obtenus pour la structure magnétique des films minces de  $nCo_2mGe_4(001)$ , ont montré que la nature chimique du plan de surface joue un rôle cruciale sur le magnétisme de ces films. En effet, les films minces de  $nCo_2mGe_4(001)$  qui se terminent par des atomes de Ge en surface sont non magnétiques, alors qu'ils deviennent magnétiques lorsque les atomes de Co se trouvent en surface. Ce comportement est totalement différent de celui des films de  $nFe_2mGe_4(001)$  qui présentent une transition de l'état ferromagnétique pour les faibles épaisseurs à l'état antiferromagnétique en augmentant l'épaisseur du film.

Dans ce qui suit, on présentera nos résultats concernant les propriétés magnétiques des films minces de FeGe en structure diamant suivant la direction [111]. Comme notre étude a montré que la relaxation n'a pas d'effet notable sur la stabilité magnétique de ces films, par conséquent, on donnera seulement les résultats concernant les films minces non relaxés.

Enfin, on a constaté lors de notre étude des propriétés magnétiques par le code DACAPO, que les temps de calculs sont extrêmement longs. Ainsi, on a décidé de poursuivre notre étude, en l'occurrence, celle du composé FeGe en structure diamant, avec le code SIESTA.

### 3.5 Modélisation structurale des films dans la structure diamant

Dans le chapitre 2, on a vu que la structure diamant de FeGe en volume est antiferromagnétique avec des moments magnétiques de Fe appréciables de  $2.47 \mu_B$ . Dans cette partie, on s'intéressera au comportement magnétique de ce composé sous forme de films minces suivant la direction [111]. Tout au long de cette partie, on utilisera la géométrie déjà optimisée auparavant dans le cas du volume ainsi que les pseudopotentiels de Fe et du Ge générés au chapitre 2.

Pour modéliser les films FeGe(111), on a utilisé une suite de plans de Fe et de Ge alternés selon la direction [111]. Ces plans, ont une structure périodique d'un réseau 2D hexagonale décalés les uns par rapport aux autres (AA' BB' CC') (voir figure 3.6). Les plans A, B et C sont des plans de Fe et A', B' et C' sont ceux de Ge. Pour retrouver une périodicité 3D, on a considéré une super-cellule constituée de plans atomiques du film suivie d'une certaine épaisseur de vide. Dans nos calculs, une épaisseur de  $(3\sqrt{6}).a$  ( $a = 5.53 \text{ \AA}$  est le paramètre d'équilibre calculé en volume) s'est avérée suffisante pour annuler toute interaction entre les slabs.

Les distances inter-plans A-A', B-B' et C-C' sont de  $(\sqrt{6}/4).a$  alors qu'elles sont de  $(\sqrt{6}/12).a$  entre A'-B, B'-C et C'-A. On note que les films FeGe(111) commencent par un plan A contenant des atomes de type  $Fe_1$  et se terminent, soit par des atomes de  $Fe_n$  ( $n=4, \dots, 8$ ), soit par des atomes de  $Ge_m$  ( $m=3, \dots, 8$ ), et ceci, selon l'épaisseur du film étudiée. A titre d'exemple, un film d'épaisseur de sept plans atomiques, commence par un plan de type A contenant des atomes  $Fe_1$  et se termine par des atomes de type  $Fe_4$  en surface appartenant au plan A. On a étudié des épaisseurs allant de six couches atomiques (6 CA) jusqu'à seize couches atomiques (16 CA). Comme on l'a montré précédemment, la relaxation n'a pas d'effet notable sur les propriétés magnétiques des métaux de transition dans une matrice de germanium, par conséquent, on ne tient pas compte de la relaxation dans cette présente étude.

Dans un premier temps, on a modélisé les films de FeGe(111) par des super-cellules périodiques simples : chaque plan atomique contient un seul atome. Dans ce cas, seules deux configurations magnétiques sont possibles : la solution ferromagnétique (F) où les atomes de Fe sont couplés ferromagnétiquement et la solution AF définie par un couplage antiferromagnétique entre les atomes de Fe. On a entrepris l'étude de ces films en traitant les deux cas : Fe à la surface et Ge à la surface.

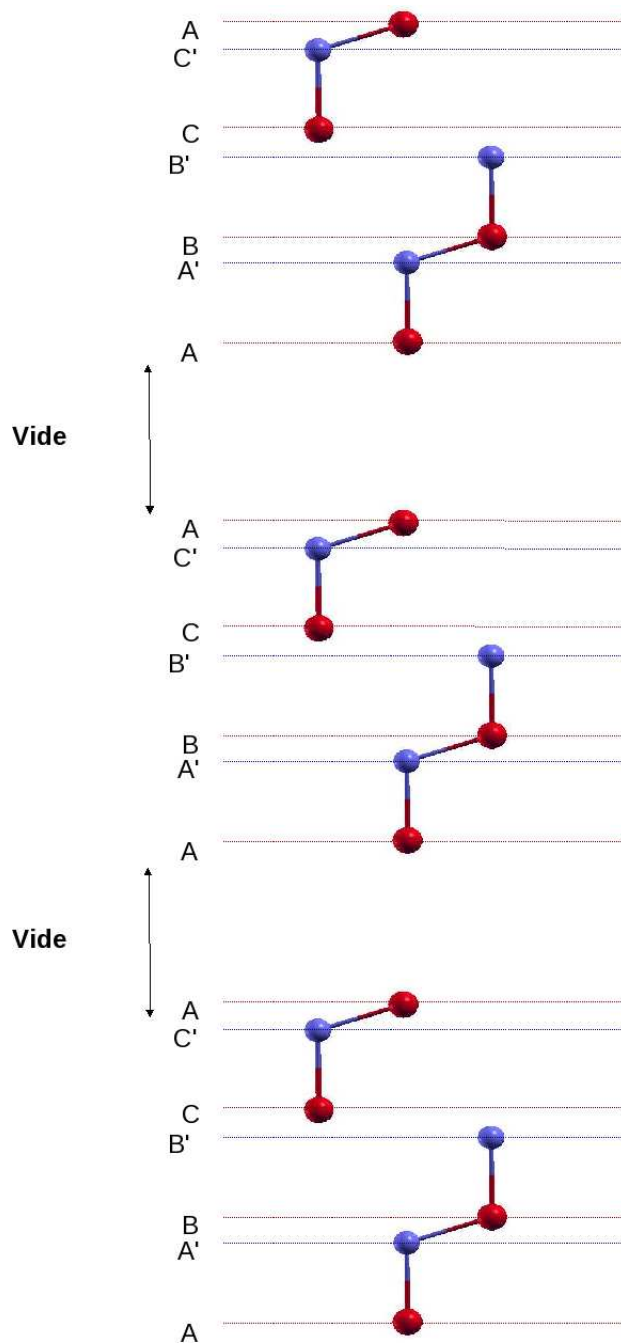


FIG. 3.6 – Répétition suivant la direction  $[111]$  de la super-cellule utilisée pour modéliser un film mince de  $\text{FeGe}(111)$  de sept couches atomiques (7 CA) dans la structure diamant. Les boules rouges et bleues représentent respectivement, les atomes de Fe et de Ge.

## 3.6 Magnétisme des films minces de FeGe(111) dans la structure diamant

Notre étude des films minces de FeGe(111) a montré, que contrairement aux films minces  $nFe_2mGe_4(100)$ , le magnétisme dans ces films dépend fortement de la nature atomique de la surface. En effet, pour des épaisseurs de 3Fe3Ge (6CA), 5Fe5Ge (10CA), 6Fe6Ge (12 CA), 7Fe7Ge (14CA) et 8Fe8Ge (16 CA), où les atomes de Ge sont en surface, les films sont ferromagnétiques, tandis qu'ils deviennent antiferromagnétiques pour des épaisseurs de 4Fe3Ge (7 CA), 5Fe4Ge (9 CA), 6Fe5Ge (11 CA), 7Fe6Ge (13 CA) et 8Fe7Ge (15 CA), pour lesquelles ces films se terminent par des atomes de Fe à la surface. Par ailleurs, pour toutes les épaisseurs considérées, il faudrait souligner que l'ordre de grandeur des moments magnétiques est sensiblement indépendant de la taille du film.

### 3.6.1 Films avec un plan atomique de surface en Fe

Sur les figures (3.7) et (3.8), on a représenté les deux configurations magnétiques F et AF, obtenues après le processus de convergence, pour la plus faible épaisseur (7CA) et la plus grande épaisseur (15 CA) dans les films minces de FeGe(111), qui se terminent avec un plan de Fe à la surface. L'effet de l'épaisseur du film sur l'ordre de grandeur des moments magnétiques calculés à l'état fondamental est également représenté sur la figure (3.9). En analysant les moments magnétiques des atomes de Fe, on constate que l'épaisseur du film n'a pas d'effet notable sur les valeurs des moments magnétiques. En effet, dans tous les films FeGe(111) constitués d'un nombre impair de couches atomiques, les moments magnétiques des couches internes sont de l'ordre de  $2.5 \mu_B$ . Par ailleurs, l'atome  $Fe_1$  appartenant au premier plan et  $Fe_n$  ( $n=4, 5, 6, 7, 8$ ) du dernier plan de surface, exhibent des moments magnétiques importants, qui sont de l'ordre de  $3.4 \mu_B$  et  $2.9 \mu_B$ , respectivement.

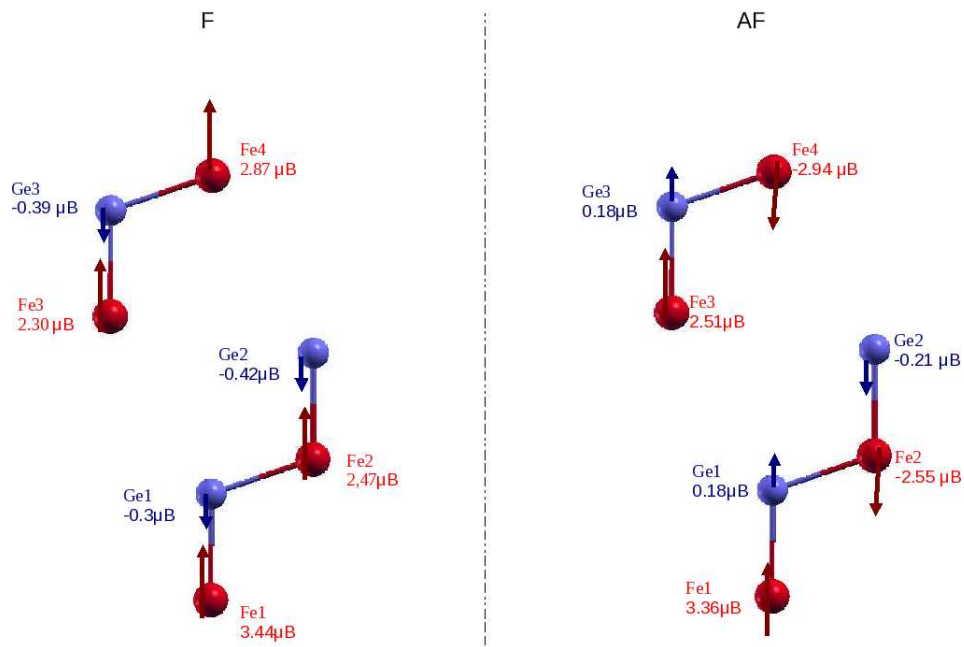


FIG. 3.7 – Configurations magnétiques F ( gauche) et AF (droite) dans le cas du film de 7 CA ( $4\text{Fe}_3\text{Ge}(111)$ ).

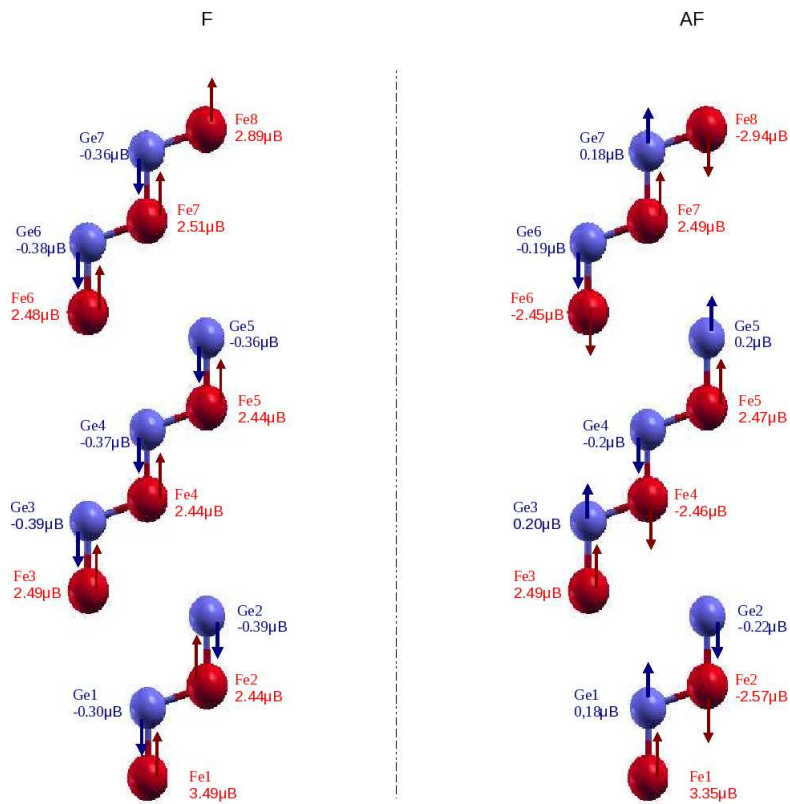


FIG. 3.8 – Configurations magnétiques F ( gauche) et AF (droite) dans le cas du film de 15 CA ( $8\text{Fe}_7\text{Ge}(111)$ ).

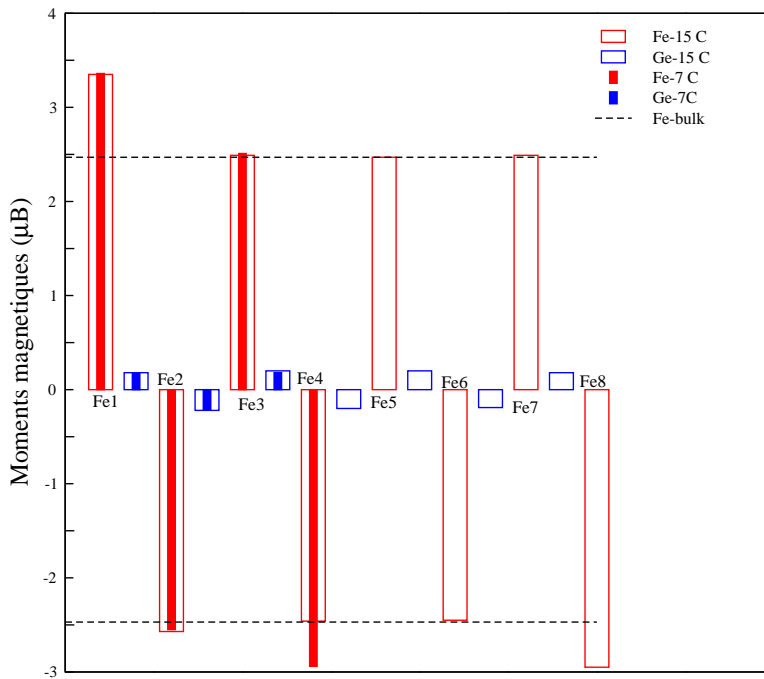


FIG. 3.9 – Effet de l'épaisseur du film (7CA et 15 CA) sur l'ordre de grandeur des moments magnétiques calculés à l'état fondamental.

Il est important de signaler que les moments magnétiques calculés à l'intérieur de ces films ( $2.5 \mu_B$ ), sont très proches de ceux obtenus dans un environnement du massif ( $2.47 \mu_B$ ). Cette tendance peut être expliquée par le fait qu'à l'intérieur du film, un atome de Fe a le même environnement atomique que celui de l'état massif (voir chapitre 2, §2.5). En effet, dans l'empilement périodique AA'-BB'-CC'-AA' ..., un atome Fe situé sur un plan de type A à l'intérieur du film, a quatre atomes de Ge en premiers plus proches voisins : trois atomes de Ge appartenant au plan au-dessous C' et un quatrième atome de Ge appartenant au plan au-dessus A'. Si l'atome de Fe se trouve sur le plan B, dans ce cas, trois atomes de ses premiers plus proches voisins(Ge) se trouvent sur le plan A' et le quatrième atome du Ge est dans le plan B'. Enfin, un atome du plan C a trois atomes de Ge sur le plan B', et un atome sur le plan C'. A titre d'exemple, pour une épaisseur de 15 CA, un atome  $Fe_4$  du plan A, est entouré de trois atomes  $Ge_3$  appartenant au plan C' et un atome  $Ge_4$  se trouvant dans le plan A'.

On notera aussi que l'effet de surface sur le magnétisme de ces films est particulièrement important. Pour toutes les épaisseurs étudiées, en l'occurrence 7, 9, 11, 13 et 15 CA de FeGe(111), où les atomes de Fe se trouvent en surface, les moments magnétiques des atomes des deux surfaces constituant le film,  $Fe_1$  et  $Fe_n$  ( $n=4, 5, 6, 7, 8$ ) sont augmentés comparés à ceux des couches internes, à cause de la réduction de nombre de coordination à la surface. Les plans de surface de ces films contiennent des atomes de Fe, dont l'environnement atomique est complètement différent de celui des couches profondes (volume). Cependant, une question importante se pose : pourquoi l'atome  $Fe_1$  ( $3.3 \mu_B$ ) du premier plan porte un moment magnétique supérieur à celui de  $Fe_n$  ( $2.9 \mu_B$ ) se situant sur le dernier plan du film, sachant que le premier et le dernier plan du film constituent une surface? Pour répondre à cette question, on a étudié l'environnement atomique immédiat de chacun de ces atomes  $Fe_1$  et  $Fe_n$ . En effet,

notre étude montre que l'atome  $Fe_1$  appartenant au premier plan A interagit seulement avec un seul atome de  $Ge_1$  en premier proche voisin (figure 3.10 à gauche). Par contre, l'atome de la dernière couche  $Fe_n$  est entouré de trois atomes de  $Ge_{n-1}$  en premiers plus proches voisins (figure 3.10 à droite). Par conséquent, l'interaction  $Fe_n$ -Ge est plus importante que celle de  $Fe_1$ -Ge, ce qui explique que le moment magnétique de  $Fe_n$  est réduit par rapport à celui de  $Fe_1$ .

