



HAL
open science

Étude théorique de la structure et de la stabilité des alliages GeMn dans le cadre de la spintronique. Un prototype de semiconducteur magnétique confronté aux résultats expérimentaux.

Arras Emmanuel

► **To cite this version:**

Arras Emmanuel. Étude théorique de la structure et de la stabilité des alliages GeMn dans le cadre de la spintronique. Un prototype de semiconducteur magnétique confronté aux résultats expérimentaux.. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2010. Français. NNT: . tel-00489879v1

HAL Id: tel-00489879

<https://theses.hal.science/tel-00489879v1>

Submitted on 7 Jun 2010 (v1), last revised 15 Jun 2010 (v2)

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

présentée par

Emmanuel ARRAS

né le 1^{er} juillet 1982

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE - JOSEPH FOURIER

(Arrêté ministériel du 7 août 2006)

Spécialité : Physique de matière condensée et du rayonnement

Étude théorique de la structure et de la stabilité des alliages GeMn dans le cadre de la spintronique

Un prototype de semiconducteur magnétique
confronté aux résultats expérimentaux

Soutenue publiquement le 22 avril 2010

Thèse dirigée par Dr Frédéric LANÇON et co-dirigée par Dr Pascal POCHET

Composition du jury

Messieurs	C. BARRETEAU	Rapporteur
	R. CARACAS	Rapporteur
	J. CIBERT	Président du jury
	S. BLÜGEL	Membre du jury
	P. POCHET	Membre du jury
	F. LANÇON	Membre du jury

Thèse préparée au sein du

CEA – Institut Nanosciences et Cryogénie – L_Sim – GRENOBLE

Cette thèse a été composée en grande partie grâce aux logiciels $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ (Donald E. KNUTH), $\text{L}_{\text{A}}\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ (Leslie LAMPORT), $\text{pdfL}_{\text{A}}\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ (Sebastian RAHTZ), *these.sty* (Thierry DEUTSCH), Inkscape (<http://www.inkscape.org>) et *gnuplot* (<http://www.gnuplot.info>) mis gracieusement à la disposition de la communauté scientifique par leurs auteurs.

Composée le 3 juin 2010

*“Quelques heures de calcul peuvent souvent permettre d’économiser
quelques minutes de réflexion.”*

Frédéric Lançon,
adapté de **Westheimer’s Discovery**

REMERCIEMENTS

Mes premiers remerciements vont bien sûr à Pascal POCHET qui a été durant quatre années bien plus qu'un encadrant. Il a su me guider au début, et me laisser de plus en plus de liberté ensuite, marquant sa présence sur la fin par son intérêt vif et ses remarques toujours pertinentes. Son enthousiasme profond pour la recherche, complété d'une grande connaissance de toutes ses facettes, m'ont permis d'avoir une démarche équilibrée et de ne négliger aucune opportunité. Et lorsque nos idées parfois se sont percutées, il a fait preuve d'une écoute et d'une patience à laquelle je tiens ici à rendre hommage.

C'est ensuite Frédéric LANÇON que je souhaite remercier, car s'il a apporté son expertise sans pareil en deuxième partie de thèse, il a toujours su être à l'écoute de toutes mes interrogations, tant physiques qu'informatiques ou professionnelles. C'est notamment grâce à lui que j'ai pu dompter `kubuntu`, le tenseur des déformations et le double écran 22". De plus, j'ai pu apprécier son insatiable curiosité de tout et nos innombrables discussions sur des sujets aussi divers que la planche à voile ou la non harmonicité des potentiels comme origine de la dilatation thermique. Je ne saurais aussi que trop le remercier d'avoir effectué à ma place les agitations administratives, alors que j'étais outre Rhin.

Il y a tant d'autres personnes à remercier au laboratoire L_Sim... Ivetta bien sûr, avec qui j'ai eu la chance de travailler, et dont j'ai pu apprécier la rigueur, l'ouverture d'esprit et la ténacité, même si je n'en ai probablement pas assez profité. Thierry, qui s'est pleinement acquitté de l'effrayante tâche de me faire comprendre la DFT, même lorsqu'il a pris les rênes du laboratoire. Je pense aussi à Damien pour sa promptitude à écouter les réclamations sans fin des utilisateurs acharnés de V_Sim, pour la qualité de ses interventions au cœur de la bête, et même pour ses tendances quasi suicidaires à proposer au-delà de nos espérances les plus folles. Yann-Michel bien sûr, placé à côté de moi par la divine providence, il n'en fait aucun doute, et qui a essuyé les questions les plus crasses de la physique des semiconducteurs, comme l'entêtement le plus forcené à la fois de son voisin et néanmoins collègue, et semble-t-il aussi de son ordinateur. Paix à son clavier. Il y a aussi bien sûr Luigi et ses phrases dont on ne sait plus dans quelle langue elles ont bien pu commencer, Hector dont j'espère qu'il pourra lire ces lignes de gratitude sans l'aide d'un interprète, et pèle-mèle Thomas, Aurélien, Constantin, Martin, Dulce, Arpan, Cornelia, Peggy, ... et j'en oublie...

Je tiens aussi à remercier les collègues expérimentateurs pour la confiance qu'ils m'ont témoignée et l'intérêt stimulant qu'ils ont manifesté pour mon travail. Il y a bien sûr Matthieu JAMET qui a rapidement regretté de n'être pas dans un bureau plus éloigné du mien, Joel CIBERT dont la capacité et la volonté à tout comprendre est pour le moins déroutante, et aussi Samuel, toujours prêt à échanger des idées, Thibault dont le manuscrit m'a été fort utile, Mauro (encadré par Francesco) pour nos échanges productifs sur un sujet pour le moins épineux, Eric et Clément... De même que

les collègues de NM : Alain, Patrick, Ariel, Jean-Phillipe, Cyrilles, Robert, Laurent, ... même si j'aurais souhaité tous mieux les connaître.

Ce travail n'aurait bien sûr pas été possible sans la communauté ABINIT, qui fait tant et continue à faire, pour proposer un code de calcul performant, *free of charge*. Que ce soit la baguette de Xavier GONZE, qui dirige et corrige parfois, le forum aux mille réponses et dix-mille questions, la bouillonnante habileté de Marc TORRENT, qui m'a fait l'honneur d'assister à la conclusion orale de mon travail, ou l'efficacité redoutable d'un François BOTTIN qui débusque les instabilités les plus fourbes.

Et que dire des membres de mon jury, qui ont eu le courage non seulement de tourner chaque page, une à une, mais aussi de lire tout ce qui était écrit dessus, même en petit, même en pas vraiment français... Car pour avoir tout écrit, je n'ai aucun doute que cela ait pu parfois constituer une souffrance intense.

Un grand merci à ma famille aussi bien sûr, qui m'a fait tel que je suis (c'est à eux qu'il faut se plaindre). Je leur ai tout emprunté : la curiosité, la tenacité, le bonheur de vivre, le vidéo-projecteur...

Enfin, que ce soit sur le lieu de mon labeur, ou partout ailleurs, une myriade de compagons m'ont poussé pour que l'aventure connaisse plus de deux hivers. Ils s'appellent Louis que vous connaissez forcément, et dont les aventures se précipitent dans les livres, Guillaume et Delphine,... et Perrine, que l'Helvétie a subtilisé à nos contrées, Jean et Caro, ... et Chloé ! qui font certainement des trucs à Klèquse, mais on peut pas dire quoi. Mais aussi Ben, parti au pays des frites et des expériences uniques, Lise qui a préféré le continent américain, de même que Julien, la chaleur en moins, et Claire, qui aime bien Grenoble en fait. Le neuvième pote, dont je ne me souviens plus le nom, mais qui était vraiment sympa... il paraît. Et bien sûr JB, dit "le voleur de corde", Manu, qui trimbalerait des quantités de foin astronomiques si on le laissait, et tout plein de Nico(s) dont les plus importants se reconnaîtront à leurs chaussures. Quant aux autres, ils n'ont servi à rien.

Et pour terminer, une pensée toute particulière à la complice de ma vie, qui m'a été si précieuse d'une infinité de façons, et continuera longtemps de l'être, pour mon plus grand bonheur.

TABLE DES MATIÈRES

Remerciements	v
Introduction Générale	xi
I La problématique initiale	1
I 1 L'électronique de spin : électronique et magnétisme	1
I 1.1) Les applications	1
I 1.2) Les difficultés de l'injection de spin	3
I 2 Les réalisations expérimentales de semiconducteurs magnétiques	4
I 2.1) Méthodes hors équilibre	4
I 2.2) Premiers résultats	6
Différentes espèces chimiques	6
Dilution contre précipitation	7
I 3 Des nanocolonnes riches en manganèse	10
I 3.1) Propriétés structurales	10
Diffraction	10
La microscopie électronique en transmission	11
Les expériences de spectrométrie d'absorption des rayons X	20
I 3.2) Propriétés magnétiques	21
I 4 Les résultats ab initio connus	24
I 4.1) Étude des semiconducteurs magnétiques dilués	25
I 4.2) Les autres systèmes GeMn étudiés	27
I 4.3) Les problèmes théoriques posés par le système germanium-manganèse	28
I 5 Conclusion	30

II Méthodes	31
II 1 Les méthodes de calcul de l'énergie totale	32
II 1.1) La théorie	33
La DFT	33
L'auto-cohérence	34
La fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation	34
Hypothèse de Born-Oppenheimer	38
II 1.2) Des équations au calcul	38
La base des fonctions d'ondes	38
Les pseudo-potentiels	39
Le formalisme "norme conservée"	40
Le formalisme PAW, pour <i>Projector Augmented Wave</i>	41
L'utilisation de super-cellules	45
Minimisation de géométrie	48
Les phonons	48
II 1.3) Le choix du code de calcul	49
II 2 Simulation de la spectrométrie d'absorption des rayons X	51
II 2.1) Le principe physique	52
II 2.2) La simulation des spectres d'absorption	55
II 3 Évaluation de la température de Curie (T_C)	58
II 3.1) Le principe	58
II 3.2) Évaluation des constantes d'échange J_{ij}	59
II 3.3) Simulation Monte Carlo	62
II 3.4) Limitations	64
II 4 Conclusion	65

III La génération de pseudo-potentiels en PAW	67
III 1 La méthode	68
III 1.1) Le principe	68
III 1.2) Les paramètres à choisir	69
III 2 Détermination des paramètres	76
III 2.1) Le germanium	76
III 2.2) Le manganèse	80
III 3 Différents pseudo-potentiels, différentes physiques ?	86
III 3.1) Évaluation de la qualité physique des pseudo-potentiels générés	86
III 3.2) L'effet des semi-cœurs dans les composés germanium-manganèse	93
III 3.3) Choix des paramètres de simulation	94
III 4 Conclusion	97
IV Exploration du système avec l'outil numérique	99
IV 1 Les composés GeMn connus	100
IV 1.1) Des phases différentes selon les conditions thermodynamiques	100
IV 1.2) Description des phases	101
Dans les conditions normales de température et de pression (CNTF)	103
Les phases haute température de l'alliage GeMn	105
Les phases haute pression de l'alliage GeMn	106
IV 1.3) Tendances de l'alliages GeMn	107
IV 2 Étude <i>ab initio</i> des composés GeMn	108
IV 2.1) Les paramètres de simulation	109
IV 2.2) La structure : paramètre de maille et relaxation interne	110
IV 2.3) Le magnétisme	113
IV 2.4) Énergie et stabilité	116
IV 2.5) Synthèse sur les électrons de semi-cœur	121
IV 3 La spectroscopie d'absorption de rayons-X et sa simulation en quelques exemples	123
IV 3.1) Étude de cas simples	123
IV 3.2) Un exemple de comparaison à l'expérience : le Mn_5Ge_3	128
IV 4 La Température de Curie	129
IV 4.1) Le Mn_5Ge_3	129
IV 4.2) Le Mn_5Ge_3 dopé au carbone : $Mn_5Ge_3C_x$	130
IV 4.3) Saturation de la T_C dans $Mn_5Ge_3C_x$: un mécanisme indirect	131
IV 5 Conclusion	137

V	Le manganèse dans la structure diamant du germanium	139
V 1	Les défauts simples	140
V 1.1)	Description des défauts	140
V 1.2)	Les paramètres de simulation	141
V 1.3)	Les résultats	144
V 2	Une assemblée de défauts dans la maille diamant	149
V 2.1)	Augmenter la concentration des défauts simples	149
V 2.2)	Coupler deux défauts : les dimères	151
V 2.3)	Des amas encore plus gros ?	152
V 2.4)	Une phase de défauts simples	153
V 2.5)	Conclusion sur les phases à base de défauts	156
V 3	Analyse des données de spectroscopie d'absorption de rayons X	158
V 3.1)	Les résultats expérimentaux	158
V 3.2)	Simulation des composés	160
V 4	Conclusion	163
VI	Une phase métastable dans les nanocolonnes	165
VI 1	De nouveaux composés GeMn riches en germanium	166
VI 1.1)	Exploration des composés possibles	166
VI 1.2)	Le MnGe ₂ C16 : le fer frère du manganèse	167
VI 1.3)	MnGe ₂ α : un air de famille	174
VI 1.4)	Conclusion	181
VI 2	Le rôle des interfaces	181
VI 2.1)	Calcul des énergies d'interface	182
VI 2.2)	Conséquences	186
VI 2.3)	Conclusion	190
VI 3	Retour sur les expériences	191
VI 3.1)	La concentration en manganèse dans les nanocolonnes	191
VI 3.2)	Une phase invisible	193
VI 3.3)	Le magnétisme	197
VI 4	Synthèse	198
VI 4.1)	Le scénario de croissance proposé	198
VI 4.2)	Des expériences pour révéler la phase α	202
VI 5	Conclusion	205
	Conclusion Générale	209

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Au début de l'électronique, les différentes fonctions qui permettaient la réalisation d'un ordinateur étaient assurées par des technologies extrêmement différentes, et physiquement incompatibles (mémoires à mercure, tubes à vide, ...). Or, l'intégration toujours plus poussée de toutes les fonctions dans un espace de plus en plus réduit et technologiquement unifié a depuis largement favorisé l'amélioration des performances, la diminution de l'encombrement mais aussi la baisse des coûts. À l'heure actuelle, si la plupart des fonctions sont basées sur l'utilisation de champs électriques dans le silicium et sur la fabrication par lithographie, la fonction de stockage reste toujours physiquement et technologiquement séparée, et utilise principalement les champs magnétiques.

Nous assistons cependant depuis une vingtaine d'années au rapprochement des disciplines de l'électronique et du magnétisme, qui forment une nouvelle technologie : l'électronique de spin, ou spintronique. Son principe repose sur la manipulation non plus seulement de la charge des électrons, mais aussi de leur spin. L'un de ses premiers succès a été l'invention à la fin des années 1980 des vanes de spin, qui ont permis un saut technologique important et une multiplication considérable de la capacité de stockage des disques durs. Albert Fert et Peter Grünberg se sont ainsi vu décerner le prix Nobel de physique en 2007 pour leur découverte. Les dernières années ont par ailleurs vu l'apparition des mémoires MRAM (*Magnetic Random Access Memory*), qui sont destinées à remplacer les mémoires RAM actuelles à l'horizon de quelques années.

Cependant, si ce domaine en pleine expansion a déjà donné des technologies très puissantes, sa véritable intégration dans l'électronique actuelle se heurte à l'absence de matériaux adéquats pour polariser les courants dans le silicium, le semiconducteur utilisé largement industriellement. Le concept de semi-conducteur magnétique dilué (DMS) a été envisagé comme réponse à ce problème, mais s'avère difficile à mettre en œuvre dans les semiconducteurs de type IV, dans lesquels les atomes magnétiques sont très peu solubles. Il apparaît notamment dans les expériences sur le système germanium dopé au manganèse de fortes inhomogénéités dans la concentration en manganèse.

Ce travail théorique s'inscrit dans un effort de caractérisation des zones riches en manganèse, et s'est déroulé parallèlement aux recherches expérimentales. Mais à l'opposé de ces dernières qui partent des grandes échelles pour regarder de plus en plus dans le détail, notre approche théorique nous fait partir des constituants atomiques pour remonter aux propriétés macroscopiques. Le manuscrit se concentrera sur les aspects structuraux et magnétiques, ainsi que sur les problèmes de stabilité dans les systèmes GeMn. De plus, si les aspects théoriques sont prépondérants, certains détails expérimentaux sont aussi abordés. Le travail est exposé en six chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une présentation plus précise de la problématique, ainsi qu'à un rappel de l'état de l'art expérimental. Un résumé complet des propriétés des zones riches en

manganèse est ensuite proposé. Enfin, les travaux théoriques pertinents sont passés en revue et mis en perspective avec la problématique définie.

Le deuxième chapitre expose les différentes méthodes utilisées au cours de ce travail, en mettant l'accent sur leurs limitations éventuelles. Sont ainsi décrites des méthodes basées sur de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), avec le calcul de l'énergie totale, puis les outils de simulation du spectre d'absorption des rayons X, et enfin une technique d'évaluation de la température de Curie.

Le troisième chapitre se concentre sur la génération des pseudopotentiels, avec une description précise du processus et des paramètres importants, suivie de l'application au germanium et au manganèse. Vient enfin un test approfondi des différents pseudopotentiels générés, et la justification du choix de ceux qui seront utilisés par la suite.

Le quatrième chapitre consiste en une exploration fouillée du système GeMn, avec dans un premier temps une revue des composés GeMn connus et une première analyse des tendances. Puis les outils numériques sont appliqués, et les résultats comparés aux données connues. C'est tout d'abord la DFT qui est employée pour une étude complète du diagramme de phase GeMn. Puis vient la spectroscopie d'absorption de rayons X, dont le test est mis à profit pour familiariser le lecteur avec cette technique, grâce à une approche pédagogique sur des cas simples. Enfin, la température de Curie d'un système magnétique complexe est étudiée.

Le cinquième chapitre concerne l'étude approfondie du comportement du manganèse dans la structure diamant du germanium, à diverses concentrations. C'est en fait une exploration de l'hypothèse expérimentale concernant la structure atomique des précipités riches en manganèse. Une méthode naturelle de calcul de l'énergie des défauts de manganèse est proposée, ainsi qu'un modèle d'agrégation de ces défauts. Les propriétés énergétiques, magnétiques et structurales de tels agrégats sont discutées. Enfin, l'analyse des spectres expérimentaux d'absorption des rayons X est présentée, analysée, et comparée au modèle d'agrégation présenté.

Le sixième et dernier chapitre s'intéresse quant à lui à une hypothèse nouvelle de phase ordonnée majoritairement germanium. Deux composés métastables sont présentés, avec une étude de leurs propriétés. Puis les interfaces des composés définis avec le germanium diamant sont étudiées, ce qui permet de donner une description énergétique complète du système. Enfin, les résultats expérimentaux sont revus à la lumière des nouvelles informations, et deux nouvelles expériences sont proposées dans le but de confirmer l'hypothèse d'explication que nous formulons dans ce travail.

I

LA PROBLÉMATIQUE INITIALE

Nous allons présenter dans cette partie les connaissances qui ont été le point de départ de la thèse. Nous expliquerons tout d'abord pourquoi l'électronique de spin est un domaine si prometteur, et quelles sont les limitations qui freinent son développement. Nous verrons ensuite les travaux expérimentaux effectués afin de contourner ces obstacles, et nous montrerons des résultats particulièrement intéressants obtenus récemment. Ces résultats n'ayant pas été élucidés expérimentalement, il a été fait appel à la simulation, et nous exposerons donc finalement les travaux, potentiellement utiles pour notre problématique, déjà effectués en simulation tout en soulignant les grandes difficultés posées par le système.

I 1 L'électronique de spin : électronique et magnétisme

L'électronique consiste à utiliser des charges électriques pour capter, transmettre et exploiter de l'information. Dans les semiconducteurs, ces charges sont les électrons et les trous. Or ils portent, en plus de leur charge, un moment magnétique intrinsèque, le spin. Cette caractéristique n'est pas utilisée en électronique classique puisque les porteurs de charge ont un spin quelconque, ce qui donne une moyenne nulle sur les courants. L'électronique de spin (ou *spintronique*) se propose d'utiliser cette propriété supplémentaire afin de faire interagir le champ électrique, le champ magnétique, le courant et la polarisation, par exemple en contrôlant le courant non plus avec un champ électrique, mais avec un champ magnétique. Cela permet d'imaginer des dispositifs plus performants, que ce soit au niveau des fonctions, de la rapidité ou de la consommation.

Les recherches ont débuté dans ce domaine il y a à peine 20 ans, et pourtant ce n'est déjà plus simplement une curiosité de laboratoire. La spintronique est en effet à l'origine d'une révolution dans le monde de l'informatique. En 1988, les équipes d'Albert Fert [19] et de Peter Grünberg [27] découvrent la magnétorésistance géante (GMR), que l'on peut considérer comme le point de départ du domaine (cela leur vaut le prix Nobel de physique 2007). À peine dix ans plus tard, IBM commercialise le premier disque dur utilisant cette technologie, permettant un formidable bond en avant en terme de capacité de stockage (multipliée par un facteur 1000 en trois ans).

I 1.1) Les applications

L'application de la spintronique la plus utilisée industriellement est ce que l'on appelle une vanne de spin. C'est ce qui permet aux têtes de lecture des disques durs actuels d'être aussi performantes. Ce dispositif utilise les propriétés de magnétorésistance géante de certains assemblages

de matériaux, et c'est un bon exemple de l'utilisation du spin des porteurs. Revenons donc au principe de la magnétorésistance, décrit sur la figure I.1. On peut en première approximation considérer qu'un courant est porté par deux canaux : un canal *up* et un canal *down*. Dans un matériau conducteur classique, ces deux canaux sont équivalents. Dans un matériau ferromagnétique au contraire, il peut y avoir une grande différence entre les deux, dépendant de la densité d'état au niveau de Fermi. Ainsi, dans le cas extrême, la conduction peut n'être assurée que par un seul des deux canaux, l'autre étant isolant. On parle alors de demi-métal.

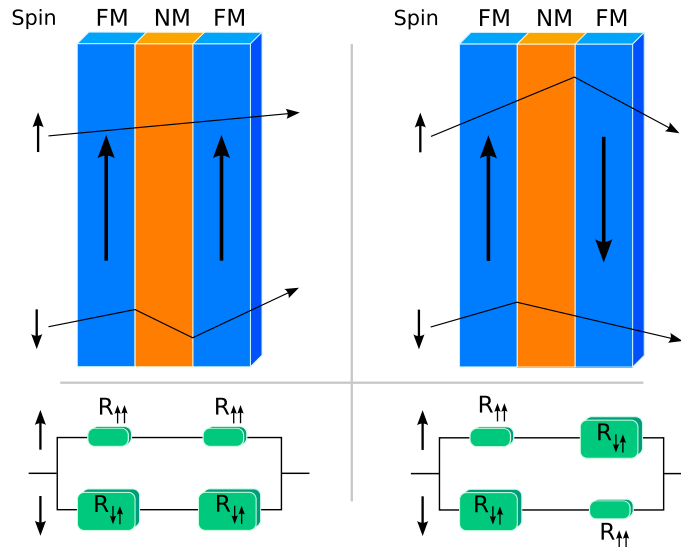


FIG. I.1 – Le principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante (GMR) (d'après Wikimedia Commons [9]). Selon que les deux couches magnétiques sont polarisées dans le même sens (à gauche) ou dans des sens opposés (à droite), la résistance totale de l'empilement est différente. Ce phénomène est exploité pour réaliser des vannes de spin utilisées dans les disques durs modernes.

Pour réaliser un dispositif à magnétorésistance géante, il faut empiler deux couches ferromagnétiques (FM) séparées par une couche non magnétique (NM) (FIG. I.1). En contrôlant la polarisation du matériau magnétique, on contrôle la résistance de chaque canal. Si par exemple le matériau magnétique est polarisé vers le haut, la résistance du canal *up* sera faible et celle du canal *down* sera forte¹. Ainsi, si les deux matériaux ferromagnétiques du dispositif ont la même polarisation magnétique, le canal *up* aura une résistance faible, et le canal *down* une résistance très forte. Si au contraire ils ont une polarisation opposée, les deux canaux auront la même résistance, qui sera forte. Une simple mesure de résistance permet donc de détecter si les deux matériaux sont polarisés dans le même sens ou dans des sens opposés. Si maintenant on fixe la polarisation de l'une des deux couches (en augmentant sa taille, en la couplant à un matériau antiferromagnétique, ...) cela correspond à une détection de l'état de l'autre couche. Si l'autre couche est suffisamment fine pour être polarisée par un champ extérieur, on obtient un dispositif nanométrique de détection de champ magnétique. C'est ce qui est utilisé comme tête de lecture des domaines magnétiques (codant les 0 et les 1) de la surface d'un disque dur.

Cette application de la spintronique est actuellement la plus aboutie. Cependant, d'autres applications sont d'ores et déjà en voie d'industrialisation. La MRAM (pour *Magnetic Random Access Memory*) par exemple, dont on estime qu'elle s'imposera à l'horizon 2010, permet de stocker de l'information de manière non volatile grâce au même type d'empilement, mais en remplaçant la

¹ou l'inverse, ou aucun des deux : ceci dépend de la densité d'état au niveau de Fermi.

couche non magnétique par une couche d'isolant. On obtient alors une jonction tunnel magnétique dont l'état permet de stocker un bit d'information.

Les applications que nous venons de voir utilisent des métaux, tels que le fer ou le chrome. L'étape suivante est naturellement l'intégration de la spintronique à la technologie des semiconducteurs. Il s'ouvrira alors un champ de possibilités bien plus vaste, comme par exemple la réalisation d'un transistor à spin (SPINFET, sur la figure I.2) comme décrit par Datta et Das [45]. Dans ce dispositif, les électrodes de source et de drain sont ferromagnétiques. Le courant est ainsi polarisé par l'électrode de source, et le magnétisme de l'électrode de drain permet de mesurer la polarisation en sortie de canal. Le champ électrique créé par la grille n'a plus alors pour but de peupler ou dépléter le canal, mais de faire précesser le spin des porteurs de charge par couplage de Rashba-Bychkov. On s'attend donc à observer une oscillation du courant passant en fonction de la tension de grille.

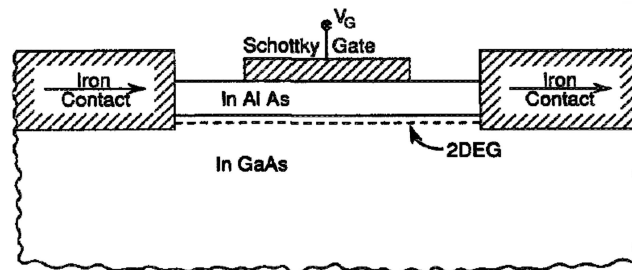


FIG. I.2 – Le principe du transistor à spin (SPINFET) de Datta et Das [45]. Le courant dans le canal est polarisé en spin, et ce dernier précesse sous l'action du champ électrique créé par la grille par couplage de Rashba-Bychkov. Ainsi, la quantité de courant qui traverse le transistor oscille en fonction de la tension de grille.

Il y a bien d'autres applications imaginables lorsque l'on marie la spintronique à la technologie des semiconducteurs. Malheureusement, plusieurs problèmes de taille ont jusqu'à présent empêché cette union. Ce travail va tenter de contribuer à la résolution d'un de ces problèmes : l'injection d'un courant polarisé dans un semiconducteur.

I 1.2) Les difficultés de l'injection de spin

On sait depuis 40 ans polariser les porteurs de charges. La méthode connue, le pompage optique, consiste à exciter les électrons de la bande de valence avec une lumière polarisée circulairement. Dès 1968, G. Lampel a ainsi obtenu des résultats très convaincants dans le cas du silicium [104]. Cependant, l'injection optique n'est pas une solution si l'on souhaite créer des dispositifs efficaces industrialisables. Il faut donc utiliser une injection directement électrique, c'est-à-dire utiliser un matériau dans lequel le courant est fortement polarisé (type demi-métal) et injecter ce courant dans un semiconducteur. Malheureusement, l'expérience a montré des rendements de polarisation extrêmement faible. Le problème se situe en fait dans le matériau qui possède un courant naturellement polarisé. En effet, les matériaux connus ayant ce genre de propriété (essentiellement les alliages de métaux de transitions) sont tous de très bons conducteurs. Or, il a été montré, notamment par Albert Fert [56], que la grande différence de densité d'état au niveau de Fermi entre l'électrode d'injection et le semiconducteur dans lequel on souhaite injecter les spins menait à une forte accumulation de spins à l'interface, "tuant" ainsi la polarisation. Ainsi, l'efficacité de l'injection est directement liée au rapport des "résistances" (au sens de la spintronique, voir [56]) des deux matériaux. Dans le cas de l'interface cobalt sur arséniure de gallium par exemple, il y a 6 ordres de grandeurs de différence, ce qui explique la polarisation quasi nulle du courant.

Deux solutions ont été envisagées pour contourner ce problème : séparer l'électrode et le semi-conducteur, ou augmenter la résistance de l'électrode. La première consiste à insérer entre l'électrode et le semi-conducteur un isolant suffisamment fin pour créer une barrière tunnel, et ainsi laisser passer un faible courant, polarisé. Cependant, même si des résultats encourageants ont été obtenus récemment (35% de polarisation dans le silicium avec une barrière d'alumine [16, 83]), l'étape d'épithaxie d'un amorphe ou d'un oxyde de quelques monocouches rend l'intégration industrielle de cette solution très difficile.

La deuxième solution mène à l'utilisation d'oxydes ou de semi-conducteurs magnétiques. Dans ce dernier cas, l'intérêt évident est la possibilité d'épithaxie directe de l'électrode sur le semi-conducteur. Le problème est alors de trouver un semi-conducteur magnétique dont la température de Curie est suffisamment haute pour permettre son utilisation dans des conditions normales de température. Ce problème a été l'objet de recherches particulièrement intenses au cours des 10 dernières années, et c'est à cet effort que ce travail participe.

I 2 Les réalisations expérimentales de semi-conducteurs magnétiques

Le semi-conducteur magnétique "idéal" aurait une température de Curie (T_C) élevée, une polarisation du courant de 100 % (demi-métal), et est directement épithaxiable sur le silicium. C'est vers cela que l'on souhaite tendre, mais cela s'avère expérimentalement difficile. Ce genre de matériau peut en effet être obtenu selon deux approches différentes : (i) en utilisant des alliages qui exhibent ce genre de propriétés, comme par exemple les chalcogénures de chrome (CdCr_2Se_4 , CuCr_2S_4) ou d'euporium (EuS , EuSe) et certains manganites, qui comptent une relativement forte concentration d'atomes magnétiques ce qui en fait des semi-conducteurs magnétiques concentrés (CMS : *Concentrated Magnetic Semiconductors*), ou bien (ii) en partant de semi-conducteurs classiques et en remplaçant certains atomes par des atomes magnétiques, à savoir des métaux de transition ou des terres rares et on parle alors de semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS : *Diluted Magnetic Semiconductors*).

La première catégorie est intéressante puisqu'elle propose des alliages stables aux propriétés électriques et magnétiques avantageuses. Malheureusement, à l'image de la solution "barrière tunnel", elle est difficilement intégrable à la filière des semi-conducteurs actuels, largement basée sur le silicium. La deuxième solution au contraire, assure par son principe même une intégration relativement aisée, mais le problème vient cette fois-ci de la difficulté de conception ainsi que des propriétés des matériaux envisagés. En effet, les dopants magnétiques que l'on souhaite incorporer sont très peu solubles dans les semi-conducteurs, ce qui donne des concentrations à l'équilibre négligeables, et des propriétés magnétiques quasiment inexistantes. C'est pour s'affranchir de ces limites de solubilité très basse que les méthodes de croissance hors équilibre ont été utilisées, dans l'espoir d'obtenir des concentrations significativement supérieures ainsi que les meilleures propriétés qui en découleraient. C'est cette voie qui a été favorisée au cours des dernières années.

I 2.1) Méthodes hors équilibre

L'idée de base des méthodes hors équilibre est de ne pas laisser la possibilité au système d'atteindre son équilibre thermodynamique en se servant des barrières énergétiques entre un état métastable que l'on souhaite obtenir et l'état de plus basse énergie. De manière générale, cela passe par des procédés effectués à des températures relativement basses et à des vitesses de formation assez faibles.

Il y a un grand nombre de méthodes hors équilibre potentiellement intéressantes pour la réalisation d'un semiconducteur magnétique dilué et on en citera trois parmi les plus utilisées :

- l'implantation consiste à bombarder le substrat de semiconducteur avec des atomes magnétiques ionisés dont l'énergie cinétique est contrôlée. Le gros avantage de cette méthode est le contrôle total de la phase obtenue après implantation, qui est la même qu'avant implantation, mais avec la concentration choisie en élément magnétique. Cependant, la brutalité de l'insertion des atomes magnétiques génère quantité de défauts ponctuels, ce qui diminue fortement la qualité du matériau. La solution pour éliminer ces défauts est une procédure de recuit, mais celle-ci revient en fait à se rapprocher de l'équilibre thermodynamique, et malheureusement à former localement des précipités intermétalliques.
- le dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour *Chemical Vapor Deposition*), et notamment par la méthode VLS (pour *Vapor Liquid Solid*), utilise des précurseurs chimiques pour amener les composants désirés à la surface de l'échantillon, et permet d'obtenir des matériaux de bonne qualité (sans trop de défauts). Sa particularité par rapport aux autres méthodes est de ne pas nécessiter de vide et d'offrir des vitesses de formations relativement élevées. Elle est principalement utilisée pour la réalisation de nanofils.

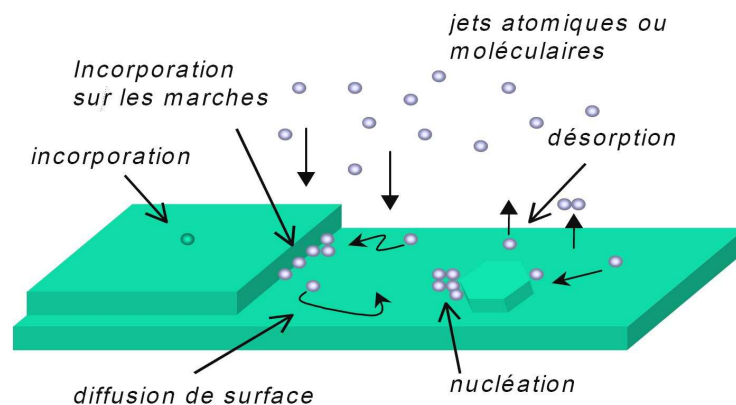


FIG. I.3 – Le principe de fonctionnement de l'épitaxie par jet moléculaire (tiré de [55]). Plusieurs processus élémentaires sont décrits : la diffusion, la désorption, la nucléation et l'incorporation. C'est l'importance relative de tous ces processus qui détermine le type et la vitesse de croissance, et donc les propriétés du matériau final.