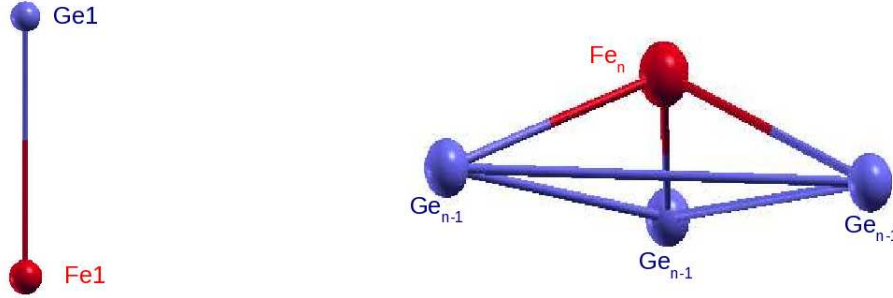


FIG. 3.10 – Premiers plus proches voisins de  $Fe_1$  de la première couche atomique (gauche) et l'atome  $Fe_n$  ( $n=4, 5, 6, 7, 8$ ) du dernier plan atomique (droite) dans les films minces de FeGe(111) avec des atomes de Fe à la surface.

On notera également que dans les deux solutions magnétiques obtenues F et AF, les atomes de Ge insérés entre deux plans de Fe sont polarisés par les atomes de Fe. Dans la solution F, quelque soit l'épaisseur du film étudié (7, 9, 11, 13, 15 CA), les atomes de Ge portent des moments magnétiques de l'ordre de  $0.4 \mu_B$ . Le couplage entre les atomes de Fe et Ge est toujours antiferromagnétique. Par ailleurs, dans la solution AF, les atomes de Fe induisent un moment magnétique de l'ordre de  $0.2 \mu_B$  sur les atomes du Ge et chaque atome de Ge est couplé antiferromagnétiquement avec trois de ces premiers plus proches voisins, et ferromagnétiquement avec le quatrième atome de Fe de ces premiers plus proches voisins. Ainsi, au total, le couplage entre les atomes de Fe et Ge est toujours antiferromagnétique.

### 3.6.2 Films avec un plan atomique de surface en Ge

Les films de FeGe(111) se terminant avec un atome de Ge à la surface sont des films dont le nombre de plans est pair (6, 8, 12, 14, 16 CA). Ils sont tous ferromagnétiques à l'exception de l'épaisseur de huit plans atomiques, où l'état de basse énergie est AF. Les deux solutions magnétiques F et AF convergées pour la plus faible épaisseur (6 CA) et la plus grande épaisseur (16 CA) sont représentées, respectivement, sur les figures (3.11) et (3.12). Comme dans le cas des films qui se terminent avec des atomes de Fe à la surface, le nombre de couches atomiques n'a pas d'effet sur l'ordre de grandeur des moments magnétiques (figure 3.13). En effet, quelque soit la taille du film, les atomes de Fe des plans internes portent des moments magnétiques de l'ordre de  $2.5 \mu_B$  et les atomes de type  $Fe_1$  appartenant au plan de surface possèdent des moments magnétiques de l'ordre de  $3.5 \mu_B$ . En revanche, l'effet de surface est relativement faible sur le magnétisme des atomes de Ge en surface. Ces derniers présentent des moments magnétiques légèrement différents de ceux des atomes de Ge localisés à l'intérieur du

film. Ils portent des moments de l'ordre de  $0.4 \mu_B$  et  $0.2 \mu_B$ , respectivement, dans les solutions F et AF. On remarquera aussi que dans les plans profonds, les atomes de Fe ont des moments magnétiques relativement faibles ( $2.5 \mu_B$ ) comparés à l'atome  $Fe_1$  de la première couches atomique ( $3.4 \mu_B$ ) qui est entouré d'un seul atome de Ge en premier plus proche voisin, alors qu'à l'intérieur du film, chaque atome de Fe possède quatre atomes de Ge en premiers plus proches voisins.

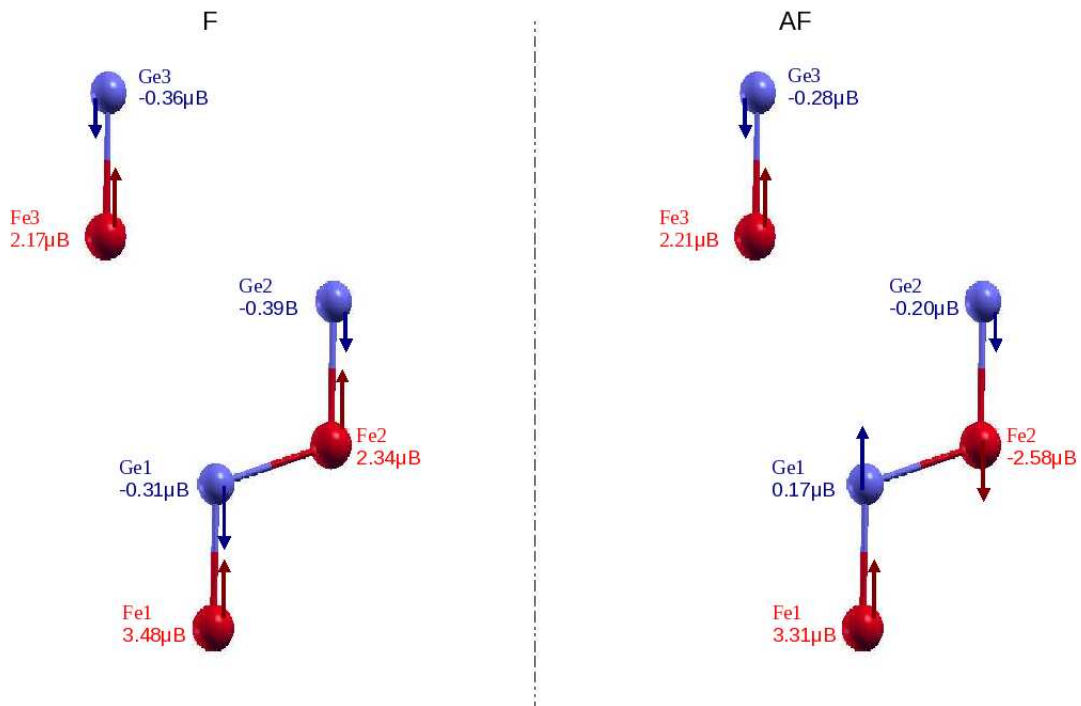


FIG. 3.11 – Configurations magnétiques F ( gauche) et AF (droite) dans le cas du film de 6 CA ( $3Fe_3Ge(111)$ ).

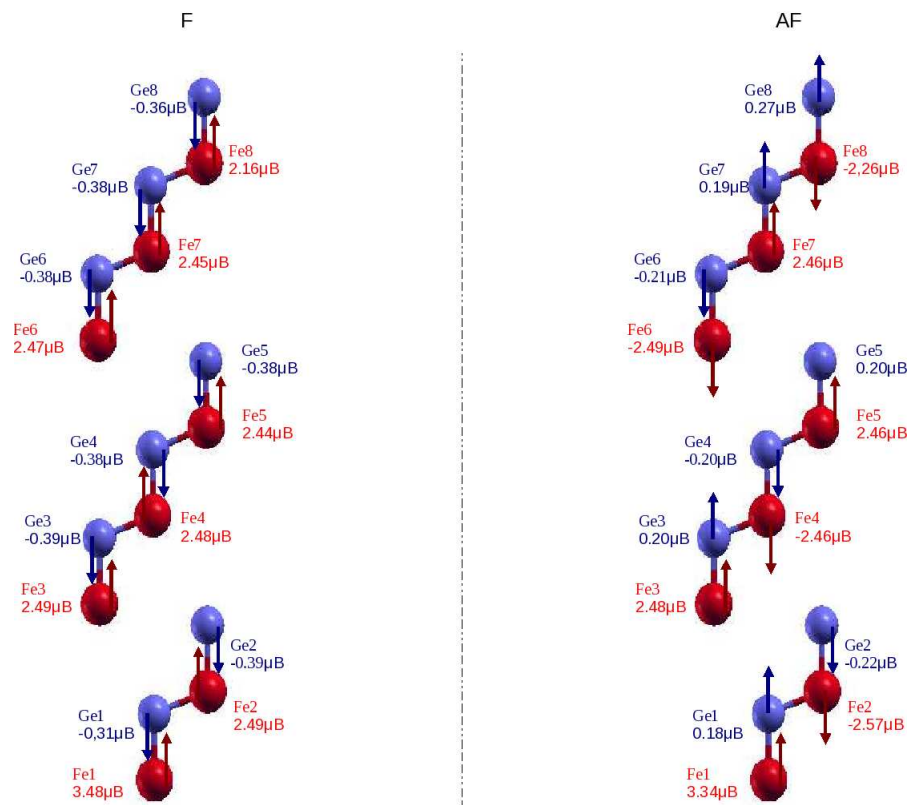


FIG. 3.12 – Configurations magnétiques F ( gauche) et AF (droite) dans le cas du film de 16 CA (8Fe8Ge(111)).

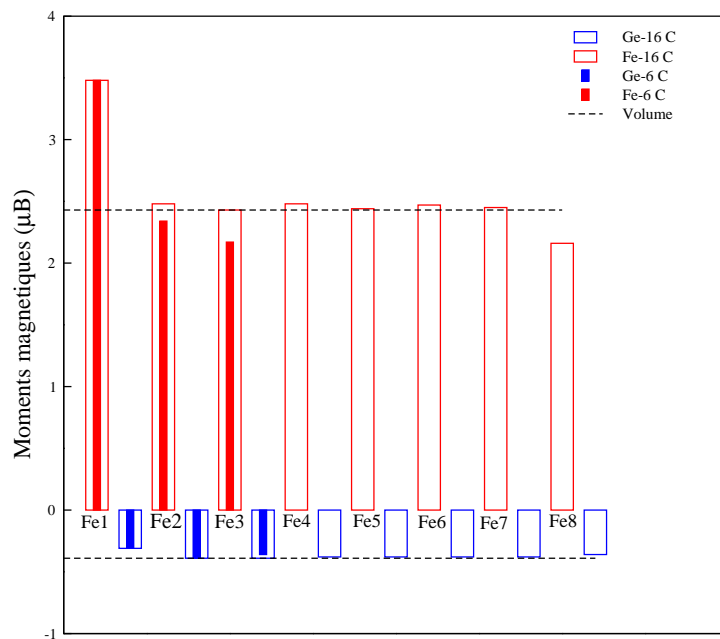


FIG. 3.13 – Moments magnétiques des films FeGe(111) pour une épaisseur de six et seize couches atomiques.

Afin de voir les effets de la nature chimique de la surface sur le magnétisme des films de FeGe(111), on a étudié les films de FeGe(111) dont les deux surfaces sont des plans de Ge. Pour cela, on a considéré une super-cellule simple qui commence par un plan de  $Ge_1$  et se termine par un plan de  $Ge_n$  ( $n=4, 5, 6$ ). C'est-à-dire que les deux plans de surfaces de ces films sont de même nature chimique Ge, et que chaque atome de Fe est pris en sandwich entre deux plans de Ge. On s'est limité à trois épaisseurs à savoir : 7 CA, 9 CA et 11 CA. Les configurations magnétiques obtenues pour ces épaisseurs sont représentées, respectivement, sur les figures (3.14), (3.15) et (3.16). La stabilité magnétique de ces films est la même que celle obtenue pour les films avec des surfaces de nature chimique différente, i.e la solution de basse énergie est toujours AF. On notera que pour ces films, chaque plan de Fe est inséré entre deux plans de Ge, par conséquent tous les atomes de Fe portent des moments magnétiques constants de l'ordre de  $2.4 \mu_B$ . L'effet de surface est plutôt faible. Les atomes de Ge en surface présentent des moments magnétiques légèrement différents que ceux des couches internes. Les atomes du premier et du dernier plan exhibent, respectivement, des moments magnétiques de l'ordre de  $0.3 \mu_B$  et  $0.46 \mu_B$ .

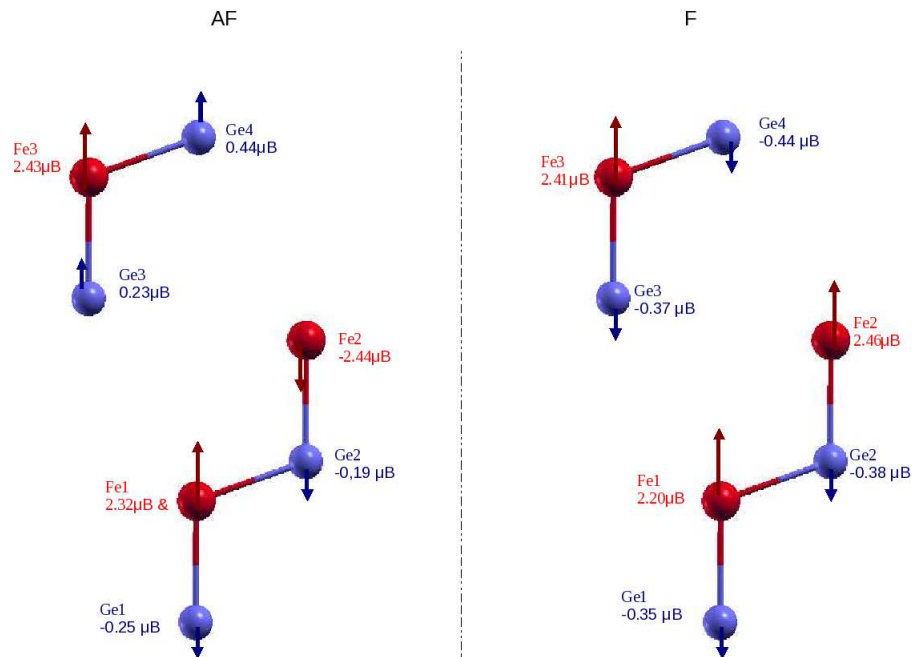


FIG. 3.14 – Moments magnétiques dans des films de FeGe(111) avec des surfaces de mêmes type chimique (Ge) pour une épaisseur de sept couches atomiques.

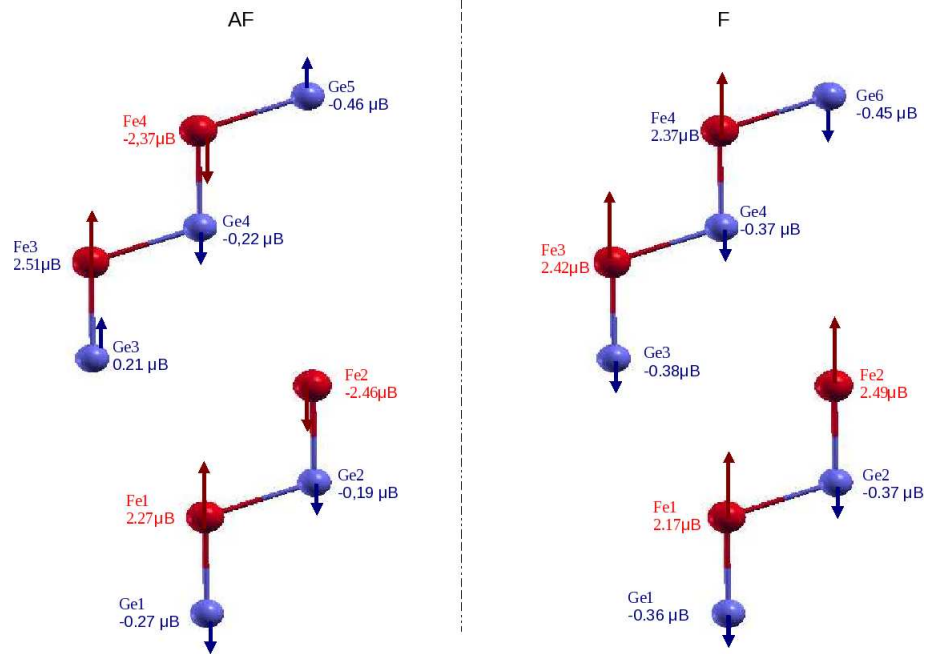


FIG. 3.15 – Moments magnétiques dans des films de FeGe(111) avec des surfaces de mêmes type chimique (Ge) pour une épaisseur de neuf couches atomiques.

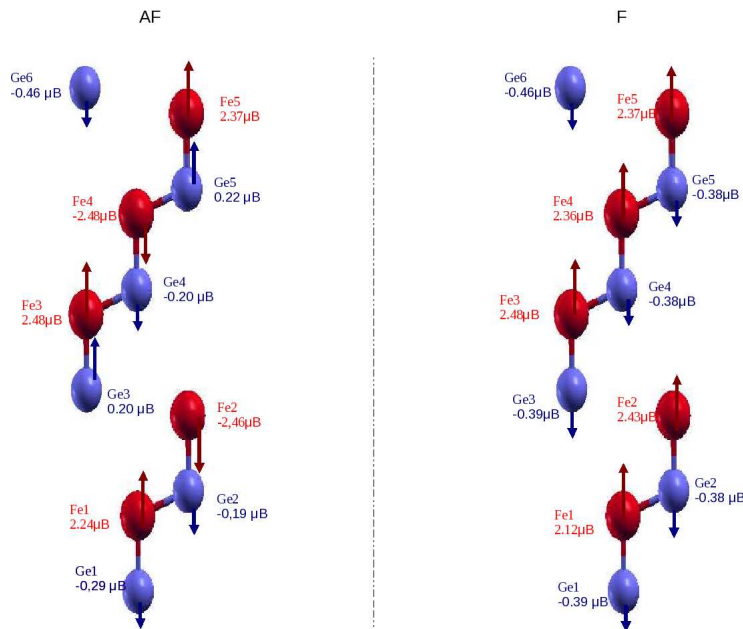


FIG. 3.16 – Moments magnétiques obtenus dans le cas des films de FeGe(111) avec des surfaces de mêmes type chimique (Ge) pour une épaisseur de onze couches atomiques.

### 3.6.3 Influence de l'épaisseur des films sur leurs propriétés magnétiques

Il est intéressant d'étudier l'évolution de l'énergie totale en fonction de l'épaisseur du film. Comme il est montré sur la figure (3.17), le film FeGe(111) présente une oscillation magnétique entre la solution ferromagnétique et la solution antiferromagnétique. Selon la nature chimique de la surface, le film est ferromagnétique ou antiferromagnétique. Ainsi, les films qui se terminent avec des atomes de Ge en surface (6, 10, 12, 14, 16 CA) sont F (à l'exception pour l'épaisseur de 8 CA) alors que ceux avec des atomes de Fe en surface (7, 9, 11, 13, 15 CA) sont AF.

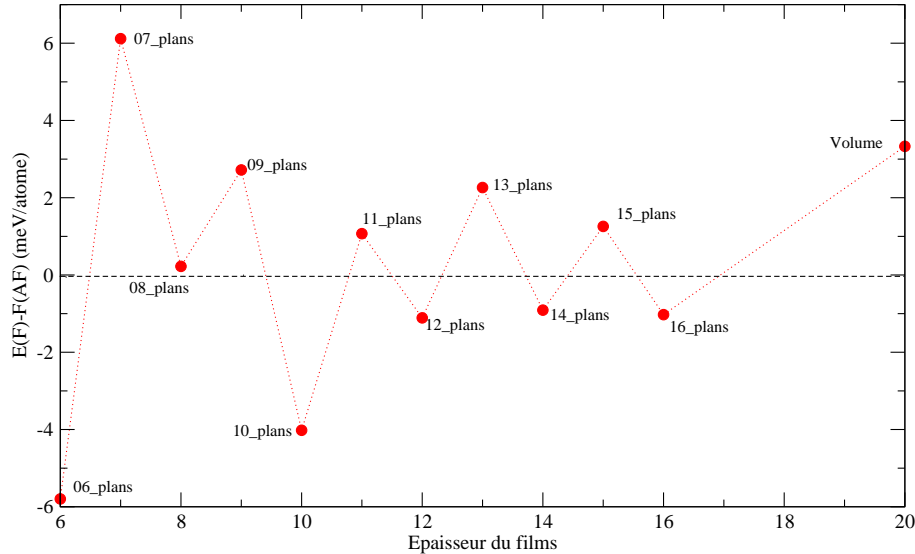


FIG. 3.17 – Variation de la différence d'énergie entre l'état F et AF (meV/atome) en fonction de l'épaisseur du film.

Pour une épaisseur de 8 plans atomiques, nos calculs montrent que, contrairement aux autres films qui se terminent par des atomes de Ge à la surface, l'état fondamental est AF. Afin d'expliquer ce résultat, on a poursuivi nos calculs en utilisant une cellule double où la super-cellule est constituée d'une alternance de plans contenant deux atomes de Fe suivie par des plans contenant deux atomes de Ge. Les quatre types possibles d'arrangements magnétiques (Fig. 3.18) :

- i) Couplage ferromagnétique F : Le couplage entre tous les atomes de Fe est ferromagnétique.
- ii) Couplage antiferromagnétique  $AF_1$  : Le couplage est F dans le plan et AF entre plans (la même solution que AF dans le cas d'une cellule simple).
- iii) Couplage antiferromagnétique  $AF_2$  : Le couplage est AF dans le plan et F entre plans.
- iv) Couplage antiferromagnétique  $AF_3$  : Le couplage est AF dans le plan et entre plans.

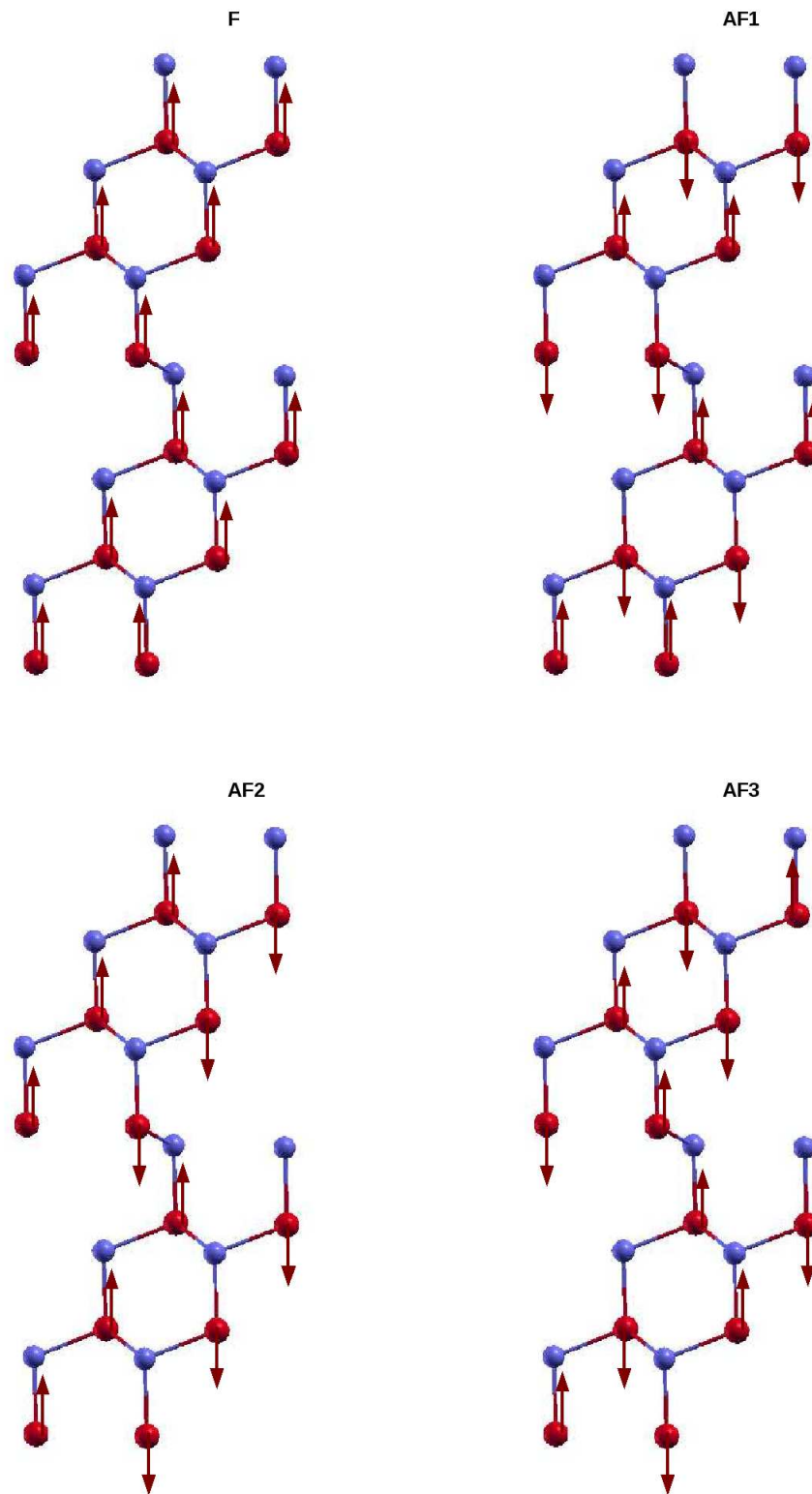


FIG. 3.18 – Configurations magnétiques dans les films de FeGe(111) dans le cas d’une cellule double.

Les résultats illustrés dans le tableau 3.7 montrent que pour huit couches atomiques de FeGe(111), l'état de basse énergie est de type  $AF_3$  et que la différence d'énergie entre la solution  $AF_3$  et les solutions  $AF_2$ ,  $AF_1$ , F est, respectivement, 0.99 meV/atome, 7.99 meV/atome et 8.21 meV/atome. Il s'avère ainsi que, les deux solutions magnétiques  $AF_3$  et  $AF_2$  sont presque dégénérés ( $\Delta E < 1meV/atome$ ).

On a également étudié la stabilité énergétique de ces quatre configurations magnétiques pour toutes les épaisseurs de FeGe(111). L'écart énergétique entre l'état fondamental ( $\Delta E=00$  meV/atome) et les états excités est donné par le tableau 3.7. On remarque que selon le nombre de plans constituant le film FeGe(111) celui-ci est  $AF_2$  ou  $AF_3$  et que la différence d'énergie entre ces deux solutions magnétiques est particulièrement faible.

Configurations magnétiques/ Nombre de couches atomiques	$\Delta E(meV/atome)$			
	F	$AF_1$	$AF_2$	$AF_3$
6	7.14	12.93	1.83	00 (état fondamental)
7	10.46	4.35	00	1.61
8	8.21	7.99	0.99	00
10	0.55	4.56	2.11	00
11	2.74	1.67	3.45	00
12	3.21	4.33	00	0.83
13	2.29	0.02	00	1.26
14	2.35	3.17	0.099	00
15	1.26	00	1.64	1.007
16	1.098	2.2	00	0.52

TAB. 3.7 – *Energie totale relative à l'état fondamental pour chaque épaisseur de FeGe(111).*

### 3.7 Conclusion

Dans ce chapitre, on a modélisé les propriétés magnétiques des films minces de Fe, Co dans une matrice de germanium. On a considéré les films minces des composés  $X_2Ge_4(100)$  (X=Fe, Co) relaxés et non relaxés, aussi bien que les films de FeGe(111) en structure diamant. Nos calculs montrent l'existence d'une transition magnétique de l'état ferromagnétique à l'état antiferromagnétique est obtenue dans les films de  $Fe_2Ge_4$ . Par ailleurs, contrairement à l'état massif de  $CoGe_2$  qui est paramagnétique, en films minces, ce composé devient magnétique dans le cas où le Co se trouve en surface. On a également constaté que dans les films de  $Fe_2Ge_4(100)$  et  $Co_2Ge_4(100)$ , la relaxation n'a pas d'effet notable sur la stabilité magnétique. Par contre, la contraction des plans de surface conduit à un rapprochement entre les plans de métaux de transition et ceux de Ge. Par conséquent, on observe une réduction des moments magnétiques en surface relativement au cas non relaxé.

Avant de comparer les résultats se rapportant aux deux systèmes, il est important de rappeler que les deux films sont de structures cristallines différentes :  $Fe_2Ge_4(100)$  de

structure tétragonale et FeGe(111) de structure diamant. Par conséquent, il n'est pas surprenant de trouver que les films de  $Fe_2Ge_4(100)$  sont magnétiquement différents de ceux de FeGe(111). D'un point de vue énergétique, les films  $Fe_2Ge_4(100)$  présentent une transition de l'état ferromagnétique dans les films de faibles épaisseurs à l'état antiferromagnétique pour des épaisseurs élevées. En revanche, le film FeGe(111) présente une oscillation magnétique, selon la nature chimique du plan de surface, il est ferromagnétique (Ge à la surface) ou antiferromagnétique (Fe à la surface). L'effet de la réduction du nombre de coordination en surface est présent dans les deux systèmes, où les moments magnétiques en surface sont élevés comparés à ceux des couches profondes. Cependant, cet effet est plus marqué dans le cas de FeGe(111). En effet, le moment magnétique en surface du système FeGe(111) est de l'ordre de  $3.5 \mu_B$  alors que dans les films  $Fe_2Ge_4(100)$ , il est de  $2.7 \mu_B$ . Pour les deux systèmes, les atomes de Ge sont polarisés par les atomes de Fe. Cette polarisation est plus prononcée dans le FeGe(111). Pour des raisons de symétrie dans la structure tétragonale, les atomes de Ge ont des moments magnétiques nuls dans la solution AF, alors qu'ils sont polarisés dans le FeGe(111) en structure diamant. Le couplage entre le Fe et Ge est antiferromagnétique dans les deux films. L'ensemble de ses différences peuvent être attribuées à l'environnement atomique local, différent dans les deux structures cristallines.

# Chapitre 4

## Polarisation magnétique du Co par le Fe dans une matrice de Ge

### 4.1 Introduction

On a montré précédemment que les atomes de Co, dans le composé  $CoGe_2$  de structure tétragonale d'une part, et le composé  $CoGe$  de structure diamant d'autre part, ne présentent pas de moments magnétiques dans un environnement massif. Sous forme de films ultra-minces, on obtient des moments magnétiques appréciables sur les atomes de Co se trouvant dans un environnement pauvre en Ge, notamment sur les plans de surface. Dans ce chapitre, on examinera l'influence de la présence d'atomes de Fe sur le magnétisme du Co, en considérant le composé  $CoGe_2$  dans lequel un atome de Co sur deux est remplacé par un atome de fer.

On étudiera d'abord ces composés mixtes  $(FeCo)Ge_4$  en massif, pour examiner l'apparition du magnétisme sur les atomes de Co, qui seraient polarisés par le fer. Par la suite, on considèrera les films ultra-minces, où les effets 2D ainsi que la présence des atomes de fer peuvent jouer un rôle important sur les propriétés magnétiques. La polarisation magnétique induite par un atome de fer sur un atome de cobalt dépend naturellement des positions relatives entre ces deux atomes. Aussi, seront considérés différents arrangements atomiques ainsi que de différents couplages magnétiques. Les calculs ont été effectués dans le cadre de la DFT avec l'approximation GGA pour le terme d'échange corrélation, en utilisant le code de calcul DACAPO. Le paramètre de maille du réseau est celui du composé  $FeGe_2$  (5.909 Å) calculé à l'état massif. Le nombre de points K et l'énergie de coupure utilisés sont respectivement, de (6, 6, 8) et 400 eV.

### 4.2 Les divers arrangements atomiques dans les composés $(FeCo)Ge_4$

Dans la section 2.2 du chapitre 2, on a présenté les environnements atomiques dans les composés  $XGe_2$  (X=Fe, Co) dans la structure tétragonale. On a alors défini la cellule  $X_1X_2 - Ge - X_3X_4$  contenant 4 atomes X et 8 atomes Ge. On utilisera cette même cellule pour l'étude des composés  $(FeCo)Ge_4$ , où les atomes de transitions Fe et Co

occuperont les positions  $X_i$  ( $i=1, 2, 3, 4$ ). En se basant sur l'étude des environnements atomiques, on distinguera trois arrangements atomiques possibles avec différentes positions relatives entre Fe et Co :

(a)  $Fe_1Co_1 - Ge - Fe_2Co_2$  (Figure 4.1a )

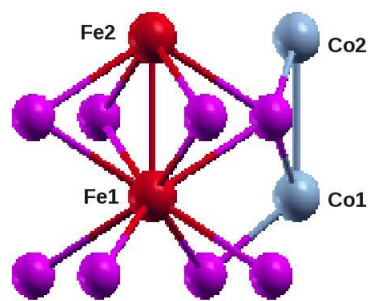
Les atomes de même type chimique interagissent en premiers proches voisins. Les atomes de fer et cobalt interagissent en quatrièmes proches voisins ( $Fe_1-Co_1$  et  $Fe_2-Co_2$ ) et en sixièmes proches voisins ( $Fe_1-Co_2$  et  $Fe_2-Co_1$ ).

(b)  $Fe_1Co_1 - Ge - Co_2Fe_2$  (Figure 4.1b )

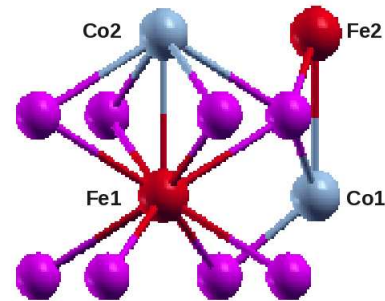
Dans cette configuration, les atomes de même type chimique n'interagissent qu'en sixièmes proches voisins. Les atomes de fer et de cobalt interagissent en premiers proches voisins ( $Fe_1-Co_2$  et  $Fe_2-Co_1$ ) et en quatrièmes proches voisins ( $Fe_1-Co_1$  et  $Fe_2-Co_2$ ).

(c)  $Fe_1Fe_2 - Ge - Co_1Co_2$  (Figure 4.1c )

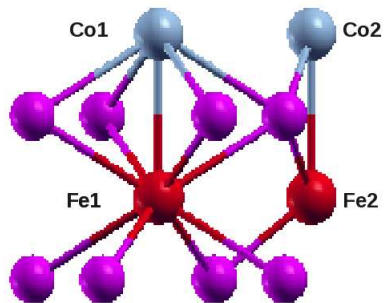
Enfin, dans cet arrangement atomique, les atomes de fer et de cobalt interagissent en premiers proches voisins ( $Fe_1-Co_1$  et  $Fe_2-Co_2$ ) et en sixièmes voisins ( $Fe_1-Co_2$  et  $Fe_2-Co_1$ ). Les atomes de même type chimique interagissent en quatrièmes proches voisins.



a) Fe1Co1-Ge-Fe2Co2



b) Fe1Co1-Ge-Co2Fe2



c) Fe1Fe2-Ge-Co1Co2

FIG. 4.1 – Positions des sites de Fe et Co dans les différents arrangements atomiques dans le composé  $(FeCo)Ge_4$ .

### 4.3 Propriétés magnétiques du composé $(FeCo)Ge_4$ massif

Les propriétés magnétiques du composé  $(FeCo)Ge_4$  massif ont été déterminées en considérant les trois types d'arrangements atomiques décrits dans la section précédente. Toutes les configurations, présentant les différents couplages entre les moments magnétiques des atomes de fer et de cobalt, ont été considérées.