Lors de la croissance par épitaxie par jet moléculaire, un certain nombre de processus élémentaires entrent en jeu, comme indiqué sur la figure I.3. C'est au travers du contrôle de l'importance de chacun de ces processus qu'il est possible de contrôler la croissance. Évidemment, le contrôle de ces derniers ne se fait pas directement, mais via des paramètres de croissance comme par exemple :

- le flux relatif de chaque espèce chimique, qui règle la concentration relative des espèces dans le matériau final ;
- le flux absolu d'atomes qui détermine la vitesse de croissance, et donc aussi la qualité du matériau ;
- la température du substrat, déterminante dans tous les processus atomiques (diffusion, nucléation, formation de défauts, ...);
- les propriétés du substrat (orientation cristallographique, paramètre de maille, symétrie, état de surface, rugosité, ...), qui interviennent dans tous les processus.

Comme nous le verrons, ces paramètres vont modifier le matériau final et le but va être pour les expérimentateurs de les optimiser afin de réaliser le matériau présentant les meilleures propriétés. Nous devons donc interpréter les changements observés sur les matériaux en fonction des changements de paramètres de croissance associés.

I 2.2) Premiers résultats

Nous allons développer ici les différents résultats obtenus pour les croissances de semiconducteurs magnétiques dilués par épitaxie par jet moléculaire. On discutera alors séparément de deux problématiques distinctes, même si elles sont liées dans les faits : la composition chimique des couches fabriquées, et la qualité du matériau obtenu.

Différentes espèces chimiques

Comme on l'a vu, les semiconducteurs magnétiques dilués sont composés d'une part d'un semiconducteur, et d'autre part d'un élément magnétique en faible quantité. On peut remarquer que dans une grande partie des expériences, l'élément magnétique choisi est le manganèse. La raison en est simple : c'est le métal de transition qu'on peut considérer comme le plus magnétique. En effet, sa couche $3d$ étant à moitié pleine, l'atome isolé porte un moment magnétique de $5 \mu_B$, le maximum possible pour les métaux de transition. De ce fort moment magnétique découlent des interactions d'échange fortes elles aussi, et une température de Curie élevée.

Quant aux semiconducteurs utilisés, les premiers travaux ont porté sur les semiconducteurs II-VI [60]. En effet, dans ces derniers, les métaux de transition montrent de bonnes propriétés de solubilité, notamment à cause de la valence identique entre les éléments de la colonne II et les métaux de transition. Des valeurs de solubilité de l'ordre de 80% [84] ont même été prédites pour le manganèse dans les composés ZnTe et CdTe (Mn remplaçant alors Zn et Cd). Cependant, même si ces prédictions théoriques ont été confirmées expérimentalement, les propriétés magnétiques de ces matériaux se sont avérées très décevantes. Ils ne semblent plus être à l'heure actuelle de bons candidats de semiconducteurs magnétiques dilués.

La recherche s'est ensuite orientée vers les semiconducteurs III-V (GaAs, InAs, GaN, AlN, ...), dans lesquels les valeurs de solubilité des métaux de transition sont cependant beaucoup plus faibles. Il y aurait donc d'importantes difficultés à obtenir des matériaux suffisamment concentrés pour avoir des propriétés magnétiques intéressantes. Par ailleurs, un autre problème de ces semiconducteurs est la stabilité d'alliages intermétalliques comme MnAs, qui se forment en précipités lors de la croissance, empêchant la dilution des atomes magnétiques. Malgré cela, grâce à la maîtrise des croissances basse température, des alliages de quelques pour cent ont pu être réalisés [131]. Mais même si les températures de mise en ordre sont bien supérieures aux alliages de II-VI (phénomène que l'on attribue à une structure de bande mieux adaptée), elles restent en deçà de l'ambiante [184].

Enfin, c'est seulement assez récemment que le champ des investigations s'est étendu aux semiconducteurs de type IV (silicium, germanium). Cela semble paradoxal, puisque le but final est idéalement de pouvoir intégrer ces matériaux dans l'industrie de la microélectronique, largement basée sur le silicium. Mais la raison de ce retard est liée à un problème d'efficacité de l'émission de lumière dans ces semiconducteurs IV. En effet, un moyen simple de détection de la polarisation magnétique des porteurs de charge utilise la mesure de la polarisation de la lumière émise. Or, le gap des semiconducteurs IV étant indirect, les processus radiatifs sont plus complexes, associés aux phonons, et donc ont des rendements plus faibles et sont sujets à une plus forte dépolarisation. Quoi qu'il en soit, ces semiconducteurs présentent trois avantages majeurs par rapport aux II-VI et aux III-V :

- ils sont compatibles avec les technologies actuelles de la microélectronique ;

- ils sont composés d'un seul type d'atomes, ce qui rend tous les sites d'insertion des impuretés magnétiques équivalents, et qui interdit donc la formation d'anti-sites. C'est un avantage puisque ces derniers tendent à faire baisser la polarisation moyenne ainsi que la température de mise en ordre (même si la formation de paires antiferromagnétiques dans les semiconducteurs de type IV pose un problème similaire) ;
- enfin ils proposent des temps de vie de polarisation très intéressants, notamment à cause du faible couplage spin-orbite (surtout pour le silicium) et de la présence de symétrie d'inversion [182].

Les nombreuses expériences effectuées sur le silicium et le germanium montrent que c'est le second qui donne les meilleurs résultats. Il y a plusieurs raisons à cela. Tout d'abord, beaucoup de composés SiMn s'avèrent être antiferromagnétiques ou non ferromagnétiques (Mn_5Si_3 , Mn_5Si_2 , ...) quand leursendants GeMn sont ferromagnétiques ou ferrimagnétiques (Mn_5Ge_3 , Mn_5Ge_2 , ...). A cela s'ajoutent des différences dans les structures de bandes entre le silicium et le germanium qui donnent au dernier seulement un caractère quasiment demi-métallique lorsqu'il est dopé au manganèse. Nous parlerons donc dans la suite seulement du germanium. Les premiers résultats concluants de films de GeMn remontent à 2002 lorsque Park et al. [136] montrent une relation directe entre la concentration en Mn et la température de Curie (qui varie entre 25 K et 116 K) dans des films créés par épitaxie par jet moléculaire. L'analyse de ces films montre qu'il s'agit bien de semiconducteurs magnétiques dilués, tout en révélant la présence d'inhomogénéités chimiques ainsi que de petits précipités, ce qui sera un problème récurrent dans ce système.

Dilution contre précipitation

Dans la foulée des expériences de Park et al. [136], de nombreux groupes se sont lancés dans la réalisation de films de GeMn en essayant d'augmenter la concentration de manganèse, dans le but évident de faire grimper la T_C au-delà de l'ambiante. Malheureusement, il s'est avéré extrêmement difficile de diluer ne serait-ce que quelques pour cent de manganèse et, à quelques exceptions près (croissances de nanofils [37]), la précipitation est devenue la règle. Cette grande difficulté de dilution est résumée par ce chiffre : 10^{-6} %, la limite de solubilité mesurée expérimentalement [188] pour ce métal de transition dans le germanium. Les précipités observés sont cependant d'une grande variété, tant en forme qu'en composition. Le diagramme de phase de l'alliage binaire GeMn (voir figure I.4) devrait nous permettre de mieux comprendre les observations.

La première chose que l'on observe, c'est l'absence totale de composé stable dont la concentration de manganèse est inférieure à 58%. Le composé le plus concentré en germanium est donc, outre le germanium diamant bien sûr, le $Mn_{11}Ge_8$. Et c'est a priori un avantage à la dilution puisque les composés intermétalliques habituellement problématiques n'existent pas ici, et ne risquent donc pas de se former. Si maintenant on regarde toutes les phases présentes sur le diagramme, on en voit 6 stables à basse température :

- Ge diamant,
- $Mn_{11}Ge_8$ (θ),
- Mn_5Ge_3 (η),
- Mn_5Ge_2 (κ),
- Mn_3Ge (ϵ_1),
- Mn_α (α),

et 5 autres stables à haute température :

- Mn_2Ge (χ),
- Mn_5Ge_2 (ζ),
- $Mn_{2.7}Ge$ (ϵ),
- Mn_β (β),

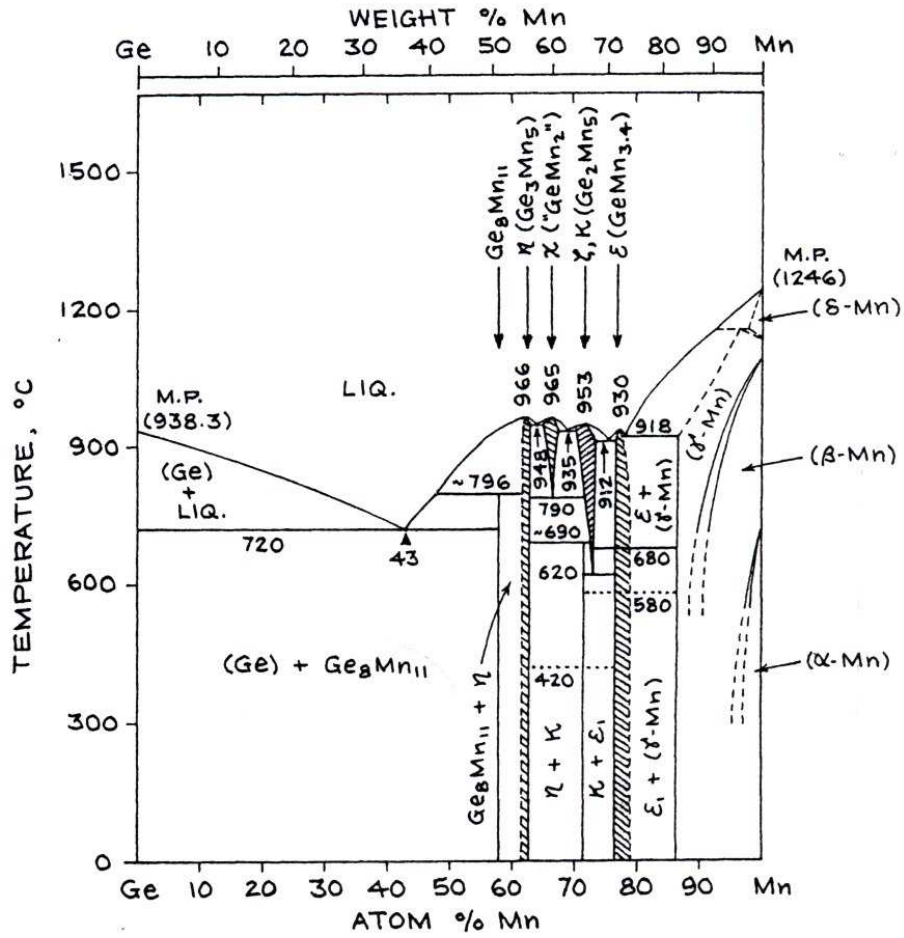


FIG. I.4 – Diagramme de phase de l'alliage binaire GeMn [121].

– Mn_γ (γ).

Ainsi, lors des croissances faiblement concentrées en Mn pour réaliser des semiconducteurs magnétiques dilués (moins de 20% de Mn), les précipités intermétalliques éventuellement formés devraient être composés de $Mn_{11}Ge_8$. Et c'est en effet ce qui est observé dans plusieurs expériences [137, 36, 24, 185]. Cependant, dans de nombreux cas, c'est la phase Mn_5Ge_3 [125, 134, 135, 26, 12, 87] qui est observée. Il semble donc que l'équilibre thermodynamique seul ne suffise pas à décrire ces systèmes, mais qu'il faut aussi prendre en compte des effets élastiques ou d'interface. Ceci n'est pas surprenant puisque toutes ces expériences ont été réalisées en utilisant des méthodes de croissance hors équilibre et en épitaxie justement pour s'affranchir de l'équilibre thermodynamique. Mais ces deux types de précipités ne sont pas les seuls. Il a été observé dans certains cas la phase haute température Mn_5Ge_2 (ζ) [185] ou même des phases amorphes [163]. Mais les observations les plus étonnantes sont celles de zones concentrées en manganèse et parfaitement cohérentes sur la matrice de germanium [88, 48, 30, 111]. Parmi ces observations effectuées par plusieurs groupes à partir de 2006, on doit une des plus intéressantes à M. Jamet et al. [88, 48] qui montre la croissance cohérente de nanocolonnes riches en manganèse entourées d'une matrice de germanium quasi pure. C'est à ce dernier type de précipité que ce travail est lié, puisque nous allons tenter d'en comprendre la structure. Mais décrivons tout d'abord les résultats expérimentaux.

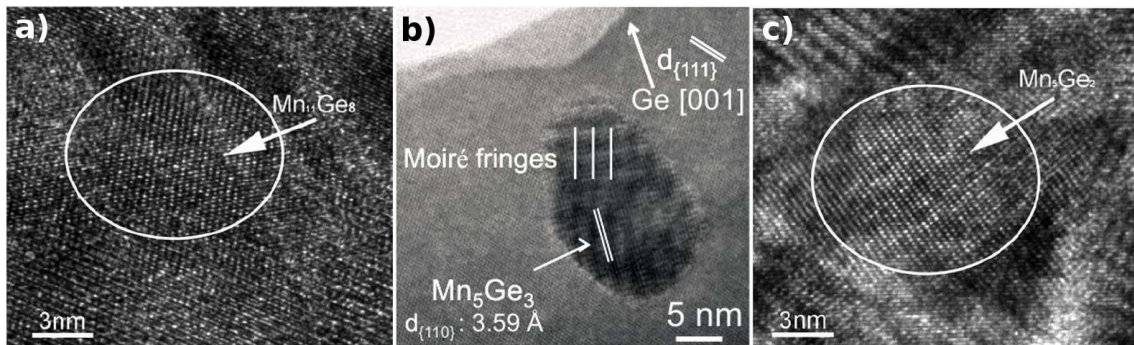


FIG. I.5 – Exemples de précipitations de phases connues de GeMn dans une matrice de germanium. a) Le précipité “naturel” $Mn_{11}Ge_8$ (θ) (tiré de [185]). b) À une composition proche, le Mn_5Ge_3 (η) est plus souvent obtenu (tiré de [108]). c) On a parfois formation du composé haute température Mn_5Ge_2 (ζ) (tiré de [185]).

À retenir La spintronique est un domaine qui offre des possibilités extrêmement intéressantes pour des dispositifs aux fonctionnalités nouvelles ou plus efficaces. Elle se propose pour cela d'utiliser le spin des porteurs en plus de leur charge. Elle nécessite l'utilisation de matériaux magnétiques, et leur intégration dans la filière des semiconducteurs actuelle basée sur le silicium est d'une grande difficulté. La solution adoptée consiste à doper des semiconducteurs (préférentiellement de type IV) en atomes magnétiques (des métaux de transition par exemple). Un couple semiconducteur-atome magnétique particulièrement intéressant pour ses propriétés est le couple germanium-manganèse. Cependant, il s'avère très difficile de diluer le métal de transition dans le semiconducteur, et l'apparition de composés intermétalliques est problématique. De récentes expériences ont cependant montré une séparation de phase d'un nouveau type, avec des zones riches en manganèse parfaitement cohérentes sur la matrice diamant du germanium, et qui ne semblent correspondre à aucun composé connu de l'alliage GeMn. Leur caractérisation plus poussée semble essentielle

I 3 Des nanocolonnes riches en manganèse

Les expériences de M. Jamet et al. ont été effectuées grâce à la méthode d'épitaxie par jet moléculaire (MBE pour *Molecular Beam Epitaxy*). L'épitaxie a été effectuée sur des substrats de germanium dans la direction cristallographique [001]. Les températures de croissance sont très basses, entre 100°C et 200°C. Les concentrations moyennes en manganèse varient entre 1% et 11% selon les échantillons. La technique de croissance utilisée permet de s'affranchir de l'équilibre thermodynamique et de former des composés métastables en les stabilisant via des énergies de barrières infranchissables aux basses températures. Le but originel était d'obtenir un semiconducteur magnétique dilué. Cependant, comme fréquemment dans ces expériences avec le germanium et le manganèse, ce dernier ne se dilue que très peu [117], il se forme des phases secondaires généralement indésirables. Ce qui est intéressant ici c'est que, comme nous allons le voir, la phase secondaire créée ne correspond à aucun composé connu, et l'organisation des zones riches en manganèse est intéressante.

Nous allons tout d'abord nous intéresser à la forme générale de ces zones riches en manganèse, nous verrons ensuite la sensibilité de leur aspect (forme, taille, répartition) aux paramètres de croissance, puis nous étudierons plus en détail leur structure cristalline, et enfin nous récapitulerons les mesures magnétiques effectuées et les propriétés qu'elles décrivent. Toutes les informations données dans cette partie sont issues des publications et du manuscrit de thèse de Thibault Devillers [88, 48, 47].

Les résultats présentés ici ont été obtenus par des techniques expérimentales parfois complexes, que nous ne détaillerons que lorsque cela sera pertinent pour la compréhension des informations obtenues.

I 3.1) Propriétés structurales

Nous allons dans un premier temps nous intéresser aux propriétés structurales des échantillons de GeMn. Trois méthodes ont principalement été utilisées pour faire ces caractérisations : (i) la diffraction de rayons X, (ii) la microscopie électronique en transmission et (iii) la spectroscopie fine au seuil d'absorption. Nous verrons donc successivement les informations apportées par les trois méthodes, dont nous préciserons les points forts et les limitations.

Diffraction

La première méthode utilisée pour la caractérisation structurale des échantillons élaborés est la diffraction. En effet il y a, à l'intérieur même du bâti de croissance, un diffractomètre particulier, le RHEED (pour *Reflexion High Energy Electron Diffraction*) qui permet de suivre l'évolution de la surface de l'échantillon tout au long de la croissance. Les observations faites pendant les croissances montrent invariablement une surface de germanium de bonne qualité, excluant la formation de phases intermétalliques parasites (telles que $Mn_{11}Ge_8$ ou Mn_5Ge_3).

Une fois la croissance terminée, une deuxième analyse de diffraction est effectuée, cette fois-ci non plus seulement sur la surface de l'échantillon, mais aussi en profondeur. Un résultat typique est montré sur la figure I.6. Les raies observées sont celle du germanium diamant uniquement, et il semble donc que non seulement la structure du diamant est conservée, mais qu'il n'y a pas non plus présence de phases intermétalliques, ce qui confirme les conclusions des mesures RHEED.

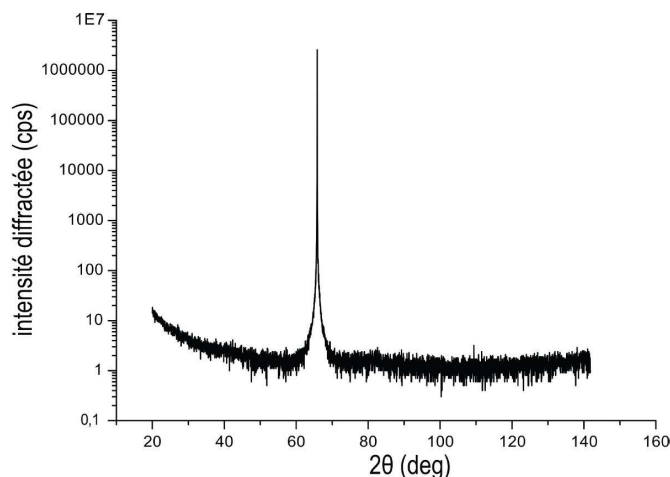


FIG. I.6 – Mesure de diffraction $\theta - 2\theta$ d'un échantillon de GeMn élaboré à 100°C et contenant 6% de manganèse, ce qui correspond à des nanocolonnes relativement petites et avec une bonne cristallinité. Seules les raies du germanium diamant apparaissent (tiré de [47]).

La microscopie électronique en transmission

C'est l'outil de base de cette étude de caractérisation puisqu'elle permet de "voir" les échantillons avec des détails pouvant aller jusqu'à l'atome. La microscopie électronique en transmission (TEM pour *Transmission Electron Microscopy*) permet aussi bien d'observer l'aspect global des échantillons que le détail fin de la structure atomique. C'est donc un outil particulièrement puissant, et on pourra être tenté de sur-interpréter les images. Mais il faut toujours garder à l'esprit que les images fournies par le microscope ne sont pas issues des mêmes processus que celles que nous voyons tous les jours : c'est la transmission des électrons au travers d'un échantillon spécialement préparé qui est observé, et non pas l'interaction de la lumière avec la matière. Même si certains processus sont assez semblables, d'autres peuvent tromper l'intuition. Nous y serons donc attentifs. Par ailleurs, c'est une microscopie en transmission, ce qui signifie que l'image obtenue est la projection de tout les atomes sur l'épaisseur de l'échantillon. L'image est donc une sorte de moyenne de tous les plans atomiques traversés, supérieurs à la centaine même dans les meilleurs cas (amincissement de bonne qualité).

Une nanostructuration étonnante C'est la microscopie qui fait apparaître dans les échantillons les fortes inhomogénéités dans la concentration du manganèse. La figure I.7 est une image de microscopie électronique en transmission. L'image de gauche est une vue en coupe (transverse) de l'échantillon, avec la direction de croissance vers le haut, alors que celle de droite est une vue "de dessus" avec la direction de croissance vers l'observateur. On voit nettement le substrat de germanium surmonté de la couche de GeMn épitaxiée. Les contrastes ne sont pas directement liés à la concentration en manganèse, mais à des effets complexes de contrainte de structure. On peut donc simplement d'après ces deux vues conclure à la présence de structures colonnaires, d'un diamètre de l'ordre de 3 nm pour une longueur de 80 nm, séparées entre elles d'environ 6 nm, auxquelles on va désormais faire référence par le terme de nanocolonnes, par opposition au reste du film pour lequel on parlera de matrice. On a donc une assemblée de nanocolonnes noyées dans une matrice homogène. On peut par ailleurs voir que certaines de ces nanocolonnes traversent toute la couche de GeMn épitaxiée.

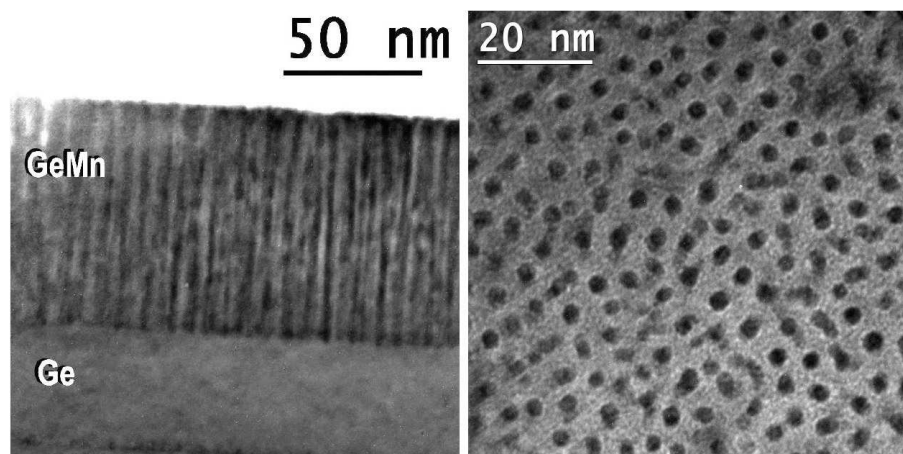


FIG. I.7 – Clichés de microscopie en vue transverse (à gauche) et en vue plane (à droite) d'un échantillon de GeMn épitaxié sur Ge(001), et contenant 11% de Mn (tiré de [47]).

Il est intéressant de noter que la direction des colonnes est identique à la direction de croissance. Cela indiquerait une décomposition en surface, avec des effets de migration cantonnés aux couches supérieures lors de la croissance, à l'opposé d'un mécanisme de ségrégation en volume, qui mènerait plutôt à des structures de type sphéroïde. Afin de vérifier cela, des expériences de croissance ont été effectuées sur des substrats nanostructurés offrant une surface facettée de type [113] et non plus une surface plate [001]. Un cliché de microscopie est montré sur la figure I.8. On voit que les colonnes restent perpendiculaires à la surface, quelle que soit l'orientation de celle-ci. Cela signifie donc qu'il y a bien diffusion du manganèse en surface et que la cohérence des colonnes de bas en haut de la couche est assurée par une décomposition de type spinodale (voir ref. [47] pour plus de détail). Par ailleurs, cela signifie que l'interface entre les nanocolonnes et le reste de la couche est identique dans toutes les directions, ce qui restreint les possibilités pour la phase à l'intérieur des colonnes à deux cas : elle est ou bien très proche du diamant ce qui permet une relation d'épitaxie parfaite, ou bien amorphe et donc isotrope. Il ne semble en aucun cas pouvoir s'agir d'un composé cristallin trop différent du diamant, comme le Mn_5Ge_3 par exemple.

Où est le manganèse ? Nous avons vu que le matériau GeMn s'organisait en nanocolonnes et non pas en un film homogène où le manganèse serait uniformément dilué dans le germanium. Cependant, nous ne savons pas exactement où se situe le manganèse, ni ce qui différencie les nanocolonnes du reste du film. Afin de répondre à ces questions, des mesures de microscopie électronique en transmission filtrée en énergie (EFTEM pour *Energy Filtered Transmission Electron Microscopy*) ont été effectuées. En se plaçant au seuil L du manganèse par exemple, on peut savoir si les électrons d'une certaine zone de l'image ont rencontré des atomes de manganèses ou non. Les résultats sont donnés par les figures I.9 et I.10, où les zones claires indiquent la présence de manganèse. La figure I.9 montre une vue en coupe de la couche épitaxiée, tandis que la figure I.10 montre une vue "de dessus". Il apparaît clairement que le manganèse est concentré dans les colonnes, et que la matrice qui les entoure est quasiment purement germanium. En effet, la limite de détection est de 1%, et on peut donc affirmer que la matrice contient moins de 1% de manganèse.

Puisque tout le manganèse semble être dans les nanocolonnes, on peut remonter à sa concentration dans les colonnes par des considérations géométriques (volume des colonnes, densité de

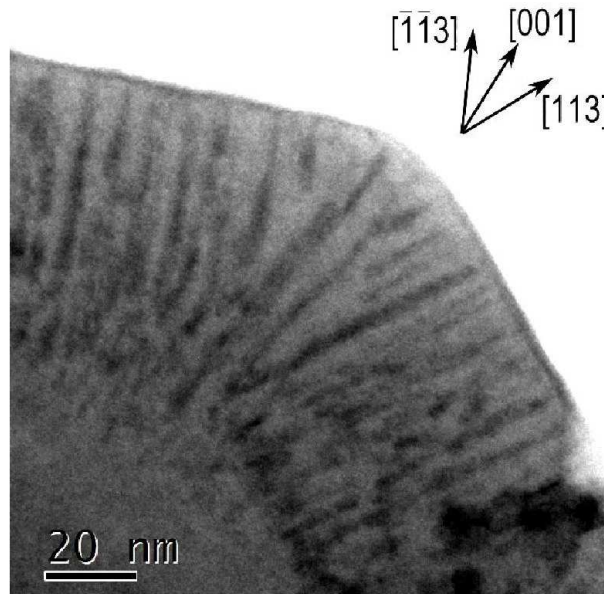


FIG. I.8 – Cliché de TEM en vue transverse d'une couche de GeMn épitaxiée sur un substrat pré-structuré. Les facettes observées ici sont des facettes $[113]$ (tiré de [47]).

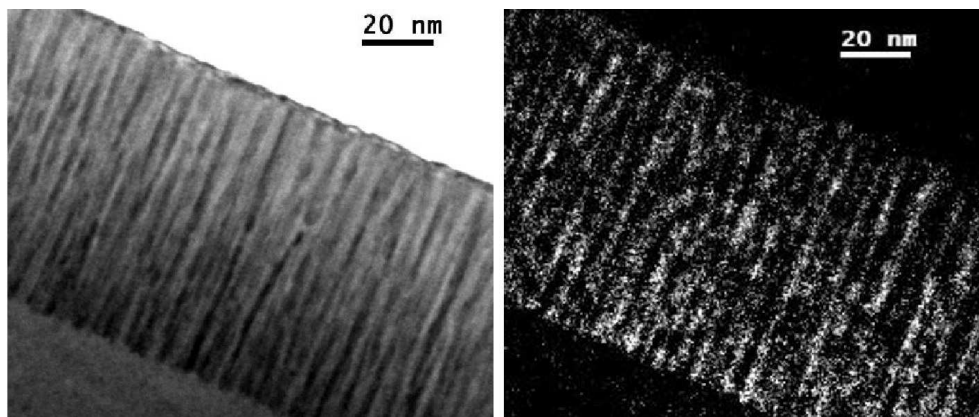


FIG. I.9 – Clichés de microscopie électronique en vue transverse d'un échantillon de GeMn contenant 11% de Mn. L'image de gauche correspond à la microscopie électronique en transmission classique (TEM) alors que celle de droite est issue de microscopie électronique en transmission filtrée en énergie (EFTEM) au seuil L du manganèse. Les zones claires sont alors révélatrices de la présence de manganèse (tiré de [47]).

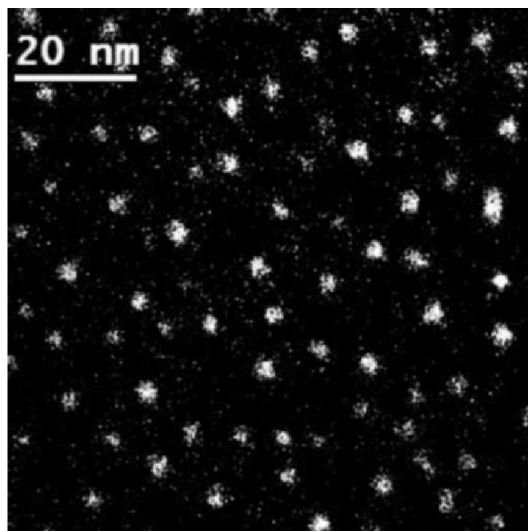


FIG. I.10 – Clichés de microscopie électronique en vue “de dessus” d’un échantillon de GeMn contenant 6% de Mn. La technique utilisée est la microscopie électronique en transmission filtrée en énergie (EFTEM) au seuil L du manganèse. Les zones claires sont alors révélatrices de la présence de manganèse (tiré de [47]).

colonne par unité de surface) et en connaissant la concentration totale de manganèse dans l’échantillon. Il apparaît que la concentration de manganèse dans les nanocolonnes varie entre 30% et 50% selon les hypothèses (manganèse dans la matrice entourant les colonnes, erreur sur la mesure de la taille des colonnes, leur densité, ...). Cette mesure est partiellement confirmée par des mesures EELS (pour *Electron Energy Loss Spectroscopy*) sur une colonne unique, qui permettent de quantifier à la fois le germanium et le manganèse, et qui donnent une concentration aux alentours de 50%. Ce dernier résultat est cependant à prendre avec précaution puisque, comme on le verra plus tard, cette mesure a été faite sur une colonne particulièrement grosse, ce qui soulève des doutes quant à sa structure cristalline. Quoiqu’il en soit, le composé qui constitue les nanocolonnes n’est pas connu, puisque le composé le moins riche en manganèse en contient tout de même 58%, ce qui est supérieur à la limite de 50% donnée par les mesures expérimentales. La question de la nature de ce composé sera traitée plus loin, mais intéressons-nous d’abord à l’aspect général des nanocolonnes.

Dépendance aux conditions de croissance Nous savons maintenant que les nanocolonnes sont des zones riches en manganèse. Mais la question est de savoir ce qui fixe le diamètre des nanocolonnes (moyenne, écart type, ...) et leur nombre (par unité de surface). Pour cela, une étude exhaustive des propriétés morphologiques des nanocolonnes en fonction des conditions de croissance (concentration totale en manganèse et température de croissance) a été menée. Quelques exemples de clichés de microscopie sont présentés sur les figures I.11 et I.12, correspondant à des températures de croissances basse (100°C) et haute (150°C) respectivement. Pour des températures de croissance supérieures à 200°C, il y a une plus forte formation de précipités intermétalliques tels que montrés sur la figure I.5. Nous n’analyserons cependant pas plus avant les détails de ces derniers précipités, mais le lecteur pourra se reporter à la ref. [47]. Pour chaque température (100°C et 150°C), trois différentes concentrations en manganèse sont rapportées. On peut observer sur les images des variations assez large de la taille des colonnes ainsi que de leur nombre. Une analyse systématique de nombreuses images de ce type a été effectuée afin d’extraire une statistique. Une synthèse de ces résultats est présentée sur la figure I.13.

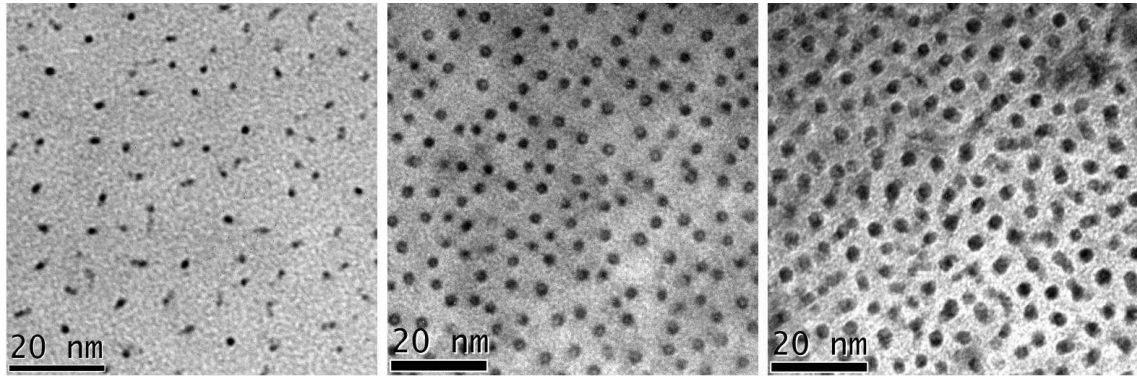


FIG. I.11 – Clichés de microscopie électronique en vue “de dessus” de trois échantillons de GeMn contenant 1.3%, 4.1% et 11.3% de manganèse, élaboré à 100°C (tiré de [47]).