#### 4.3.1 Arrangement atomique $Fe_1Co_1 - Ge - Co_2Fe_2$

Pour cet arrangement atomique, deux solutions magnétiques sont obtenues, elle sont présentées sur la figure 4.2. La solution ferromagnétique (F) est caractérisée par un couplage parallèle entre les moments magnétiques des atomes de Fe et de Co. Pour la solution antiferromagnétique (AF), on observe un couplage parallèle entre les moments magnétiques des atomes premiers voisins ( $Fe_1, Co_2$ ) et ( $Fe_2, Co_1$ ), alors que les moments magnétiques des atomes de Fe et Co d'un même plan atomique perpendiculaire à  $c$ , présentent un couplage antiparallèle. Bien que les valeurs des moments magnétiques des atomes de fer, dans la configuration F ( $1.25 \mu_B$ ), soient légèrement supérieures à celles de la configuration AF ( $1.17 \mu_B$ ), la polarisation induite sur les atomes de Co est plus importante dans le cas de la solution AF. La polarisation induite sur les atomes de germanium est de  $0.03 \mu_B$  dans le cas de la solution F et nulle dans le cas de la configuration AF, pour des raisons de symétrie.

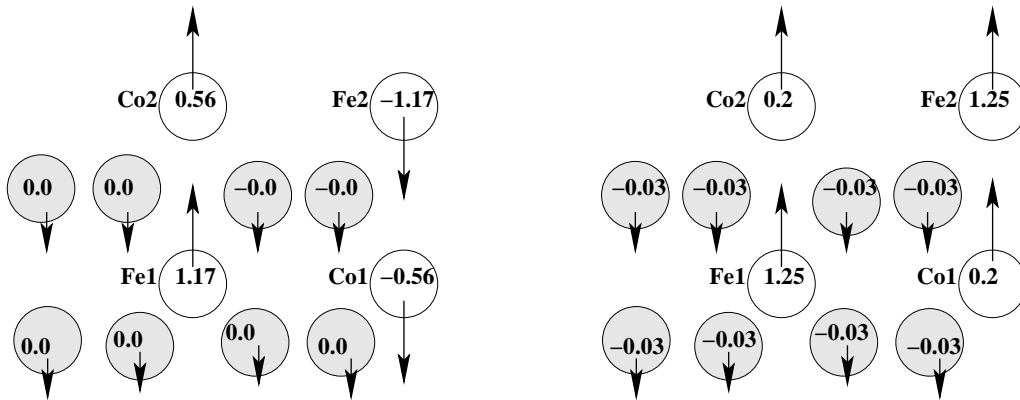


FIG. 4.2 – Configurations magnétiques obtenues pour le composé  $(FeCo)Ge_4$  massif, dans le cas de l'arrangement atomique  $Fe_1Co_1 - Ge - Co_2Fe_2$ . A gauche, la solution antiferromagnétique et à droite, la solution ferromagnétique.

En comparant aux résultats obtenus pour les composés massifs  $FeGe_2$  et  $CoGe_2$ , on constate, d'une part, que la présence du Co modifie de façon significative les moments magnétiques des atomes de Fe. En effet, ils sont respectivement de  $1.42 \mu_B$  et  $1.57 \mu_B$  dans les configurations F et AF du composé  $FeGe_2$  (chapitre 2). D'autre part, le cobalt ne présentant pas de magnétisme dans le cas du composé  $CoGe_2$  massif, se trouve maintenant polarisé en présence du fer.

Du point de vue énergétique, les deux solutions magnétiques F et AF, obtenues pour l'arrangement atomique  $Fe_1Co_1-Ge-Co_2Fe_2$  du composé  $(FeCo)Ge_4$ , sont quasiment dégénérées. La solution F est de  $1.22 \text{ meV/atome}$  plus basse que la configuration AF. La solution non magnétique présente, quant à elle, a une énergie beaucoup plus élevée par rapport à ces deux solutions magnétiques.

Sur la figure 4.3, on a représenté la densité d'états de  $Fe_1$  dans le composé  $FeGe_2$  ainsi que dans l'alliage  $Fe_1Co_1-Ge-Co_2Fe_2$  à l'état AF. Pour les spins majoritaires (spins up), on observe un faible décalage ( $0.27 \text{ eV}$ ) des énergies entre les deux densités d'états et une augmentation de l'intensité du pic le plus proche du niveau de Fermi ( $E_f$ ) dans le composé  $(FeCo)Ge_2$ . Par ailleurs, un décalage de  $0.54 \text{ eV}$  vers le niveau de Fermi  $E_f$  est observé dans les états minoritaires. Cette différence entre les deux composés, peut être expliquée par le fait que l'interaction de type Fe-Fe est faible, car elle ne se fait qu'aux sixièmes voisins dans le  $(FeCo)Ge_4$  alors qu'elle s'opère en premiers proches voisins dans le composé  $FeGe_2$ .

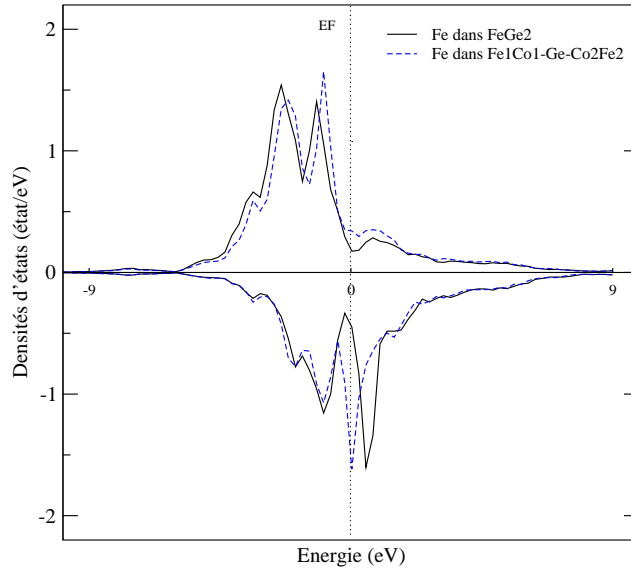


FIG. 4.3 – Densités d'états locales sur un site atomique de fer, dans l'arrangement  $Fe_1Co_1-Ge-Co_2Fe_2$  du composé  $(FeCo)Ge_4$  massif et dans le composé  $FeGe_2$  en volume.

### 4.3.2 Arrangement atomique $Fe_1Fe_2-Ge-Co_1Co_2$

Dans cet arrangement, les atomes de même type chimique se trouvent sur le même plan atomique perpendiculaire à l'axe  $c$ . Ils interagissent ainsi en quatrièmes proches voisins. Concernant l'interaction entre les atomes de Fe et de Co, elle intervient en premiers voisins. Comme dans le cas de l'arrangement précédent,  $Fe_1Co_1-Ge-Co_2Fe_2$ , nos calculs montrent l'existence de deux solutions magnétiques (Fig. 4.4). Dans la configuration F, les atomes de fer, porteurs d'un moment magnétique de  $0.69\mu_B$ , induisent des moments magnétiques parallèles de  $0.41\mu_B$  sur les atomes de cobalt et des moments antiparallèles de  $0.02\mu_B$  sur les atomes de germanium. La solution AF est caractérisée par un couplage antiferromagnétique dans le plan, c'est à dire, entre les moments magnétiques des atomes de même type chimique. Les atomes de Fe présentent

des moments magnétiques ( $1.46\mu_B$ ) de même ordre de grandeur que dans le composé  $FeGe_2$  ( $1.57\mu_B$ ). Le calcul de l'énergie totale, montre que l'état fondamental est AF, se trouvant à  $6.91 meV/atome$  en dessous de la solution F.

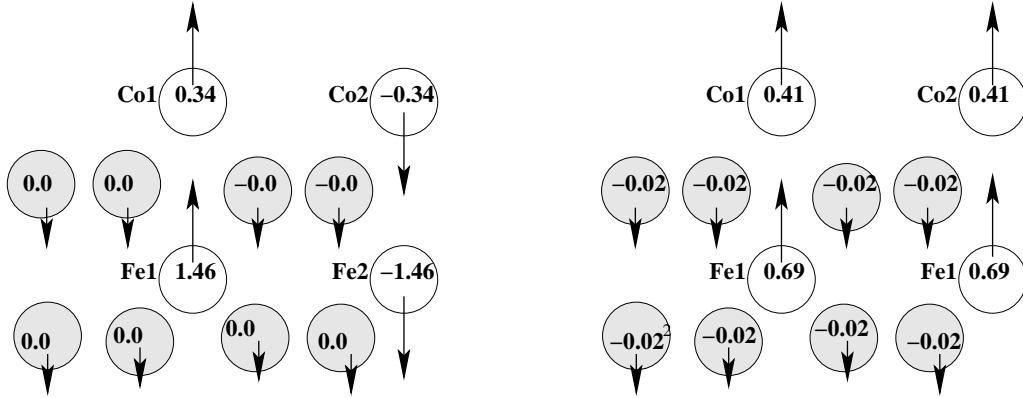


FIG. 4.4 – Configurations magnétiques obtenues pour le composé  $(FeCo)Ge_4$  massif, dans le cas de l'arrangement atomique  $Fe_1Fe_2 - Ge - Co_1Co_2$ . A gauche la solution antiferromagnétique et à droite la solution ferromagnétique.

La figure 4.5 présente les densités d'états locales sur un site atomique de fer, dans l'arrangement  $Fe_1Fe_2 - Ge - Co_1Co_2$  du composé  $(FeCo)Ge_4$  massif et dans le composé  $FeGe_2$  en volume. La différence entre les deux densités d'états n'est pas très importante. La présence du cobalt dans le composé  $Fe_1Fe_2 - Ge - Co_1Co_2$  conduit à l'augmentation de l'intensité du pic de  $0.26 eV/atome$  pour les états majoritaires et un décalage des énergies de  $0.42 eV$  où le pic se rapproche du niveau de Fermi pour les états minoritaires.

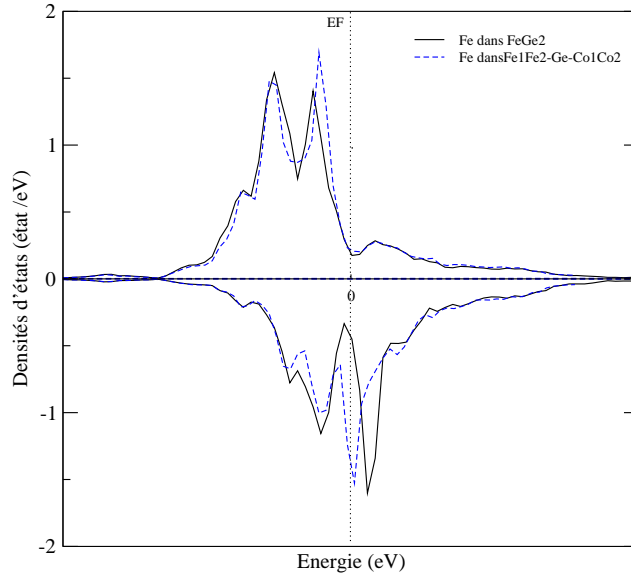


FIG. 4.5 – Densités d'états locales sur un site atomique de fer, dans l'arrangement  $Fe_1Fe_2 - Ge - Co_1Co_2$  du composé  $(FeCo)Ge_4$  massif et dans le composé  $FeGe_2$  en volume.

### 4.3.3 Arrangement atomique $Fe_1Co_1 - Ge - Fe_2Co_2$

La particularité de cet arrangement  $Fe_1Co_1 - Ge - Fe_2Co_2$ , est que les atomes de même type chimique interagissent en premiers voisins. L'interaction entre les atomes de fer et du cobalt se fait entre quatrièmes et sixièmes proches voisins. On a obtenu dans ce cas précis qu'une seule configuration magnétique, elle est représentée sur la figure 4.6. On observe un couplage ferromagnétique entre les atomes proches voisins, donc de même type, et un couplage antiferromagnétique entre les atomes de fer et de cobalt appartenant à un même plan atomique perpendiculaire à l'axe  $c$ . Les atomes de Fe ont des moments magnétiques de  $1.47\mu_B$ , proches de ceux obtenus dans l'arrangement atomique  $Fe_1Fe_2 - Ge - Co_1Co_2$  ( $1.46\mu_B$ ) et plus importants que ceux de l'arrangement  $Fe_1Co_1 - Ge - Co_2Fe_2$  ( $1.17\mu_B$ ). Par ailleurs, les moments magnétiques des atomes de cobalt sont relativement faibles. En effet, dans cet arrangement atomique,  $Fe_1Co_1 - Ge - Fe_2Co_2$ , les atomes du Co sont plus éloignés des atomes de Fe, d'où la faible polarisation des atomes de Co, et en même temps, la préservation des moments magnétiques des atomes de fer. En apparence, cette solution est semblable aux configurations AF des deux autres arrangements atomiques précédents, mais en fait, elle est fondamentalement différente. En effet, dans les configurations AF (Fig. 4.2 et Fig. 4.4), on observe, entre les moments magnétiques des atomes de même type chimique, un couplage antiferromagnétique, alors que dans le cas présent on est en présence d'un couplage ferromagnétique. La couche des plus proches voisins d'un atome de Ge étant composée de deux atomes de fer et deux atomes de cobalt, la polarisation induite sur le germanium ne peut s'annuler par symétrie, comme dans le cas des configurations AF des deux autres arrangements atomiques.

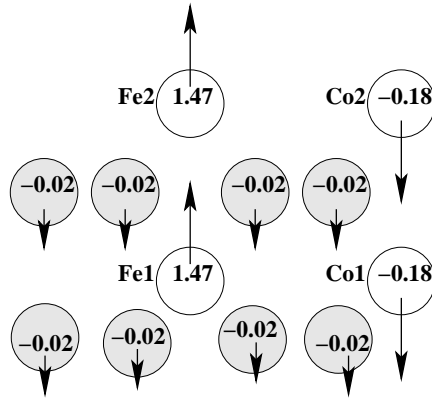


FIG. 4.6 – L'unique solution magnétique obtenue pour le composé  $(FeCo)Ge_4$  massif, dans le cas de l'arrangement atomique  $Fe_1Co_1 - Ge - Fe_2Co_2$ .

La densité d'états de Fe dans le composé  $Fe_1Co_1 - Ge - Fe_2Co_2$  possède une allure semblable à celle calculée dans le composé  $FeGe_2$  (Fig 4.7). Ceci à cause du fait que, comme dans le cas du composé pur  $FeGe_2$ , la première interaction entre les atomes de Fe s'effectue en premiers proches voisins, alors que les atomes de Co sont plus éloignés des atomes de Fe. La première interaction entre les atomes de Fe et Co ne se fait qu'en quatrièmes proches voisins.

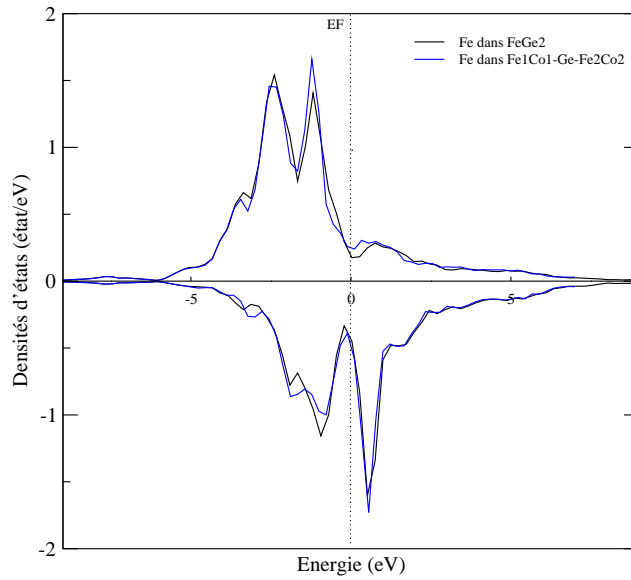


FIG. 4.7 – Densités d'états locales sur un site atomique de fer, dans l'arrangement  $Fe_1Co_1 - Ge - Fe_2Co_2$  du composé  $(FeCo)Ge_4$  massif et dans le composé  $FeGe_2$  en volume.

#### 4.4 Propriétés magnétiques des films ultraminces du composé $(FeCo)Ge_4$

Dans ce qui suit, on s'intéressera aux propriétés magnétiques des films ultraminces, perpendiculaires à l'axe  $c$ , des composés mixtes  $(FeCo)Ge_4$ . On notera par  $n(FeCo)mGe_4$ , le film constitué de  $n$  plans atomiques, contenant du fer et/ou du cobalt, et  $m$  plans atomiques, contenant uniquement du germanium. La structure des films est modélisée par une super-cellule de  $n + m$  plans atomiques, suivie d'un espace vide selon l'axe  $c$ , permettant la reproduction de la structure semi-infinie par translations dans les 3 directions. L'épaisseur de l'espace vide de 10 Å s'avère suffisante pour annuler toute interaction entre les films. Dans l'ensemble de nos calculs numériques, on considère  $(6 \times 6 \times 1)$  points  $k$  dans la première zone de Brillouin et une énergie de coupure de 400 eV.

Afin de rendre compte de toutes les configurations magnétiques possibles, sur chaque plan de germanium, on considère 4 sites atomiques inéquivalents, et sur les autres plans, on considère 2 sites inéquivalents. Ainsi, pour un film  $n(FeCo)mGe_4$ , d'épaisseur  $(n + m)$  plans atomiques, on a  $(2n + 4m)$  sites atomiques inéquivalents. Il faut noter, que pour une même épaisseur donnée, on peut avoir des films complètement différents, selon, d'une part, l'arrangement des atomes de Fe et de Co et, d'autre part, la nature chimique du plan de la surface. Comme dans le cas du composé  $(FeCo)Ge_4$  à l'état massif, on considérera les trois arrangements atomiques : FeCo-Ge-CoFe, FeFe-Ge-CoCo, et FeCo-Ge-FeCo. En outre, les films d'épaisseurs allant de 5 plans atomiques  $(3(FeCo)2Ge_4)$  jusqu'à 13 plans atomiques  $(7(FeCo)6Ge_4)$  sont étudiés.

#### 4.4.1 Films $(n(FeCo)mGe_4)$ avec l'arrangement atomique FeCo-Ge-CoFe

Avec l'arrangement atomique  $FeCo - Ge - CoFe$ , les films sont constitués d'une alternance de plans atomiques contenant 50% de Fe et 50% de Co et de plans de Ge. La surface de ces films peut être constituée de deux types chimiques : soit d'un plan d'atomes de fer et de cobalt ou bien uniquement d'un plan de germanium. Les effets 2D jouent un rôle important sur les propriétés magnétiques, on présente donc les résultats de nos calculs en fonction de la nature chimique de la surface.