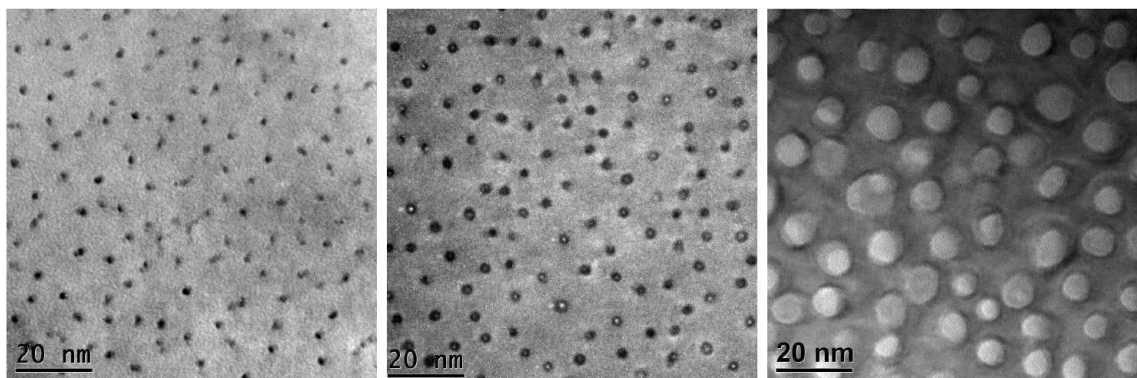


FIG. I.12 – Clichés de microscopie électronique en vue “de dessus” de trois échantillons de GeMn contenant 1.3%, 4.1% et 11.3% de manganèse, élaboré à 150°C (tiré de [47]).

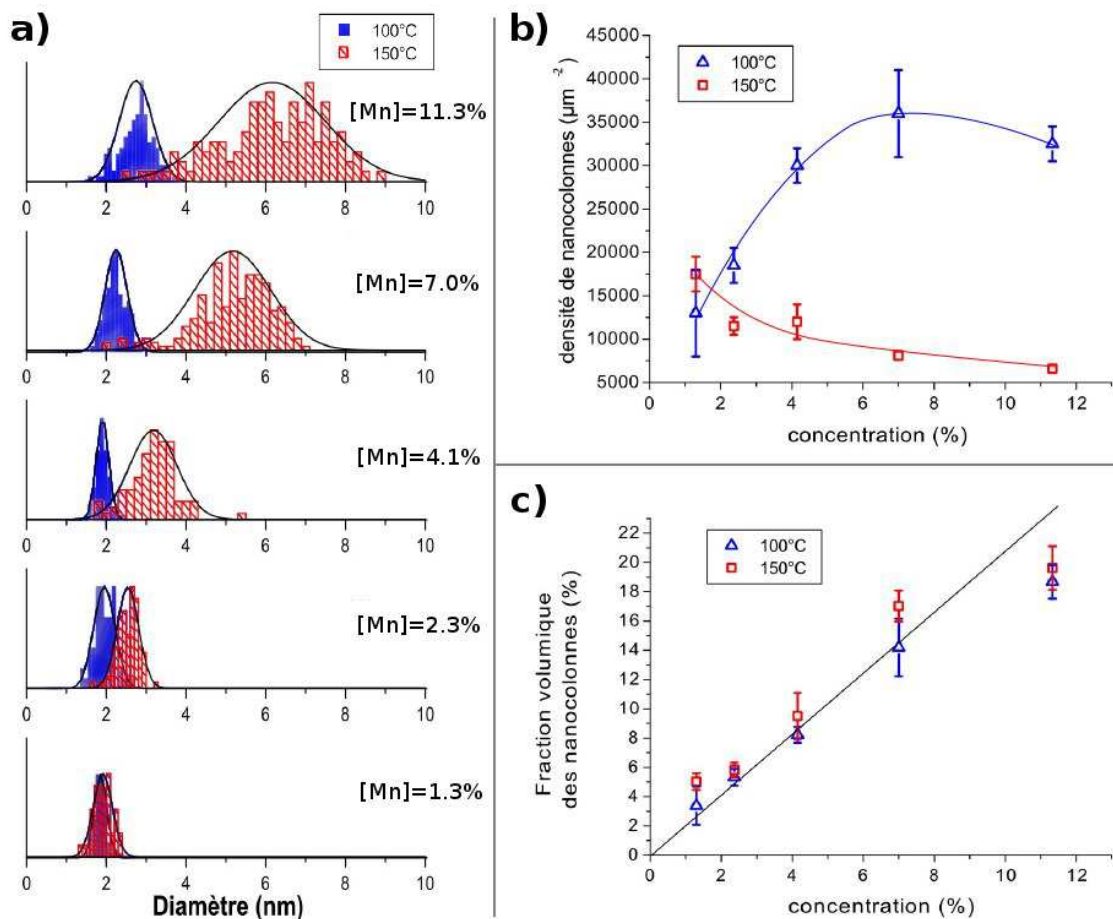


FIG. I.13 – Analyse de l'aspect des nanocolonnes selon les conditions de croissance (concentration totale en manganèse et température de croissance). Les données sont obtenues par un traitement automatisé de multiples images de microscopie. a) Évolution du diamètre des nanocolonnes. b) et c) Variation de la densité de nanocolonnes (nombre de nanocolonnes par μm^2) et de la fraction volumique occupée par celles-ci respectivement, en fonction de la concentration en manganèse dans l'échantillon, pour deux températures de croissance (100°C et 150°C). (tiré de [47])

L'évolution de la morphologie des nanocolonnes en fonction de la concentration totale en manganèse est différente selon que la croissance a été effectuée à basse ou à haute température (100°C et 150°C respectivement). En effet, dans les échantillons épitaxiés à basse température, l'augmentation de la quantité totale de manganèse a tendance à augmenter le nombre de colonnes (figure I.13 b)), mais assez peu leur taille (figure I.13 a)). À l'opposé, dans les échantillons "haute température", le nombre de nanocolonnes reste assez faible (figure I.13 b)), et c'est la taille des nanocolonnes qui évolue (figure I.13 a)). Dans les deux cas cependant, que le manganèse supplémentaire crée de nouvelles colonnes (basses températures) ou fasse grossir les colonnes existantes (haute température), la fraction volumique des nanocolonnes augmente linéairement avec la quantité de manganèse contenu dans l'échantillon (figure I.13 c)). Cette relation de proportionnalité entre fraction volumique et quantité de manganèse indique que la concentration de manganèse dans les nanocolonnes est globalement constante quelle que soit leur taille et leur distribution, à l'exception notable des échantillons contenant 11.3% de manganèse. À partir de la pente de la droite, on peut déduire, dans un modèle où les atomes de manganèse remplacent ceux de germanium, que la concentration en manganèse dans les nanocolonnes est de l'ordre de 40 – 50%. En ce qui concerne les échantillons les plus concentrés en manganèse, la fraction volumique des colonnes est inférieure à ce qui est attendu pour la quantité de manganèse (les points sont sous la droite du modèle précédent). On peut donc s'attendre à ce que la concentration en manganèse y soit plus importante.

On peut tenter d'expliquer les différentes tendances que nous venons de décrire par des considérations de nucléation et de diffusion. En effet, rappelons que le manganèse étant très peu miscible dans le germanium, il ne s'incorpore pas au cours de la croissance et il a tendance à "flotter" à la surface du germanium (hypothèse confirmée par des observations de microscopie [198]). Lorsque la quantité de manganèse accumulée dépasse localement un certain seuil, il y a incorporation d'un atome de manganèse, et donc création d'un défaut. Une fois ce point d'ancrage créé, les autres atomes de manganèse alentour viennent se greffer à ce défaut, et au fur et à mesure que la croissance se poursuit, cet îlot riche en manganèse capte tous les atomes de manganèse qui migrent à proximité. Dès lors, la température et la concentration totale en manganèse interagissent comme suit :

- À basse température, le libre parcours moyen des atomes de manganèse est relativement court puisque leur énergie limitée ne leur permet pas de franchir beaucoup de barrières rapidement. De plus, lorsqu'un site de nucléation est créé, il ne peut pas être détruit, car la barrière énergétique est trop haute. Ainsi, lorsque la quantité de manganèse déposé à chaque instant sur la surface augmente, les atomes de manganèse en surplus nucléent d'autres zones riches, captant le surplus d'atomes.
- À haute température au contraire, le libre parcours moyen des atomes de manganèse est supérieur, et les zones de nucléation sont moins stables. L'augmentation de la quantité globale de manganèse n'a donc pas tendance à augmenter le nombre de sites de nucléation, mais plutôt à augmenter la taille des sites existants.
- À température encore supérieure, les zones de nucléation sont encore plus rares, mais l'ordre apparent à l'intérieur des nanocolonnes disparaît au profit des phases stables du diagramme de phase (notamment Mn_5Ge_3).

Une structure cristalline étonnante Puisque le composé constituant les nanocolonnes possède une concentration en manganèse comprise entre 30% et 50%, ce ne peut pas être une phase connue de l'alliage germanium-manganèse. La question se pose donc de sa nature exacte. Encore une fois, la microscopie est un outil de choix pour répondre, ne serait-ce que partiellement, à cette question. En effet, la résolution atomique peut être atteinte grâce à la microscopie électronique en transmission en haute résolution (HR-TEM). Trois images obtenues par cette technique sont montrées sur

la figure I.14. Ces trois images correspondent à une vue de dessus de trois échantillons faits dans des conditions de croissance différentes, qui donnent trois types de morphologies.

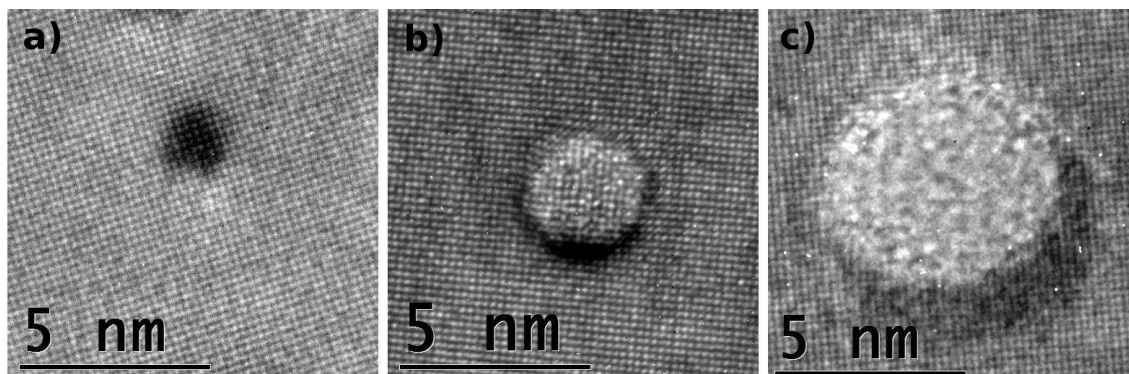


FIG. I.14 – Images de microscopie électronique en transmission en haute résolution (HR-TEM) de trois types de colonnes différents : a) de petit diamètre, b) de diamètre moyen et c) de grand diamètre. La structure interne des colonnes est visible (tiré de [47]).

L'image la plus révélatrice représente une nanocolonne de taille moyenne (figure I.14 b). On voit clairement que la structure interne de la nanocolonne est très proche, sinon identique, à celle de la matrice de germanium voisine. On remarque aussi la présence de défauts, mais l'interface semble malgré tout assez continue, sans défauts particuliers. Aux vues de ces informations, il semble donc que la nanocolonne ne soit qu'une zone où le manganèse se concentre, mais tout en restant sur la maille cubique du diamant.

Si l'on s'intéresse maintenant à la nanocolonne de petit diamètre sur la figure I.14 a), il semble plus difficile de tirer des conclusions. On ne sait en effet pas bien si on arrive à distinguer l'intérieur ou même si l'on peut clairement définir un intérieur. Mais quoi qu'il en soit, là encore, il ne semble pas y avoir de discontinuité entre la nanocolonne et la matrice de germanium.

Enfin, en ce qui concerne la nanocolonne de grand diamètre qui est montrée sur la figure I.14 c), elle apparaît nettement différente des deux autres, en ce sens qu'il semble ne pas y avoir de structure ordonnée à l'intérieur. Cela se rapprocherait plutôt d'un amorphe. La question peut alors se poser de savoir si la préparation des échantillons (amincissement par voie chimique) n'a pas un rôle dans cette différence, puisque du fait de sa taille, cette nanocolonne serait potentiellement plus vulnérable². Nous n'avons pas de réponse à l'heure actuelle, mais des expériences sont en cours dans lesquelles l'amincissement est effectué par voie mécanique, et non plus chimique. Néanmoins, la présence d'une structure différente, potentiellement amorphe, dans les nanocolonnes de grande taille est compatible avec les considérations de concentration discutées précédemment, qui indiquaient déjà une telle différence.

En se basant sur d'autres clichés de microscopie, la tendance semble être pour les nanocolonnes d'être d'autant plus contraintes et parfaites qu'elles sont petites, que la température est basse et que la quantité de manganèse est faible. Ainsi, on observe une modification de la cristallinité de l'intérieur des nanocolonnes pour des températures de l'ordre de 130 °C et des concentrations de 6% de manganèse. La cristallinité se dégrade avec la température et la quantité de manganèse jusqu'à perdre tout ordre apparent comme sur la figure I.14 c).

²Si l'alliage qui compose les nanocolonnes est moins résistant à l'attaque chimique, alors les petites nanocolonnes seront plus protégées par la matrice de germanium que les grandes.

En particulier si l'on regarde de plus près la figure I.14 b), on peut distinguer deux dislocations coin à l'interface de la nanocolonne. La transformée de Fourier de l'image ainsi qu'un filtrage est présenté figure I.15, et permet de mieux les voir. Les deux dislocations sont visibles dans la direction $(2\bar{2}0)$, mais pas dans la direction (220) . Elles sont en fait l'expression du plan atomique de type $[110]$ manquant à l'intérieur de la nanocolonne.

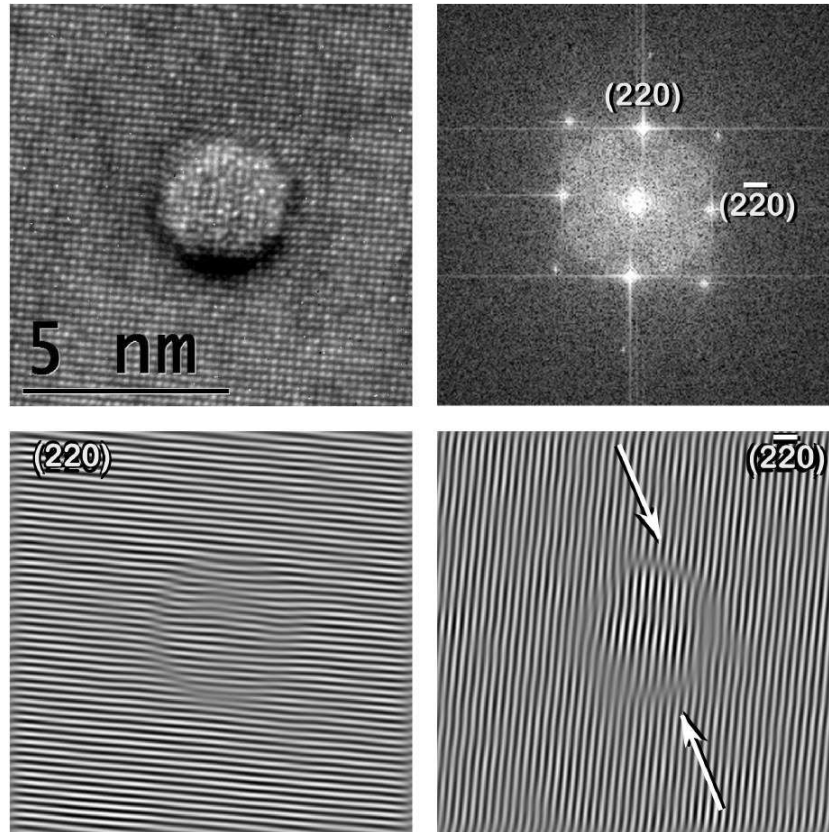


FIG. I.15 – Image de microscopie d'une nanocolonne de taille moyenne, avec sa transformée de Fourier et le filtrage des pics (220) et $(2\bar{2}0)$. On voit deux dislocations dans la direction $(2\bar{2}0)$, ce qui se traduit par un plan atomique $[110]$ manquant à l'intérieur de la nanocolonne (tiré de [47]).

L'explication la plus naturelle à la présence de dislocations, et à l'absence d'un plan, est reliée au paramètre de maille d'équilibre de la phase qui constitue les nanocolonnes. En effet, si le paramètre de maille à l'intérieur est supérieur au paramètre de maille de la matrice de germanium, alors il est énergétiquement favorable de retirer un plan afin de relaxer la contrainte. Une mesure du paramètre de maille dans la direction $(2\bar{2}0)$ montre qu'il est supérieur de 4% à sa valeur dans la matrice de germanium.

Une phase métastable Nous avons vu que la phase qui constitue les nanocolonnes devait être métastable, puisqu'elle n'existait pas dans le diagramme de phase GeMn (figure I.4). Afin de confirmer cela, des échantillons exhibant des nanocolonnes ont été recuites à 450°C. Le résultat est montré figure I.16. On voit très nettement les moirés qui révèlent les composés définis GeMn formés : le Mn_5Ge_3 , le $Mn_{11}Ge_8$ étant écarté par des mesures de diffraction. Ces observations sont confirmées par des mesures magnétiques qui portent la signature de cette phase. La phase constituant les nanocolonnes est donc bien une phase métastable qui disparaît par l'utilisation d'un recuit.

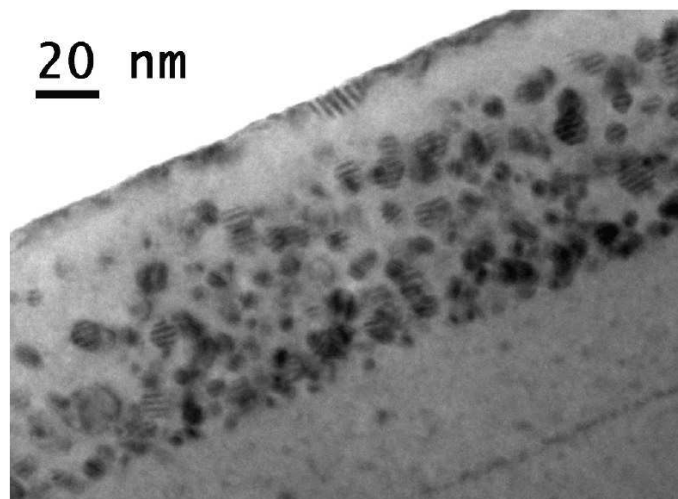


FIG. I.16 – Cliché de microscopie montrant les précipités Mn_5Ge_3 formés lors d'un recuit à $450^\circ C$ d'un échantillon comportant initialement des nanocolonnes (tiré de [47]).

Les expériences de spectrométrie d'absorption des rayons X

Afin de caractériser plus avant la structure atomique des nanocolonnes, des expériences de spectrométrie d'absorption des rayons X (EXAFS, XANES, ...) ont été effectuées sur les échantillons de GeMn présentant des nanocolonnes. Ces méthodes permettent d'obtenir des informations concernant l'ordre local autour d'une espèce chimique particulière, et l'attention s'est portée ici sur les atomes de manganèse. Un résultat préliminaire est donné figure I.17. On y voit le spectre EXAFS d'un échantillon réalisé à basse température ($100^\circ C$) et contenant 6% de manganèse, ainsi que sa transformée de Fourier. On constate qu'un simple modèle à une seule couche de coordination permet d'ajuster la tendance principale des oscillations. Cela signifie a priori que la structure est très désordonnée et que la seule distance relativement constante est la distance des premiers voisins des atomes de manganèse. Par ailleurs, la fréquence et l'amplitude des oscillations nous renseignent sur la distance, l'espèce chimique et le nombre moyen de voisins des manganèses. Dans cet échantillon, la distance premier voisin est autour de 2.47\AA (+1% par rapport à la distance germanium – germanium), les premiers voisins sont des germaniums et ils sont environ 4 en moyenne. Ces résultats sont donc cohérents avec les mesures de diffraction et les observations de microscopie : le manganèse semble se substituer à des atomes de germanium dans la matrice diamant, tout en conservant celle-ci. Cependant, l'absence de deuxième couche de coordination paraît étonnante puisqu'il y a dans la structure diamant 4 premiers voisins à 2.45\AA et 12 deuxièmes voisins à 4.0\AA . Même si ces derniers sont assez éloignés, leur nombre devrait les faire apparaître, comme c'est le cas dans GaMnAs par exemple [25, 155].

Une campagne de mesures plus exhaustive de l'évolution des spectres EXAFS en fonction des conditions de croissance a donc ensuite été effectuée. Nous n'en donnerons cependant pas la conclusion ici puisque l'interprétation des spectres obtenus fait partie intégrante de ce travail (voir chapitre V).

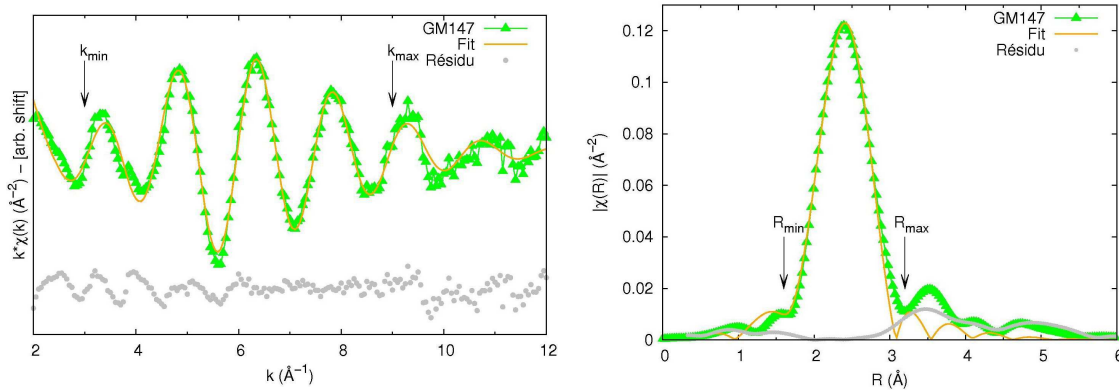


FIG. I.17 – Spectre EXAFS et sa transformée de Fourier d'un échantillon réalisé à basse température (100°C) et contenant 6% de manganèse. Les résultats expérimentaux (les points triangulaires) sont ajustés par un modèle à une couche de coordination (tiré de [47]).

I 3.2) Propriétés magnétiques

Nous venons de décrire l'agencement global des atomes de manganèse ainsi que la structure cristalline qu'ils adoptent, et nous avons vu que la démixtion entre le germanium et le manganèse provoque la formation de nanocolonnes riches en manganèse dans une matrice de germanium quasi pure. Nous allons maintenant nous intéresser aux propriétés magnétiques des échantillons, à savoir : (i) le type de magnétisme et éventuellement la température de Curie, (ii) la taille magnétique des objets observés et (iii) une éventuelle anisotropie magnétique. Comme nous le verrons, ces propriétés vont, à l'image de la morphologie des nanocolonnes, fortement dépendre des conditions de croissance. Nous décrirons dans un premier temps ces trois propriétés, comment elles sont mesurées et des résultats préliminaires, et nous ferons ensuite une synthèse des résultats pour tous les échantillons.

Magnétisme, température de Curie Afin d'étudier le magnétisme des échantillons fabriqués, une étude des courbes d'aimantation à saturation en fonction de la température a été effectuée. Un exemple de résultat est donné en figure I.18. Il apparaît que ces résultats peuvent être interprétés comme la somme de deux contributions :

- une contribution paramagnétique, visible à basse température, qui est attribuée à des atomes de manganèse dilués dans la matrice de germanium ;
- une contribution ferromagnétique attribuée aux nanocolonnes, avec une température de Curie d'environ 200K.

On peut par ailleurs remonter au moment magnétique par atome de manganèse en normalisant le signal magnétique total par le nombre d'atomes de manganèses présents dans l'échantillon.

Taille magnétique La taille magnétique est simplement la taille des objets magnétiques. Cette donnée est importante puisque pour les objets ferromagnétiques de taille nanométrique apparaît le phénomène de superparamagnétisme. Ce phénomène est lié au temps de mesure. Si au cours de la mesure, l'orientation magnétique de l'objet s'inverse, alors la mesure indiquera un magnétisme nul alors que ce n'est pas le cas. En étudiant la température de blocage, c'est-à-dire la température à laquelle on "dégèle" les objets magnétiques, on peut remonter à leur taille. Cette température

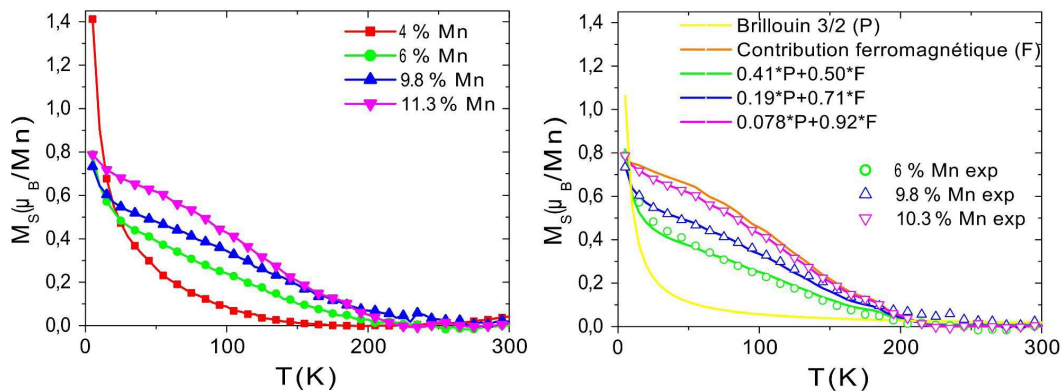


FIG. I.18 – Aimantation à saturation (en μ_B par atome de manganèse) en fonction de la température pour 4 échantillons élaborés à 100°C avec différentes concentrations en manganèse. a) Données brutes. b) Ajustement des valeurs expérimentales par un modèle à deux contributions : une contribution paramagnétique (Brillouin 3/2) et une contribution ferromagnétique dont la température de Curie est d'environ 200K (tiré de [47])

de blocage est mesurée par la méthode de ZFC-FC (pour *Zero Field Cooled - Field Cooled*). Un exemple de mesure est donné figure I.19. L'interprétation des résultats donne dans ce cas-là une taille magnétique 4 à 5 fois inférieure à la taille des nanocolonnes, ce qui signifie que les colonnes ne se comportent pas comme des objets continus, mais comme des morceaux séparés.

Anisotropie magnétique L'anisotropie magnétique est la propension d'un matériau à être aimanté dans une direction de l'espace plutôt que dans une autre. Elle a deux origines :

- l'anisotropie magnétocristalline, via le couplage spin-orbite, qui est due à une brisure de symétrie autour des atomes magnétiques, qui peut être causée par la symétrie du cristal, ou par une contrainte uni- ou biaxiale ;
- l'anisotropie de forme, qui est la conséquence de la minimisation de l'énergie magnétique, et donc de la fermeture des lignes de champ. Elle a tendance à aligner l'aimantation avec la direction de plus grande dimension.

La procédure pour mesurer cette anisotropie est simplement de relever la susceptibilité magnétique selon différentes directions de l'espace. Un exemple est donné figure I.20 où seulement deux directions ont été testées, pour un échantillon de Mn_5Ge_3 . Il apparaît dans ce cas-là que la direction planaire est la direction de facile aimantation. A l'inverse de cet exemple, les nanocolonnes n'exhibent pratiquement pas d'anisotropie magnétique, et ce malgré leur aspect très allongée qui ne doit pas manquer de générer une forte anisotropie de forme. Une explication possible est une compensation de l'anisotropie de forme par une anisotropie magnétocristalline. Néanmoins, seules deux directions ont été testées, et il n'est pas exclu qu'une anisotropie puisse se manifester dans une direction non sondée.

Les tendances Sans rentrer plus en détail dans l'analyse des résultats expérimentaux, une étude de nombreux échantillons fabriqués dans diverses conditions de température et de concentration en manganèse montre qu'il y a quatre types d'objets magnétiques dans les échantillons :

- la matrice de germanium qui contient entre 1% et 3% de manganèse dilués si on lui attribue la totalité du signal paramagnétique et un moment par manganèse de $3 \mu_B$ (valeur théorique du manganèse substitutionnel [153]) ;

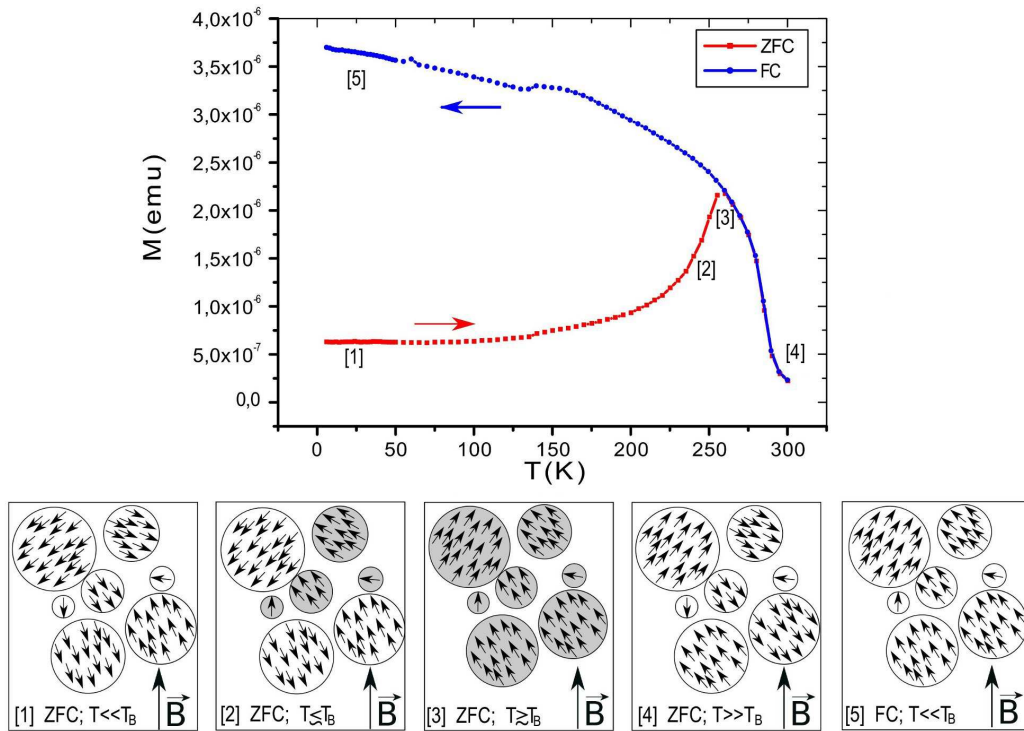


FIG. I.19 – Mesure Zero Field Cooled - Field Cooled (ZFC-FC) d'un échantillon contenant des précipités de Mn_5Ge_3 , et schémas montrant l'état magnétique des nanoparticules en fonction de la position sur la courbe (de [1] à [5]). La température de blocage apparaît être d'environ 250 K (tiré de [47]).

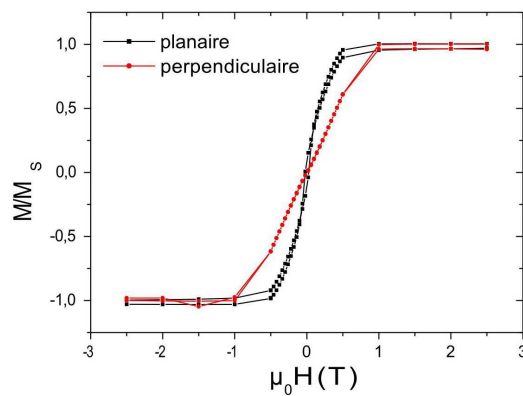


FIG. I.20 – Cycle d'hystérésis d'un échantillon de Mn_5Ge_3 selon deux directions différentes du champ magnétique appliqué. La pente à l'origine donne la susceptibilité magnétique. La valeur différente pour les deux orientations indique un axe de facile aimantation dans le plan (tiré de [47]).

- des nanocolonnes dites “basse T_C ” dont la température de Curie ne dépasse pas 200K, le moment magnétique par manganèse étant inférieur à $1 \mu_B$. Ces nanocolonnes sont superparamagnétiques indiquant des tailles magnétiques 4 à 5 fois inférieures à la taille des nanocolonnes, et qui n'exhibent pas d'anisotropie magnétique, potentiellement indiquant une anisotropie magnétocristalline de la phase constituant les nanocolonnes. Elles sont présentes dans la plupart des échantillons, en quantité d'autant plus grande que la température et la quantité de manganèse sont faibles ;
- des nanocolonnes dites “haute T_C ” dont la température de Curie dépasse les 400K (limite haute de l'appareil de mesure), le moment magnétique par manganèse étant de $4.7 \mu_B$. Ces nanocolonnes ne sont pas superparamagnétiques, et n'exhibent pas non plus d'anisotropie magnétique. Elles semblent n'être formées que dans des conditions de croissance très précises : une température de croissance de 130°C et une concentration en manganèse de 6% ;
- des précipités de Mn_5Ge_3 dont la température de Curie est (connue) de 300K et qui sont en partie superparamagnétiques. Ils semblent présents dans les échantillons élaborés à des températures supérieures à 130°C , même si ni la diffraction, ni la microscopie ne les ont repérés. Il coexistent donc avec les nanocolonnes.

Une phase extrêmement intéressante pour de possibles applications en spintronique semble donc présente. Cependant, aucune corrélation ne peut être faite entre la morphologie des nanocolonnes, leur structure cristalline et leurs propriétés magnétiques, et ce malgré une étude approfondie.

À retenir *Nous venons de résumer les résultats de la croissance de film de germanium-manganèse par la méthode d'épitanie par jet moléculaire à basse température. Des observations de microscopie montrent la formation de nanocolonnes riches en manganèse (entre 30% et 50%) entourées d'une matrice de germanium quasi pure. Il a été montré que la taille et le nombre de ces nanocolonnes pouvaient être contrôlés dans une certaine mesure via la température de croissance et la quantité de manganèse déposée. De plus, la structure cristalline de l'intérieur des nanocolonnes semble identique à celle du germanium diamant, soutenant l'hypothèse selon laquelle les atomes de manganèse s'incorporent en substitution dans la matrice de germanium.*

Des mesures de spectrométrie d'absorption des rayons X ne montrent cependant qu'une seule couche de coordination autour des atomes de manganèse, alors que l'on pourrait s'attendre à observer au moins la couche suivante. Une explication possible implique un fort désordre qui règnerait à l'intérieur des nanocolonnes, mais cette hypothèse semble en contradiction avec les observations de microscopie.

Enfin, une étude des propriétés magnétiques révèle que les nanocolonnes sont ferromagnétiques, exhibant une température de Curie inférieure à 200K dans le cas général, mais supérieure à 400K dans des conditions particulières de croissance. Ces différentes propriétés magnétiques ne semblent néanmoins pas attribuables à des variations de morphologie ou de structure cristalline, puisqu'aucune différence manifeste n'a pu être repérée.

Ainsi, même si ce système a été très étudié expérimentalement, il subsiste des zones d'ombre dont la principale concerne l'origine des propriétés magnétiques exceptionnelles des nanocolonnes “haute T_C ”. Afin d'apporter un point de vue nouveau sur la question, il a été fait appel à l'outil de simulation, et c'est tout l'objet de cette thèse de répondre à ces questions en suspens.

I 4 Les résultats ab initio connus

Nous venons de présenter les résultats expérimentaux concernant le système GeMn. Nous allons maintenant nous intéresser aux connaissances accumulées en simulation sur ce système. En

effet, à partir des années 2000, et encore plus après les expériences de Park [136], de plus en plus d'études utilisant les méthodes premiers principes³ ont été menées pour expliquer ou prévoir les propriétés des semiconducteurs magnétiques dilués à base de semiconducteurs de type IV. Nous allons essayer de résumer ici les points les plus importants concernant ces systèmes. Nous verrons dans un premier temps les recherches concernant les semiconducteurs magnétiques dilués et leurs propriétés, puis les composés connus du diagramme de phase, les amas et enfin des simulations des mécanismes potentiellement à l'œuvre dans les séparations de phase observées expérimentalement. Certains résultats ont bien sûr été publiés pendant le déroulement de la thèse, mais dans la mesure où ils n'ont eu que peu de conséquences sur notre recherche, nous ne ferons pas la distinction.

I 4.1) Étude des semiconducteurs magnétiques dilués

Comme nous l'avons vu au début de ce chapitre, de grands espoirs étaient placés dans les semiconducteurs magnétiques dilués. Or ceux-ci sont constitués d'atomes magnétiques dilués dans la matrice diamant du semiconducteur. La première étape a donc naturellement consisté à étudier les défauts ponctuels d'éléments magnétiques dans les deux semi-conducteurs de type IV : le silicium et le germanium. C'est par ailleurs le sujet de la plupart des papiers traitant du système GeMn.

Les défauts ponctuels On doit l'une des premières études des défauts de manganèse dans le germanium à Schulthess et Butler en 2001 [153]. Ils montrent que le manganèse en substitution du germanium ne possède pas un moment magnétique de $5\mu_B$ comme lorsqu'il est isolé, mais un moment de seulement $3\mu_B$ à cause de l'hybridation de ses orbitales d avec les orbitales p des germaniums voisins. De plus, ce défaut introduit deux trous dans la bande de valence.

Ces résultats sont confirmés par la suite, et notamment par Park et al. [136] qui montrent de plus que la position interstitielle tétraédrique du manganèse dans le germanium diamant est moins stable de 0.7 eV à la position substitutionnelle, elle-même moins stable de 0.08 eV à l'association de deux manganèses substitutionnels premiers voisins (dimère). Une tendance à la ségrégation est donc prédite.

Stroppa et al. montrent ensuite que l'application des forces calculées dans le cas de la substitution d'un germanium par un manganèse provoque une contraction vers l'atome magnétique de ses premiers voisins [162], et ce en utilisant deux types de fonctionnelles d'échange-corrélation différentes (la LDA pour *Local Density Approximation* ou la GGA pour *Generalized Gradient Approximation*). Ces prédictions ont été confirmées numériquement depuis [40], mais plusieurs expériences semblent indiquer un comportement opposé [136, 172, 36, 173, 86]. Ce point est encore sujet à débat.

L'extension de l'étude aux alliages germanium-silicium dopés manganèse montre que le comportement du manganèse dans le silicium pur est à l'inverse du germanium : la position interstitielle y est en effet plus stable que la position substitutionnelle [43], et l'explication de cette différence n'est pas dans des effets de volume et est donc bien chimique [43]. Par ailleurs, il semble possible de stabiliser la position substitutionnelle dans les alliages $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ pour $x > 16\%$ [43].

Une étude de la supersaturation du Mn dans Si et Ge [117] s'intéresse à la solubilité du manganèse dans les semiconducteurs de type IV, et montre que si la solubilité à l'équilibre est bien estimée, en conformité avec l'expérience, à des valeurs extrêmement faibles, c'est en fait la solubilité dynamique qui permet des solubilités de quelques pour cent comme observées expérimentalement.

³sauf précision du contraire, les résultats présentés ci-après ont été produit en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT (pour *Density Functional Theory*, voir chapitre II).

La clef du problème vient du potentiel chimique du manganèse, qui doit être pris égal à celui des phases stables type SiMn_{B20} dans le premier cas, mais pas dans le second.

En effet, dans un processus de croissance couche par couche, l'énergie de référence pour chaque atome doit être prise comme l'énergie de l'atome absorbé sur la surface de croissance. Or si pour le germanium, elle est identique au matériau massif, le manganèse a au contraire une énergie beaucoup plus haute, tout en restant plus basse que lorsqu'il est incorporé. Il en découle donc que le manganèse a tendance à "flotter" à la surface du semiconducteur, et que l'incorporation, même si elle est difficile, est possible à des concentrations non négligeables, dépendant de la différence d'énergie entre Mn à la surface et Mn incorporé. Il est par ailleurs proposé une explication au comportement opposé des défauts de manganèse [117] (et de tous les métaux de transition [40]) selon le semiconducteur utilisé. Elle fait intervenir le coût énergétique différent de la lacune dans les deux semiconducteurs. Ainsi la lacune de germanium a une énergie de formation 1.4 eV inférieure à celle de silicium. Par ailleurs, la différence de stabilité entre le manganèse substitutionnel dans le germanium et le silicium est de 1.2 eV, l'interstitiel ayant une énergie proche dans les deux cas. Il semble donc que l'hybridation entre métal de transition et semiconducteur soit identique quel que soit ce dernier, et que ce sont les liaisons brisées du semiconducteur qui font la différence.

En 2004, Wenguang Zhu et al. mettent en évidence un effet sub-surfactant [200] des atomes de manganèse lors de la croissance diluée dans le germanium. Ils montrent en particulier que, pour la croissance dans la direction [100], la position la plus stable du manganèse est une position interstitielle en sub-surface, et que les barrières d'énergie pour pénétrer plus profondément dans la couche sont relativement hautes, montrant à nouveau le fait que les atomes de manganèse semblent "flotter" à la surface sur germanium. De plus, ce mécanisme est changé dans l'orientation de croissance [111] pour lequel le manganèse est préférentiellement en surface, mais peut diffuser plus facilement dans le matériau massif par les sites interstitiels.

À partir de cette date, de plus en plus d'études montrent que le manganèse a tendance à se rassembler pour former des complexes, mettant en jeu des atomes à la fois en substitutions et en interstitiels, et ce aussi bien dans le germanium [39, 41] que dans le silicium [22, 113], sans pour autant que des règles de stabilités claires ne se dégagent. De plus, les couplages entre atomes magnétiques à l'intérieur de ces amas sont antiferromagnétiques, ce qui provoque une baisse du moment total, et potentiellement de la T_C . Des solutions sont donc recherchées pour empêcher ce phénomène, et le codopage par d'autres éléments de transitions est étudié. Il est montré que les effets peuvent être à la fois stabilisants énergétiquement et non pénalisants magnétiquement, notamment le codopage du manganèse avec le cobalt [39, 40]. L'utilisation de dopants électroniques tels le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, l'aluminium ou le gallium est aussi envisagée. En particulier les dopants de type n permettraient, selon Zhu et al. en 2008, de faciliter l'incorporation du manganèse en substitution dans la matrice de germanium [201, 34], en abaissant à la fois les énergies de formation et les barrières à la diffusion.

Parallèlement à ces études de stabilité de défauts et de comportement local des spins, les propriétés électroniques et magnétiques globales de ces systèmes ont été largement explorées.

Des propriétés intéressantes Il a été montré assez tôt que chaque atome de manganèse en position substitutionnelle introduisait deux trous dans la bande de valence du germanium [153]. De plus, il semble que le couple germanium-manganèse produise un matériau demi-métallique [162, 40], ce qui est particulièrement intéressant pour des applications en spintronique. Ceci n'est pas le cas par exemple avec les autres métaux de transitions dans le germanium [40] (voir figure I.21), ou avec le silicium [162] (sauf cas particulier [189]). Quant aux alliages de $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$, cela dépend de la concentration x et de la présence éventuelle de germanium autour du manganèse [144].

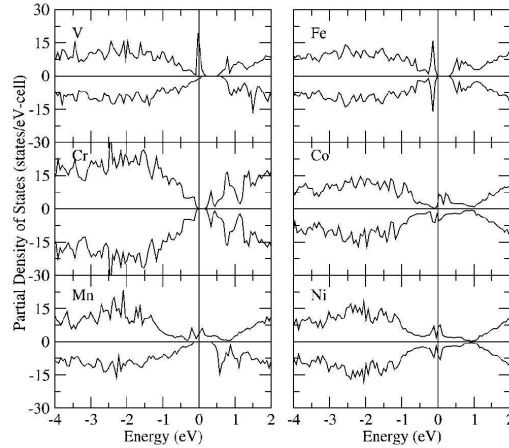


FIG. I.21 – Densité d'état totale du système TM_xGe_{1-x} pour différents métaux de transition ($TM=V, Cr, Mn, Fe, Co,$ et Ni) en position substitutionnelle dans la matrice de germanium. Le niveau de Fermi est placé à 0 eV . Le manganèse est le seul dopant provoquant un caractère strictement demi-métallique (tiré de [40])

Les calculs s'accordent par ailleurs à montrer un comportement de type RKKY (pour *Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida*) pour l'interaction magnétique entre deux manganèses dilués dans le germanium [49, 162, 102, 40]. L'interaction se ferait donc par les trous, et cela mène à une phase GeMn ferromagnétique. Il est aussi mentionné des interactions de type super-échange [153] entre atomes magnétiques deuxièmes voisins. Quoiqu'il en soit, le magnétisme de ces systèmes est complexe, et très dépendant des positions exactes des atomes [35].

La température de Curie a aussi été abondamment étudiée. La méthode utilisée consiste toujours à calculer dans un premier temps les constantes d'échange entre atomes de manganèse, puis à appliquer un modèle de comportement à plus grande échelle pour évaluer la mise en ordre. Le modèle le plus fréquemment utilisé est le modèle de champ moyen. Il montre que la T_C augmente quasi linéairement avec la concentration en manganèse [136], avec des valeurs pouvant atteindre 400K [49, 162, 102, 40]. Ces résultats sont cependant à prendre avec précaution, puisque la méthode de champ moyen est connue pour ne pas rendre compte des phénomènes de percolation [138] et pour surestimer la T_C . Par ailleurs, la présence de défauts diminue fortement ces valeurs [102]. Enfin, l'utilisation de la contrainte pour augmenter la T_C est aussi envisagée [17].

I 4.2) Les autres systèmes GeMn étudiés

Les alliages Comme nous l'avons vu sur le diagramme de phase de l'alliage binaire germanium-manganèse, il y a 7 alliages dont 4 sont stables à basse température. Parmi ces composés, le Mn_5Ge_3 a fait l'objet de plusieurs études par des méthodes premier principe [145, 161, 160]. Les composés purs ont eux été plus largement étudiés. Et si le germanium a été simulé depuis longtemps, les phases du manganèse l'ont été plus récemment [78, 71, 197], probablement à cause de leur complexité.

Deux des travaux [78, 71] sur les phases pures du manganèse ont pour but d'expliquer pourquoi ce métal ne se comporte pas comme les autres métaux, et adopte une structure cristalline complexe. Cela serait dû à une compétition entre la règle de Hund qui tend à maximiser le moment total de spin, et l'hybridation des orbitales qui va dans le sens opposé. A cela s'ajoute une frustration

antiferromagnétique triangulaire qui implique un magnétisme non colinéaire. Il apparaît alors que les manganèses ne sont pas tous équivalents, mais qu'ils sont de quatre types différents dans Mn_α , et de deux types dans Mn_β , avec pour chaque type des moments magnétiques différents. Les valeurs simulées des paramètres de mailles sont inférieures de 2.4% et 4.8% aux valeurs expérimentales pour Mn_α et Mn_β respectivement, ce qui est d'autant plus étonnant que la fonctionnelle d'échange-corrélation utilisée (GGA) a plutôt tendance à surestimer le paramètre de maille (notamment pour les autres métaux de transition).

L'une des études [145] portant sur la phase Mn_5Ge_3 s'attache à caractériser ses propriétés dans le contexte d'une application en spintronique. Les positions atomiques ainsi que la maille sont fixées aux valeurs expérimentales et ne sont pas relaxées. Les moments magnétiques, le caractère métallique ainsi que le champ hyperfin sont en bon accord avec l'expérience, aussi bien en GGA qu'en LDA. La polarisation des porteurs en régime de transport diffusif [122] est estimée à quasiment 70% dans la direction de l'axe c , ce qui en ferait un bon candidat pour l'injection de spin, s'il possédait une relation d'épitaxie avec le germanium [100].

L'autre étude du composé Mn_5Ge_3 s'intéresse à la possible non-colinéarité de son magnétisme [161]. Elle montre en particulier que l'application d'une déformation dans le plan (a,b) lève la dégénérescence entre l'état colinéaire et l'état légèrement non colinéaire.

Les amas Certains travaux ont été effectués sur les amas isolés d'atomes de manganèse [115, 123, 114, 70] (jusqu'à 7 atomes), ou sur les amas isolés d'atomes de germanium contenant un manganèse [183] (jusqu'à 15 atomes). Il en ressort que la faible dimensionnalité de ces systèmes rend le magnétisme extrêmement dépendant des détails des structures, et fréquemment non-colinéaire [115, 123, 114, 70].

Des inhomogénéités de densité en atomes magnétiques : la décomposition spinodale Nous avons vu que les impuretés magnétiques avaient tendance à se regrouper pour faire baisser leur énergie. En déduisant par le calcul une énergie de paire fonction de la position des atomes, et en appliquant un algorithme de Monte Carlo sur la base d'un modèle d'Ising, Sato et al. ont pu simuler la décomposition spinodale qui a lieu lors de la croissance d'un semiconducteur magnétique dilué (Ga,Mn)As et (Ga,Mn)N [152] ou (Zn,Cr)Te [59]. La température de Curie de tels systèmes est ensuite évaluée grâce au calcul des interactions d'échange et à la méthode RPA (pour *Random Phase Approximation*). Des T_C relativement élevées sont obtenues, et ce même pour des modèles d'interaction magnétique à courte portée. La formation de zones riches en atomes magnétiques semble donc bénéfique à l'augmentation de la T_C . D'autres simulations montrent une grande variabilité dans la forme des zones enrichies [44].

I 4.3) Les problèmes théoriques posés par le système germanium-manganèse

Toutes les simulations que nous venons de présenter ont été réalisées en utilisant diverses méthodes. Mais ce que nous n'avons pas dit, c'est que le système germanium-manganèse est très difficile à traiter en simulation, et ce pour trois principales raisons :

1. À la fois le germanium et le manganèse sont des espèces qui posent problème en DFT. Le problème vient des effets de corrélation des électrons $3d$ qui sont mal reproduits par les fonctionnelles d'échange-corrélation locales ou quasi-locales telles que la LDA (pour *Local Density Approximation*) ou la GGA (pour *Generalized Gradient Approximation*). Dans le premier cas, la conséquence est une réduction de la bande interdite du semi-conducteur à zéro, ce qui

le rend quasi métallique, la densité d'état au niveau de Fermi restant cependant nulle. Dans le second cas, les électrons $3d$ étant dans la valence, ils se délocalisent et s'hybrident trop fortement, ce qui mène à une sous-estimation de la distance premier voisin et du moment magnétique. Une méthode pour tenter de pallier ce problème sans pour autant trop alourdir le calcul consiste à pénaliser la délocalisation des électrons par un potentiel "arbitraire" U (formalisme LDA+ U ou GGA+ U). Dans le cas du germanium, ce potentiel U est appliqué aux électrons $3p$ du germanium [13, 42]. Dans le cas du manganèse, il est appliqué aux électrons $3d$ [40, 102]. Cette méthode n'est cependant pas satisfaisante pour deux raisons : (i) elle est totalement empirique et (ii) la présence d'un potentiel supplémentaire ajustable nécessite par définition un "ajustement" de la valeur de U , ajustement qui va dépendre du système modèle. Par ailleurs, les énergies obtenues avec des U différents ne seront pas comparables.

2. Le manganèse est fortement magnétique, et le signe de ces interactions dépend fortement des distances inter-atomiques. Or, on a vu que les distances étaient mal évaluées. De plus, les interactions antiferromagnétiques sont fréquentes, et les frustrations géométriques mènent souvent à un magnétisme fortement non colinéaire. La prise en compte de la non colinéarité rend le calcul beaucoup plus long et difficile à cause de l'augmentation du nombre de variables : le calcul est plus lourd, converge moins vite et il y a plus de minimums locaux. De fait, les études se limitent souvent à l'approximation colinéaire.
3. Dans les semiconducteurs magnétiques dilués, les atomes magnétiques sont placés a priori au hasard dans la matrice. Or il est très difficile de rendre compte de ce désordre. En effet, deux approches sont possibles : (i) utiliser un système modèle constitué d'une supercellule de semiconducteur dans laquelle certains atomes sont remplacés par des atomes magnétiques, ou (ii) utiliser la méthode CPA (pour *Coherent Potential Approximation*) qui permet de simuler un système moyen dans lequel chaque atome est partiellement semiconducteur et partiellement magnétique. Dans le premier cas, on ne peut étudier que des cas particuliers d'arrangements d'atomes de manière périodiques. Dans le second on perd le détail des interactions, au risque de relier artificiellement les impuretés entre elles. De plus la relaxation géométrique ne peut pas être prise en compte, alors même que l'on sait qu'elle a des effets importants, notamment sur le magnétisme.

À retenir *Nous venons de voir dans cette partie les résultats de simulation disponibles dans la littérature à propos du système germanium-manganèse. Il apparaît plusieurs choses :*

- *Les métaux de transition, et notamment le manganèse, sont préférentiellement en position substitutionnelle (à la place d'un atome de semiconducteur) lorsqu'ils sont dilués dans le germanium, et en position interstitielle (dans les trous du réseau) lorsqu'ils le sont dans le silicium. cette différence de comportement est due à des effets chimiques.*
- *Le manganèse est le métal de transition le plus intéressant pour des applications en spintronique à cause de son comportement demi-métallique lorsqu'il est dilué dans le germanium, son fort moment magnétique et l'interaction globalement ferromagnétique qu'il a avec ses voisins.*
- *L'interaction magnétique se fait par l'intermédiaire des trous, et obéit à une loi de type RKKY oscillant avec la distance.*
- *La température de Curie d'un semiconducteur magnétique dilué GeMn augmente avec la concentration en manganèse.*
- *Les défauts de métaux de transitions ont tendance à former des amas afin de faire baisser leur énergie, et les interactions magnétiques à l'intérieur de ces amas sont complexes et souvent frustrées.*
- *Parmi les 4 composés GeMn stables à basse température, un seul a fait l'objet d'une étude par les méthodes premier principe.*

- *Ce système présente de grosses difficultés à la simulation, et les études se font à la limite de validité des modèles, ce qui impose une grande prudence dans l'interprétation.*

I 5 Conclusion

La spintronique est une discipline qui ouvre un champ de possibilités très attractives pour des applications novatrices et plus performantes. L'une des barrières technologiques actuelle concerne l'injection de spin dans les semiconducteurs de type IV, et notamment dans le silicium. La voie envisagée depuis une dizaine d'année fait intervenir des semiconducteurs magnétiques dilués. Il s'avère cependant difficile de créer de tels matériaux, et notamment présentant de bonnes propriétés magnétiques. Cela implique en effet une concentration en éléments magnétiques bien supérieure à la limite de solubilité, ce qui mène souvent, malgré l'utilisation de techniques de croissance hors équilibre, à la formation de précipités intermétalliques indésirables. Dans cette recherche du matériau adéquat, le système germanium-manganèse semble particulièrement prometteur. Par ailleurs, une classe particulière de précipités exhibe une structure apparemment cubique et cohérente avec la matrice de germanium, lors de croissances à basse température dans lesquelles les atomes magnétiques se concentrent dans des zones enrichies, en forme de nanocolonnes. La concentration en manganèse dans les zones riches (entre 30% et 50%) ainsi que la structure observée (cubique) ne correspondent à aucune phase GeMn connue. Il est néanmoins observé des propriétés magnétiques extrêmement intéressantes, notamment concernant la température de Curie qui semble pouvoir dépasser 400K. Cependant, en dépit de nombreuses expériences de caractérisation, la structure atomique de cette phase n'a pas été clairement identifiée, et l'origine de ses propriétés particulières n'a pas été comprise. C'est dans cette optique qu'il a été fait appel à la simulation : comprendre la structure atomique afin de mieux en contrôler la croissance, et éventuellement optimiser ses propriétés.

Les travaux de simulation publiés au début de la thèse, et même encore aujourd'hui, traitent principalement des semiconducteurs magnétiques dilués. Ainsi, de nombreuses études se sont intéressées aux défauts ponctuels de manganèse dans le germanium, et il a été montré d'une part que le défaut de manganèse le plus stable était la substitution d'un atome de germanium par un manganèse, et d'autre part que ces atomes de manganèse avaient tendance à se rassembler pour abaisser leur énergie de formation. Cependant, aucune étude ne s'est réellement intéressée à des concentrations de plus de 10% en manganèse, et peu d'études *ab initio* se sont consacrées aux alliages intermétalliques GeMn. Cela est notamment dû à la grande complexité qu'implique la simulation des semiconducteurs magnétiques en général, et du système germanium-manganèse en particulier.

Nous nous proposons donc dans ce travail de combler ce vide dans les simulations, et de tenter d'expliquer les observations expérimentales de phases cubiques riches en manganèse, compatibles avec le germanium diamant.

II

MÉTHODES

Sommaire

I 1	L'électronique de spin : électronique et magnétisme	1
I 1.1)	Les applications	1
I 1.2)	Les difficultés de l'injection de spin	3
I 2	Les réalisations expérimentales de semiconducteurs magnétiques	4
I 2.1)	Méthodes hors équilibre	4
I 2.2)	Premiers résultats	6
I 3	Des nanocolonnes riches en manganèse	10
I 3.1)	Propriétés structurales	10
I 3.2)	Propriétés magnétiques	21
I 4	Les résultats ab initio connus	24
I 4.1)	Étude des semiconducteurs magnétiques dilués	25
I 4.2)	Les autres systèmes GeMn étudiés	27
I 4.3)	Les problèmes théoriques posés par le système germanium-manganèse	28
I 5	Conclusion	30

L'objet de ce travail est de découvrir ce qui compose les nanocolonnes. Comme nous l'avons vu, un grand nombre d'expériences et de mesures ont été effectuées, mais les conclusions ne sont pas claires quant à la structure atomique de cette zone composée de manganèse entre 30% et 50%. Or, l'approche expérimentale est par essence une méthode qui part des objets macroscopiques pour en étudier les détails de plus en plus finement. Ce que nous nous proposons de faire ici est à l'opposé de cette approche : nous souhaitons partir de simulations atomiques pour remonter à la structure d'objets micrométriques. Nous allons ainsi tenter de combler le fossé qui sépare les échelles accessibles expérimentalement et les tailles de ce que nous pouvons simuler. Afin de faire cela, nous allons utiliser plusieurs méthodes dont le point commun est de toujours partir de la structure atomique de la matière et des lois de la mécanique quantique. Nous avons utilisé trois principales méthodes dans l'étude de ce système :

- les méthodes de calcul de l'énergie totale pour simuler les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de systèmes comportant jusqu'à quelques centaines d'atomes ;
- la simulation de la spectrométrie d'absorption des rayons X, afin de comparer la structure atomique de nos modèles directement à l'expérience ;
- la simulation de la température de Curie, d'une part pour comparer aux données expérimentales, et d'autre part pour évaluer l'intérêt de potentielles nouvelles phases.

Ces trois méthodes utilisent la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour *Density Functional Theory*), ainsi que les approximations locales de l'énergie d'échange-corrélation. Nous décrirons donc dans trois parties les approximations et méthodes utilisées dans chaque simulation. Bien évidemment, toutes ces méthodes de simulation ont leurs limites dans la reproduction de l'expérience, et nous nous efforcerons de les préciser.

II 1 Les méthodes de calcul de l'énergie totale

À l'origine, on parle de méthodes *ab initio* (*ab initio* = depuis le début) puisqu'elles sont basées simplement sur les équations de la mécanique quantique, et non sur des modèles empiriques et des constantes expérimentales. Elle consistent à résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (\text{II.1})$$

afin de calculer l'énergie totale d'un système constitué d'ions et d'électrons, par la seule connaissance du numéro atomique des noyaux et du nombre d'électrons. La connaissance de l'énergie totale va permettre de déduire un grand nombre de grandeurs physiques, puisque la plupart d'entre elles sont liées à l'énergie ou à ses dérivées, comme par exemple :

- le paramètre de maille d'équilibre d'un cristal, qui va simplement minimiser l'énergie totale de la maille élémentaire ;
- le module de compressibilité de ce cristal, qui relie l'énergie totale de la maille élémentaire à son volume ;
- les forces appliquées sur un atome, via la dérivée de l'énergie totale par rapport au déplacement de l'atome ;
- l'ordre magnétique qui va lui aussi minimiser l'énergie totale.

Il suffit donc d'avoir un moyen de calculer cette énergie totale pour accéder à toutes ces quantités. Mais si les équations sont relativement simples à formuler, elles sont impossibles à résoudre en l'état, et il faut faire un certain nombre d'approximations pour espérer une solution numérique. Ces approximations seront d'autant plus drastiques que l'on veut simuler des systèmes complexes, avec de nombreux atomes. Pour l'étude structurale que nous envisageons, nous devons pouvoir simuler jusqu'à la centaine d'atomes. Parmi toutes ces méthodes dites "premier principe", nous nous intéresserons donc à l'approximation la plus adaptée : la théorie de la fonctionnelle de la densité, dans l'approximation de la fonctionnelle d'échange corrélation locale, ou quasi-locale, couplée à l'utilisation de pseudo-potentiels.

Un certain nombre de codes de calculs implémentent cette approximation des méthodes *ab initio*. Du fait des contraintes imposées par le système que nous souhaitons étudier, ces codes ne sont pas tous équivalents. Au vue des ces contraintes, nous avons choisi d'utiliser ABINIT. Nous justifierons ce choix à la fin de cette partie sur les méthodes *ab initio*. Quoi qu'il en soit, une partie du travail effectué étant due au choix d'ABINIT, nous détaillerons les méthodes telles qu'elles y sont implémentées.

Nous n'aurons pas l'ambition dans ce chapitre d'expliquer toute la théorie, ses approximations, ses implémentations, ses subtilités... D'autres s'en sont chargé avec plus de talent que nous n'en aurions, par exemple Yang et Parr [195] dans un livre dont la DFT est l'objet, ou Payne et al. [139] dans une revue de 1992 sur les techniques itératives de calcul de l'énergie totale par *ab initio*. Nous nous efforcerons néanmoins de faire passer au lecteur les grandes idées de ces théories, leurs implications sur le travail de thèse, et les limites de leur validité.

II 1.1) La théorie

La DFT

La DFT (Density Functional Theory : théorie de la fonctionnelle de la densité) est la théorie qui a permis le fort développement que l'on connaît du calcul *ab initio*. Elle a été développée par Hohenberg et Kohn en 1964 [79] puis Kohn et Sham en 1965 [96]. Elle permet en substance de réduire le problème complexe d'un gaz d'électrons interagissant fortement (en présence de noyaux atomiques), à savoir la description par la mécanique quantique des systèmes physiques réels (non relativistes), au problème plus simple de l'évolution d'un seul électron circulant dans un potentiel effectif non local. C'est le cas de la plupart des études actuelles par calculs premier principe.

Historiquement, Hohenberg et Kohn ont dans un premier temps prouvé que l'énergie totale est une fonctionnelle unique de la densité électronique, que la densité électronique minimisant cette énergie était l'état fondamental du système, et que cette densité était exactement celle de l'état fondamental à une particule. En clair, la densité électronique, et non plus la fonction d'onde, suffit à décrire l'état fondamental d'un système.

Par la suite, Kohn et Sham ont montré comment il était possible, formellement, de remplacer le problème à plusieurs électrons interagissant par un système exact d'équations auto-cohérentes à un électron. Cela permet de découpler tous les électrons au niveau de l'échange et de la corrélation. La fonctionnelle de Kohn-Sham de l'énergie totale pour un système d'états électroniques doublement occupés peut s'écrire :

$$E[\{\psi_i\}] = 2 \sum_i \int \psi_i \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \psi_i d^3 r + \int V_{ion}(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3 r + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3 r d^3 r' + E_{XC}[n(\vec{r})] + E_{ion}(\{\vec{R}_I\}) \quad (\text{II.2})$$

avec E_{ion} l'énergie associée aux interactions entre les noyaux aux positions $\{\vec{R}_I\}$, V_{ion} le potentiel total électron-ion, $n(\vec{r})$ la densité électronique donnée par

$$n(\vec{r}) = 2 \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2$$

et $E_{XC}[n(\vec{r})]$ est la fonctionnelle d'échange-corrélation. C'est en fait dans ce terme que l'on met toute la partie échange et corrélation électronique. Cependant, bien que formellement, seule la densité électronique suffit à décrire le système, la fonctionnelle qui donne l'énergie cinétique à partir de la seule densité n'a pas d'approximation satisfaisante à l'heure actuelle, et il faut repasser pour ce terme par la description des fonctions d'ondes à un électron qui sont solutions des équations auto-cohérentes de Kohn-Sham :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r})$$

avec ψ_i la fonction d'onde de l'état électronique i , ϵ_i la valeur propre de Kohn-Sham, et V_H le potentiel de Hartree des électrons donné par

$$V_H(\vec{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r'$$

À ce stade du développement, seule la valeur minimale de la fonctionnelle de Kohn-Sham de l'énergie totale a un réel sens physique, mais les équations de Kohn-Sham y sont une description parfaitement exacte du problème. Ces équations ne sont toutefois pas solubles en l'état puisque le potentiel d'échange-corrélation n'est pas connu. C'est en fait l'approximation de ce terme qui est à la fois la plus pratique et la plus critique.

L'auto-cohérence

Elle est une conséquence directe de l'équation de Schrödinger (equ II.1). En effet, la résolution de cette équation consiste à trouver $|\psi\rangle$, valeur propre de \hat{H} . Or \hat{H} lui-même dépend de $|\psi\rangle$. La méthode adoptée pour résoudre ce problème consiste à résoudre non plus $\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ mais $\hat{H}_0|\psi_1\rangle = E_0|\psi_1\rangle$, puis à réinjecter ψ_1 dans \hat{H}_0 pour trouver un nouveau \hat{H}_1 . On doit de nouveau résoudre une équation $\hat{H}_1|\psi_2\rangle = E_1|\psi_2\rangle$, et ainsi de suite. C'est ce qu'on appelle un processus auto-cohérent. Au bout d'un certain nombre d'itération, la différence entre $|\psi_n\rangle$ et $|\psi_{n+1}\rangle$ devient suffisamment faible pour qu'on puisse dire que $|\psi_n\rangle \approx |\psi_{n+1}\rangle$. On a alors résolu l'équation puisque $\hat{H}_n|\psi_{n+1}\rangle = E_n|\psi_{n+1}\rangle$ devient $\hat{H}_n|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$.

La fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation

Comme nous venons de le voir, la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation concentre ce qui est le plus coûteux à calculer de manière exacte. Il faudrait en effet utiliser les fonctions d'onde antisymétriques décomposées sur tous les déterminants de Slater possibles pour décrire correctement la physique, mais c'est extrêmement coûteux en calculs. C'est la méthode utilisée pour les calculs en interaction de configurations. Une première approximation consiste à n'utiliser qu'un seul déterminant de Slater, c'est l'approche dite *Hartree-Fock*. Cette approximation est encore assez lourde, et surtout elle laisse de côté la corrélation électronique.

L'approximation que nous allons utiliser est encore plus drastique puisqu'elle consiste à évaluer cette énergie d'échange-corrélation seulement à partir de la densité et non à partir des fonctions d'onde. Elle décompose l'énergie en deux termes :

- le terme d'échange qui traduit le fait que les électrons sont des fermions indiscernables ;
- le terme de corrélation qui est le reste de l'interaction coulombienne entre chaque électron après avoir enlevé le terme de Hartree et le terme d'échange.

$$\epsilon_{xc} = \epsilon_x + \epsilon_c$$

Deux grand types de fonctionnelles s'inscrivent dans cette approche : la LDA (pour *Local Density Approximation*, approximation de la densité locale) et la GGA (*Generalized gradient approximation*, approximation du gradient généralisé). Nous les détaillons ci-dessous.

La LDA pour *Local Density Approximation* L'approximation la plus simple, la LDA (*Local Density Approximation*, approximation de la densité locale), évalue l'énergie en fonction seulement de la valeur de la densité en chaque point \vec{r} :

$$E_{xc}[n] = \int n(\vec{r})\epsilon_{xc}[n] d^3r$$

Elle est basée sur le modèle du gaz d'électron uniforme. La partie échange est calculée via la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac :

$$\epsilon_c[n(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int n(\vec{r})^{\frac{4}{3}} d^3r$$

La partie corrélation est quant à elle tirée de calculs de Monte Carlo quantique : c'est en fait une paramétrisation de ces résultats via des règles de sommes et des comportements aux limites. Il en existe de nombreuses, comme par exemple celles de Hedin-Lundqvist [75], Perdew-Zunger [143] ou Volko-Wilkes-Nusair [181].

La GGA pour *Generalized Gradient Approximation* On utilise pour la LDA le modèle du gaz d'électron uniforme. Cependant, de manière générale la densité n'est pas uniforme, et on peut introduire une prise en compte de ces variations en utilisant les méthodes dites GGA (pour *Generalized Gradient Approximation*, approximation du gradient généralisé). On considère alors un gaz d'électron uniformément variant. L'énergie ne dépend plus alors de la seule densité mais aussi de la variation de celle-ci.