##### a- Films avec un plan de surface en FeCo

Les épaisseurs des films de  $3(FeCo)2Ge_4$ ,  $5(FeCo)4Ge_4$  et  $7(FeCo)6Ge_4$  ont été considérées. Dans tous les cas, les surfaces de ses films sont occupées par des atomes de Fe et Co. Nos calculs montrent que pour tous ces films, les deux solutions magnétiques les plus stables sont : i) la solution ferromagnétique (F) définie par un couplage F entre tous les atomes de transition ii) la solution antiferromagnétique AF caractérisée par un couplage AF entre les moments magnétiques des atomes de Fe et de Co d'un même plan parallèle à la surface.

Pour les films de cinq plans atomiques, constituée de trois plans de FeCo et deux plans de Ge, les deux solutions magnétiques sont représentées sur la figure 4.8. L'état fondamental correspond à la configuration AF.

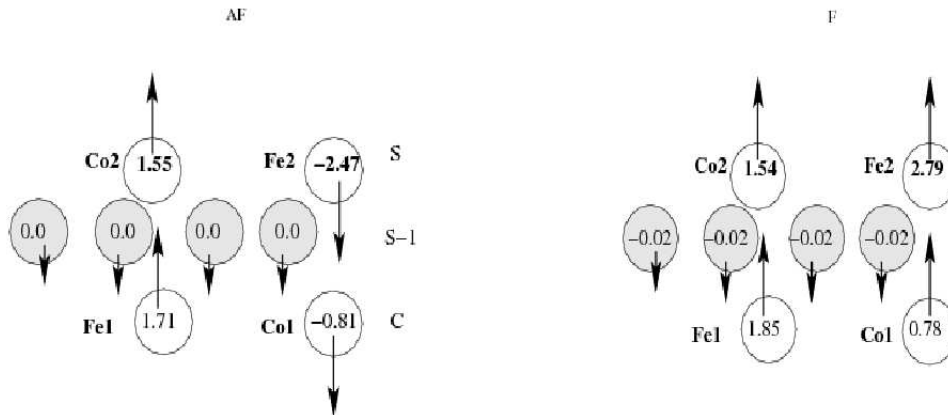


FIG. 4.8 – Configurations magnétiques F (droite) et AF (gauche) obtenues pour un arrangement FeCo-Ge-CoFe d'un film d'épaisseur  $3(FeCo)2Ge_4$ . Les notations (S) et (C) désignent respectivement, le plan de surface et le plan central du film.

Sur le plan de surface (S), les moments magnétiques des atomes de Fe et Co sont relativement élevés, ils sont respectivement de  $2.79 \mu_B$  et  $1.45 \mu_B$  dans la solution F et  $2.47 \mu_B$  et  $1.55 \mu_B$  dans la solution AF. Cette augmentation est essentiellement due à l'effet de la réduction du nombre de coordination en surface. Sur le plan central (C), les moments magnétiques des atomes de Co restent importants, comparés à ceux du massif pour le même arrangement atomique. Ceci s'explique par la forte valeur du moment magnétique des atomes de fer en surface. En effet, un atome de cobalt  $Co_1$ , subit

une polarisation par les atomes  $Fe_2$  qui forment la couche de ses premiers voisins. On note aussi que pour des raisons de symétrie, les atomes du Ge sont non polarisés dans la solution AF. Dans le cas de la solution F, les atomes de Ge, portent des moments magnétiques relativement faibles ( $-0.02 \mu_B$ ), avec un couplage antiferromagnétique avec les atomes de Fe et Co.

En augmentant l'épaisseur du film à 9 plans atomiques, on obtient la structure  $5(FeCo)4Ge_4$ , constituée de 5 plans de FeCo et de 4 plans de Ge. La figure 4.9 présente les deux solutions F et AF obtenues. Comme pour le film de 5 plans atomiques, c'est la configuration AF qui présente l'énergie la plus basse, elle est de  $6.43 \text{ meV/atome}$  en dessous de la solution F.

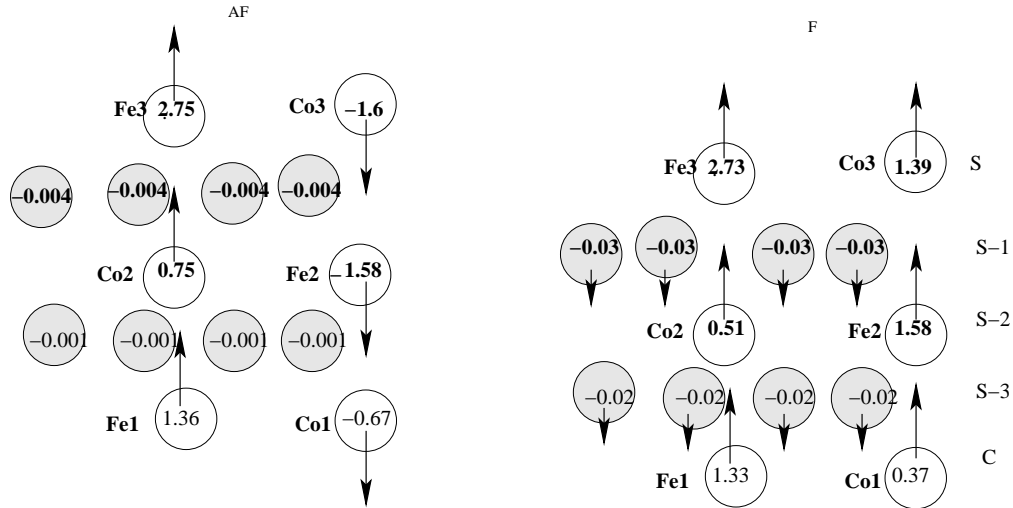


FIG. 4.9 – Configurations magnétiques F (droite) et AF (gauche) obtenues pour un arrangement FeCo-Ge-CoFe d'un film d'épaisseur  $5(FeCo)4Ge_4$ . Les notations (S) et (C) désignent respectivement, le plan de surface et le plan central du film.

L'effet 2D se manifeste par des moments magnétiques importants sur le plan de surface, tant pour les atomes de fer que ceux du cobalt. Les valeurs de ces moments magnétiques, dans la configuration AF, sont de  $2.7\mu_B$  pour le fer et  $1.6\mu_B$  pour le cobalt. En allant vers l'intérieur du film, on retrouve un environnement plus proche de celui du massif, et donc une réduction des valeurs des moments magnétiques. On note par ailleurs, une polarisation marginale des atomes de germanium dans la configuration AF, qui est strictement nulle dans le cas du massif, par exemple. Ceci s'explique par la brisure de symétrie due à la structure du film. En effet, si on considère les atomes de Ge sur le plan  $S - 1$ , la polarisation induite par les atomes de fer de type  $Fe_3$  se trouvant en surface, n'est pas compensée par celle des atomes de fer de type  $Fe_1$  du plan central. Le film le plus épais qu'on a examiné se termine par un plan de FeCo en surface. Il s'agit de  $7(FeCo)6Ge_4$ , il est constitué de 13 plans atomiques. Les résultats de nos calculs sont représentés sur la figure 4.10. On observe la même tendance que pour les deux premières épaisseurs. L'état fondamental correspond à la configuration AF, avec une énergie inférieure de  $4.27 \text{ meV/atome}$  par rapport à la solution F. On retrouve des moments magnétiques élevés en surface et un comportement du massif en s'approchant du plan central.

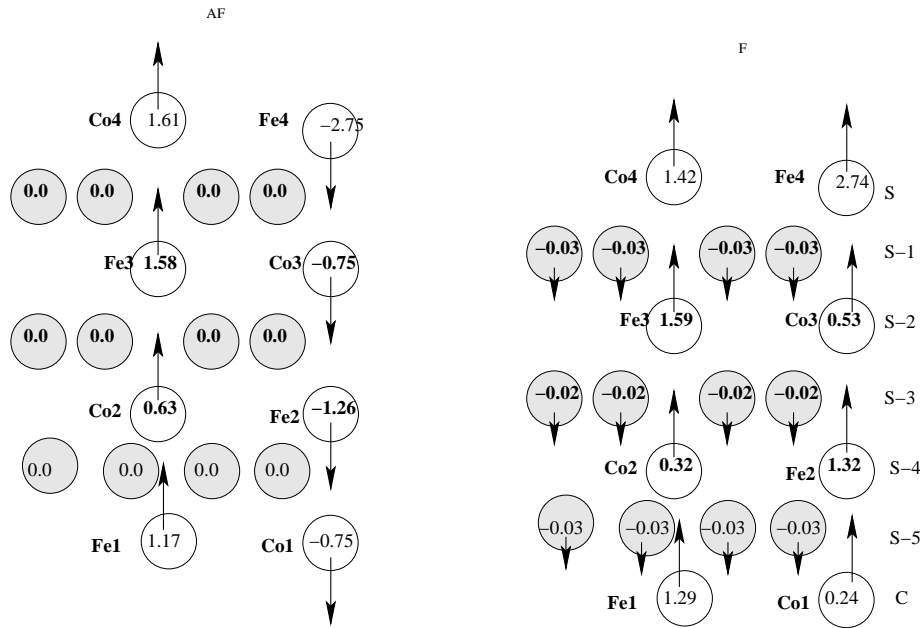


FIG. 4.10 – Configurations magnétiques F (droite) et AF (gauche) obtenues pour un arrangement FeCo-Ge-CoFe d'un film d'épaisseur  $7(FeCo)6Ge_4$ . Les notations (S) et (C) désignent respectivement, le plan de surface et le plan central du film.

### b- Films avec un plan de surface en Ge

On s'intéresse maintenant aux films du composé  $(FeCo)Ge_4$ , avec l'arrangement atomique  $FeCo-Ge-CoFe$ , présentant un plan de surface occupé par le germanium. On a considéré deux épaisseurs de film :  $3(FeCo)4Ge_4$  et  $5(FeCo)6Ge_4$  avec, respectivement, 7 et 11 plans atomiques. Un atome de fer appartenant au plan de la subsurface (S-1) est entouré d'un seul atome du Co en premier proche voisin, et huit atomes de Ge en deuxième proches voisins, dont 4 se trouvent sur le plan de surface. Cet environnement du fer, riche en germanium, a tendance à diminuer les moments magnétiques des atomes Fe et par conséquent la polarisation induite sur le cobalt.

Les résultats obtenus pour le film  $3(FeCo)4Ge_4$  sont représentés sur la figure 4.11. Ce film est obtenu en rajoutant un plan de germanium des deux cotés du film  $3(FeCo)2Ge_4$ . On a obtenu deux configurations magnétiques, F et AF. La solution AF, présente un couplage antiferromagnétique entre les moments magnétiques des atomes de fer et de cobalt d'un même plan, et un couplage ferromagnétique entre premiers voisins.

Contrairement aux films qui se terminent avec des plans de (FeCo) en surface, l'état fondamental du film d'épaisseur  $3(FeCo)2Ge_4$  est F. La différence d'énergie entre les deux solutions magnétiques est de  $3.48 \text{ meV/atome}$ .

Les résultats relatifs au film  $5(\text{FeCo})6\text{Ge}_4$ , ayant 11 plans atomiques, sont présentés sur la figure 4.12. On a obtenu deux solutions magnétiques, F et AF. L'état de basse énergie correspond à la solution ferromagnétique. La différence d'énergie entre les deux solutions est de  $1.29 \text{ meV/atome}$ . Les valeurs des moments magnétiques des atomes de fer décroissent en partant du plan de la surface  $S$  vers le plan central  $C$ .

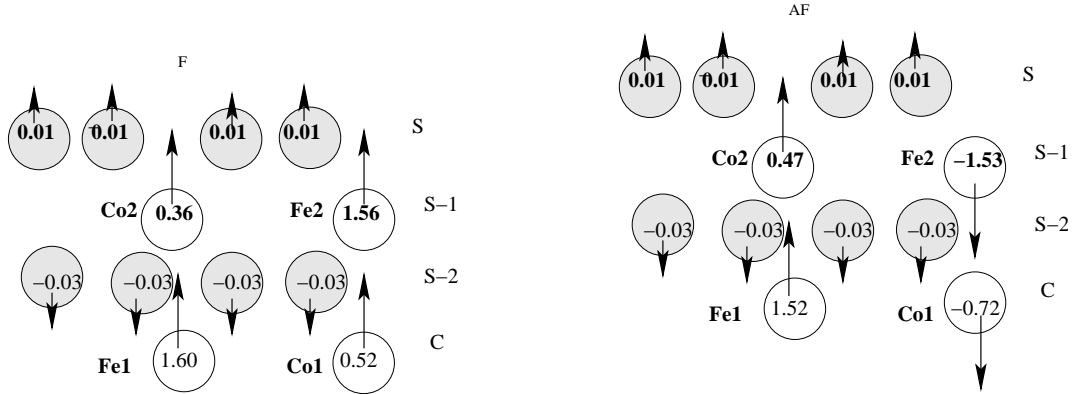


FIG. 4.11 – Configurations magnétiques F (gauche) et AF (droite) obtenues pour un arrangement FeCo-Ge-CoFe d'un film d'épaisseur  $3(\text{FeCo})4\text{Ge}$ . Les notations (S) et (C) désignent respectivement, le plan de surface et le plan central du film.

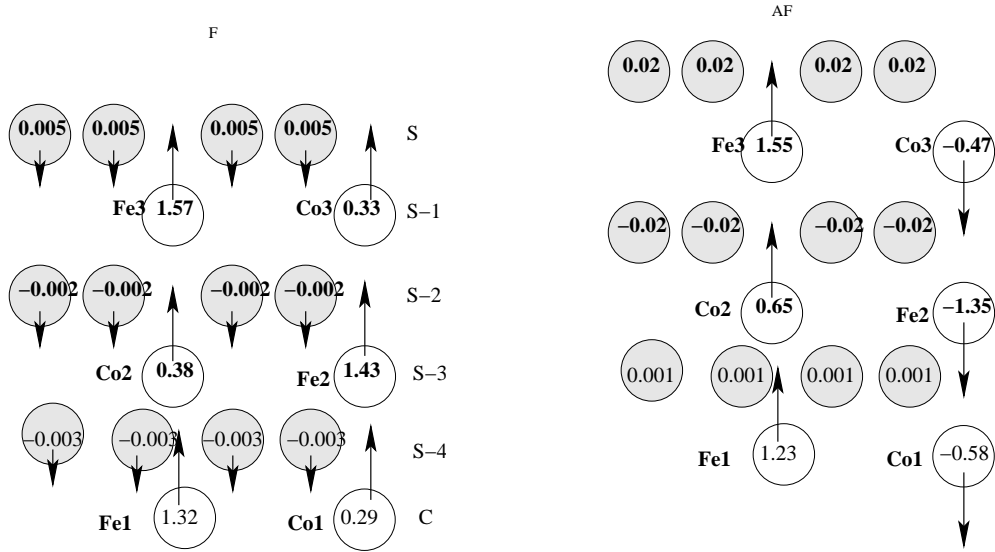


FIG. 4.12 – Configurations magnétiques F (gauche) et AF (droite) obtenues pour un arrangement FeCo-Ge-CoFe d'un film d'épaisseur  $5(\text{FeCo})6\text{Ge}$ . Les notations (S) et (C) désignent respectivement, le plan de surface et le plan central du film.

Pour résumer les résultats concernant les films du composé  $(FeCo)Ge_4$ , avec l'arrangement atomique  $FeCo - Ge - CoFe$ , on a tracé sur la figure 4.13 la différence d'énergie entre l'état F et AF, pour différentes épaisseurs du film. On constate que la nature chimique de la surface joue un rôle crucial dans la stabilité de l'ordre magnétique. En effet, la présence du germanium en surface, tend à stabiliser l'ordre F, tandis qu'une surface mixte constituée d'atomes de fer et de cobalt est plus favorable à l'ordre AF.

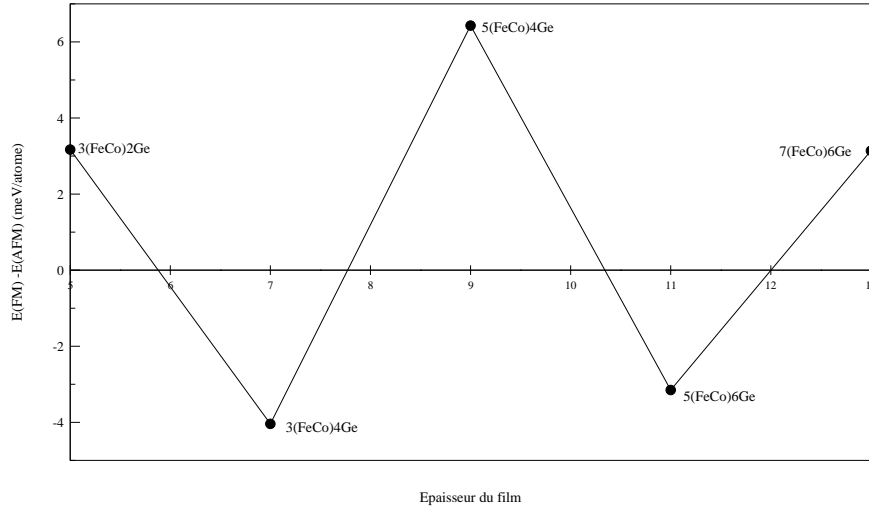


FIG. 4.13 – Variation de la différence d'énergie totale entre l'état F et AF (meV/atome) en fonction de l'épaisseur du film du  $(FeCo)Ge_4$ , avec l'arrangement atomique  $FeCo - Ge - CoFe$ .

#### 4.4.2 Films $(n(FeCo)mGe_4)$ avec l'arrangement atomique $FeFe - Ge - CoCo$

Avec cet arrangement atomique  $FeFe - Ge - CoCo$ , on a en tout trois types de films, qui se distinguent par la nature chimique de leur surface. En effet, ces films peuvent présenter un plan de surface contenant, uniquement du cobalt, ou bien uniquement du fer ou encore uniquement des atomes de germanium. Dans ce qui suit, on examinera ces trois types de surface avec différentes épaisseurs du film.