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

La partie échange est calculée sur la même base que pour la LDA, mais en ajoutant un facteur d'amélioration $f(\zeta)$ dépendant du gradient :

$$E_x^{GGA}[n] = \int n(r)\epsilon_x^{hom.}[n(r)]f(\zeta) d^3r$$

$$\text{avec } \zeta = \frac{|\nabla n|^2}{[2(3\pi^2)^{\frac{1}{3}}]^2 n^{\frac{5}{3}}}$$

La partie corrélation reprend la paramétrisation de la LDA en ajoutant :

- soit une nouvelle paramétrisation pour le gradient. C'est le cas des fonctionnelles B (Becke88) [21], PW (Perdew-Wang) [140] ou bien encore mPW [11] (modified Perdew-Wang) ;
- soit un terme plus théorique n'utilisant que des constantes fondamentales, comme la fonctionnelle PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [141].

Les GGA semi-empiriques obtiennent de très bon résultats pour les systèmes particuliers comme les petites molécules, mais échouent dans ce cas-là à reproduire le comportement des électrons délocalisés d'un gaz d'électron homogène (comme par exemple dans un métal). La deuxième méthode est moins spécialisée mais plus robuste. C'est la GGA-PBE que nous utiliserons dans nos calculs.

Le magnétisme Le magnétisme à l'échelle atomique provient du moment cinétique des particules chargées. En effet, on peut associer à une particule de charge q , de masse m et de moment cinétique \vec{p} le moment magnétique $\vec{\mu}$:

$$\vec{\mu} = \frac{q}{2m} \vec{p}$$

Le rapport $\gamma = \frac{q}{2m}$ est appelé rapport gyromagnétique. Ainsi, pour l'électron, les moments orbital et de spin contribuent au moment magnétique :

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_L &= \gamma \vec{L} \\ \vec{\mu}_S &= g \gamma \vec{S} \end{aligned}$$

où g est un nombre pur, appelé facteur de Landé. Ce nombre prend la valeur 2 dans le cas de l'électron (5.586 pour le proton, -3.826 pour le neutron). Par ailleurs, le spin d'un électron vaut $s = \frac{\hbar}{2}$, et le magnéton de Bohr $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$. Donc chaque électron possède un moment magnétique de $1\mu_B$.

Le moment orbital de l'électron est directement influencé par la géométrie du système, contrairement au spin. Ce dernier n'est relié à l'espace réel qu'indirectement via le couplage spin-orbite et le moment orbital. Les moment orbitaux des électrons des couches supérieures et l'interaction spin-orbite sont d'autant plus forts que le numéro atomique de l'élément est grand. Cet effet est par exemple mis à profit dans les alliages de lanthanides (numéros atomiques 57 - 71) comme le néodyme-fer-bore ($Nd_2Fe_{14}B$). Le moment magnétique y est créé en grande partie par le moment orbital des électrons des orbitales f (donc à fort moment orbital) du néodyme, et ces moments magnétiques orbitaux individuels sont couplés entre eux via le spin des électrons et l'interaction d'échange. Dans le système que nous étudions, l'élément magnétique est le manganèse (numéro atomique 25). Le moment orbital des électrons et l'interaction spin-orbite y étant faibles, les moments faibles orbitaux se compensent de manière statistique. Ainsi, le moment magnétique total se réduit essentiellement à la contribution des moments de spin. Expérimentalement, on observe dans Mn_5Ge_3 une contribution du moment orbital au magnétisme de l'ordre de $0.1\mu_B$ contre $3\mu_B$ pour les spins [46].

Nous voyons donc que la répartition des électrons selon leurs spin va nous permettre de déduire le moment magnétique des systèmes que nous étudions. Le magnétisme est donc directement lié à l'énergie d'échange-corrélation puisque c'est le seul terme sensible au spin des électrons. La prise en compte explicite du spin dans l'énergie d'échange est introduite par la LSDA (*Local Spin Density Approximation*, approximation de la densité locale de spin) :

$$\epsilon_c[n(\vec{r})] = -2^{\frac{1}{3}} \frac{-3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int n_\alpha(\vec{r})^{\frac{4}{3}} n_\beta(\vec{r})^{\frac{4}{3}} d^3r$$

où n_α et n_β sont les densités de spin *up* et *down*. Le cas le plus simple est de considérer n_α et n_β comme de simples réels. Cela correspond à définir simplement deux familles de spins, les spins *up* et les spins *down*. On parle alors de magnétisme colinéaire. Le calcul est simplement deux fois plus lourd qu'un calcul sans magnétisme. Cependant, ce n'est qu'une approximation, puisque dans la théorie, n_α et n_β ne sont pas des réels mais les deux composantes complexe d'un spineur. On accède alors au magnétisme non-colinéaire par l'intermédiaire des matrices de Pauli, qui permettent de passer du spineur aux quatre composantes de la densité polarisée : la densité électronique et les trois composantes du moment magnétique. Le calcul est dans ce cas quatre fois plus lourd qu'un calcul sans magnétisme¹.

Comparaison aux expérience et limites Malgré l'apparente brutalité des approximations vient de voir, les calculs effectués en utilisant la LDA ou la GGA donnent des résultats généralement en bon accord avec l'expérience. Des explications ont été proposées [73, 69, 106], qui font intervenir une compensation d'erreur entre énergie d'échange et de corrélation, mais nous ne nous y attardons pas. Il est intéressant de noter que l'erreur des deux fonctionnelles par rapport à l'expérience suit quelques tendances que nous résumons dans le tableau II.1. On peut de plus remarquer que la différence de résultat entre ces deux méthodes dépend de la grandeur physique étudiée, mais que leur position relative est relativement peu changée quel que soit le système : le paramètre de maille prédit en LDA sera par exemple toujours inférieur de quelques pour cent à celui prédit en GGA, comme on peut le voir sur la figure II.1.

	LDA	GGA
paramètre de maille	sous-estime (<10%)	surestime (<5%)
module de compressibilité	surestime	sous-estime
gap / homo-lumo	sous-estime	sous-estime

TAB. II.1 – *Tendance des fonctionnelles d'échange-corrélation GGA et LDA pour différentes grandeurs physiques. Il est observé que la différence relative entre les résultats des deux fonctionnelles est à peu près constante quel que soit le système.*

Concernant le magnétisme, nous avons pu constater que les deux fonctionnelles donnaient les mêmes résultats pour des géométries identiques. Cependant, nous savons aussi que le magnétisme est très dépendant de la géométrie. Ainsi, à l'équilibre respectif de chaque méthode, les résultats seront différents, mais simplement dus aux géométries différentes. C'est le cas par exemple du fer dans la maille cubique centré BCC qui est antiferromagnétique en LDA et ferromagnétique en GGA. La LDA sous-estimant le paramètre de maille, la distance fer-fer est trop courte et l'interaction d'échange change de signe. On ne peut donc pas dire dans ce cas-là que la GGA soit meilleure que la LDA, c'est simplement un effet secondaire de l'erreur sur le paramètre de maille. Si l'on veut reproduire les propriétés magnétiques d'un matériau, il faudra donc utiliser une géométrie issue de l'expérience [145].

Parmi les grandeurs physiques que l'on souhaite reproduire, le gap dans les semi-conducteurs ou le gap HOMO-LUMO dans les molécules pose problème. En effet, ces approximations vont le sous-estimer, et cela aura pour effet par exemple de rendre le germanium quasiment métallique. Un certain nombre d'artefacts vont en découler et nous y serons attentifs.

¹Nous nous bornerons dans ce travail au magnétisme colinéaire puisque l'implémentation en PAW (pour *Projector Augmented-Wave*) du magnétisme non colinéaire dans ABINIT est récente et sujette à quelques problèmes. Par ailleurs, les erreurs induites par cette approximation restent faible devant l'erreur de la fonctionnelle elle-même.

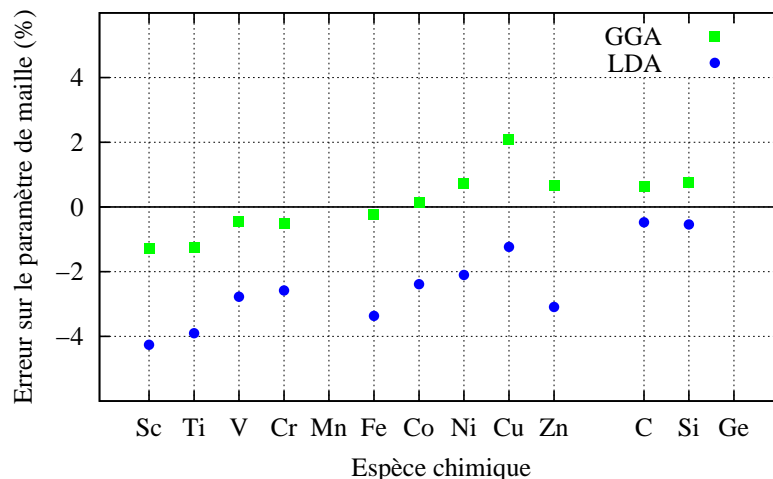


FIG. II.1 – Erreur sur le paramètre de maille pour différents éléments (métaux de transitions, carbone et silicium). Les données numériques [174] sont celles fournies pour les pseudo-potentiels PAW proposés pour ABINIT et générés avec ATOMPAW. Le manganèse n'a pas été simulé dans sa phase stable et le germanium n'est pas disponible. Nous compléterons ce graphique à la fin du chapitre III. Les données expérimentales sont tirées de Binary Alloys Phase Diagram [120].

Enfin, il est à noter que les interactions non locales (type van der Waals, ...) ne sont pas reproduites par ces approximations locales.

Hypothèse de Born-Oppenheimer

Dans les simulations que nous considérons, on veut en général trouver l'état d'équilibre des électrons, mais aussi celui des noyaux atomiques. Leur position d'équilibre va en effet minimiser l'énergie totale. On peut donc a priori penser qu'il y a un mouvement simultané des électrons et des noyaux atomiques. Cependant, la masse des noyaux atomiques étant largement supérieure à celle des électrons, on considère que leurs mouvements sont découplés. En clair, on fait l'hypothèse que les électrons se déplacent dans un paysage où les noyaux sont fixes. On parle aussi de l'hypothèse adiabatique. Cela simplifie grandement le calcul et nous nous placerons toujours dans cette approximation.

II 1.2) Des équations au calcul

La base des fonctions d'ondes

Du fait de la manipulation numérique des fonctions d'onde, il faut une base de fonctions mathématiques pour exprimer celles-ci. Deux grandes classes de fonctions sont possibles :

- les bases localisées (fonctions gaussiennes, orbitales atomiques, orbitales de type Slater, ...) sont des bases adaptées à la physique du système étudié. Elles sont proches de la forme réelle des fonctions d'ondes. Elles ont l'avantage de la rapidité de calcul (un petit nombre d'entre elles suffit à exprimer les caractéristiques principales d'une fonction d'onde). Elles ont l'inconvénient de ne pas être raffinables simplement (bases non complètes ou sur-complètes), et d'être très dépendantes du système étudié.

- les bases systématiques (ondes planes, ondelettes, ...) sont des bases qui ne sont pas spécifiquement adaptées aux fonctions d'ondes. Elles sont indépendantes de la position des atomes, et pourraient décrire n'importe quoi. Elles sont plus lourdes numériquement (il en faut beaucoup pour décrire une fonction d'onde) mais permettent d'ajuster la précision avec un seul paramètre.

Le code que nous avons choisi (ABINIT) utilise les ondes planes. Le paramètre qui contrôle la précision est dans ce cas l'énergie de coupure. Cette grandeur est l'énergie maximale que peut avoir une onde plane pour faire partie de la base. Ainsi, une augmentation de cette énergie de coupure va se traduire par une augmentation du nombre d'ondes planes dans la base, et donc de la précision et de la lourdeur du calcul. Nous serons donc attentifs par la suite à choisir une énergie de coupure suffisamment grande pour bien décrire le système, et la plus faible possible pour alléger le calcul.

Les pseudo-potentiels

Les atomes qui composent un cristal ou une molécule sont entourés de plusieurs couches électroniques. Les électrons des couches les plus proches du noyau sont très peu influencés par l'environnement extérieur. À l'inverse, les électrons des couches externes y sont très sensibles. Ainsi, pour simuler le comportement d'un atome, il suffit de simuler le comportement des électrons externes en considérant que les électrons des couches internes ne sont pas influencés par l'environnement. C'est l'idée des pseudo-potentiels [76, 38, 196]. On parle alors d'électrons "de valence" pour les électrons des couches externes qui seront explicitement simulés dans le calcul, et des électrons "de cœur" pour les électrons figés dans le pseudo-potentiel.

Ces électrons de cœur ne sont pas affectés par l'environnement, mais influent ce dernier. Ils ont deux principaux effets :

- écranter la charge du noyau : loin du noyau, dans les couches supérieures, la charge apparente du noyau est la somme de la charge des protons et des électrons de cœur ;
- provoquer de fortes oscillations sur les fonctions d'onde des électrons des couches supérieures : les fonctions d'ondes électroniques doivent être orthogonales entre elles pour satisfaire le principe d'exclusion de Pauli. Plus les électrons sont dans des couches supérieures, plus le nombre de nœuds de leurs fonctions d'ondes sera grand.

Les pseudo-potentiels doivent donc mimer l'effet des électrons de cœur (charge écrantée, énergies des états propres, propriétés de diffusion, ...) tout en ayant un potentiel effectif le plus doux possible, comme on le voit sur la figure II.2. De plus, au-delà d'un rayon de coupure r_c défini lors de la création du pseudo-potentiel, les quantités "tout électrons" et "pseudisées" doivent être identiques. Grâce à l'utilisation de pseudo-potentiels le calcul sera plus rapide car :

- il y a moins d'électrons à traiter, le calcul est donc moins lourd. Par exemple pour une boîte de 64 atomes de germanium, on a 1024 orbitales en "tout électrons" contre 128 en utilisant les pseudo-potentiels ;
- il y a moins de degrés de liberté (les électrons de cœur étant "gelés"), donc l'algorithme de convergence est plus efficace, et la convergence plus rapide ;
- l'énergie de coupure, directement reliée au nombre d'ondes planes nécessaires au calcul, est grandement diminuée du fait que l'orthogonalisation des états de valence avec les états de cœur n'est plus nécessaire, donc les nœuds des fonctions d'ondes disparaissent ;
- l'énergie de coupure est aussi diminuée puisque le potentiel électrostatique effectif du noyau est doux ;
- les effets relativistes sur les électrons de cœur peuvent être pris en compte, et c'est fait lors de la génération du pseudo-potentiel.

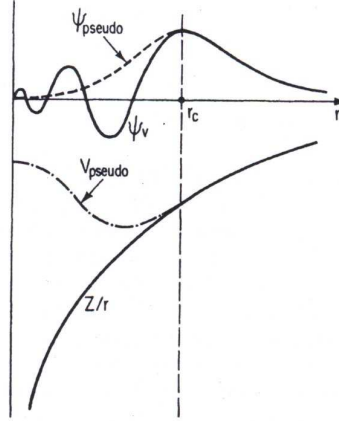


FIG. II.2 – *Le principe du pseudo-potentiel [139]. En trait plein une fonction d'onde de valence et le potentiel atomique "tout électron", en pointillés la même fonction d'onde et le potentiel atomique obtenus avec l'utilisation d'un pseudo-potentiel pour les électrons de cœur. On parle de pseudo-fonction d'ondes. Les valeurs sont données en fonction du rayon r à partir du noyau. Les deux méthodes donnent le même résultat au-delà d'un rayon de coupure r_c défini lors de la création du pseudo-potentiel.*

Il y a plusieurs formalismes possibles pour mettre en œuvre les pseudo-potentiels. Nous décrivons tout d'abord le formalisme "norme conservée" qui est le formalisme classiquement utilisé, puis le formalisme *Projector Augmented Wave* (PAW) qui est apparu dans les années 1990 et combine les avantages de plusieurs évolutions majeures de la théorie.

Le formalisme "norme conservée"

L'introduction des pseudo-potentiels à norme conservée a été une étape importante vers le traitement efficace des électrons de cœur. L'approche fut développée à la fin des années 70 parallèlement par Hamann, Schlüter et Chiang [72] et par Kerker [93]. La norme qui doit être conservée est la charge à l'intérieur du rayon de coupure r_c . En effet, afin d'assurer un potentiel diffuseur équivalent au calcul "tout électron", il faut que la charge à l'intérieur du rayon de coupure r_c soit la même pour une fonction d'onde "tout électron" et celle "pseudisée" (Equ. II 1.2)). De plus, les deux fonctions d'onde doivent être normalisées. Ceci est traduit dans les équations :

$$\begin{aligned} \int_0^{r_c} \Psi_{AE}^*(r) \Psi_{AE}(r) dr &= \int_0^{r_c} \Psi_{pseudo}^*(r) \Psi_{pseudo}(r) dr \\ \int_0^{\infty} \Psi_{AE}^*(r) \Psi_{AE}(r) dr &= \int_0^{\infty} \Psi_{pseudo}^*(r) \Psi_{pseudo}(r) dr = 1 \end{aligned} \quad (\text{II.3})$$

Cette méthode qui permet de manière générale une forte réduction de l'énergie de coupure connaît ses limites lorsqu'il s'agit de traiter les éléments de la première colonne, ou bien les systèmes avec des électrons d ou f . Cela est dû à la contrainte de conservation de la norme. Par ailleurs, lorsque l'on veut inclure les électrons de semi-cœur, la contrainte d'orthogonalisation impose des

nœuds dans les états de valence ce qui là aussi impose à son tour des énergies de coupure prohibitives. Enfin, il est à noter que les fonctions d'onde de valence à l'intérieur du rayon de coupure r_c sont fausses, et que les fonctions d'onde des électrons de cœur ne sont pas accessibles.

Le formalisme PAW, pour *Projector Augmented Wave*

Le formalisme PAW a pour objet de combler les lacunes laissées par le formalisme “*norme conservée*”, à la fois au niveau de la rapidité (faire baisser l'énergie de coupure dans les cas pathologiques) et de la précision (prendre en compte tous les électrons explicitement). Il a été développé par Peter E. Blöchl au milieu des années 1990 [28]. Il peut être vu comme une fusion des approches LAPW (pour *Linear Augmented-Plane-Wave*) inventée par Slater dans les années 1930 [157] et des méthodes pseudo-potential classiques et *Ultrasoft* (Ultradoux) de Vanderbilt [178, 179]. Il est implémenté notamment dans VASP grâce à Georg Kresse [101] et dans ABINIT grâce à Marc Torrent et al. [171].

Le principe de ce formalisme repose sur un opérateur linéaire \mathcal{T} qui permet de transformer la pseudo-fonction d'onde $|\tilde{\psi}\rangle$ exprimée sur une base d'ondes planes relativement lâche en fonction d'onde “tout électron” $|\psi\rangle$ que l'on obtiendrait sans l'utilisation de pseudo-potentiels. Cela permet d'une part de relâcher la contrainte de la norme, comme dans la méthode *Ultrasoft*, et d'autre part d'utiliser une base d'ondes planes plus réduite de la même manière que dans les méthodes FP-LAPW (pour *Full Potential Linear Augmented-Plane-Wave*) dans lesquelles l'espace est divisé en deux parties :

- la partie proche des noyaux atomiques que l'on définit par une sphère de rayon r_c centrée sur le noyau et que l'on nomme la région d'augmentation. Cette partie est décrite par des fonctions d'ondes à symétrie centrale et les harmoniques sphériques.
- l'espace entre ces sphères qui est décrit par des ondes planes.

Cependant, à la différence des méthodes FP-LAPW, c'est en enlevant la contribution des ondes planes à l'intérieur des sphères que l'on permet l'utilisation simultanée des deux bases (Fig. II.3), et non pas en assurant la continuité des fonctions aux frontières des deux zones. Cette subtilité permet de simplifier grandement les calculs.

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum c_i |\phi_i\rangle - \sum c_i |\tilde{\phi}_i\rangle$$

FIG. II.3 – Le principe du formalisme PAW : la fonction d'onde “tout électron” est obtenue en remplaçant la partie pseudisée “molle” autour des noyaux par la fonction réelle.

La théorie La démarche est clairement décrite dans l'article original de Peter E. Blöchl [28] et nous la reprendrons succinctement ici. Dans les équations que nous allons présenter, les quantités pseudisées (non “tout électrons”) seront identifiées par un tilde.

Comme nous venons de le voir, l'espace est divisé en deux parties : la région d'augmentation, et l'espace interstitiel. Dans la région d'augmentation, la fonction d'onde pseudisée $|\tilde{\psi}\rangle$ décrite sur la base des ondes planes, peut aussi être décrite sur une base complète de pseudo-fonctions d'ondes partielles $|\tilde{\phi}\rangle$ à symétrie centrale. Dans cette région, on a donc :

$$|\tilde{\Psi}\rangle = \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle c_i$$

Il est important de noter que les coefficients c_i ne sont pas des variables supplémentaires, mais sont obtenus grâce au produit scalaire de $|\tilde{\Psi}\rangle$ et du projecteur $\langle \tilde{p}_i |$:

$$c_i = \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle$$

avec comme propriété supplémentaire

$$\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{ij}$$

Il existe un projecteur par fonction d'onde partielle, dont la forme est représenté sur la figure II.5. Par ailleurs, à chaque pseudo-fonction d'onde partielle $|\tilde{\phi}_i\rangle$ est associée son équivalent “tout électron” $|\phi_i\rangle$ lors de la génération du pseudo-potentiel, comme montré sur la figure II.4. On a donc, toujours à l'intérieur de la région d'augmentation :

$$|\Psi\rangle = \sum_i |\phi_i\rangle c_i$$

À l'extérieur de la région d'augmentation, de la même manière qu'avec les pseudo-potentiels classiques, on a égalité des fonctions d'onde pseudisées et “tout électron” : $|\Psi\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle$. On a donc dans tout l'espace :

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle &= |\tilde{\Psi}\rangle - \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle c_i + \sum_i |\phi_i\rangle c_i \\ &= |\tilde{\Psi}\rangle - \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle + \sum_i |\phi_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle \\ &= \left(1 - \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | + \sum_i |\phi_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \right) |\tilde{\Psi}\rangle \\ |\Psi\rangle &= \mathcal{T} |\tilde{\Psi}\rangle \\ \text{avec} \\ \mathcal{T} &= 1 + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \end{aligned}$$

On voit ainsi apparaître la transformation linéaire \mathcal{T} qui permet de passer de la pseudo-fonction d'onde de Kohn-Sham $|\tilde{\Psi}\rangle$ à la fonction d'onde “tout électron” de Kohn-Sham $|\Psi\rangle$. Grâce à cette transformation, il est possible de retrouver les quantités “tout électron” à partir des seules pseudo-fonctions d'ondes :

$$\begin{aligned}
 \langle A \rangle &= \langle \psi | A | \psi \rangle \\
 &= \langle \tilde{\psi} | \mathcal{T}^\dagger A \mathcal{T} | \tilde{\psi} \rangle \\
 &= \langle \tilde{\psi} | \tilde{A} | \tilde{\psi} \rangle
 \end{aligned}$$

avec

$$\tilde{A} = \mathcal{T}^\dagger A \mathcal{T}$$

Le formalisme PAW va donc disparaître dans les opérateurs et va permettre, pour un coût de calcul à peine supérieur au formalisme *Ultrasoft* d'obtenir des résultats de la qualité d'un calcul "tout électron". Par exemple, les corrections non linéaires à l'énergie d'échange corrélation [116] pour les électrons de cœur, qui peuvent être importantes dans le cas de polarisation magnétique, seront inutiles en PAW contrairement au formalisme *Ultrasoft* ou *norme conservée*.

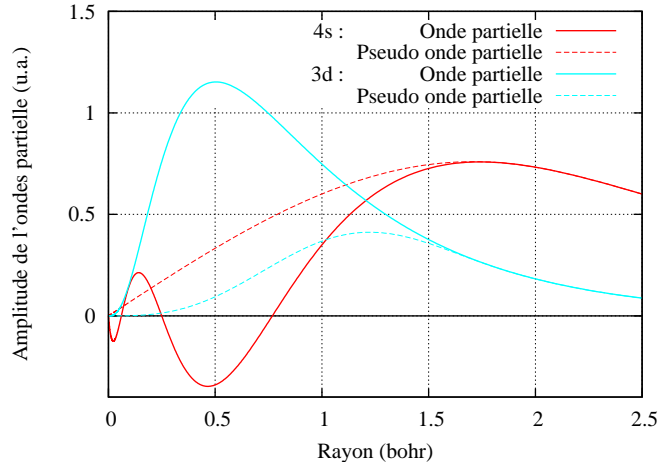


FIG. II.4 – Comparaison des ondes partielles tout électron et pseudisées dans le cas du germanium. On voit trois choses importantes : (i) au-delà de r_c , les quantités pseudisées et "tout électron" sont égales, (ii) en deçà de r_c , les pseudo-ondes partielles sont bien plus lisses, ce qui permet une description correcte par peu d'ondes planes, (iii) on voit bien pour l'orbital 3d que la norme n'est pas conservée, et que la contrainte de conservation de la norme (entre fonction d'onde "tout électron" et pseudo-fonction d'onde) ne permettrait pas une telle régularité de la fonction.

Les Approximations Nous avons vu que selon la région de l'espace considérée, la base utilisée était différente. Nous avons aussi vu que le nombre d'ondes planes définissait la précision de la base dans la région interstitielle. De la même manière, dans la région augmentée, c'est le nombre d'ondes partielles qui va déterminer la précision de la base. On constate dans la pratique que deux ondes partielles par moment angulaire et un développement en moment angulaire tronqué à L ou $L + 1$ (L étant le moment de la dernière orbitale occupée) est souvent suffisant pour bien décrire les fonctions d'onde. Par ailleurs, le calcul de l'énergie d'échange-corrélation se fait sur une seule grille uniforme qui couvre tout l'espace et sur laquelle est projeté la densité issue des ondes planes et des ondes partielles. La précision de cette grille devra être suffisante pour bien reproduire les variations de la densité, qui peuvent être assez fortes proche des noyaux atomiques. Il faudra donc être attentif à ce paramètre.

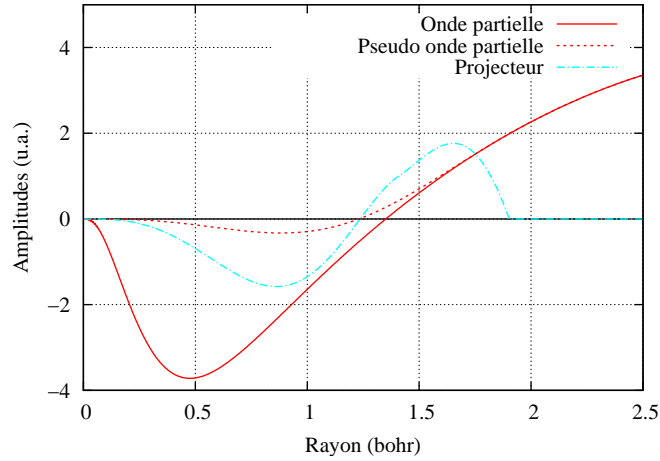


FIG. II.5 – Une onde partielle tout électron $|\phi\rangle$, son pendant pseudisée $|\tilde{\phi}\rangle$, ainsi que le projecteur associé $\langle\tilde{p}_i|$, pour la couche 3d du germanium. On peut remarquer que la forme du projecteur n'est pas physique, et présente une discontinuité de sa dérivée au rayon de coupure.

En résumé, cette méthode introduit comme seule approximation le fait que les électrons de cœur ne sont pas influencés par l'environnement des atomes. On parle de l'approximation de cœur gelé. Cette approximation peut provoquer des erreurs non négligeables dans le cas de calcul d'énergie avec extraction d'un électron de cœur. Même s'il est possible à partir du formalisme PAW de prendre en compte la relaxation des électrons de cœur, comme l'ont montré M. Marsman et G. Kresse en 2006 [119], cela ne sera pas utile dans notre cas puisque dans nos systèmes les électrons de cœur seront toujours proches de la configuration atome isolé.

PAW : une méthode beaucoup moins coûteuse Comme nous venons de le voir dans la partie théorique, le formalisme PAW permet, outre le gain de précision, de diminuer fortement le nombre d'ondes planes nécessaire à la bonne description des fonctions d'onde grâce à l'utilisation d'une base adaptée proche des noyaux atomiques. Pour évaluer ce gain en nombre d'ondes planes, nous avons étudié la convergence de deux grandeurs physiques en fonction de l'énergie de coupure, qui fixe le nombre d'ondes planes (voir la partie II.1.2)). Nous nous sommes intéressés au cas du germanium et du manganèse. Nous avons testé d'une part les pseudo-potentiels *norme conservée* de type Hartwigsen-Goedecker-Hutter générés par Krack (HGH-Krack) [100] et d'autre part les pseudo-potentiels PAW que nous avons générés. Nous avons étudié le cas du germanium contenant les électrons 4s et 4p en valence (dit germanium sans semi-cœur), le manganèse contenant les électrons 4s et 3d en valence (dit manganèse sans semi-cœur) et le manganèse contenant les électrons 3s, 3p, 4s et 3d en valence (dit manganèse avec semi-cœur).

Nous avons choisi de simuler le germanium dans la phase diamant, et le manganèse dans la phase γ , qui est une phase compacte à cubique faces centrées FCC stable à haute température (voir chapitre IV). Les grandeurs physiques étudiées sont l'énergie totale par atome et le paramètre de maille de la phase condensée. Nous avons tracé les erreurs à la convergence sur ces deux paramètres en figures II.6, II.7 et II.8. On peut voir que ces erreurs diminuent beaucoup plus rapidement en PAW qu'en *norme conservée*. La différence est nette pour le germanium semi-cœur (fig. II.6), plus marquée pour le manganèse sans semi-cœur (fig. II.7), et extrême pour le manganèse avec semi-cœur (fig. II.8). Nous avons arrêté le test de convergence à 2721 eV (200Ry). Cependant, afin de

tester les propriétés de ce pseudo-potentiel, nous avons effectué un calcul à 4082 eV (300Ry) et nous avons pu voir que si le paramètre de maille était convergé à 0.02% et l'énergie à 0.2 eV, le module de compressibilité restait faux de 8%. Ce cas (manganèse avec semi-cœurs en valence) est le plus pathologique pour la méthode *norme conservée* mais ne pose pas de problème en PAW.

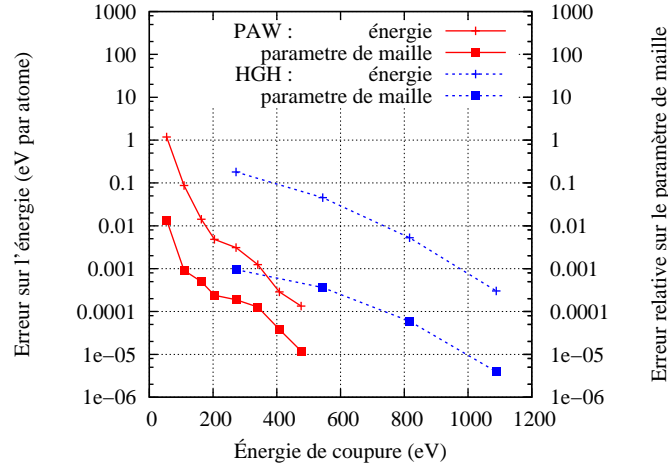


FIG. II.6 – *Germanium sans semi-cœur* : convergence de l'énergie par atome et du paramètre de maille, dans la phase diamant, en fonction de l'énergie de coupure. La différence de convergence entre la méthode PAW (pseudo-potentiel que nous avons généré) et la méthode norme conservée (pseudo-potentiel HGH-Krack [100]) est nette.

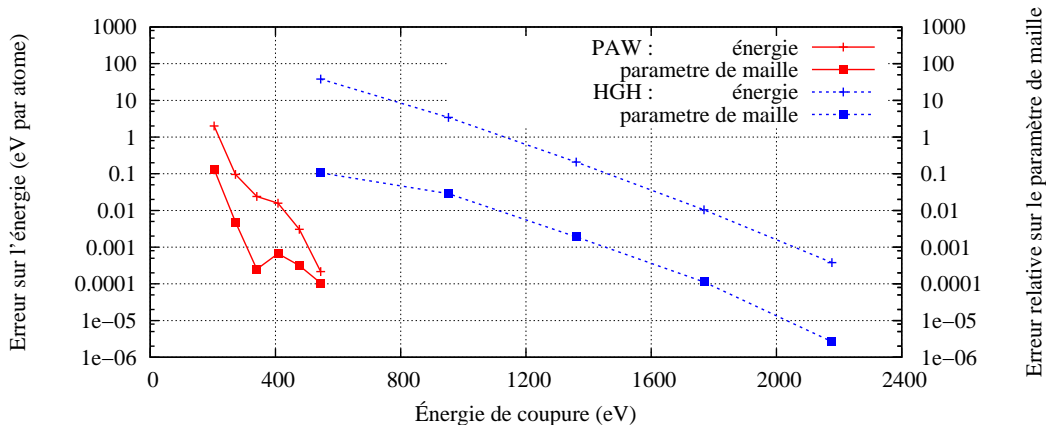


FIG. II.7 – *Manganèse sans semi-cœur* : convergence de l'énergie par atome et du paramètre de maille, dans la phase Mn_γ , en fonction de l'énergie de coupure. La différence de convergence entre la méthode PAW (pseudo-potentiel que nous avons généré) et la méthode norme conservée (pseudo-potentiel HGH-Krack [100]) est plus marquée.

L'utilisation de super-cellules

Nous avons vu qu'il était possible de réduire le problème de plusieurs électrons interagissants à un problème à un électron dans un potentiel effectif (voir II 1.1)). Cependant, malgré cette simplification, l'étude des propriétés d'un cristal, même nanoscopique, serait impossible si l'on devait

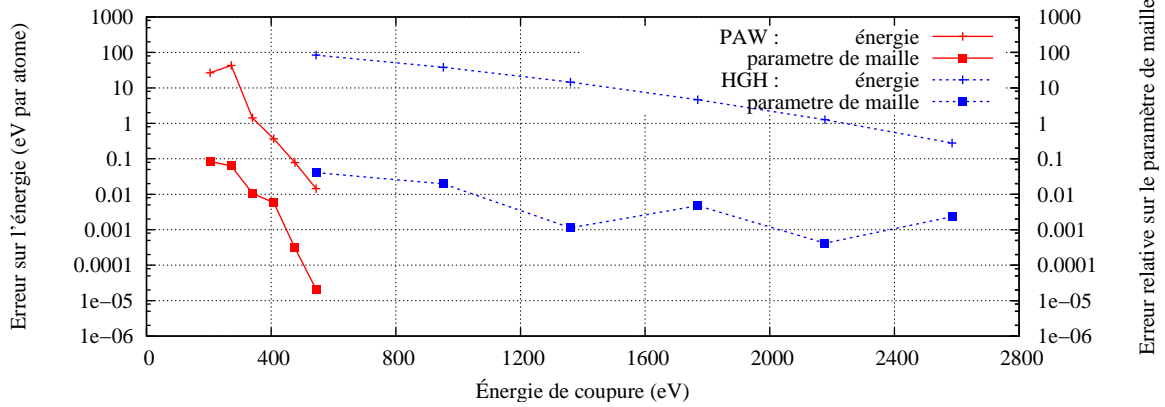


FIG. II.8 – Manganèse avec semi-cœur : convergence de l'énergie par atome et du paramètre de maille, dans la phase Mn_{γ} , en fonction de l'énergie de coupeure. La différence de convergence entre la méthode PAW (pseudo-potentiel que nous avons généré) et la méthode norme conservée (pseudo-potentiel HGH-Krack [100]) est extrême.

simuler le comportement indépendant du millier ou plus d'atomes qui le composent. On peut surmonter ce problème en effectuant les calculs sur un système périodique, qui serait donc virtuellement infini. On utilise pour cela notamment le théorème de Bloch.

Le théorème de Bloch Le théorème de Bloch [18] (EQU II.4) stipule que dans un solide cristallin (périodique), chaque fonction d'onde électronique peut être écrite comme le produit d'une partie qui a la périodicité du réseau et d'une phase,

$$\Psi_i(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} f_i(\vec{r}) \quad (\text{II.4})$$

Ainsi dans le calcul on peut ne simuler qu'une période de $f_i(\vec{r})$ et la multiplier par $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ pour obtenir tous les états. C'est ce que l'on fait avec les points k .

Les point-k Prendre en compte la partie $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ de la fonction d'onde équivaut à ne plus considérer uniquement les électrons qui sont au centre de la première zone de Brillouin (point Γ , $\vec{k} = (0; 0; 0)$), mais à utiliser dans le cas d'un cristal infini tous les électrons de la première zone de Brillouin. Le vecteur \vec{k} d'un électron définit la position de cet électron dans la première zone de Brillouin, et donc sa périodicité. Ainsi, on parlera de "point-k" pour un électron que l'on considère avec une certaine périodicité. Pour simuler le comportement de tous les électrons, on va en choisir quelques uns, que l'on considère comme représentatifs, dans la zone de Brillouin et calculer leurs propriétés. Cet échantillonnage en point-k peut être vu de deux manières :

- comme un moyen d'autoriser les électrons à sortir de la cellule élémentaire de simulation, dans le sens où ils peuvent avoir une périodicité plus grande que celle de la cellule unité,
- comme une méthode d'intégration appliquée à la relation de dispersion des électrons dans la première zone de Brillouin.

Plus on va augmenter le nombre de ces point-k, plus on va raffiner le maillage de l'espace réciproque et plus les propriétés physiques du cristal seront proches du cristal infini. Par ailleurs, plus une cellule sera grande, moins il faudra considérer de point-k différents. En effet, dans la première approche cela consiste à dire que les électrons sont déjà étendus puisque la boîte est grande. Dans la deuxième approche, la zone de Brillouin sera plus petite et l'intégration sera déjà partiellement effectuée, comme c'est illustré sur les figures II.9 et II.10.

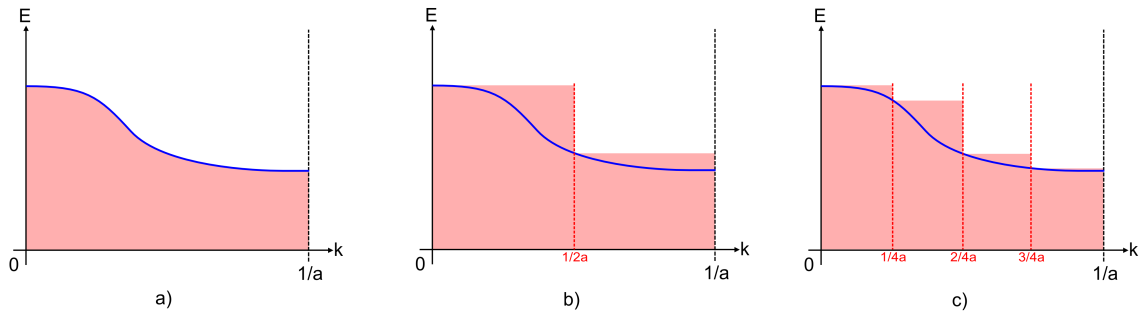


FIG. II.9 – a) Intégration des états dans la première zone de Brillouin b) Sommation sur 2 point-k c) Sommation sur 4 point-k.

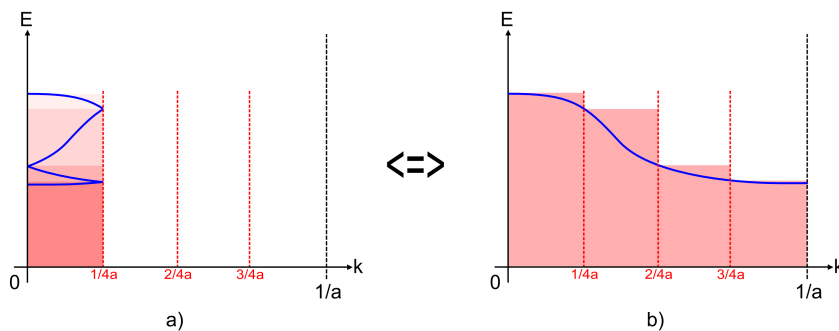


FIG. II.10 – a) Sommation sur un point-k (noté Γ) d'une boîte aux dimensions 4 fois plus grandes b) Sommation sur 4 point-k (Γ) d'une boîte de dimension de la maille élémentaire.

Le temps de calcul est directement proportionnel au nombre de point-k que l'on considère. On va donc essayer de réduire au maximum ce nombre. Pour choisir les point-k à calculer, on utilise un maillage de type Monkhorst-Pack [124] qui consiste simplement à prendre les points d'une grille dans l'espace réciproque. On peut tout d'abord jouer sur la finesse de la grille pour réduire le nombre de point-k. Mais si la grille est trop lâche, l'intégration sera fautive et donc le calcul aussi. Pour perdre moins en qualité d'intégration on peut se servir des point-k "spéciaux". Ce sont des points qui décrivent particulièrement bien le système, soit parce qu'ils sont associés à un phénomène physique important, soit parce qu'ils permettent des compensations d'erreur. Ils vont être différents suivant que la maille a une symétrie cubique, hexagonale... Pour inclure ces point-k "spéciaux", on va changer l'origine du maillage dans l'espace réciproque. Par défaut, le maillage a son origine en centre de zone de Brillouin qu'on appelle le point Γ (coordonnées (0,0,0)). On va lui appliquer un ou plusieurs déplacements ("shift" en anglais) et cela va produire un ensemble de nouveaux point-k.

Si le système possède des symétries, alors les électrons possèdent ces mêmes symétries, et plusieurs point-k peuvent être vus comme un seul, par symétrie. On pourra donc s'abstenir d'en

calculer certains puisque le résultat sera le même que pour le point-k symétrique, auquel on donnera un poids plus important. Cela veut donc dire qu'à taille égale, les systèmes très peu symétriques seront plus longs à calculer.

Un problème se pose si on veut comparer l'énergie de deux systèmes dont les cellules sont différentes. Il faut en effet s'assurer de la bonne convergence de l'énergie en fonction des point-k. Or, on ne peut pas comparer directement le nombre de point-k d'un système par rapport à un autre puisque les cellules sont différentes. On peut donc procéder à une étude de convergence. Cependant, cela peut s'avérer coûteux dans certains cas. On peut alors regarder le plus petit vecteur de l'espace réel issu de la transformée de Fourier inverse du maillage en point-k. Cela donne une idée de la précision absolue du maillage : plus la longueur est petite, plus le maillage est grossier. On se servira donc de cet indicateur simple pour évaluer a priori la finesse du maillage.

Enfin, on peut signaler le travail de Makov et collaborateurs [118] qui montrent comment limiter l'interaction entre défauts images par une utilisation habile des point-k. Un maillage lâche permet notamment de ne pas prendre en compte les interactions chimiques à longue distance qui sont caractérisées par une structure de bande très dispersive. On s'attachera donc à prendre en compte ce genre de considérations lors du calcul de défauts qui doivent être isolés.

Minimisation de géométrie

Nous serons amenés au cours de notre étude à rechercher des géométries atomiques qui minimisent l'énergie totale d'un système. Les degrés de liberté à optimiser seront d'une part les libertés internes de la cellule, et on parlera de relaxations internes, et parfois d'autre part la cellule elle-même, et on parlera de relaxation de la cellule. Le premier cas sera traité par un algorithme de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [154] et ne pose pas de problème particulier concernant l'énergie de coupure. Le deuxième cas va être plus compliqué. En effet, nous avons vu que l'énergie de coupure définissait l'énergie maximum des ondes planes qui figurent dans la base. Et par ailleurs, plus la base d'ondes planes s'étend haut en énergie, plus l'énergie totale de la cellule va baisser, puisque les fonctions d'ondes se rapprochent de la forme optimale. C'est le principe variationnel. Or, ces ondes planes ont une période qui divise exactement la taille de la cellule, donc une variation de cette dernière aura un effet sur l'énergie des ondes planes. Il y a donc deux conséquences. D'une part, la cellule peut changer suffisamment de taille pour faire sortir (ou rentrer) une onde plane du critère d'énergie. La base devient donc brutalement moins (plus) précise, et l'énergie subit une discontinuité. D'autre part à nombre d'ondes planes constant, la finesse de la base augmente lorsque la taille de la cellule diminue. Or, lorsque la finesse de la base augmente, l'énergie totale diminue. On a donc une variation de l'énergie totale en fonction de la taille de la cellule. C'est une pression, mais qui est due seulement à la base, et non pas à la physique du système. Ces deux effets sont montrés sur la figure II.11. Plus la base d'ondes planes sera complète, moins ces effets vont se faire ressentir, mais les éliminer complètement nécessiterait des énergies de coupures prohibitives. Afin de s'affranchir de ce problème, on ne va plus considérer seulement les ondes planes strictement inférieures à l'énergie de coupure, mais prendre aussi celles qui sont un peu supérieures, en leur donnant une pénalité d'autant plus forte qu'elles sont hautes en énergie (voir la ref. [23]). On parle en anglais de "smearing". Cela va permettre d'avoir une précision effective constante.

Les phonons

Les phonons sont les excitations quantifiées d'un réseau cristallin. On peut les voir comme des vibrations collectives des atomes. Il est possible d'avoir accès à ces phonons par les méthodes de

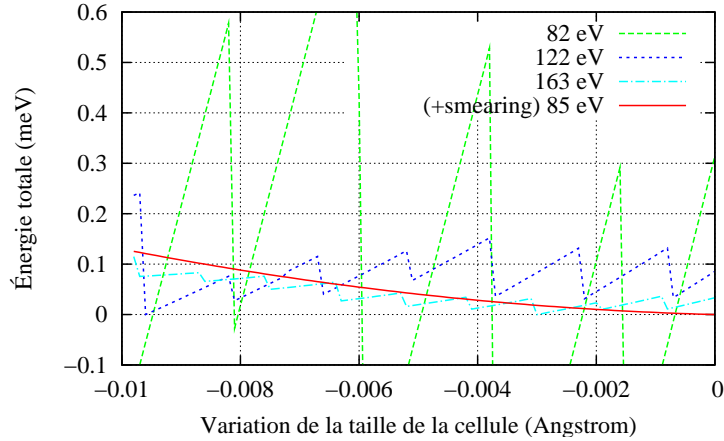


FIG. II.11 – Variation de l'énergie totale en fonction de la taille de la boîte, pour différentes énergies de coupure. Le premier effet dû au changement du nombre d'ondes planes est signalé par les discontinuités de l'énergie totale. Le deuxième effet qui concerne le raffinement de la base avec la diminution de la taille de la cellule est montré par la pente ascendante des créneaux. Le calcul avec "smearing" n'a plus ces discontinuités.

calcul de l'énergie totale en passant par la matrice dynamique de la cellule élémentaire, à savoir la matrice des dérivées secondes de l'énergie totale par rapport aux positions atomiques. En diagonalisant cette matrice, on trouve les valeurs propres qui correspondent aux fréquences des phonons et des vecteurs propres qui sont les déplacements individuels des atomes (voir la ref. [91] pour plus de détail). Le formalisme PAW tel qu'il est implémenté dans l'outil numérique que nous avons utilisé (le logiciel ABINIT) ne permet pas à ce jour de calculer la matrice dynamique. Nous avons donc dû utiliser le formalisme "norme conservée" afin de calculer les spectres de phonons, au prix d'un temps de calcul extrêmement long. Nous y reviendrons le moment venu. Par ailleurs, la visualisation des phonons grâce à l'outil `v_sim` a été développée pour ce travail.

II 1.3) Le choix du code de calcul

Nous avons parcouru rapidement la théorie qui sous-tend les calculs "premier principe" tels que nous les avons utilisés. Ces méthodes ont été implémentées sous des formes diverses, et beaucoup de codes de calculs permettent de les utiliser de manière plus ou moins simple. Nous avons listé ces codes et leur principales caractéristiques (telles que nous les avons perçus à l'époque) de manière non exhaustive dans le tableau II.2.

Nous avons choisi ABINIT [66, 67, 109] pour plusieurs raisons :

- il utilise une base systématique, ce qui assure une bonne transférabilité ;
- il peut simuler les métaux de transition avec un coût de calcul raisonnable grâce au formalisme PAW ;
- au début de la thèse, un gros travail de parallélisation [29] était en cours pour pouvoir simuler sur des serveurs de calculs des systèmes contenant de nombreux atomes ;
- la communauté est très active et ouverte, ce qui assure de ne jamais être bloqué longtemps ;
- il est gratuit.

II. MÉTHODES

	ABINIT ^a	CPMD ^b	PWscf ^c	SIESTA ^d	VASP ^e	WIEN2k ^f
Ondes planes	++	++	++		++	+
PAW/Ultrasoft	++		++		++	LAPW ^g
Rapide ^h		++		++	+	
massivement parallèle	+(+)	++	++		++	
pseudo-potentiels Ge / Mn	(+)	++	++	++	+	“tout électrons”
Communauté active (GPL ⁱ)	++		+			

TAB. II.2 – Liste non exhaustive des différents codes existants implémentant la DFT et comparaison de leurs fonctionnalités. Nous avons choisi ABINIT [66, 67, 109].

^aABINIT : <http://www.abinit.org>

^bCPMD : Car-Parinello Molecular Dynamic, <http://www.cpmc.org>

^cPWscf : Plane-Wave Self-Consistent Field, <http://www.pwscf.org>

^dSIESTA : Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms, <http://www.uam.es/departamentos/ciencias/fismateriac/siesta/>

^eVASP : Vienna Abinitio Simulation Package, <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>

^fWIEN2k : <http://www.wien2k.at>

^gLAPW : Linearized Augmented Plane-Wave.

^hperception de l'utilisateur

ⁱGPL : General Public Licence, <http://www.gnu.org/licenses/gpl.html>.

Par ailleurs, beaucoup de formalismes et méthodes sont implémentés, comme la LDA+U, la TD-DFT, la méthode GW, la réponse linéaire (récemment seulement en PAW)... C'est une boîte à outil extrêmement complète qui permet de traiter un grand nombre de problèmes. De plus sa licence libre stimule un développement intense par de multiples groupes ce qui en fait une valeur assez sûre pour l'avenir. Cette richesse de méthodes ne va pas sans une certaine complexité à l'utilisation, puisqu'un calcul classique de minimisation de géométrie peut souvent nécessiter plus de 60 mots clefs dans le fichier d'entrée. Cela peut donc sembler au premier abord assez complexe et difficile à manier. Il y a tout de même un côté positif, puisqu'il faut maîtriser tous ces paramètres pour faire une simulation, et cela force l'utilisateur à se poser des questions, et à réellement comprendre le calcul. Il y est aidé par les nombreux tutoriels proposés sur le site et le forum qui permet de trouver des réponses à ses questions. ABINIT n'est alors plus vraiment une boîte noire, et il y a moins de risque de simuler “n'importe quoi”. J'ai fait l'expérience de cette évolution, et je me suis peu à peu intégré à cette communauté jusqu'à répondre à mon tour aux questions d'autres utilisateurs débutants, ce qui m'amène aujourd'hui à faire partie des modérateurs du forum ABINIT. Par ailleurs, ABINIT étant en constant développement, il y a parfois quelques “bug”. Cela nous est arrivé et nous avons, par nos tests et nos investigations dans le code, participé à améliorer cet outil de simulation. Enfin, nos besoins spécifiques nous ont amené à participer à l'ajout de fonctionnalités comme le magnétisme non colinéaire en PAW, même si le surcoût numérique n'a pas permis une exploitation aussi intense que nous l'aurions souhaité.

À retenir *Les méthodes ab initio telles que nous les utilisons sont basées sur plusieurs approximations. Certaines sont des approximations “douces”, soit parce qu'elles sont très raisonnables, soit parce que l'on peut en vérifier la validité. C'est le cas de :*

- l'utilisation des ondes planes ;
- l'approximation de Born-Oppenheimer ;
- l'approximation de cœur gelé dans les pseudo-potentiels, et notamment en PAW ;
- l'utilisation de supercellules pour les phases et le maillage en point-k.

D'autre par contre sont plus contraignantes en ce sens qu'elles ne sont pas vérifiables, soit parce que la vérification numérique est possible mais trop coûteuse, soit parce que l'approximation est

obligatoire. Ces approximations sont (classées de la plus faible à la plus forte) :

- l'utilisation de supercellules pour les défauts (interactions entre défauts images, concentrations irréalistes) ;
- l'utilisation du spin colinéaire pour le magnétisme ;
- la simulation à température nulle (pas de prise en compte de l'entropie, propriétés à 0K, ...);
- l'approximation locale de l'énergie d'échange-corrélation.

Cette dernière approximation est simultanément la plus forte et la moins vérifiable. Elle impose des limitations à ce que l'on peut simuler, puisqu'elle ne reproduit pas la force de Van der Waals, mal la bande interdite dans les semi-conducteurs, et fait des erreurs notables sur le module de compressibilité et le paramètre de maille des phases condensées. Par ailleurs, du fait de l'utilisation de fonctionnelles paramétrées, la méthode telle que nous l'avons utilisée n'est pas réellement *ab initio*. Cependant, ces méthodes *ab initio* ont la grande force de ne pas nécessiter une connaissance *a priori* des systèmes étudiés. Elles sont donc particulièrement indiquées pour notre recherche sur un système germanium-manganèse inconnu.

Nous venons de décrire la théorie et les méthodes utilisées pour effectuer les calculs d'énergie totale. Leur utilisation constitue la plus grande partie de ce travail de thèse. Nous avons néanmoins aussi utilisé d'autres méthodes de simulations basées sur la DFT, notamment deux que nous allons maintenant détailler :

- La simulation de la spectrométrie d'absorption des rayons X ;
- L'évaluation de la température de Curie.

II 2 Simulation de la spectrométrie d'absorption des rayons X

La spectrométrie d'absorption des rayons X est une technique expérimentale qui consiste à mesurer l'absorption des rayons X par un matériau en fonction de leur énergie. On voit sur la figure II.12 le spectre d'absorption sur une large gamme d'énergie, avec les trois principaux mécanismes mis en jeu : l'absorption, la diffusion de Rayleigh et la diffusion Compton. Nous sommes intéressés à la première, mais c'est la somme des trois qui est mesurée. Nous nous intéressons ici au détail des pics d'absorptions, et c'est la structuration de ces pics qui donne des informations locales aussi bien chimiques que structurales.

Le dispositif expérimental consiste en une source de rayonnement X suivie d'un monochromateur pour sélectionner une énergie précise, puis un détecteur pour mesurer le flux incident et un détecteur pour mesurer l'absorption. Cette dernière mesure peut être effectuée en mesurant soit le flux transmis, soit la fluorescence, soit le courant des électrons éjectés du matériau. La source de rayonnement X est en général un synchrotron. Cette méthode a plusieurs avantages :

- elle peut être appliquée à des solides, cristallins ou amorphes, des liquides ou des gaz ;
- elle est sensible à la nature chimique des atomes ;
- elle permet d'étudier des systèmes hautement dilués grâce à sa grande sensibilité ;
- elle est non destructive.

Des expérimentations utilisant cette technique ont été réalisées parallèlement à cette thèse par Mauro Rovezzi sous la supervision de Francesco d'Acapito à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility). Les résultats obtenus étant difficilement interprétables seuls, nous avons pris le parti de simuler les résultats que donneraient nos modèles atomiques et de les comparer aux résultats expérimentaux. Cela a été un support important à l'évaluation de nos modèles. Nous allons donc décrire le principe physique de cette méthode et la manière d'en simuler les résultats.

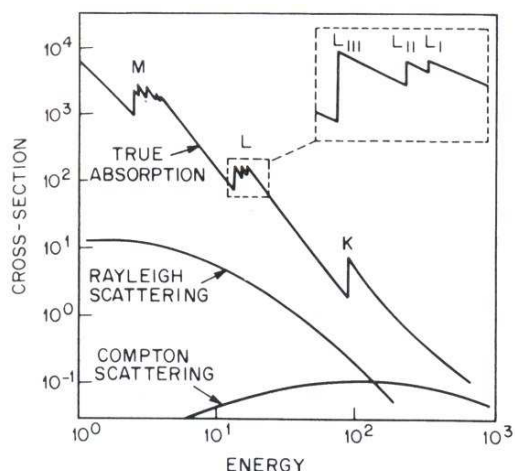


FIG. II.12 – Section efficace d'absorption en fonction de l'énergie des photons et des processus mis en jeu (tiré de [170]). Les trois principaux mécanismes mis en jeu sont la "vraie" absorption, la diffusion de Rayleigh et la diffusion Compton. On notera que les deux axes sont en coordonnées logarithmiques.

II 2.1) Le principe physique

La première explication correcte du phénomène est donnée par Stern en 1974, puis Lee et Pendry en 1975. Lorsqu'un photon arrive sur un atome, il peut transmettre son énergie à un électron en l'excitant. C'est l'effet photo-électrique. Si l'énergie du photon incident est supérieure à l'énergie de liaison d'un électron de cœur, ce qui le place dans la gamme des rayons X, alors cet électron est expulsé du noyau (Fig. II.13). Ainsi, les seuils observés sur l'absorption notés K, L et M sur la figure II.12 correspondent à l'énergie minimum qu'il faut fournir pour éjecter un électron respectivement des première (1s), deuxième (2s, 2p) et troisième (3s, 3p, 3d) couches électroniques.

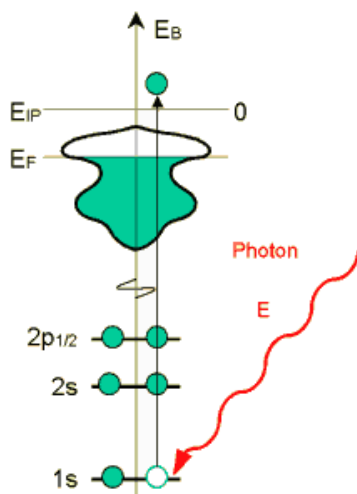


FIG. II.13 – Excitation d'un électron de cœur vers un niveau du continuum par un photon X (tiré de [4]).

L'électron expulsé du noyau, que l'on appelle photo-électron, va alors s'éloigner du noyau absorbant en se propageant comme une onde sphérique centrée sur son atome d'origine. Après diffusion sur un ou plusieurs atomes, une partie de la fonction d'onde de l'électron va revenir à son point de départ et interférer avec elle-même. Or, la probabilité qu'un photon X soit absorbé par un électron de cœur dépend à la fois de son état initial et de son état final, via la règle d'or de Fermi :

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{cm^2 \omega} \sum_{i,f} |\langle f | d_\epsilon | i \rangle|^2 \delta(\epsilon_f - \epsilon_i - \hbar\omega) \quad (\text{II.5})$$

avec $|i\rangle$ et $\langle f|$ les états initiaux et finaux, ϵ les énergies et d_ϵ l'opérateur dipôle. Ainsi, les processus qui peuvent potentiellement se produire après excitation d'un électron de cœur vont influencer sur la probabilité d'excitation elle-même (contrafactuelité). Intéressons nous à l'origine de ces interférences et à leur lien avec la géométrie du système. L'énergie cinétique du photo-électron est déterminée par la différence entre l'énergie du photon incident et l'énergie de liaison de l'électron de cœur, et son vecteur d'onde est donné par :

$$k = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} (E_\nu - E_0)} \quad (\text{II.6})$$

avec m_e la masse de l'électron, E_ν l'énergie du photon et E_0 l'énergie de liaison de l'électron de cœur. La longueur d'onde de Broglie de l'électron va donc diminuer quand l'énergie du photon augmente. Ainsi, le caractère constructif ou destructif des interférences va dépendre de la distance parcourue par le photo-électron et de la longueur d'onde électronique. On va pouvoir ainsi remonter aux distances en mesurant les interférences sur le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons incidents. Le XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) sonde cette dépendance en énergie du coefficient d'absorption.

Ces mécanismes sont résumés sur la figure II.14 qui est un zoom du seuil K du spectre d'absorption. Les bosses du spectre correspondent aux cas dans lesquels les interférences sont constructives, et les creux aux cas dans lesquels les interférences sont destructives. Dans la partie gauche du graphique, autour du seuil, c'est la partie que l'on appelle le XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) où le photo-électron subit des diffusions multiples. Dans la partie droite, quelques dizaines d'eV au-delà du seuil, c'est la partie EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) dans laquelle le photo-électron n'est rétrodiffusé qu'une fois avant d'interférer avec lui-même. Ces deux parties permettent d'accéder à des informations différentes.

Le XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) Dans cette partie du spectre, le photo-électron a une énergie basse (de -10 à +40 eV autour du seuil) et donc une grande longueur d'onde. Le signal n'est donc pas sensible au détail précis de la position des atomes, mais à l'agencement global, et à l'environnement chimique. La fonction d'onde du photo-électron va subir des diffusions multiples avant d'interférer avec elle-même (mécanisme a) de la figure II.14).

On va avoir potentiellement accès à la symétrie locale, aux transferts de charges, aux moments magnétiques. C'est en étudiant la forme de l'absorption autour du seuil, et en la comparant à des systèmes de référence appropriés que l'on va pouvoir tirer des conclusions. Cette analyse demande donc une bonne connaissance de la zoologie des formes de seuils pour tirer le maximum d'informations des données expérimentales.

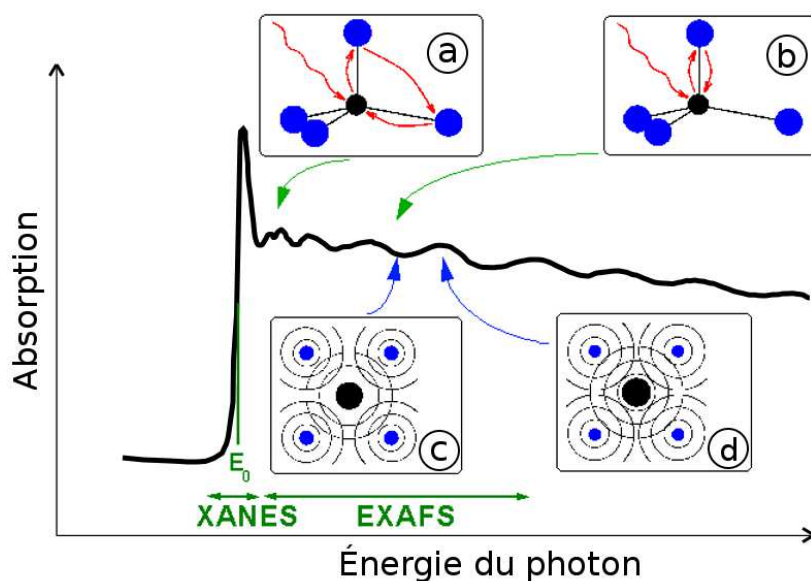


FIG. II.14 – Zoom sur le seuil K du spectre d'absorption (seuil qui correspond à l'expulsion d'un électron 1s). Les mécanismes qui engendrent les oscillations de l'absorption sont détaillés. a) Pour des énergies proches du seuil, le photo-électron est diffusé plusieurs fois avant de revenir sur l'atome absorbeur. b) À plus haute énergie, le photo-électron n'est diffusé qu'une fois (il fait un aller-retour). c) et d) Les interférences entre les parties diffusées et rétrodiffusées du photo-électron sont alternativement destructives et constructives. Cela donne lieu respectivement à des minimums et des maximums du coefficient d'absorption. (inspiré de [3])

L'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) Pour le signal aux énergies supérieures à +40 eV après le seuil, le photo-électron a une haute énergie et est sensible à la position précise des atomes et à leur nombre, mais inversement perd la sensibilité à la chimie locale (charge, magnétisme, symétrie...). La fonction d'onde du photo-électron fait de simples aller-retour (mécanisme b) de la figure II.14). Le signal doit cette fois-ci être traité avant de pouvoir être analysé. Il faut enlever le fond qui correspond à la forme générale du seuil et normaliser par rapport à la hauteur du seuil ($\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)}$), puis transformer l'axe des abscisses en utilisant l'équation II.6. On peut enfin faire la transformée de Fourier du signal obtenu, ce qui donne une idée de la contribution de chaque distance de diffusion dans le signal final. La procédure est décrite sur la figure II.15.

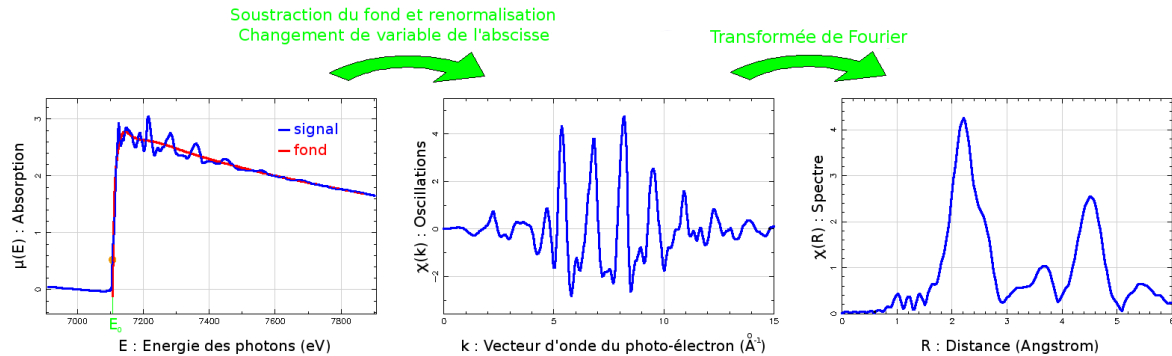


FIG. II.15 – Procédure pour passer du spectre d'absorption mesuré à l'analyse EXAFS. On commence par enlever le fond moyen du seuil et normaliser le résultat par rapport à la hauteur du seuil, puis on exprime le résultat en fonction du vecteur d'onde k et non plus de l'énergie, et enfin on peut faire une transformée de Fourier pour voir directement les contributions de chaque distance.

Les données accessibles sont essentiellement structurales. Selon le caractère plus ou moins ordonné du matériau, on peut extraire la distance précise des différentes couches atomiques autour de l'atome absorbeur, le nombre d'atomes dans chaque couche et même leur espèce chimique. On a par contre peu d'informations sur leur agencement à l'intérieur des couches. On peut avoir une idée des deux premières données en regardant directement la transformée de Fourier. Par exemple sur la figure II.15, le dernier graphique montre 4 grosses bosses, à 2.2, 3.6, 4.5 et 5.5 Å. On peut donc en déduire qu'autour de l'atome absorbeur il y a quatre couches de voisins à environ ces distances (à corriger selon le type d'atome rétrodiffuseur). On peut aussi voir que la deuxième couche contient moins d'atomes que la troisième (à nombre égal d'atomes par couche, les bosses devraient décroître en amplitude de manière exponentielle).

II 2.2) La simulation des spectres d'absorption

Afin d'aller plus loin dans l'analyse du XAS, il peut être intéressant de simuler le spectre que générerait une configuration connue, aussi bien dans la partie EXAFS que XANES. Cela permet d'effectuer des ajustements (fit) pour avoir accès à des valeurs plus précises dans l'analyse de l'EXAFS, ou bien de reconnaître la signature d'une symétrie particulière en XANES.

La théorie générale Les processus mis en jeu dans l'absorption des rayons X sont des processus électroniques et leur simulation passe naturellement par des méthodes de type *ab initio*, et plus précisément DFT. En fait, le principe est de partir d'une densité électronique et d'appliquer un formalisme de fonction de Green à un seul électron pour simuler la propagation du photo-électron. La

théorie est expliquée notamment dans un papier de 1992 de Tyson [176]. Plusieurs codes permettent de telles simulations de l'absorption de rayon-X avec plus ou moins de détails physiques pris en compte. Nous avons utilisé principalement le logiciel FEFX [15, 149] dans sa version 8, qui fait référence en la matière. Nous détaillerons ci-dessous les approximations faites dans ce programme développé à l'université de Washington par John J. Rehr et collaborateurs.

Un calcul permet de simuler le spectre d'absorption d'un atome absorbeur avec son environnement particulier. Si on veut simuler une phase avec plusieurs atomes absorbeurs de même espèce, mais dont les environnements sont différents, il faudra faire une simulation par environnement et mélanger les contributions avec les poids appropriés. Chaque calcul est effectué sur un morceau de matière (agrégat) d'une centaine d'atomes, avec l'atome diffuseur au centre. L'énergie d'échange-corrélation est calculée en LDA par le modèle de Hedin-Lundqvist. Le programme utilise l'approximation "muffin-tin", c'est-à-dire que les équations sont résolues en symétrie sphérique autour des atomes, et le potentiel est constant entre les sphères des atomes. Nous avons vu que selon la partie du spectre (proche du seuil, ou hautes énergies), les mécanismes mis en jeu n'étaient pas les mêmes. Cela va se retrouver dans la simulation, puisqu'on va effectuer le calcul différemment, selon que l'on souhaite le spectre EXAFS (noté $\chi(k)$) ou le seuil en XANES (noté $\mu(E)$).