##### a- Films avec un plan de surface en Co

Pour ces films, présentant une surface occupée par le cobalt, on a considéré deux épaisseurs. La première de 5 plans atomiques et la seconde de 13 plans atomiques. Pour chacun des deux films, on a obtenu deux solutions magnétiques F et AF. La figure 4.14 présente les deux solutions pour le film d'épaisseur de 5 plans atomiques. Les atomes de cobalt, du plan de surface, exhibent des moments magnétiques renforcés (plus de  $1.5\mu_B$ ). Ceci s'explique non seulement par la réduction de la coordination des atomes de Co, mais également par la polarisation induite par les atomes de fer, qui présentent, eux aussi, des moments magnétiques relativement élevés (supérieurs à  $1.78\mu_B$ ). Le calcul de l'énergie totale montre que la solution la plus stable, correspond à la configuration AF, avec une énergie de  $6.31 meV/atome$  inférieure à la solution F.

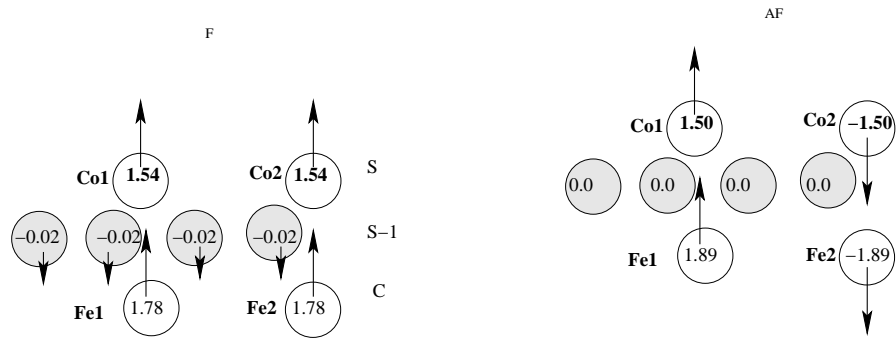


FIG. 4.14 – Configurations magnétiques F (gauche) et AF (droite) obtenues pour un arrangement FeFe-Ge-CoCo d'un film de 5 plans atomiques. Les notations (S) et (C) désignent respectivement, le plan de surface et le plan central du film.

Par ailleurs, on observe sur les atomes de Ge une faible polarisation dans le cas de la solution F et des moments nuls dans la configuration AF, pour des raisons de symétrie. Les résultats concernant le film de 13 plans atomiques sont présentés sur la figure 4.15. Comme dans le cas du film de 5 plans atomiques, l'état fondamental correspond également à la configuration AF. La différence d'énergie entre les deux solutions F et AF est de  $7.71 \text{ meV/atome}$ . On remarque qu'en s'approchant du plan central C, on retrouve rapidement les propriétés du volume. En effet, les moments magnétiques des atomes de Fe et Co à l'intérieur du film sont très peu différents de ceux obtenus à l'état massif (Fig. 4-4). Dans l'état fondamental AF, les atomes de Fe du plan central portent des moments magnétiques de  $1.43 \mu_B$ , valeurs proches de celles obtenues en volume ( $1.46 \mu_B$ ). Par ailleurs, les atomes du Co appartenant au plan (S-4) ont des moments magnétiques de  $0.43 \mu_B$ , qui sont peu différents de ceux du massif ( $0.34 \mu_B$ ). Les moments magnétiques des atomes de Co calculés en surface sont de  $1.5 \mu_B$ . Dans la configuration AF, tous les atomes de Ge présentent un moment magnétique nul pour raison de symétrie magnétique entourant chaque atome de Ge.

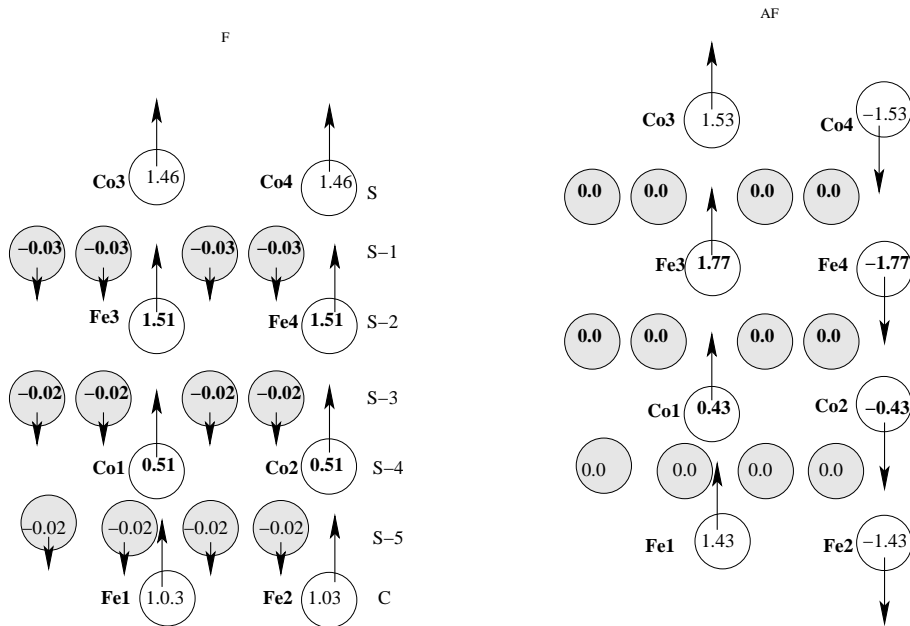


FIG. 4.15 – Configurations magnétiques F (gauche) et AF (droite) obtenues pour un arrangement FeFe-Ge-CoCo d'un film de 13 plans atomiques. Les notations (S) et (C) désignent respectivement, le plan de surface et le plan central du film.

### b- Films avec un plan de surface en Fe

Pour ces films présentant une surface constituée d'atomes de Fe, on a considéré un seul film de 9 plans atomiques. La figure 4.16 présente les deux solutions F et AF obtenues. La configuration AF est beaucoup plus stable, avec une énergie se situant à  $13.2 \text{ meV/atome}$  inférieure à la solution F. On note que les atomes de fer en surface présentent de forts moments magnétiques. Il induisent ainsi une polarisation importante sur les atomes de cobalt se situant sur le plan (S - 2). Par ailleurs, la symétrie des couplages magnétiques, dans la configuration AF, conduit à l'annulation de la polarisation des atomes de germanium.

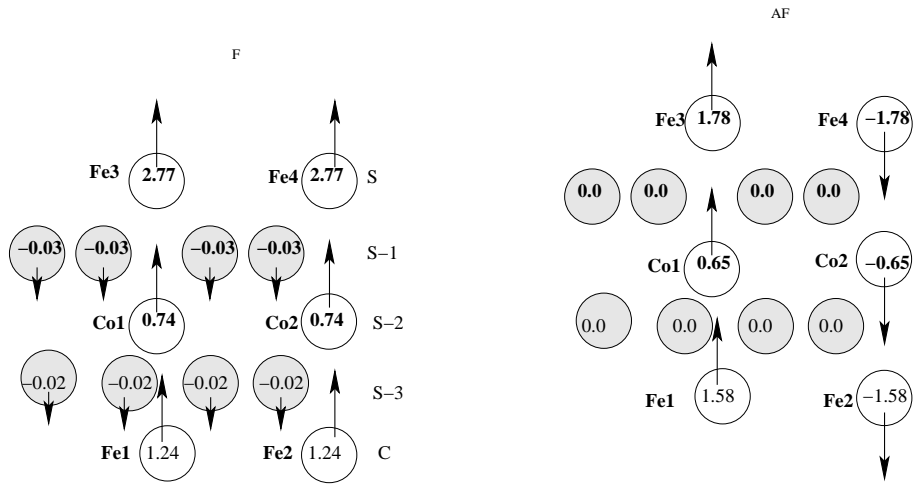


FIG. 4.16 – Configurations magnétiques F (gauche) et AF (droite) obtenues pour un arrangement FeFe-Ge-CoCo d'un film de 9 plans atomiques. Les notations (S) et (C) désignent respectivement, le plan de surface et le plan central du film.

### c- Films avec un plan de surface en Ge

Pour examiner les effets d'un plan de surface en germanium sur les propriétés magnétiques, on a examiné un film de 7 plans atomiques et un autre de 11 plans atomiques. Les résultats sont présentés sur la figure 4.17, pour le film de 7 plans atomiques, et sur la figure 4.18 pour le film de 11 plans atomiques.

Pour les deux épaisseurs, l'état fondamental correspond à la configuration magnétique AF. La différence en énergie, entre les deux configurations F et AF est faible, elle est de  $3.08 \text{ meV/atome}$  pour le film de 7 plans atomiques et de  $1.88 \text{ meV/atome}$  pour le film de 11 plans atomiques. L'effet le plus notable du plan de surface en germanium sur le magnétisme, est la réduction des moments à la fois des atomes de fer et de cobalt.

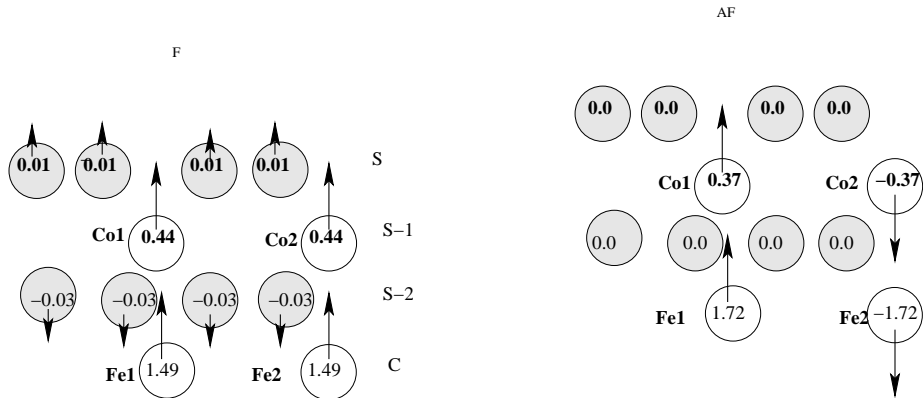


FIG. 4.17 – Configurations magnétiques F(gauche) et AF (droite) obtenues pour un arrangement FeFe-Ge-CoCo d'un film de 7 plans atomiques. Les notations (S) et (C) désignent respectivement, le plan de surface et le plan central du film.

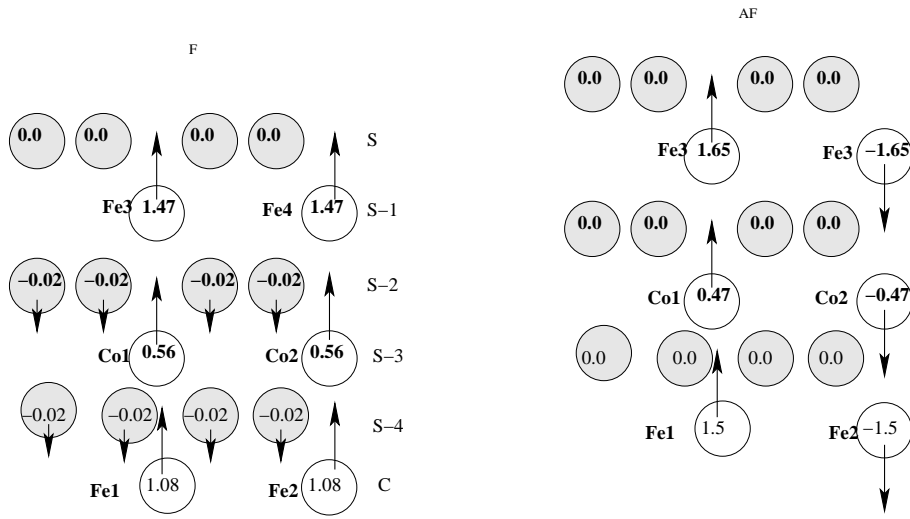


FIG. 4.18 – Configurations magnétiques ferromagnétique F (gauche) et antiferromagnétique AF (droite) obtenues pour un arrangement FeFe-Ge-CoCo d'un film de 11 plans atomiques. Les notations (S) et (C) désignent respectivement, le plan de surface et le plan central du film.

Contrairement aux cas des films avec l'arrangement atomique  $FeCo - Ge - CoFe$ , où la présence du germanium en surface modifie l'ordre magnétique, avec arrangement atomique  $FeFe - Ge - CoCo$ , l'état fondamental correspond toujours à la configuration AF, indépendamment de la nature chimique de la surface. La figure 4.19 présente la différence entre les énergies des deux configurations F et AF, en fonction de l'épaisseur du film. Bien que cette différence est relativement faible pour les films avec un plan de surface en germanium, la configuration AF reste la plus stable pour l'ensemble des épaisseurs des films.

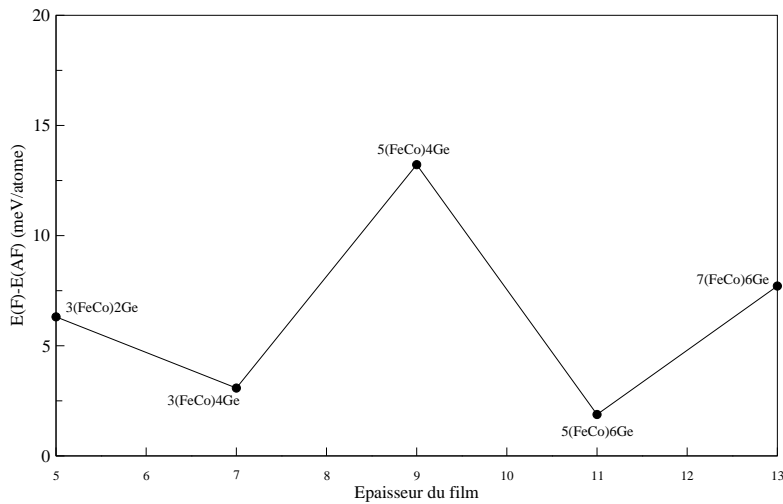


FIG. 4.19 – Variation de la différence d'énergie totale entre l'état F et AF (meV/atome) en fonction de l'épaisseur du film du  $(FeCo)Ge_4$ , avec l'arrangement atomique  $FeFe - Ge - CoCo$ .

### 4.4.3 Films $(n(FeCo)mGe_4)$ avec l'arrangement atomique $FeCo-Ge-FeCo$

#### a- Films avec un plan de surface en FeCo

Pour l'arrangement atomique  $FeCo-Ge-FeCo$ , le plan de surface des films est le même que celui de l'arrangement atomique  $FeCo-Ge-CoFe$ . La différence réside, essentiellement, au niveau des interactions entre les atomes de transition premiers voisins localisés sur le plan de surface  $S$  et le deuxième plan en dessous  $S-2$ . Dans le cas de l'arrangement atomique  $FeCo-Ge-CoFe$ , les interactions entre premiers voisins s'opposent entre atomes de transition de type chimiques différents (voir figure 4.9 par exemple). Dans le présent cas, avec l'arrangement atomique  $FeCo-Ge-FeCo$ , ces interactions entre premiers voisins s'effectuent entre atomes de même type chimique. Cette différence doit se refléter sur la polarisation des atomes de cobalt, qui est sensible à l'effet de la surface et à l'interaction entre les atomes Co et Fe. Les figures 4.20, 4.21 et 4.22 représentent les configurations magnétiques F,  $AF_1$  et  $AF_2$  obtenues pour un film de 5, 9 et 13 plans atomiques, respectivement. D'une manière générale, les atomes de fer et de cobalt du plan de surface, présentent des moments magnétiques importants et ce, quelque soit l'épaisseur du film et l'ordre magnétique. Ceci à la suite de la réduction de la coordination de ces atomes en surface. En allant vers le volume, on observe une nette diminution des moments magnétiques des atomes de Co. En effet, à l'exception du film de 5 plans atomiques, où l'effet de taille joue encore un rôle important, les atomes de Co présentent tous des moments magnétiques assez faibles sur les plans en dessous de la surface. Cette faible polarisation des atomes de cobalt par les atomes de fer, qui pourtant présentent des moments magnétiques importants, s'explique par leur position relative. Les atomes de Fe et de Co, d'un même plan atomique parallèle à la surface, interagissent en quatrièmes proches voisins. Alors que les atomes de Fe et de Co des deux plans métalliques qui se suivent, interagissent en sixièmes proches voisins. Dans le cas l'arrangement atomique  $FeCo-Ge-CoFe$ , on peut déduire que la préservation des moments magnétiques à l'intérieur du film est essentiellement due à un effet de polarisation par les atomes de fer. Car, dans cet arrangement atomique, les atomes de Fe et de Co interagissent en premiers proches voisins.

Concernant la polarisation des atomes de germanium, on constate que ces derniers, présentent des moments magnétiques non nuls dans toutes les configurations magnétiques. Ceci est dû à la symétrie de l'arrangement atomique  $FeCo-Ge-FeCo$ , qui diffère de celui de l'arrangement atomique  $FeCo-Ge-CoFe$  (figure 4.9).

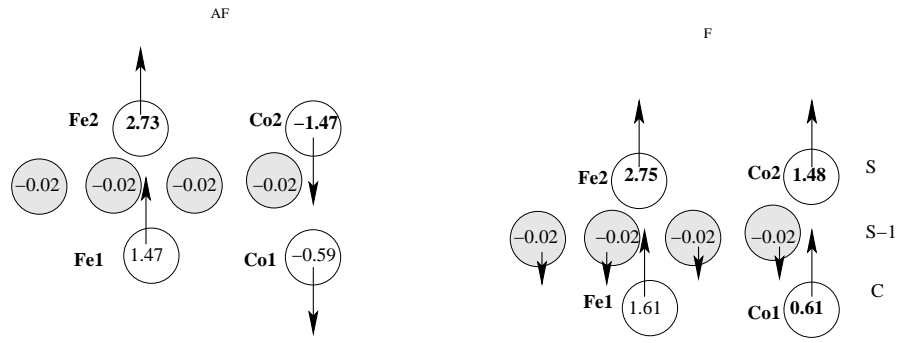


FIG. 4.20 – Configurations magnétiques ferromagnétique (F) et antiferromagnétique (AF) obtenues pour un arrangement FeCo-Ge-FeCo d'un film de 5 plans atomiques. Les notations (S) et (C) désignent respectivement, le plan de surface et le plan central du film.