La simulation de l'EXAFS La densité électronique totale est obtenue ici en suivant la prescription de Mattheiss : c'est simplement la somme des densités des atomes libres. Cette approximation, même si elle semble forte, est justifiée pour l'EXAFS car tous les détails du potentiel sont inutiles si le photo-électron a une énergie supérieure à 20 eV. On calcule ici directement les interférences dans la propagation du photo-électron, et non pas le seuil d'absorption totale. Ainsi, la structure fine de l'absorption peut être écrite comme la somme sur les chemins de diffusion Γ (ref. [176]) :

$$\chi(k, \vec{\epsilon}) = \sum_{\Gamma} S_0^2 f_{eff}(k, \vec{\epsilon}, \Gamma) e^{ikR_{\Gamma}} e^{-R_{\Gamma}/\lambda_{eff}} e^{-\sigma_1^2 k^2/2} \quad (\text{II.7})$$

avec $e^{-\sigma_1^2 k^2/2}$ le facteur Debye-Waller qui prend en compte un désordre gaussien thermique ou structural, $e^{-R_{\Gamma}/\lambda_{eff}}$ qui est l'effet du libre parcours moyen du photo-électron et $e^{ikR_{\Gamma}}$ qui est simplement le déphasage dû à la distance parcourue par la fonction d'onde du photo-électron lors de sa diffusion. On voit que plus le chemin sera long, moins il contribuera au signal à cause du facteur $e^{-R_{\Gamma}/\lambda_{eff}}$. On ne va alors considérer que les chemins les plus courts, et on parlera alors de méthode par diffusions multiples (Multiple Scattering ou MS). Le programme doit donc essentiellement calculer la section efficace d'absorption f_{eff} , ce qu'il fait en utilisant le formalisme de fonction de Green à un électron appliqué au potentiel obtenu à partir de la densité électronique.

La simulation du XANES Le photo-électron ayant une énergie basse dans cette zone, on ne peut plus négliger les détails du potentiel. On va alors utiliser un cycle auto-cohérent pour le calcul de ce dernier, afin d'estimer les transferts de charge et le niveau de Fermi de manière plus précise. Par ailleurs, la méthode par diffusions multiples (MS) peut éprouver quelques difficultés à converger. Ainsi, on va utiliser la méthode par diffusions multiples complète (Full Multiple Scattering ou FMS, décrite en ref. [148]). Toutes les diffusions à l'intérieur de l'amas seront alors prises en compte, et un formalisme particulier des fonctions de Green permet de les calculer en un temps raisonnable. Le calcul est d'autant plus long que l'énergie du photo-électron est grande, donc ce type de calcul est limité à des énergies inférieures à 60 eV au-dessus du seuil.

Les limitations La simulation des spectres telle que nous venons de la présenter se heurte à quelques limitations. Il y a tout d'abord les limites imposées par les approximations faites lors du calcul. En effet, comme pour toutes les méthodes DFT, la simulation des processus multi-électroniques pose ici aussi problème. Ils sont mal décrits par les fonctionnelles d'échange-corrélation locale, et celle de Hedin-Lundqvist n'échappe pas à la règle. Cela va avoir pour conséquence de rendre la simulation du spectre très proche du seuil assez difficile, comme nous le verrons dans le chapitre IV. Par ailleurs, la convergence du cycle auto-cohérent pour la détermination du potentiel pourra s'avérer difficile pour certains systèmes au magnétisme complexe. Enfin, l'approche "muffin-tin" fait deux approximations : i) le potentiel est à symétrie sphérique autour des atomes, et ii) le potentiel entre les sphères est constant. Cette dernière approximation semble pouvoir poser problème dans un système non compact comme le diamant. Nous avons évalué l'impact de ces deux approximations en utilisant une méthode de type élément fini, comme le propose par exemple le programme FDMNES [90] développé par Yves Joly à l'Institut Néel. On montre alors que le raffinement apporté par cette solution n'est pas indispensable dans notre cas puisque les tendances que nous voulons observer sont d'amplitudes supérieures. Par ailleurs, cela implique un surcoût de calcul prohibitif. Bien d'autres approximations sont faites, et on pourra se référer à la thèse d'Alexei Ankoudinov [14] pour en avoir une idée plus précise, mais là encore elles ont un impact relativement faible pour les systèmes qui nous intéressent.

L'autre type de limitation est inhérent au mode de simulation lui-même. En effet, nous avons vu qu'il fallait effectuer une simulation par environnement différent de l'atome diffuseur. Ce n'est pas réellement une limitation dans le cas d'un matériau cristallin puisque tous les types d'environnements sont contenus dans la maille élémentaire. Mais si on souhaite simuler le spectre d'un matériau polycristallin, et surtout s'il y a des interfaces dans lesquelles l'ordre local est complexe, il va être difficile de prendre en compte la diversité des environnements locaux. Un moyen simple de pallier en partie ce problème est d'utiliser un facteur de Debye-Waller important, bien supérieur à la seule contribution thermique. Ce n'est cependant pas satisfaisant, puisque la distribution supposée des distances est alors gaussienne ce qui n'a pas de fondement physique a priori.

L'utilisation d'ajustements (*fit*) L'utilisation d'ajustements sur le signal EXAFS est particulièrement efficace pour déterminer les valeurs précises des distances des couches de voisin, le nombre d'atomes dans ces couches et le type d'atome qui les peuplent. Cependant, cela suppose un signal très structuré, comme par exemple celui de la figure II.15. En effet, la procédure d'ajustement consiste à optimiser plusieurs paramètres pour minimiser l'écart entre expérience et simulation. Si le signal n'est pas assez structuré, c'est-à-dire qu'il comprend peu de composantes, et que son amplitude est plutôt faible, l'utilisation d'une procédure d'ajustement va se heurter à une forte corrélation des paramètres que l'on veut ajuster. Cela signifie que deux paramètres pourront bouger conjointement sans faire varier le signal résultant. Il est fréquent par exemple que le facteur de Debye-Waller et le nombre de coordination soient corrélés. Il faut alors impérativement fixer l'un des deux à une valeur déterminée par ailleurs pour pouvoir évaluer l'autre.

À retenir *La spectrométrie d'absorption des rayons X provient de la diffraction d'un photo-électron éjecté du cœur d'un atome. Cela en fait une méthode hybride de diffraction mesurée par spectroscopie. Elle combine plusieurs avantages :*

- elle permet l'analyse de l'ordre local autour d'une espèce chimique particulière,
- elle peut être appliquée à n'importe quel matériau, même à très faible concentration de l'espèce concernée,
- elle est non destructive.

Le spectre mesuré peut être divisé en deux parties : (i) la partie XANES qui est la partie proche du seuil, dans laquelle les processus dominants sont les diffusions multiples du photo-électron, et qui est sensible à la chimie, la symétrie locale, la charge, ... (ii) la partie EXAFS pour des énergies supérieures à 40 eV au-dessus du seuil, où les diffusions simples sont majoritaires, et qui renseigne sur la géométrie, la distance des voisins, leur nombre de coordination, ...

Afin d'analyser les expériences plus minutieusement et potentiellement les comparer à nos résultats numériques, nous utiliserons un outil de simulation des spectres d'absorption des rayons X. C'est le logiciel FEFF 8.01 [15], qui est à la pointe dans le domaine. Son formalisme utilisant les fonctions de Green permet de concilier précision et rapidité. Cependant, la base DFT du calcul implique des erreurs dans les processus multi-électroniques, donc les conséquences seront perceptibles sur le spectre à des énergies proches du seuil.

Le spectre d'absorption mesuré étant la somme de la contribution de nombreux atomes à la configuration potentiellement différente, il sera difficile d'en tenir compte lors de la simulation si la variabilité des configurations est trop grande. On pourra soit simuler le spectre de nombreuses configurations différentes, soit utiliser un fort facteur de Debye-Waller, pour reproduire un arrangement gaussien des positions des voisins, mais ce sera moins correct. Quoi qu'il en soit, il sera alors difficile d'effectuer des ajustements de paramètres pour reproduire les données expérimentales.

Enfin, nous nous intéresserons dans notre étude au seuil K du manganèse, qui correspond aux processus d'éjection d'un électron 1s du cœur d'un atome de manganèse. Nous aurons donc des informations sur l'ordre local autour des atomes de manganèse. Le germanium étant essentiellement en phase diamant, le signal mesuré à son seuil serait largement celui du germanium diamant, et il serait difficile d'extraire de l'information qui nous intéresse.

II 3 Évaluation de la température de Curie (T_C)

La température de Curie est une grandeur macroscopique relativement facile d'accès expérimentalement. Sa mesure ne nécessite pas d'instrument complexe et onéreux tel que le synchrotron. Dans notre recherche de la phase qui constitue les nanocolonnes de germanium-manganèse, c'est donc une information importante que l'on veut pouvoir comparer pour nos modèles théoriques. En fait, c'est une grandeur d'autant plus importante que le but de cette recherche est la découverte d'une phase germanium-manganèse riche en germanium et à haute température de Curie (T_C). Il semble donc indispensable de pouvoir l'évaluer numériquement pour n'importe quelle phase simplement à partir des atomes qui la constituent et de sa maille élémentaire. Voyons donc comment on peut numériquement évaluer cette grandeur.

II 3.1) Le principe

L'idée de base est d'évaluer le moment magnétique moyen d'un morceau de matériau (amas d'atomes) en fonction de la température et, à la manière de l'expérience, d'en déduire la température de Curie. On utilise pour ce faire le modèle classique de Heisenberg [94] qui décompose l'énergie d'échange E_{ex} comme :

$$E_{ex} = - \sum_{i>j} J_{ij} \vec{m}_i \cdot \vec{m}_j \quad (\text{II.8})$$

Dans ce modèle, les moments magnétiques (\vec{m}_i et \vec{m}_j) sont considérés comme des vecteurs à trois dimensions localisés sur des sites (i et j). Ils interagissent par paires via des constantes d'échange (J_{ij}). Seuls les atomes magnétiques (le manganèse dans notre cas), et non les autres espèces (le germanium dans notre cas), sont pris en compte. Le moment magnétique total est la somme de tous les moments individuels, et sera déterminé par la compétition entre minimisation de l'énergie magnétique (Equ. II.8) et maximisation de l'entropie. Cela suppose donc d'une part de connaître les constantes d'échange pour le système étudié, et d'autre part de pouvoir simuler l'effet de l'entropie en fonction de la température. Le calcul va donc s'effectuer en deux parties : la première va consister à déterminer les J_{ij} pour toutes les paires de sites i et j qui nous intéressent, et la deuxième va être la simulation, pour différentes températures, de l'état d'équilibre magnétique d'un agrégat de plusieurs milliers de sites atomiques interagissant via ces J_{ij} . C'est en analysant le comportement du magnétisme de l'agrégat en fonction de la température que l'on pourra connaître la température de Curie.

II 3.2) Évaluation des constantes d'échange J_{ij}

On va à nouveau faire appel à la DFT pour calculer ces constantes. Nous allons décrire deux méthodes : l'une est extrêmement simple mais ne permet pas facilement d'obtenir les constantes d'échange à grande distance, et l'autre possède un formalisme plus évolué qui permet de dépasser cette limitation. Les calculs présentés dans ce travail ont été effectués par Ivetta SLIPUKHINA en utilisant cette deuxième méthode. Quoi qu'il en soit, les deux méthodes partent du même principe : simuler plusieurs configurations magnétiques particulières, extraire les différences sur l'énergie totale, et en déduire les J_{ij} en identifiant un modèle d'hamiltonien de Heisenberg (Equ. II.8). Pour cette partie, tous les atomes sont pris en compte, mais seules les interactions entre atomes magnétiques sont calculées, puisque les interactions incluant des atomes non magnétiques sont généralement négligeables.

Nous allons maintenant expliquer les deux méthodes grâce à un modèle simple à une dimension et un seul site d'atome, ce qui permet de renommer les interactions de paire J_{ij} en simplement J_i .

Par les méthodes classiques de calcul de l'énergie totale Cette méthode consiste simplement à simuler des configurations magnétiques différentes dans l'approximation du spin colinéaire, puis à identifier avec le modèle de Heisenberg. On obtient alors un système qu'il suffit de résoudre. La procédure est illustrée sur la figure II.16.

Les variables que l'on cherche à évaluer sont les J_i . En effectuant un seul calcul, on a simplement accès à une évaluation de l'énergie électronique de base E_0 . En faisant deux calculs, on obtient une valeur plus précise de E_0 et une évaluation de J_1 . Avec trois calculs, on raffine E_0 et J_1 , et on évalue J_2 , etc...

Cette méthode est simple et efficace si les constantes d'échange sont à courte distance. Dans le cas contraire en effet vont se poser plusieurs problèmes. Tout d'abord, on voit qu'il faut $n + 1$ calculs pour obtenir les n premières constantes d'échange ($J_1 \dots J_n$). Or, chaque calcul supplémentaire est plus lourd que le précédent puisque la cellule de simulation est plus grande. Or la complexité des calculs DFT est en N^3 (avec N le nombre d'atomes), et il semble donc infaisable d'extraire les J_{ij} à grande distance. Ensuite, chaque nouveau calcul modifie tous les J_{ij} , et selon le système la convergence des valeurs pourra être très lente, comme c'est le cas pour le fer cubique à face centré par exemple. Enfin, la taille des boîtes de simulation change à chaque calcul, et il peut s'avérer difficile de trouver un maillage en points k qui soit compatible pour toutes les boîtes. Il faut alors faire tous les calculs sur la plus grande boîte de simulation, ou bien utiliser un maillage très fortement

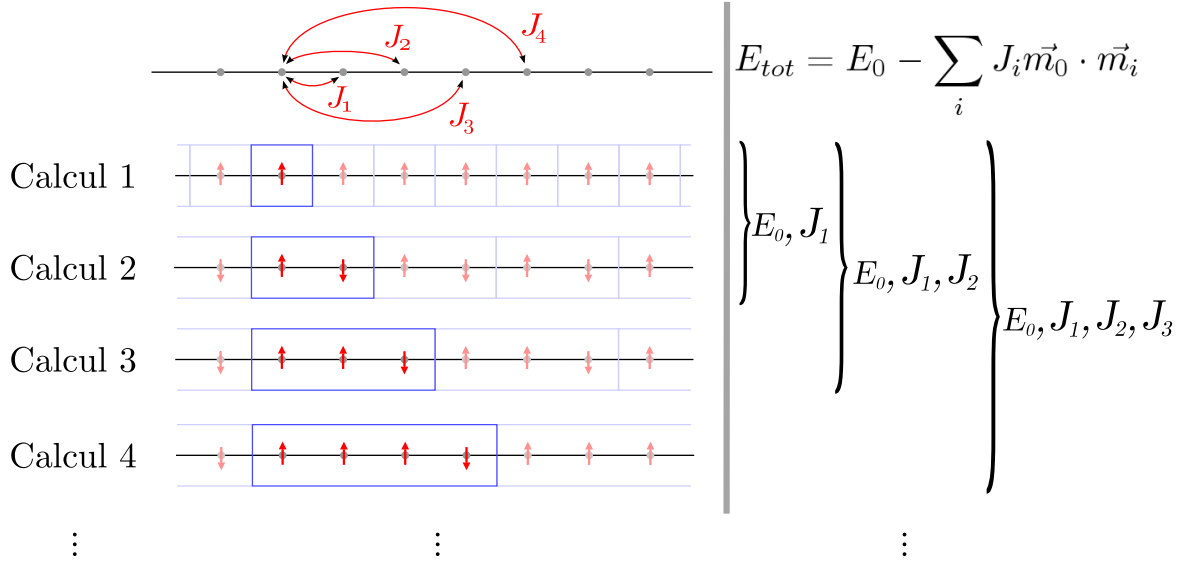


FIG. II.16 – Modèle unidimensionnel avec un seul type d’atome illustrant le calcul des constantes d’échange J_{ij} par la méthode de l’énergie totale. On calcule l’énergie totale de différentes configurations magnétiques dans l’approximation du spin colinéaire. Le rectangle foncé est la cellule de simulation. La première inconnue est l’énergie E_0 d’une maille sans les interactions magnétiques. Ainsi, pour calculer J_1 en plus de E_0 , il faut deux calculs. Trois pour avoir en plus J_2 , ... et ainsi de suite. La taille des calculs les rend par ailleurs rapidement difficiles à effectuer.

convergé², et les temps de calculs sont d’autant plus longs. On voit donc que cette méthode n’est pas viable pour le calcul de constantes d’échange à grande distance comme on peut en attendre dans les systèmes comportant des éléments de type métalloïdes où les électrons sont très délocalisés.

Une évolution remarquable de cette méthode consiste non plus à simuler des configurations colinéaires, mais un arrangement des spins en spirale qui assure la périodicité de la cellule de simulation. C’est l’approximation dite de *Frozen Magnon*. Le principe est cependant identique, et revient à résoudre un jeu d’équations à plusieurs inconnues. Cette méthode, implémentée notamment dans FLEUR [103], a l’avantage de permettre le calcul de plusieurs constantes d’échanges pour une seule taille de boîte de simulation en faisant varier la longueur d’onde de la spirale. Les quelques essais qui ont été effectués en utilisant cette méthode ont donné des résultats sensiblement identiques à la méthode suivante, pour des temps de calculs relativement plus long, et une stabilité de calculs inférieure. Nous ne détaillerons donc pas d’avantage cette méthode.

Par la méthode KKR L’autre solution pour calculer les constantes d’échange utilise aussi la DFT, mais avec un formalisme de type fonctions de Green. C’est la méthode KKR introduite dans les années 50 par Korringa [99] d’une part, et Kohn et Rostoker [95] d’autre part. Elle a été implémentée [50] par Hubert Ebert de l’Université technologique de Munich (Technische Universität München, TUM) et Richard Zeller du centre de recherche de Juliers (Forschungszentrum Jülich) dans le code que nous utilisons. Le principe est illustré sur la figure II.17. Il consiste tout d’abord à faire un calcul auto-cohérent périodique pour évaluer le potentiel diffuseur V^0 (sous la forme d’une matrice de diffusion) dans l’état fondamental colinéaire. Le potentiel obtenu est alors utilisé pour

²Les énergies en jeu sont très faibles

généraliser un agrégat de plus grande taille, et ainsi calculer la variation d'énergie induite par de petites rotations du spin d'un site particulier (sans la contrainte de colinéarité), via la propagation de sa fonction d'onde dans le potentiel. On a alors accès, via la formule de Lichtenstein [112] (Equ. II.9), au couplage magnétique entre deux sites.

$$J_{ij} = \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{E_F} dE \operatorname{Im}(\operatorname{Tr}(L)) (t_{\uparrow}^{-1} - t_{\downarrow}^{-1})^2 T_{\uparrow}^{ij} - T_{\downarrow}^{ij} \quad (\text{II.9})$$

avec Tr_L la trace sur les orbitales, t les matrices de diffusion à un site et T l'opérateur du chemin de diffusion (voir la ref. [112] pour plus de détails). Cette méthode est plus légère puisqu'il n'est plus besoin de calculer de grandes supercellules de manière auto-cohérente. Par ailleurs, la méthode CPA pour *Coherent Potential Approximation* permet de traiter des systèmes moyennés dans lesquels certains sites sont occupés par plusieurs types d'atomes, avec un poids différent. Cela permet la prise en compte d'un désordre chimique, ce qui n'est pas possible simplement avec la méthode de l'énergie totale.

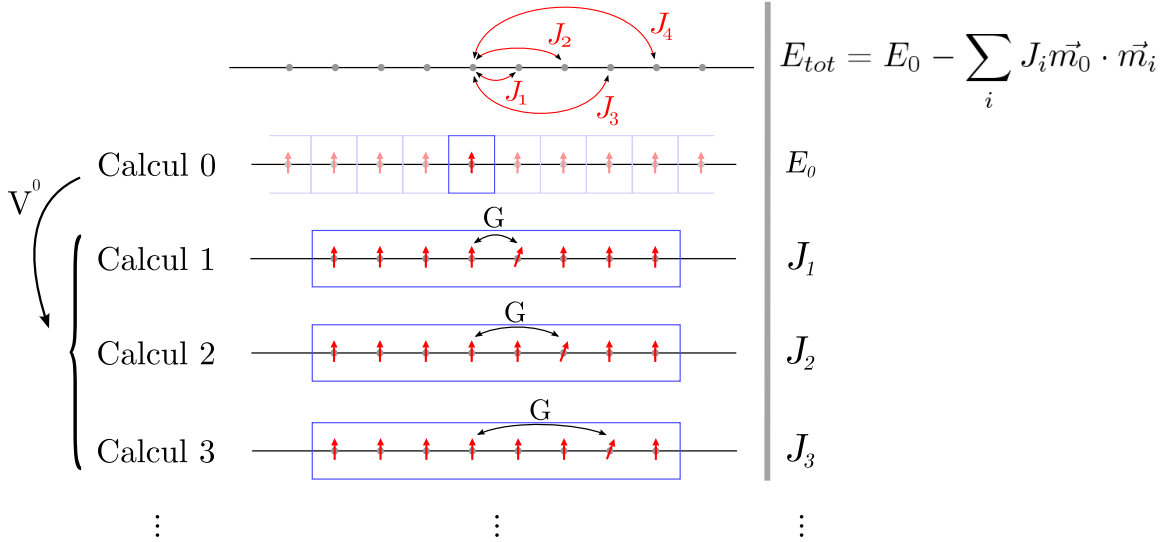


FIG. II.17 – *Modèle unidimensionnel avec un seul type d'atome illustrant le calcul des constantes d'échange J_{ij} par la méthode KKR. Un premier calcul auto-cohérent périodique permet d'évaluer le potentiel diffuseur V^0 dans l'état fondamental. Ce potentiel est ensuite utilisé pour générer un agrégat dans lequel on va mesurer les variations de l'énergie totale en fonction de petites rotations des spins autour de leur état d'équilibre. Chaque calcul permet d'évaluer un J_{ij} . Un formalisme de type fonction de Green, plus léger, est utilisé.*

Le principal problème posé par ce formalisme est sa forte dépendance dans le calcul de l'état fondamental. En effet, ce dernier détermine le potentiel diffuseur et donc tous les résultats. Si l'état fondamental qui génère le potentiel n'est pas bon, alors les constantes d'échanges extraites ont toutes les chances de ne pas être bonnes non plus. Quant au calcul utilisant la méthode CPA, il faut être attentif à la relaxation induite par la chimie des éléments. En effet, cette méthode se base sur une géométrie fixe qui ne reproduit pas ce degré de liberté, alors que l'on sait la grande dépendance à la distance de l'interaction d'échange.

Comparaison des deux méthodes Les valeurs obtenues pour un cas test par ces deux méthodes sont données sur la figure II.18, qui représente les constantes d'échange en fonction de la distance entre les sites. Cinq calculs ont été effectués pour évaluer les 4 premières constantes d'échange par la méthode de l'énergie totale. Ainsi, les résultats sont de moins en moins convergés à mesure que l'on s'intéresse à des sites éloignés. La première constante d'échange est quasiment identique selon les deux méthodes. Les deux constantes suivantes ont le bon signe et des amplitudes proches. La dernière constante évaluée n'a pas le même signe. On voit donc que ces deux méthodes donnent des résultats similaires, mais que l'approche KKR permet d'obtenir toutes les constantes d'un coup, quand l'approche de l'énergie totale requiert un effort calculatoire important.

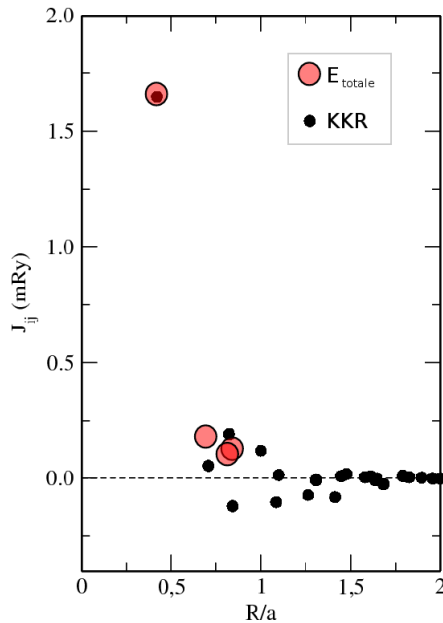


FIG. II.18 – Constantes d'échange (J_{ij} en milli-Rydberg) en fonction de la distance (en unités réduites) dans un composé test riche en germanium ($\text{Ge}_2\text{Mn C16}$). Les résultats sont obtenus par la méthode de l'énergie totale d'une part et la méthode KKR d'autre part. On voit que la première constante d'échange est quasiment identique selon les deux approches, alors que les suivantes sont de plus en plus fausses, la quatrième n'ayant pas le même signe. Cinq calculs ont été effectués pour la méthode de l'énergie totale, et les résultats ne sont donc pas bien convergés.

II 3.3) Simulation Monte Carlo

Une fois obtenues les constantes d'échange, il faut simuler l'état d'équilibre d'un ensemble de spins interagissants en fonction de la température. Une manière efficace de faire cela est d'utiliser la méthode de Monte Carlo. Nous allons la décrire brièvement, et le lecteur est invité à se reporter à l'ouvrage de référence de Landau et Binder [105] pour plus de détails. Par ailleurs, l'utilisation de la méthode de Monte Carlo dans ce cas précis est explicitée dans la thèse de Marjana Lezaic [110], au chapitre 8. Le code que nous utilisons a été développé par Phivos Mavropoulos à Juliers (Forschungszentrum Jülich).

Dans la méthode de Monte Carlo, les taux de transition w d'un état a vers un état b doivent remplir la condition :

$$\frac{w_{a \rightarrow b}}{w_{b \rightarrow a}} = \exp\left(\frac{E(a) - E(b)}{k_B T}\right)$$

avec k_B la constante de Boltzmann, T la température, et $E(a)$ et $E(b)$ les énergies des états a et b . Le principe de l'algorithme de Monte Carlo va être de faire évoluer le système d'états en états, en contrôlant le processus de transition. Le but est de trouver l'état macroscopique d'équilibre, c'est-à-dire celui vers lequel le système converge au bout d'un temps infini. À température finie, ce ne sera donc pas un seul état au sens strict, mais un ensemble d'états qui ont des propriétés macroscopiques similaires.

Le cas qui nous intéresse est l'étude de l'état magnétique d'un système dont l'énergie est donnée par un modèle de Heisenberg (Equ. II.8), et dont on connaît les constantes d'échange. Le système simulé est un agrégat de plusieurs milliers d'atomes qui est issue d'une périodisation de la maille élémentaire. Seuls les atomes magnétiques sont présents. Les spins sont représentés par des vecteurs à trois dimensions, dont la norme est déterminée par le calcul DFT. Dans l'état initial, tous les spins sont orientés dans la même direction, et le système est ferromagnétique. Cet état initial, d'énergie E_a , va ensuite évoluer selon le schéma suivant :

- un site (un atome) de l'agrégat est choisi au hasard ;
- une nouvelle orientation du spin est choisie au hasard (ϕ et θ en polaire) ;
- l'énergie E_b de ce nouvel état est évaluée grâce à l'hamiltonien de Heisenberg ;
- le changement d'état est accepté avec une certaine probabilité, dans notre cas selon le critère de Metropolis :

$$w_{a \rightarrow b} = \begin{cases} 1 & \text{si } E(b) < E(a) \\ \exp\left(\frac{E(a) - E(b)}{k_B T}\right) & \text{si } E(b) > E(a) \end{cases}$$

Cette succession d'actions est ce qu'on appelle un "pas" de Monte Carlo. La simulation va s'effectuer en deux phases : dans un premier temps, il faut relaxer l'état initial du système afin de ne pas être affecté par celui-ci pour l'évaluation des grandeurs macroscopiques. De nombreux pas sont donc effectués jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Dans un deuxième temps, on laisse le système évoluer et on relève les grandeurs macroscopiques qui nous intéressent, en l'occurrence dans notre cas le moment magnétique total. On effectue en fait un échantillonnage tous les n pas afin de ne pas avoir de résultats corrélés. Enfin, lorsqu'on a suffisamment de valeurs pour atteindre la limite thermodynamique, on fait la moyenne et on obtient le moment magnétique moyen par site magnétique pour la température de simulation.

Cette simulation est reproduite à diverses températures. On obtient le moment magnétique moyen par site en fonction de la température. On pourrait identifier le résultat à une loi de Curie pour en extraire la température, mais du fait de la taille finie de la cellule de simulation, la courbe n'est pas aussi marquée, et l'identification est difficile. On va donc plutôt se fier à la susceptibilité χ , calculée comme :

$$\chi = \frac{1}{k_B T} \langle (\vec{M} - \langle \vec{M} \rangle)^2 \rangle$$

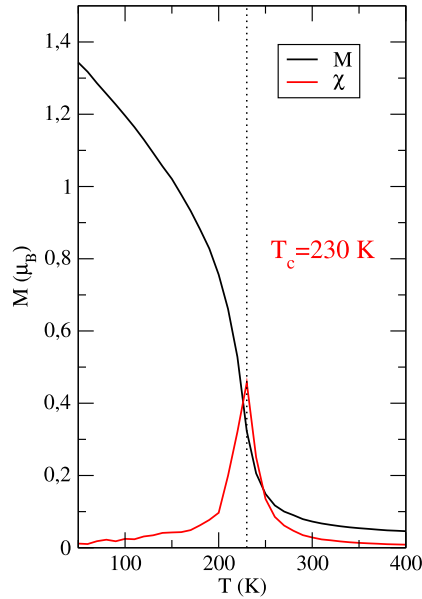


FIG. II.19 – Évolution du moment magnétique moyen et de la susceptibilité en fonction de la température. La température de Curie est indiquée par le pic de susceptibilité.

où \vec{M} est le moment porté par un site et où la moyenne est effectuée sur tous les sites magnétiques. La susceptibilité mesure donc la fluctuation des moments magnétiques. Or, à la température de Curie, elle doit diverger. Encore une fois, la taille finie du système utilisé pour nos simulations fait que l'on n'observe pas à proprement parler de divergence mais seulement un pic, mais c'est suffisant. Un exemple de résultat est donné sur la figure II.19.

On obtient donc deux informations grâce à ce calcul de Monte Carlo : la température de Curie bien sûr, mais aussi l'état magnétique fondamental du système à basse température. Il faudra alors vérifier que cet état fondamental est bien celui qui a été choisi pour calculer les constantes d'échange J_{ij} . Si ce n'est pas le cas, il faudra recalculer les constantes d'échange dans ce nouvel état.

Par ailleurs, les différentes constantes d'échange du système vont la plupart du temps avoir des influences contradictoires sur l'orientation des spins, et le système sera pratiquement toujours frustré. Si cette frustration est trop grande, cela peut mener à un magnétisme non colinéaire dans l'état fondamental, ce qui n'est pas sans poser des problèmes comme nous le verrons par la suite.

Une dernière chose importante concerne l'utilisation du modèle de Heisenberg. Les constantes d'échange J_{ij} traduisent l'interaction entre les moments magnétiques de deux sites i et j . Mais rien ne dit que la distance entre les sites i et j doit être finie. Or dans le calcul, on devra nécessairement "couper" les interactions à une certaine longueur afin de pouvoir effectuer le calcul. Il faudra donc vérifier que les résultats sont convergés en fonction de cette distance de coupure. L'expérience montre qu'une distance de 20 Å est généralement suffisante.

II 3.4) Limitations

La première limitation vient de ce que l'on suppose que l'on peut utiliser un hamiltonien de Heisenberg pour modéliser l'énergie du système, c'est-à-dire que les constantes d'échange J_{ij} ne dépendent pas de la configuration magnétique. Or cette hypothèse est connue pour être inexacte

dans certains cas, notamment dans celui du magnétisme itinérant. On peut avoir une idée de la validité du modèle en calculant l'amplitude des moments magnétiques pour différentes configurations magnétiques (ferromagnétique, antiferromagnétique, ferrimagnétique,...). Si les moments magnétiques localisés sur les atomes ont une norme très variable selon la configuration, c'est un signe que le modèle de Heisenberg est mis en défaut. Dans notre cas cependant, l'élément magnétique est minoritaire. On peut donc espérer que les atomes magnétiques ne sont pas trop proches les uns des autres et que les moments sont suffisamment découplés.

La deuxième limitation provient du fait que l'on utilise la DFT pour calculer les constantes d'échange. On a donc tous les problèmes inhérents à cette méthode et la fonctionnelle d'échange-corrélation est toujours le point le plus critique, même si ce n'est pas le seul. Par ailleurs, le code KKR utilisé ne propose que la LDA. Or, dans notre recherche, nous serons amenés à minimiser des structures atomiques en GGA. Cette utilisation successive de deux types de fonctionnelles n'est cependant pas un réel problème puisque nous avons pu voir que leur description du magnétisme était sensiblement identique, et que dans la détermination des constantes d'échange, ce sont les propriétés magnétiques et non structurales qui sont concernées. Outre ce problème d'échange-corrélation, il faut savoir que l'état fondamental est calculé dans l'approximation du spin colinéaire, et que le couplage spin-orbite n'est pas pris en compte. Cela a deux conséquences : d'une part le terme d'anisotropie magnétocristalline n'est pas présent, et d'autre part, s'il s'avère que la configuration d'équilibre trouvée par le calcul Monte Carlo est non colinéaire, il sera impossible de calculer les constantes d'échange dans l'état fondamental. Il est donc nécessaire de vérifier que ces constantes d'échange ne sont pas trop dépendantes de la configuration magnétique choisie pour le calcul afin de pouvoir tirer de quelconques conclusions.

À retenir *Évaluer la température de Curie d'un système avec la seule connaissance de sa maille élémentaire s'avère être une tâche difficile. La méthode que nous avons présenté est basée sur un hamiltonien de Heisenberg (EQU II.8), et considère les spins comme des vecteurs à trois dimensions, localisés sur les atomes magnétiques, et dont la norme est constante. Le calcul s'effectue en deux parties :*

- *Un premier calcul permet de déterminer les constantes d'échanges qui traduisent l'interaction entre les spins des différents atomes magnétiques. Il est effectué par des méthodes DFT avec toutes les approximations que cela suppose.*
- *Un deuxième calcul de type Monte Carlo utilise ces constantes d'échanges pour évaluer, à différentes températures, l'état magnétique d'un système composé de plusieurs milliers d'atomes.*

On a alors accès au moment magnétique moyen et à la susceptibilité magnétique en fonction de la température. On peut donc en déduire la température de Curie du système.

Les résultats produits par cette méthode peuvent s'écarter significativement de la "réalité" pour deux principales raisons : d'une part le modèle de Heisenberg qui doit être valide pour le système étudié, et d'autre part les approximations inhérentes à la DFT (DFT, fonctionnelle d'échange-corrélation, spins colinéaires, ...) impliquent des erreurs dans le calcul des constantes d'échanges.