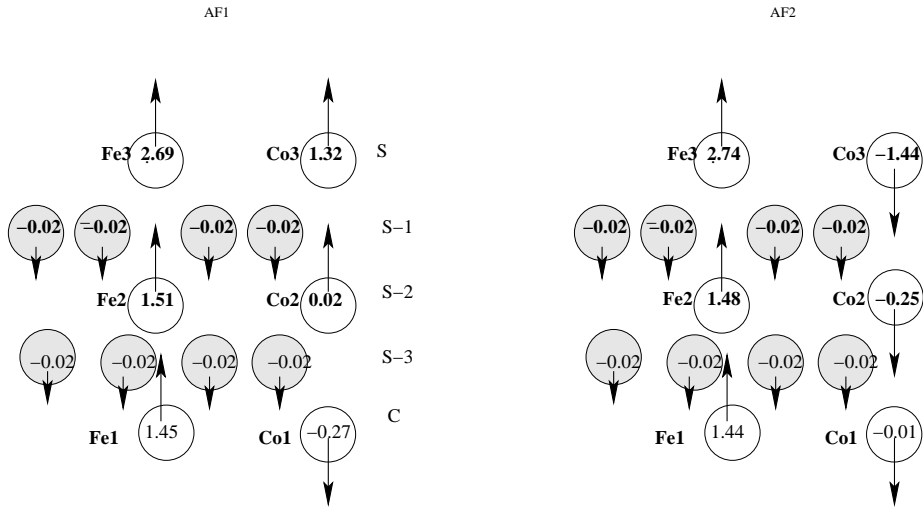


FIG. 4.21 – Configurations antiferromagnétiques ( $AF_1$  et  $AF_2$ ) obtenues pour un arrangement FeCo-Ge-FeCo d'un film de 9 plans atomiques. Les notations (S) et (C) désignent respectivement, le plan de surface et le plan central du film.

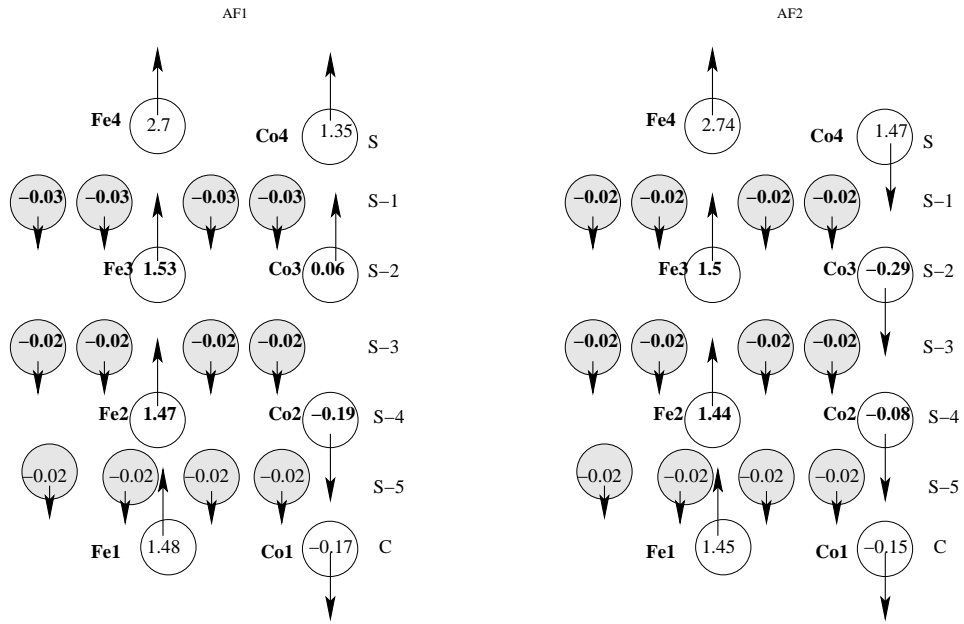


FIG. 4.22 – Configurations antiferromagnétiques ( $AF_1$  et  $AF_2$ ) obtenues pour un arrangement FeCo-Ge-FeCo d'un film de 13 plans atomiques. Les notations (S) et (C) désignent respectivement, le plan de surface et le plan central du film.

Le calcul de l'énergie totale, pour les différentes épaisseurs des films, montre une très faible différence entre les différentes configurations magnétiques. Ceci s'explique par la faible interaction entre les atomes de fer et du cobalt, et par le fait que pour toutes ces configurations, les couplages entre atomes de transition proche voisins est le même, c'est-à-dire ferromagnétique.

## b- Films avec un plan de surface en Ge

Dans le cas des films avec des plans de surfaces en germanium, on a considéré deux épaisseurs de films :  $3(FeCo)4Ge_4$  et  $5(FeCo)6Ge_4$ . Une seule solution magnétique est obtenue pour chaque film. Les figures 4.23 et 4.24, présentent ces configurations magnétiques pour les deux films de 7 plans atomiques et 11 plans atomiques, respectivement. Les effets 2D étant atténués par le plan de germanium se trouvant en surface, la polarisation des atomes de cobalt, comme attendue, tend à disparaître. En effet, Les atomes de cobalt étant relativement éloignés des atomes de fer, subissent une moindre polarisation par ces derniers. On note par ailleurs la très faible polarisation des atomes du germanium se trouvant notamment sur le plan de surface. Ceci à cause de la coordination des atomes de Ge avec les atomes de transition, qui est diminuée de moitié. Compte tenu des valeurs des moments magnétiques des atomes de Co qui tendent à s'annuler, l'ordre magnétique dans ces films correspond un couplage ferromagnétique entre tous atomes de fer.

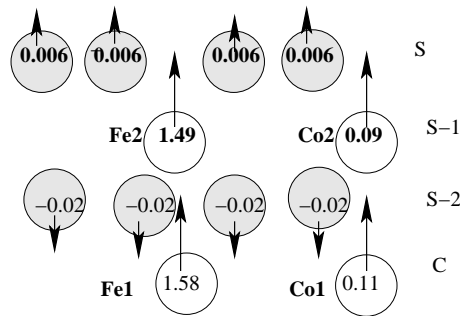


FIG. 4.23 – Configuration ferromagnétique (F) obtenue pour un arrangement FeCo-Ge-FeCo d'un film de 7 plans atomiques. Les notations (S) et (C) désignent respectivement, le plan de surface et le plan central du film.

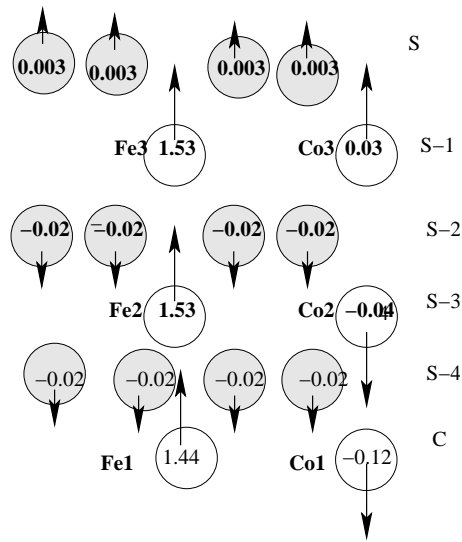


FIG. 4.24 – Configuration magnétique obtenue pour un arrangement FeCo-Ge-FeCo d’un film de 11 plans atomiques. Les notations (S) et (C) désignent respectivement, le plan de surface et le plan central du film.

## 4.5 Conclusion

Pour étudier la polarisation magnétique du cobalt par le fer dans une matrice de germanium, on a d’abord considéré les composés  $(FeCo)Ge_4$  en volume avec différents arrangements atomiques entre les atomes Fe et Co. Et pour mettre en évidence les effets de surface, on a également considéré ces composés, avec les différents arrangements atomiques, sous forme de films ultra-minces.

En comparant le comportement magnétique des trois arrangements possibles de  $(FeCo)Ge_4$ , on a constaté que, d’un point de vue énergétique, les trois systèmes sont complètement différents. En effet, les films FeCo-Ge-CoFe présentent une oscillation magnétique entre la solution F et AF. Ces films sont ferromagnétiques dans le cas où la surface est occupée par des atomes de Ge. Tandis qu’ils sont antiferromagnétiques lorsque les atomes de transition se trouvent en surface. Par contre, les films FeFe-Ge-CoCo sont antiferromagnétiques, quelque soit la nature atomique de la surface. Cependant, la différence d’énergie entre la solution F et AF est faible dans le cas où les atomes de Ge sont en surface. Cet écart énergétique devient important pour les films qui se terminent par un plan de Fe ou de Co.

Le comportement magnétique des films FeCo-Ge-FeCo est totalement différent de celui des deux premiers arrangements précédents. En effet, nos calculs montrent qu’à partir d’une épaisseur de cinq plans atomique de  $(FeCo)$  et quatre plans de Ge, la solution F n’existe plus, le film est définitivement AF.

Il est important de noter que les trois arrangements atomiques ont un comportement magnétique totalement différent de celui des films du composé  $Fe_2Ge_4$ , qui présentent une transition magnétique de l’état ferromagnétique pour les faibles épaisseurs vers l’état antiferromagnétique pour les films les plus épais.

Dans le but d’étudier l’influence simultanée de l’effet de la surface ainsi que l’effet d’interaction entre les atomes de Fe et Co sur les moments magnétiques locaux, on

a comparé les moments magnétiques calculés des trois arrangements atomiques des films mixtes  $(FeCo)Ge_4$  avec ceux des films des composés purs  $Co_2Ge_4$  et  $Fe_2Ge_4$ . On a ainsi noté que l'effet de surface sur le magnétisme est important dans tous les films qui se terminent par des atomes de transition en surface. En effet, les moments magnétiques des atomes de Fe et Co en surface dans les film  $(FeCo)Ge_4$  sont de l'ordre de  $2.7 \mu_B$  et  $1.6\mu_B$ , respectivement. Ces derniers sont peu différents de ceux calculés dans les films des composés purs  $Fe_2Ge_4$  et  $Co_2Ge_4$ . En revanche, l'effet de surface est faible dans le cas où les atomes de Ge se trouvent en surface, les moments magnétiques des atomes du Co proviennent pour l'essentiel de leur interaction avec les atomes du Fe, puisque à l'état pur, les films  $Co_2Ge_4$  occupés par des atomes de Ge en surface sont non magnétiques.

En résumé, nos calculs montrent que le comportement magnétique des composés au fer et au cobalt  $(FeCo)Ge_4$  à l'état massif est très sensible à l'environnement atomique, ie : aux positions des atomes du Co par rapport à ceux de Fe. Ainsi, les atomes de Fe et Co ont des moments magnétiques de spin pouvant changer en fonction de leur nature et de leur position dans la supercellule considérée. Résultats en bon accord avec ceux de Siad et al. [10, 12] obtenus par la méthode TB-LMTO-ASA. Dans le composé  $Fe_1Co_1 - Ge - Co_2Fe_2$  et  $Fe_1Fe_2 - Ge - Co_1Co_2$ , un atome de Fe est entouré par deux atomes du Co en premiers proches voisins. Par conséquent, l'interaction entre les atomes de Fe et Co est importante, ce qui entraîne la diminution des moments magnétiques des atomes de Fe et à la polarisation des atomes du Co. Ces différences sont bien reflétées dans les courbes de densités d'états où un changement notable est observé comparativement à la densité d'états du composé  $FeGe_2$ .

On a vu que dans l'environnement du volume, l'interaction entre les atomes de Fe et les atomes de Co donne lieu à des propriétés magnétiques nouvelles. On a montré que l'environnement immédiat des atomes de Fe joue un rôle très important. Dans le cas des films avec deux types d'atomes de transition Fe et Co, deux phénomènes se conjuguent et peuvent modifier profondément les propriétés magnétiques. Il y a d'une part, l'interaction entre les atomes de Fe et les atomes du Co qui induisent une polarisation sur les atomes de Co, tout en réduisant les moments magnétiques des atomes de Fe. D'autre part, Il y a l'effet de surface, qui lui dépend sensiblement de la nature chimique du plan de surface.

# Conclusion générale

Ce travail a porté sur l'étude des propriétés magnétiques des métaux de transition Fe, Co, Mn dans une matrice de Ge. Notre objectif principal est de savoir si le magnétisme de ces éléments magnétiques survit dans une matrice non magnétique Ge. Pour ceci, on a étudié deux composés différents  $XGe_2$  (X=Fe, Co, Mn) dans la structure tétragonale et XGe (X= Fe, Co) dans la structure diamant, en utilisant deux codes *ab-initio* DACAPO et SIESTA, tous deux prenant en compte de la relaxation atomique. Ces derniers sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans sa version pseudopotentielle. Les fonctions d'ondes dans le code DACAPO sont développées sur une base étendue d'ondes planes et les pseudopotentiels utilisés sont des pseudopotentiels ultras doux de Vanderbilt. Le code SIESTA, quant à lui, utilise des pseudo-potentiels à norme conservée et des bases d'orbitales pseudo-atomiques localisées.

On a d'abord commencé par étudier le comportement magnétique du composé  $XGe_2$  (X= Fe, Mn, Co) à l'état massif en utilisant le code DACAPO, puis les deux composés FeGe et CoGe dans la structure diamant par le code SIESTA. Nos calculs ont montré que l'état fondamental de  $FeGe_2$  est antiferromagnétique, celui de  $MnGe_2$  est ferromagnétique et paramagnétique pour le  $CoGe_2$ , ceci conformément aux résultats obtenus par l'expérience ainsi que par la méthode TB-LMTO-ASA. De plus, en utilisant le code SIESTA, on a montré que le FeGe dans la structure diamant est antiferromagnétique alors que le composé CoGe est non magnétique. En comparant les moments magnétiques des atomes de Fe obtenus dans les deux composés  $FeGe_2$  et FeGe, on a constaté que l'effet de l'environnement atomique sur le magnétisme est important.

Dans le chapitre suivant, on s'est intéressé aux propriétés magnétiques des films minces de  $Fe_2Ge_4(001)$  et FeGe(111). Nos calculs ont montré que les deux films ont un comportement magnétique différent. Une transition magnétique de l'état ferromagnétique pour les faibles épaisseurs à l'état antiferromagnétique dans les films les plus épais est obtenue dans les films de  $FeGe_2$ . Résultats en bon accord avec ceux obtenus par la méthode TB-LMTO-ASA.

Par ailleurs, on a montré que la nature chimique des plans de surface de FeGe joue un rôle important dans la stabilité magnétique de ces films. Ainsi, les films qui se terminent avec des atomes de Ge en surface sont ferromagnétiques, par contre, ils sont antiferromagnétiques dans le cas où le Fe se trouve en surface. Les moments magnétiques calculés en surface sont importants dans les deux films, ils sont de l'ordre de  $2.7 \mu_B$  dans le  $Fe_2Ge_4(100)$  et  $3.5 \mu_B$  dans le FeGe(111). Une tendance vers le volume est observée à l'intérieur des deux films lorsque l'épaisseur des films augmente. On a aussi noté que le couplage entre les atomes de Fe et Ge est systématiquement antiferromagnétique.

Nos résultats relatifs aux système  $CoGe_2$  ont montré que l'effet de surface est important

dans les films qui se terminent par un plan de Co en surface. En effet, contrairement à l'état massif de  $CoGe_2$  qui est paramagnétique, en films minces, ce composé devient magnétique dans le cas où le Co se trouve en surface. En revanche, le film est non magnétique dans le cas où le plan de surface est un plan de Ge.

Enfin, en ce qui concerne les composés mixtes  $(FeCo)Ge_4$ , d'abord à l'état massif, on a montré que la position des atomes du Co par rapport à celle du Fe dans une matrice de Ge influe sur le magnétisme de Fe et du Co et que l'arrangement le plus proche de  $FeGe_2$  est celui de FeCo-Ge-FeCo où les premiers voisins de Fe sont aussi des atomes de Fe.

Puis, les films minces, on a montré que deux phénomènes se conjuguent simultanément et peuvent modifier radicalement le comportement magnétique : l'effet de surface et l'effet chimique, c'est-à-dire, l'interaction entre les atomes de Fe et Co. On a montré que l'effet de surface est prépondérant dans les films qui se terminent avec des atomes de transition en surface, alors que cet effet devient faible dans les films avec des atomes de Ge en surface. Les moments magnétiques des atomes du Co sont dûs à leur interaction avec les atomes du Fe, car à l'état pur, les films  $Co_2Ge_4$  occupés par des atomes de Ge en surface sont paramagnétiques.

Tout le long de ce travail, on a vérifié que l'influence de la relaxation sur le magnétisme des films étudiés est minimale : seule l'intensité des moments magnétiques change légèrement, quant à la stabilité des configurations magnétiques obtenues, elle n'est pas du tout affectée par cette relaxation.

Ce travail ouvre de nombreuses perspectives de recherches concernant ces semi-conducteurs magnétiques. On projete dans un premier temps, d'étudier le magnétisme de l'interface Fe/Ge(111) où des résultats expérimentaux sont déjà disponibles, en tenant compte des processus de diffusion afin de rester proche des conditions expérimentales. Et dans un second temps, on envisage également d'étudier les amas de Fe dans une matrice de Ge. Ces études permettront certainement d'approfondir notre compréhension des effets d'interaction entre les atomes magnétiques dans une matrice semi-conductrice, ainsi que l'influence de la réduction de la taille du système sur le magnétisme des semiconducteurs magnétiques.

# 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] Y. D. Park, A. T. Hanbicki, S. C. Erwin, C. S. Hellberg, J. M. Sullivan, J. E. Mattson, T. F. Ambrose, A. Wilson, G. Spanos et B. T. Jonker. *Science* **295**, 651 (2002).
- [4] Y. J. Zhao, T. Shishidou et A. J. Freeman, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 047204 (2003).
- [5] S. Cho, S. Choi, S. C. Hong, Y. Kim, J. B. Ketterson, B. J. Kim, Y. C. Kim et J. H. Jung, *Phys. Rev. B.* **66**, 033303 (2002).
- [6] Y. D. Park, A. Wilson, A. T. Hanbicki, J. E. Mattson, T. Ambrose, G. Spanos et B. T. Jonker, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 2739 (2001).
- [7] S. Choi, S. C. Hong, S. Cho, Y. Kim, J. B. Ketterson, C. U. Jung, K. Rhie, B. J. Kim et Y. C. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 3606 (2002).
- [8] Code Dacapo (version 2.7.3, 2003), développé à CAMP (Center for Atomic-Scale Materials Physics, Département de Physique, Université Technique du Danemark, Lyngby ; (voir [www.fysik.dtu.dk](http://www.fysik.dtu.dk) pour les détails).
- [9] SIESTA : [www.icmab.es/siesta](http://www.icmab.es/siesta).
- [10] A. Siad, A. Mokrani, C. Demangeat, *Surface Science* **576**, 158-164 (2005).
- [11] A. Siad, A. Mokrani, C. Demangeat and A. Khelil, *Journal of Molecular Structure THEOCHEM* **777**, 11-16 (2006).
- [12] A. Siad. Étude des propriétés structurales et magnétiques de composés de métaux de transition 3d dans une matrice de Germanium. Thèse de Doctorat. Université d'Oran Es-Senia (2008).
- [13] D. R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **24**, 89 (1928).
- [14] V. Fock, *Z. Phys.* **61**, 126 (1930).
- [15] W. Kohn et L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1113 (1965).
- [16] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik.* **84**, 457 (1927).
- [17] K. Burke, *physics.chem-ph* (2012)
- [18] P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, 864 (1964).
- [19] L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23**, 542 (1927).
- [20] E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei* **6**, 602 (1927).
- [21] E. Fermi, *Z. Phys.* **48**, 73 (1928).

- [22] L. Hedin, B.I. Lundqvist. J. Phys. C4, 2064 (1971).
- [23] U. Von Barth, L. Hedin. J. Phys. C5, 1629 (1972).
- [24] E. P. Wigner, Trans. Faraday Soc. **34**, 678 (1938).
- [25] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980).
- [26] J. P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [27] J. P. Perdew, Phys. Rev. B **33**, 8822 (1986).
- [28] A. D. Becke, Phys. Rev. A **38**, 3098 (1988).
- [29] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B **40**, 3399 (1989).
- [30] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [31] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [32] Y. Zhang, W. Yang, Phys. Rev. Lett. **80**, 890 (1998).
- [33] J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. **82**, 5179 (1999).
- [34] M. Filatov et W. Thiel, Phys. Rev. A **57**, 189 (1998).
- [35] J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan et P. Blaha, Phys. Rev. Lett. **82**, 2544 (1999).
- [36] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov et G. E. Scuseria, Phys. Rev. Lett. **91**, 146401 (2003).
- [37] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, J. Chem. Phys. **94**, 7221-7230 (1991).
- [38] P. J. Stephens, J. F. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, J. Phys. Chem. **98**, 11623-11627 (1994).
- [39] W. Koch, M. C. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory, 2nd Wiley-VCH (2001).
- [40] A. D. Becke, J. Chem. Phys. **104**, 1040 (1996).
- [41] F. Saad. Etude *ab initio* de l'adhésion du lithium sur les surfaces Pt(001), Pt(110) et Pt(111), Thèse de Magister. Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (2008).
- [42] M. F. Haroun, Simulation numérique de l'activation du méthane sur la surface (111) du nickel idéale et avec un "adatome", Thèse Doctorat. Université Louis Pasteur- Strasbourg I (2007).
- [43] P. S. Moussounda, Adsorption et Activation du Méthane et du Méthanol sur la surface (100) du Platine, thèse Doctorat. Université Louis Pasteur (Strasbourg I)(2006).
- [44] P. Ordejón, E. Artacho, et J. M. Soler, Phys. Rev. B **53**, R10441-R10444 (1996).
- [45] E. Anglada, J. M. Soler, J. Junquera, et E. Artacho, Phys. Rev. B **66** 205101, (2002).
- [46] E. Artacho, D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, A. Garcia, et J. M. Soler, Physica Status Solid (b), 215(1) :809817 (1999).
- [47] J. Junquera, O. Paz, D. Sánchez-Portal, et E. Artacho, Phys. Rev. B **64**, 235111 (2001).

- [48] D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, E. Artacho, et J. M. Soler, International Journal of Quantum Chemistry, **65**, 453-461 (1997).
- [49] J. M Soler, E. Artacho, J. D Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejón, et D. Sánchez-Portal. Journal of Physics : Condensed Matter, **14** , 2745, (2002).
- [50] S. Benamara. Calculs *ab-initio* des structures géométriques des amas binaires de  $Cr_mSn$  ( $m = 1, \dots, 10$ ). Thèse de Magister. Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (2009).
- [51] H. Zenia. Propriétés magnétiques des multicouches hexagonales de Fe/Re (0001) et effet de l'oxygène sur le couplage magnétique Mn-Fe dans les films ultra-minces Mn/Fe(001). Thèse de Magister. Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou(2003).
- [52] N. Troullier and J. L. Martins. Phys. Rev. B, **43**, 1993-2006 (1991).
- [53] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
- [54] O. K. Andersen, Solid State Commun **13**, 133 (1973).
- [55] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [56] A. R. Mackintosh, O. K. Andersen, in electrons in transition metals, édité par M. Spingford (University Press Combredge 1980) P. 149.
- [57] H. L. Skriver, The LMTO method ( Springer, Berlin, 1984).
- [58] D. R. Hamann, Phys. Rev. B **40**, 2980 (1989).
- [59] S. G. Louie, Phys. Rev. B **26**, 1738 (1982).
- [60] L. Kleinman and D. M. Bylander. Phys. Rev. Lett., **48**, 1425 - 1428 (1982).
- [61] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B **41**, 5414-5416 (1990).
- [62] E. L. Shirley, , D. C. Allan, R. M. Martin, and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B **40**, 3652, (1989).
- [63] K. L Aasonen, A. Pasquarello, R. Car, C. Lee, D. Vanderbils. Phys. Rev. B, **47** 10142-10153 (1993).
- [64] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter. Phys. Rev. B **26**, 4199-4228 (1982).
- [65] A. J. Furdyna, Journal of Applied Physics **64**, 29-64 (1988)
- [66] J. Wang, C. Sun, Y. Hashimoto, J. Kono, G. Khodaparast, T. Cywinski, L. J. Sham , G. D. Sanders, C. J. Stanton and H. Munekata, J. Phys. : Condens. Matter **18**, 501 (2006).
- [67] J. Hafner and D. Spišák, Phys. Rev B. **75**, 195411 (2007).
- [68] A. Continenza, G. Profita, S. Picozzi, Applied Physics Letters, **89**, 202510 (2006).
- [69] P. Wandziuk, T. Lucinski, M. Kopecewicz, Materials Science-Poland **24**, 3 (2006).
- [70] A. Stroppa, S. Picozzi, A. Continenza, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B. **68** 155203, (2003).
- [71] S. Picozzi, F. Antoniella, A. Continenza, A. Moscaconte, A. Debernardi, and M. Peressi, Phys. Rev. B **70**, 165205(2004).
- [72] A. Brambilla, L. Duò, M. Cantoni, M. Riva, R. Bertacco, M. Portalupi, F. Ciccacci. Solid State Communications **135**, 158-161 (2005).

- [73] R. Kläsger, C. Carbone, W. Eberhardt, C. Pampuch, O. Rader, T. Kachel, W. Gudat, *Phys. Rev. B* **56**, 10801 (1997).
- [74] K. Inomata, K. Yusu, Y. Saito, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1863 (1995); R. J. Highmore, K. Yusu, S. N. Okunu, Y. Saito, K. Inotama, *J. Magn. Magn. Mater.* **151**, 95 (1995).
- [75] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, *Science* **287**, 1019 (2000).
- [76] S. Qiao, D. Hou, Y. Wei, Q. Zhang, C. Zhen, *Physica B* **403**, 3916-3920(2008).
- [77] O. Riss, A. Gerber, I. Ya. Korenblit, A. Suslov, M. Passacantando and L. Ottaviano, *Phys. Rev. B* **79**, 241202, (2009)
- [78] M. Jamet, A. Barski, T. Devillers, V. Poydenot, R. Dujardin, P. Bayle-Guillemaud, J. Rothman, E. B. Amalric, A. Marty, J. Cibert, R. Mattana and S. Tararenko, *Nat. Mat.* **5**, (2006).
- [79] W. Gao, Denglu Hou, Yuchan Hu, Shiqiang Wei, *Sol. Sta. Comm.* **149**, 1924-1927 (2009).
- [80] G.I. Ameerah, B.A. Hamad, J.M. Khalifeh, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1-6(2008).
- [81] W.B. Mi, Y.W. Liu, E.Y. Jiang, H.I. Bai. *J. Appl. Phys.* **103**, 093713 (2008).
- [82] M. Richardson, *Chimica Scandinavica* **21**, 2305-2317 (1967).
- [83] Gandham Phanikumar, Krishanu Biswas, Oliver Funke, Dirk Holland-Moritz, Dieter M. Herlach, Kamanio Chattopadhyay, *Acta Materialia* **53**, 35913600 (2005).
- [84] K. Yasukoch, K. Kanematsu, T. Ohoyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **16**, 429 (1961).
- [85] L. M. Corliss, J. M. Hastings, W. Kunmann, R. Thomas, J. Zhuang, R. Butera, D. Mukamel, *Phys. Rev. B* **31**, 4337-4346 (1985).
- [86] S. Choi, S. C. Hong, S. Cho, Y. Kim, J. B. Ketterson, C. U. Jung, K. Rhie, B. Kim, and Y. C. Kim, *Journal of Applied Physics*, **93**, 7670-7672 (2003).
- [87] Y. Shuto, M. Tanaka, and S. Sugahara, *Applied Physics Letters* **90**, 132512 (2007).
- [88] G. Kioseoglou, A. T. Hanbicki, C. H. Li, S. C. Erwin, R. Goswami, and B. T. Jonker, *Applied Physics Letters*, **84**, 1725-1727 (2004).
- [89] R. Goswami, G. Kioseoglou, A. Hanbicki, B. Jonker, and G. Spanos, *Acta Mat.* **52**, 2419 (2004).
- [90] H. Braak, R. Gareev, D. Burgler, R. Schreiber, P. Grunberg, and C. Schneider, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **286**, 46-50.(2005).
- [91] F. Tsui, B. Collins, L. He, A. Mellnik, Y. Zhong, S. Vogt, and Y. Chu, *Applied Surface Science* **254**, 709-713 (2007).
- [92] F. Tsui, L. He, L. Ma, A. Tkachuk, Y. S. Chu, K. Nakajima, and T. Chikyow, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 177203 (2003).
- [93] A. Continenza, G. Profeta, and S. Picozzi, *Phys. Rev. B* **73**, 035212 (2006).
- [94] X. H. Zhou, X. S. Chen, X.G. Guo, L.Z. Sun, Y.L. Sun, W. Lu *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **284**, 253-259 (2004).

- [95] H. Wung, J. Dong, Phys. Rev. B **71**, 035291 (2005).
- [96] E. M. Sosa-Hernández, P. G. Alvarado-Leyva, Physica E **42**, 17-21 (2009).
- [97] W. J. Zhao, Y. X. Wang Chemical Physics **352** 291-296 (2008).
- [98] G. I. Ameerh, B. A. Hamad and J. M. Khalifeh, Phys. Statut Solid B **246**, 129-134 (2009).
- [99] H. Yamada, K. Terao, H. Ohta, E. Kulatov, Physica B **329-333**, 1131-1133(2003).
- [100] Tsay J, Chen Y. T, Cheng W. C, Yao Y. D, J. Magn. Mater. **282**, 81 (2004).
- [101] F. E. M. Charry, First principles calculations of surfaces and layered materials, thèse de Doctorat (2007).
- [102] J. Izquierdo, A. Vega, and L. C. Balbas, Daniel Sanchez-Portal, Javier Junquera and Emilio Artacho Jose M. Soler, Pablo Ordejon, Phys. Rev. B **61**, 13639, (2000).
- [103] H. Hasigawa, D. G. Pettefor, Phys. Rev. Lett. **50**, 130 (1983).
- [104] cristallographique data on metal and alloy structure, edited by A. Taylor and B. J. Kagle (Dover, New York 1963).
- [105] F. Aguilera-Granja, A. Gracà-Fuente and A. Vega, Phys. Rev. B **78**, 134425 (2008).
- [106] R. A. Guirado-Lopez and F. Aguilera-Granja, J. Phys. Chem. C **112**, 6729-6739 (2008).
- [107] J. Crangle, Phylos. Mag. **46** (1955).
- [108] A. Lounis, Propriétés magnétiques de films minces de Fe cfc déposés sur Co, thèse de Magister. Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou
- [109] S. Singh, S. basu, M. Gupta, Physica B, 385-386, (2006).
- [110] G. W. Andersan, P. Ma, P. R. Norton, J. Appl. Phys. **79**, 5641 (1996).
- [111] P. Ma, P. R. Norton, Phys. Rev. B. **56**, 9881 (1997).
- [112] S. Singh, S. Basu, M. Gupta, M. Vedpathakz, R. H. Kodama. Journal of Applied Physics **101**, 033913 (2007).
- [113] R. Goswami, G. Kioseoglou, A. T. Hanbicki, O.M.J. van't, B. T. Jonker, G. Spanos Appl. Phys. Lett. **46**, 032509 (2005).
- [114] J. W. Freeland, R. H. Kodama, M. Vedpathak, S. C. Erwin, D. J. Keavney, R. Winarski, P. Ryan, R. A. Rosenberg, Phy. Rev. B. **70**, 033201(2007).
- [115] C. F. Majkrzak and L. Passell, Acta Crystallogr. A **41**, (1985).
- [116] C. F. Majkrzak , J. D. Axe and P. Böni, J. App. Phys. **57** 3657 (1985). klasges1997
- [117] J. W. Lynn, J. K. Kjems, L. Passell, A. M. Saxema and B. P. Schoenborn, J. Appli. Cryst **9** 454(1976).
- [118] W. G. Chu, A. Tsuruta, M. Owari, Y. Nihei, Surface Science **601**, 638-648 (2007).
- [119] R. Jaafar, D. Berling, D. Sébilleau, and G. Garreau, Phys. Rev. B. **81**, 155423 (2010).

- [120] G.S. Patrino, C.-G. Lee, I. A. Turpanov, S. M. Zharkov, D. A. Velikanov, V. K. Maltsev, L. A. Li, V. V. Lantsev *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **306**, 218222 (2006).
- [121] G.S. Patrin, Chan-Gyu Lee, Bon-Heun Koo, Keesam Shin. *Phys. Lett. A* 359 (2006) 149-152.
- [122] S. Lounis, M. Benakki, C. Demangeat, *Phys. Rev. B* **67** 094432 (2003).

## Résumé

Les travaux de recherche concernant cette thèse ont porté sur l'étude des propriétés magnétiques de composés à base d'un semi-conducteur, le germanium, et des éléments de transition 3d ferromagnétiques (Fe, Co, Mn). L'objectif principal est de comprendre comment sont modifiées les propriétés magnétiques de ces éléments de transitions dans une matrice à base de semi-conducteur. 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).

On a étudié les composés binaires avec un seul atome de transition et des composés ternaires contenant deux types d'atomes de transition. Pour ces deux types de composés, on a calculé les moments magnétiques locaux et déterminé les différents ordres magnétiques pour des couplages colinéaires. On a étudié les systèmes massifs ainsi que les films ultra-minces où les effets de surface s'avèrent jouer un rôle important, tant sur les ordres de grandeur des moments magnétiques que sur leurs couplages. On a étudié les films (001) dans la structure tétragonale pour les composés  $XGe_2$  ( $X=Fe, Co$ ) et les films (111) dans la structure diamant du composé FeGe. Ainsi on a montré des changements de l'ordre magnétique dans les films, en fonction de leur épaisseur. La nature chimique du plan de surface joue aussi un rôle important. En effet, les atomes de germanium placés sur un plan de surface ont tendance à réduire le magnétisme alors que les atomes de transition en surface présentent des moments magnétiques relativement élevés.

Dans le cas des composés ternaires, on a montré que les positions relatives des atomes de transition influent beaucoup sur les propriétés magnétiques. Dans le composé  $CoGe_2$  en massif, les moments magnétiques des atomes de Co disparaissent, alors que dans le composé ternaire  $FeCoGe_4$ , on observe une polarisation des atomes de Co par les atomes de Fe, notamment quand ces deux atomes sont des proches voisins.

**Mots clés :** modélisation numérique des matériaux, calculs *ab initio*, DFT, magnétisme, composés semiconducteur-ferromagnétique.

**Abstract :**

This thesis focused on the study of magnetic properties of compounds based on a germanium semiconductor, and ferromagnetic "3d" transition metals (Fe, Co, Mn). The main objective is to understand how the magnetic properties, of these transition elements, are changed, in the semiconductor matrix. This study consists of numerical simulations using *ab initio* calculations based on the density functional theory (DFT) approach.

We studied binary compounds with one transition atom and ternary compounds containing two types of transition atoms. For these two types of compounds, we calculated the local magnetic moments and identified different magnetic orders for collinear coupling. We studied the bulk system and ultra-thin films where the surface effects are proving to play an important role in both the magnitudes of the magnetic moments on their couplings. We studied (001) slabs in the tetragonal structure for  $XGe_2$  compounds ( $X = \text{Fe}, \text{Co}$ ) and (111) slabs in the diamond structure of the FeGe compound. Thus we have shown changes in the magnetic order in the films, depending on their thickness. The chemical nature of the surface plan also plays an important role. Indeed, the germanium atoms placed on a surface plan tend to reduce the magnetism while the transition atoms on surface exhibit a relatively high magnetic moments.

In the case of ternary compounds, we have shown that the relative positions of transition atoms greatly affect the magnetic properties. In the bulk  $CoGe_2$  compound, the magnetic moments of Co atoms disappear, whereas in the ternary compound  $(FeCo)Ge_4$ , there is a polarization of the Co atoms by Fe atoms, in particular when these atoms are nearest neighbours.

**Keywords :** numerical modeling of materials, ab initio calculations, DFT, magnetism, semiconductor-ferromagnetic compounds.