II 4 Conclusion

Nous avons passé en revue les méthodes à notre disposition pour répondre à la question de la structure interne des nanocolonnes. Nous avons choisi trois axes de simulation qui vont nous permettre de multiplier les points de comparaison avec l'expérience :

II. MÉTHODES

1. les méthodes de calcul de l'énergie totale, que nous appellerons désormais méthode *ab initio* par abus de langage ;
2. la simulation de la spectroscopie de rayon X ;
3. la simulation de la température de Curie.

Les méthodes de calcul de l'énergie totale sont les plus importantes pour nous parce qu'elles remplissent deux rôles majeurs : (i) prédire la stabilité, la géométrie, l'ordre magnétique, les propriétés électroniques... de configurations nouvelles et (ii) fournir aux deux autres méthodes les données indispensables de structure atomique.

Les deux autres méthodes de simulation permettent quant à elle d'adresser au mieux la problématique en se connectant directement aux expériences et aux grandeurs mesurées les plus pertinentes.

Par ailleurs, nous avons été dans ce chapitre particulièrement attentifs aux domaines de validité des méthodes, à leurs défauts, à leur approximations. Il est en effet indispensable de bien connaître le cadre d'application des théories avant de pouvoir s'appuyer sur leurs résultats. Il est apparu que les trois méthodes envisagées pour cette étude étaient a priori compatibles avec le système que nous souhaitons étudier. Nous allons néanmoins les tester en explorant le système GeMn comme décrit dans le chapitre IV.

Enfin, comme indiqué dans le tableau II.2, les pseudo-potentiels ABINIT pour le germanium et le manganèse en PAW n'étaient pas disponibles à l'époque. Nous allons donc maintenant présenter la génération des pseudo-potentiels indispensables à notre étude.

III

LA GÉNÉRATION DE PSEUDO-POTENTIELS EN PAW

Sommaire

II 1 Les méthodes de calcul de l'énergie totale	32
II 1.1) La théorie	33
II 1.2) Des équations au calcul	38
II 1.3) Le choix du code de calcul	49
II 2 Simulation de la spectrométrie d'absorption des rayons X	51
II 2.1) Le principe physique	52
II 2.2) La simulation des spectres d'absorption	55
II 3 Évaluation de la température de Curie (T_C)	58
II 3.1) Le principe	58
II 3.2) Évaluation des constantes d'échange J_{ij}	59
II 3.3) Simulation Monte Carlo	62
II 3.4) Limitations	64
II 4 Conclusion	65

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent (partie II 1.2)), l'utilisation du formalisme PAW serait un atout majeur dans notre étude de ce système. Il permet en effet par rapport au formalisme "*norme conservée*" une réduction drastique du coût des calculs simultanément à une amélioration de la qualité physique de la simulation. Cependant, ce formalisme étant relativement récent, il n'y avait pas au début de la thèse de pseudo-potential PAW (ou *Ultrasoft* puisque les formalismes sont proches) mis à disposition de la communauté pour le germanium ou le manganèse (comme mentionné en II 1.1)). Nous avons donc dû générer les pseudo-potentiels nous-mêmes. Nous avons utilisé pour ce faire le logiciel `ATOMPAW` développé par Natalie Holzwarth et collaborateurs [81, 80], et modifié puis maintenu en collaboration avec Marc Torrent. Aujourd'hui encore, seul un pseudo-potential du manganèse contenant les électrons de semi-cœur est proposé en PAW pour `ABINIT` [1], et ce pseudo-potential n'est pas optimisé pour la rapidité. Aucun pseudo-potential n'est proposé pour le germanium. Par ailleurs, les tables de pseudo-potentiels *Ultrasoft* [2, 6, 5] actuelles proposent rarement un quelconque pseudo-potential pour le germanium ou le manganèse.

III 1 La méthode

III 1.1) Le principe

La génération d'un pseudo-potentiel s'effectue en deux étapes : tout d'abord un calcul "tout électron" de l'atome seul dans une configuration atomique de référence, en général l'état fondamental, puis la pseudisation des fonctions d'ondes "tout-électron" obtenues, afin de générer les paramètres du pseudo-potentiel. Lors de ce dernier processus, un certain nombre de conditions sont vérifiées :

- les énergies des états propres "tout électron" et "pseudisés" sont égales ;
- les fonctions d'ondes "tout électron" et "pseudisés" sont identiques au-delà du rayon de coupure r_c ;
- les dérivées logarithmiques ¹ des fonctions d'onde "tout électron" et "pseudisés" calculées en r_c sont égales pour les énergies des états propres.

Le calcul "tout électron" est effectué dans le formalisme DFT, en utilisant une fonctionnelle d'échange-corrélation (LDA ou GGA), et de manière relativiste [165] ou non. Le calcul étant à symétrie centrale, la résolution se fait sur une grille radiale. Il faut donc spécifier pour cette partie plusieurs paramètres :

- le numéro atomique de l'atome, est fixé par l'atome ;
- la fonctionnelle d'échange-corrélation, doit être en accord avec le calcul effectué par la suite ;
- calcul relativiste ou non, dépend du numéro atomique de l'atome ;
- la précision de la grille radiale, donne la précision du calcul, mais a peu d'impact sur la rapidité du pseudo-potentiel ;
- la configuration électronique de référence, est en général l'état fondamental non polarisé.

On voit donc que ces paramètres ne sont en fait pas vraiment libres, puisqu'ils dépendent essentiellement de l'espèce atomique dont on souhaite créer le pseudo-potentiel. Ainsi au cours de la génération, ces paramètres sont pratiquement inchangés, et nous ne nous y attarderons pas ici.

Le processus de pseudisation consiste quant à lui à choisir les électrons de cœur (dont la configuration est gelée) et de valence, puis à déterminer les ondes partielles $|\phi_i\rangle$ qui permettent la décomposition des fonctions d'onde "tout électron" $|\psi\rangle$ à l'intérieur du rayon de coupure r_c pour ces électrons. Vient ensuite la phase de pseudisation de ces ondes partielles $|\phi_i\rangle$ pour générer les pseudo-ondes partielles $|\tilde{\phi}_i\rangle$ et les projecteurs $\langle\tilde{p}_i|$ associés. Enfin, une charge de compensation de forme analytique est créée afin de retirer la charge totale des atomes et ainsi résoudre plus facilement l'équation de poisson. Il faut donc fournir plusieurs paramètres :

- les électrons à geler dans le cœur et ceux à mettre en valences ;
- le rayon de coupure r_c ;
- le moment maximum des ondes partielles L_{max} ;
- le nombre d'ondes partielles par moment N_l et leurs énergies de référence E_l ;
- le type de processus de pseudisation des ondes partielles $|\phi_{n,l}\rangle$;
- le type d'orthogonalisation des projecteurs $\langle\tilde{p}_{n,l}|$ avec les pseudo-ondes partielles $|\phi_{n,l}\rangle$.

Nous allons décrire tous ces paramètres et leur influence dans la partie suivante.

¹La dérivée logarithmique de u est la dérivée de u divisée par u : $\frac{d(u)}{dx} = \frac{d(\log(u))}{dx}$

III 1.2) Les paramètres à choisir

Choix de la fonctionnelle Le choix de la fonctionnelle n'est en fait pas important pour la génération des pseudo-potentiels. En effet, il suffit d'utiliser les mêmes paramètres en changeant la fonctionnelle et on obtient un pseudo-potentiel ayant sensiblement les mêmes qualités. Nous utiliserons donc nos paramètres avec les deux fonctionnelles possibles (LDA-PW et GGA-PBE) pour comparer aux pseudo-potentiels existants et à l'expérience.

Choix des électrons en valence Comme nous l'avons vu précédemment, on a intérêt à geler le plus d'électrons possible dans le pseudo-potentiel puisque cela va d'une part alléger le calcul et d'autre part améliorer la vitesse de convergence en réduisant le nombre de degrés de liberté. Nous ne voulons garder en valence que les électrons qui vont être modifiés par l'environnement. Or de manière générale, plus les électrons sont "profonds", c'est-à-dire qu'ils ont une énergie basse, moins ils sont influencés. Nous avons donc étudié l'énergie des derniers états occupés dans le germanium et le manganèse (FIG. III.1), et nous avons décidé d'essayer deux configurations pour chacun de nos pseudo-potentiels :

- une configuration dite "sans semi-cœur", qui place en valence seulement les électrons des couches les plus externes, à moins de 15 eV du niveau HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital* pour plus haute orbitale moléculaire occupée) ;
- une configuration dite "avec semi-cœur", qui place en valence, en plus des couches externes, une ou deux couches électroniques plus profondes, jusqu'à 80 eV du niveau HOMO.

Dans la configuration "sans semi-cœur", les électrons de semi-cœur ne sont pas pris en compte dans le cycle auto-cohérent, contrairement à la configuration "avec semi-cœur". Ainsi, la première configuration sera moins précise, mais plus rapide, et inversement pour la deuxième. Nous avons finalement fait un choix en comparant gain en rapidité et perte en précision.

Le rayons de la sphère PAW Le rayon r_c de la sphère PAW fixe la taille de l'espace "augmenté", et donc aussi de l'espace interstitiel. Plus l'espace "augmenté" sera grand, plus les variation forte des fonctions d'ondes seront décrites par les ondes partielles, moins il sera nécessaire d'utiliser d'ondes planes dans l'espace interstitiel. Ce paramètre va donc en partie piloter l'énergie de coupure nécessaire au pseudo-potentiel (voir FIG. III.2). Par ailleurs, il est important de noter que ce rayon n'a aucune influence sur la précision absolue du pseudo-potentiel, dans la mesure où la base d'ondes partielles est complète. Il faut donc que ce rayon soit le plus grand possible. La seule limite va être la distance minimale entre deux atomes puisqu'il ne faut pas que les sphères PAW se chevauchent². Ce rayon sera donc fixé en fonction des géométries que l'on souhaite simuler.

Choix des ondes partielles : moment maximum, nombre d'ondes partielles par moment et énergies de référence Le choix des ondes partielles est la partie la plus critique du processus de pseudisation. En effet, ce sont elles qui vont assurer (ou non !) la complétude de la base à l'intérieur de la région augmentée, et donc la validité du calcul. La structure de cette base est calquée sur celle des orbitales atomiques. Chaque onde partielle peut être vue comme une sorte d'orbitale atomique de l'atome, dont la population va être déterminée par le produit du projecteur et de la pseudo-fonction d'onde $\langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_{n,l} \rangle$. Les ondes partielles sont caractérisées par deux nombres : un moment angulaire et une énergie de référence. Le moment angulaire des ondes partielles a le même sens que le nombre quantique secondaire (ou orbital) l , et l'énergie de référence peut être associée au nombre quantique principal n . Pour chaque orbitale atomique naturelle du calcul "tout électron" non gelée

²Dans la pratique, une correction au premier ordre est prévue qui permet un petit recouvrement sans perte de précision.

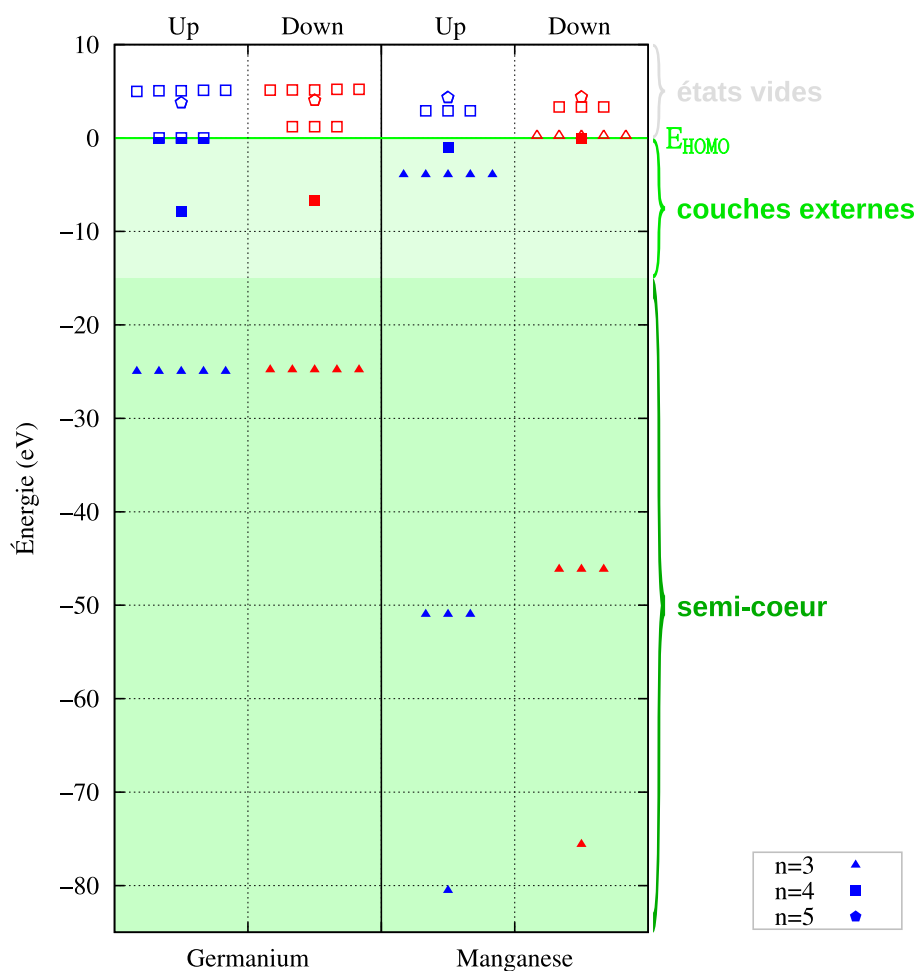


FIG. III.1 – Les états électroniques des couches externes des atomes de germanium et de manganèse dans le vide, dans l'état fondamental. Les données sont obtenues par calcul *ab initio*. Le niveau HOMO est arbitrairement mis à zéro. Les points bleus sont les états de spin up et les rouges les états de spin down. Les triangles représentent les états dont le nombre quantique principal n est 3 ($3s, 3p, 3d$), les carrés pour $n = 4$ ($4s, 4p, 4d$), et les pentagones pour $n = 5$ ($5s$). Les points pleins sont les états peuplés par un électron, alors que les points vides sont les états non peuplés. Les états de type s (moment orbital 0) ne sont pas dégénérés, les états de type p (moment orbital 1) sont dégénérés 3 fois et les états de type d (moment orbital 2) sont dégénérés 5 fois. Les points semi-pleins sont partiellement occupés ($\frac{2}{3}$)

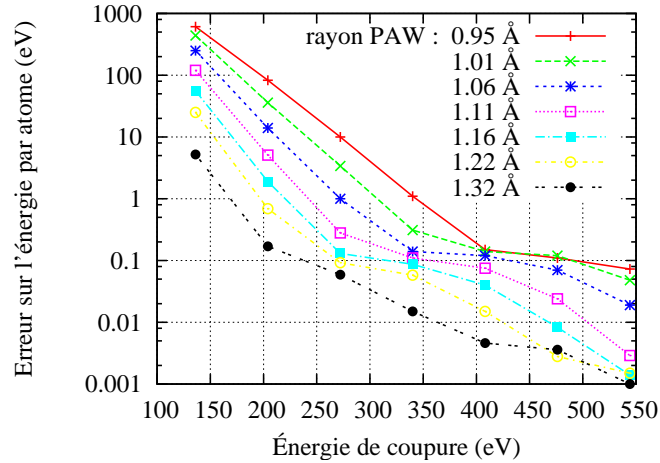


FIG. III.2 – Convergence de l'énergie par atome en fonction de l'énergie de coupure, dans le germanium, selon le rayon de la sphère PAW (en Å). On voit qu'à précision donnée, plus le rayon PAW est grand, plus l'énergie de coupure est faible et donc moins il faut d'ondes planes pour le calcul.

dans le cœur, il sera automatiquement créé une onde partielle de même moment angulaire et dont l'énergie de référence sera l'énergie de l'orbitale. Afin de compléter la base, on peut rajouter des ondes partielles à des énergies différentes de celles des orbitales naturelles de l'atome.

Pour le germanium sans semi-cœur par exemple, qui contient les couches $4s^2$ et $4p^2$ en valence, la base minimale est constituée de deux ondes partielles : une onde partielle de moment orbital 0 (type s), et une de moment orbital 1 (type p) aux énergies des états $4s$ et $4p$. Pour le manganèse sans semi-cœur, qui contient les couches $4s^2$ et $3d^5$ en valence, la base minimum est aussi constituée de deux ondes partielles : une onde partielle de moment 0 (type s), et une de moment 2 (type d) aux énergies des états $4s$ et $3d$. Ces bases minimales sont une première approximation qui peut donner des résultats corrects. Cependant, on peut rajouter une ou plusieurs ondes partielles par moment pour améliorer la précision. C'est ce que nous avons choisi de faire pour nos pseudo-potentiels.

De manière générale, il y a beaucoup moins d'ondes partielles que d'ondes planes, mais elles sont plus coûteuses à traiter puisqu'il faut effectuer un produit scalaire pour appliquer un opérateur. Il ne faut donc pas inclure trop d'ondes partielles dans le pseudo-potentiel. Lors d'un calcul, chaque fonction d'onde va être décomposée sur la base suivante :

- les ondes planes, dont le nombre est déterminé par la taille de la cellule et par l'énergie de coupure ;
- les ondes partielles, dont le nombre est le produit du nombre d'atomes fois le nombre d'ondes partielles par pseudo-potentiel.

Ainsi, si on souhaite simuler un système compact, on aura plutôt intérêt à réduire le nombre d'ondes partielles dans les pseudo-potentiels quitte à augmenter l'énergie de coupure. Si à l'inverse on souhaite simuler des systèmes plus creux, on préférera augmenter le nombre d'ondes partielles pour faire baisser l'énergie de coupure, et donc le nombre d'ondes planes. Cela sera toujours coordonné avec une modification du rayon de la sphère PAW.

Processus de pseudisation et orthogonalisation des projecteurs Le processus de pseudisation consiste à générer les ondes partielles “pseudisées” $\langle \tilde{\phi}_{n,l} |$ et les projecteurs associés $\langle \tilde{p}_{n,l} |$ à partir

des ondes partielles “tout électron” $|\phi_{n,l}\rangle$. Il existe ainsi trois schémas de pseudisation possibles dans ATOMPAW :

- le schéma de Blöchl [28] utilise des fonctions sinus cardinale et une orthogonalisation Gram-Schmidt. Il permet de générer simplement un pseudo-potentiel aux propriétés physiques correctes, mais au détriment de l’efficacité numérique ;
- le schéma de Vanderbilt [179] utilise des polynômes et une orthogonalisation particulière. Il est plus efficace numériquement, mais peut avoir tendance à générer des pseudo-potentiels instables numériquement (voir III 1.2) ;
- le schéma de Rappe-Rabe-Kaxiras-Joannopoulos (RRKJ) [146] utilise des fonctions de Bessel. Il est le plus paramétrable, et donc le plus difficile à maîtriser, mais permet de donner les meilleurs résultats. Il permet d’éviter les problèmes que peuvent rencontrer les deux autres schémas tout en fabriquant un pseudo-potentiel efficace.

Dans le cas du germanium et du manganèse, les deux premiers schéma ne donnent pas des résultats satisfaisants. Nous avons donc utilisé principalement le schéma RRKJ pour nos pseudo-potentiels.

Évaluation de la qualité du pseudo-potentiel Afin d’obtenir une première évaluation de la qualité du pseudo-potentiel, on peut regarder la dérivée logarithmique de la fonction d’onde de moment orbital l au rayon PAW r_c en fonction de l’énergie de l’état :

$$Log_{deriv} = \frac{d \log(\psi_l(E))}{dr} = \frac{\frac{d \psi_l(E)}{dr}}{\psi_l(E)}$$

Cette grandeur donne une idée de la forme de la fonction d’onde au niveau du rayon PAW r_c en fonction de l’énergie de l’état considéré. Ainsi, les énergies basses vont être les état liés, tandis que les énergies hautes seront des états non liés. On peut alors comparer cette grandeur pour le calcul exact (sur la grille) et pour le calcul PAW (sur la base des ondes partielles) et avoir une première idée de la qualité de la base PAW selon le type d’état considéré. S’il y a des électrons en valence qui ont un moment orbital l , alors par construction, la dérivée logarithmique à l’énergie de ces électrons va être la même pour le calcul exact et PAW, puisque l’onde partielle sera parfaitement adaptée à cette énergie. Cependant, les états d’énergies différentes ne seront pas forcément bien décrits (voir FIG. III.3). On pourra alors rajouter une onde partielle adaptée à une autre énergie pour améliorer la description.

La forme générale des dérivées logarithmiques contient souvent une ou plusieurs discontinuités dans la gamme d’énergie de -5 à $+5$ Rydberg. Elle sont le signe d’un changement de forme de fonction d’onde à cette énergie, et donc de la présence d’un état propre. Si on veut pouvoir orthogonaliser facilement les ondes partielles et les projecteurs d’énergies différentes, il peut être intéressant de les placer de part et d’autre de ces discontinuités.

Un problème que l’on peut rencontrer est ce que l’on appelle les états fantômes (*ghost states* en anglais). Il s’agit de discontinuités qui apparaissent lors du calcul PAW mais qui n’existent pas dans le calcul exact. Cela vient en général du processus de pseudisation, et il est souvent nécessaire d’en changer pour régler le problème.

Les dérivées logarithmiques doivent être en bon accord avec les énergies accessibles par les électrons. Ainsi, les hautes énergies ne seront jamais sollicitées lors d’un calcul de l’état fondamental, et les basses énergies ne sont peuplées que si l’on prend en compte les électrons de semi-cœur

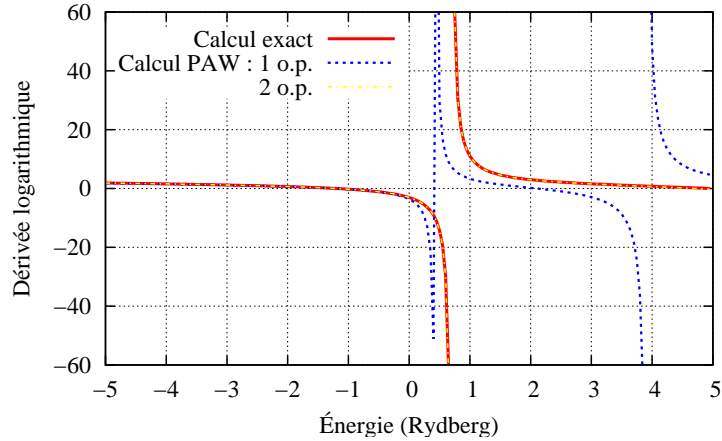


FIG. III.3 – Exemple de dérivées logarithmiques calculées pour une fonction d'onde de moment 0 (type s). On voit que la dérivée logarithmique calculée sur la base PAW avec une seule onde partielle (1 o.p.) n'est pas en bon accord avec le calcul exact sur une large gamme d'énergie. Si on rajoute une autre onde partielle d'énergie de référence 1.5 Rydberg (2 o.p.), on obtient un très bon accord.

dans le calcul. Quoiqu'il en soit, si les dérivées logarithmiques sont en mauvais accord à certaines énergies, il faudra vérifier dans le calcul qu'il n'y a pas d'électrons à ces énergies.

Enfin, la meilleure façon d'améliorer la dérivée logarithmique sur une certaine plage d'énergie n'est pas forcément de mettre un projecteur au milieu de cette plage d'énergie. Il arrive en effet souvent que la dérivée soit bonne à l'énergie de référence (par définition) mais mauvaise juste à côté. Dans ces cas-là, l'ajout d'un projecteur placé judicieusement par rapport aux discontinuités des dérivées logarithmiques peut être une solution, même si cela implique une énergie de référence très différente (plusieurs Rydberg).

L'obtention de bonnes dérivées logarithmiques est un prérequis à un calcul correct, mais la seule manière de s'assurer de la qualité d'un pseudo-potentiel est de tester les propriétés physiques qu'il reproduit. Cependant, les pseudo-potentiels n'étant pas la seule approximation que nous utilisons, et surtout pas la plus importante, il peut être difficile de juger de la qualité d'un pseudo-potentiel en se comparant directement à l'expérience. Ainsi, nous avons préféré nous comparer dans un premier temps à des résultats obtenus dans les mêmes conditions en changeant seulement le pseudo-potentiel. Nous avons choisi comme point de comparaison les pseudo-potentiels de Krack sur une base HGH [100] puisqu'ils sont réputés pour leur qualité physique. Par ailleurs, ils utilisent les mêmes fonctionnelles d'échange-corrélation (LDA-PW [142] et GGA-PBE [141]). Nous ne comparerons pas dans cette partie nos résultats avec d'autres résultats numériques de la bibliographie puisque les conditions de calculs sont potentiellement différentes. Par ailleurs, nous limiterons la comparaison à l'expérience au strict minimum. La comparaison aux expériences sera abordée dans le chapitre suivant (CHAP. IV).

Nous sommes intéressés dans notre cas principalement par les propriétés structurales et magnétiques. Nous avons donc utilisé quatre grandeurs pour comparer les pseudo-potentiels :

- le paramètre de maille d'une phase condensée ;
- le module de compressibilité de cette phase condensée ;
- l'énergie de cohésion, qui est l'énergie qui lie les atomes dans cette phase condensée ;
- le moment magnétique porté par l'atome quand c'est le cas.

Afin de déterminer le paramètre de maille et le module de compressibilité, nous avons calculé l'énergie totale à différents paramètres de mailles. Nous avons ensuite gardé les résultats pour lesquels l'énergie par atome ne dépassait pas 8 meV par rapport à l'énergie de l'état fondamental. Nous avons enfin ajusté cette dizaine de points par une loi d'état de Murnaghan [126] :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left(\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right) - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (\text{III.1})$$

On obtient ainsi le volume d'équilibre V (donc le paramètre de maille) et le module de compressibilité B_0 . Un ajustement dans le cas du germanium est donné FIG. III.4.

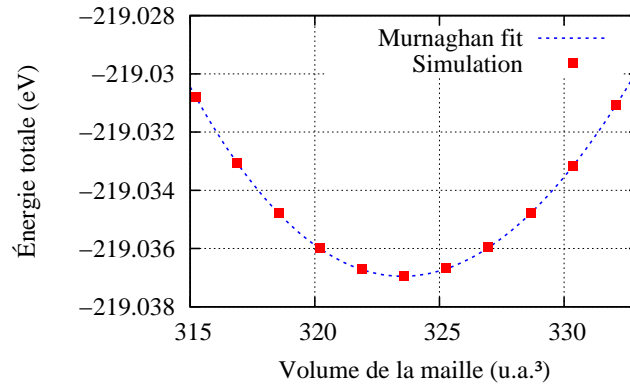


FIG. III.4 – Énergie totale en fonction du volume pour le germanium diamant, ajustés par une loi de Murnaghan [126] (EQU III.1).

La détermination numérique de l'énergie de cohésion est simplement la différence d'énergie entre l'atome dans la phase condensée et l'atome seul. Pour calculer cette dernière énergie, nous avons simulé les atomes dans des boîtes de 12 Å de côté, ce qui assure une convergence sur l'énergie totale de l'ordre du meV. La valeur expérimentale de cette énergie de cohésion est obtenue en sommant l'énergie de fusion et l'énergie de vaporisation.

Le moment magnétique est obtenu en faisant la différence entre la population des électrons de spin *up* et des électrons de spin *down*. En multipliant ce nombre d'électrons par le moment porté par chaque électron, soit un magnéton de Bohr (μ_B), on a directement le moment magnétique en μ_B . Cette différence peut être effectuée sur toute la cellule ou à l'intérieur d'une sphère centrée sur un atome particulier. Dans les tests présentés dans ce chapitre, nous ne comparerons que les moments totaux portés par les cellules entières.

Problèmes de convergence numérique Si générer un pseudo-potentiel avec de bonnes propriétés physiques peut sembler relativement simple, il en est tout autre d'un pseudo-potentiel alliant ces bonnes propriétés physiques à la stabilité numérique. En effet, il ne faut pas oublier que les projecteurs $\langle \tilde{p}_i |$ doivent être orthogonaux aux pseudo-ondes partielles $|\tilde{\phi}_j\rangle$, et vérifient donc la relation $\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{ij}$. Or, lorsque deux ondes partielles de même moment sont associées à des énergies trop proches par exemple, cette condition d'orthogonalisation impose une grande disparité de normes entre les deux fonctions. Ainsi, si la première fonction a une norme raisonnable (FIG III.5 a), la deuxième aura une norme très grande (ou très petite) et le projecteur associé aura une norme très

petite (très grande) (FIG III.5 b)) afin de compenser lors de la projection $\langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle$. Mathématiquement, cela ne pose pas de problème, mais numériquement, la sommation de très petits et très grands nombres va provoquer des instabilités dans le processus auto-cohérent, qui mènent en général à une divergence du calcul, et à des pseudo-potentiels inutilisables.

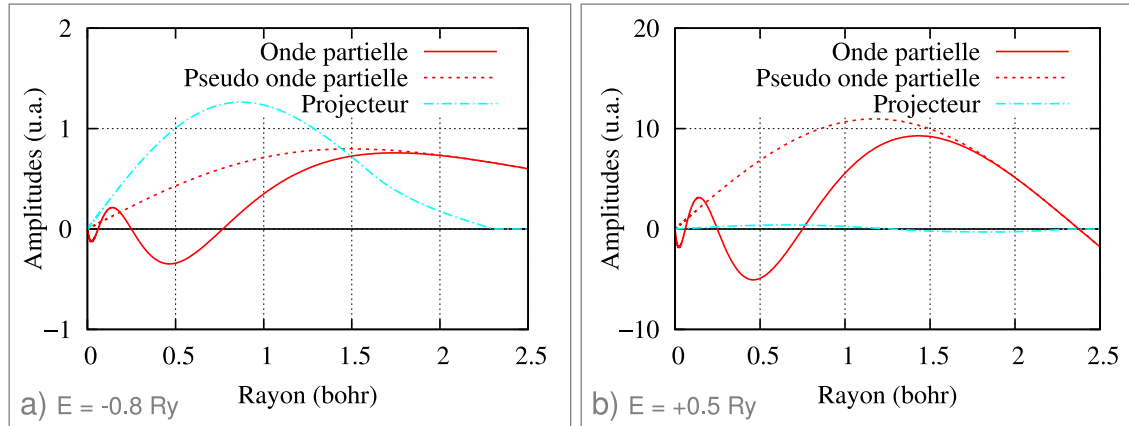


FIG. III.5 – Les ondes partielles, pseudo-ondes partielles et projecteurs associés à deux énergies proches, pour le même moment d'un atome. On voit que le premier projecteur a une norme comparable à l'onde partielle associée, ce qui n'est pas le cas du second. A noter aussi la différence d'échelle de l'axe des ordonnées entre les deux graphiques. On est amené dans ce genre de cas à jouer sur les paramètres du pseudo-potentiel pour rétablir un meilleur équilibre.

Ce genre de phénomène peut être lié à la proximité des énergies de référence, mais aussi à un état de cœur trop proche, ou à une particularité atomique... Pour éviter ces différences de norme entre une onde partielle et le projecteur, on est amené à jouer sur l'énergie des ondes partielles, le rayon PAW r_c , les rayons des projecteurs, les schémas de pseudisation... Ces ajustements vont fréquemment dans le sens d'une dégradation des qualités physiques du pseudo-potentiel. C'est donc un ajustement délicat. Un certain nombre de règles générales sont données dans le manuel d'ATOMPAW [174] et sur la page web d'ABINIT dédiée à la génération de pseudo-potentiels [1], mais la zoologie des problèmes est si vaste qu'un grand nombre d'essais est souvent nécessaire à la résolution de ce genre de problème. Avec la pratique et l'expérience vient la capacité à trouver un paramétrage optimal du pseudo-potentiel.

Enfin, lorsque tous les paramètres nécessaires à la génération du pseudo-potentiel ont été déterminés, il faut procéder à une étude de convergence des paramètres physiques reproduits en fonction de l'énergie de coupure afin de déterminer celle qui devra être utilisée pour le calcul. Si celle-ci est trop importante, il faudra recommencer la génération du pseudo-potentiel.

À retenir La génération de pseudo-potentiels consiste donc à trouver les paramètres qui satisfont à la fois exactitude physique et rapidité numérique. La difficulté réside dans les nombreux paramètres ajustables et des aller-retour nécessaires entre génération et simulation. Cela peut s'apparenter à une démarche heuristique sous-tendue par des principes généraux émanant de la théorie. Le lecteur voulant s'initier à la génération de pseudo-potentiel avec ATOMPAW est invité à consulter le manuel d'ATOMPAW [174] et le très bon tutoriel dédié à la génération de pseudo-potentiel proposé sur le site web d'ABINIT [1].

III 2 Détermination des paramètres

III 2.1) Le germanium

Nous allons maintenant nous intéresser spécifiquement à la génération d'un pseudo-potential PAW pour le germanium. Cet élément a le numéro atomique 32. Sa configuration électronique est $[Ar]3d^{10}4s^24p^2$. Nous avons représenté les états des couches externes de l'atome dans le vide sur la figure III.6, pour les électrons de spin *up* et *down*. En effet, dans le vide, l'atome neutre porte un moment magnétique de $2 \mu_B$.

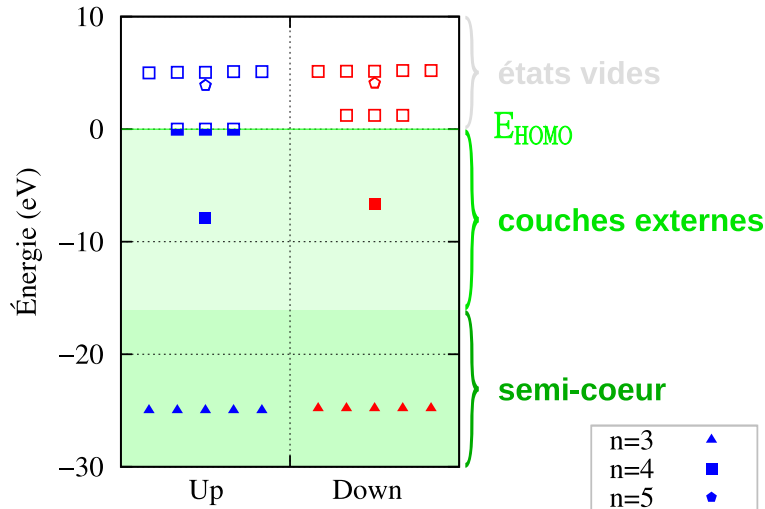


FIG. III.6 – Les états des couches externes de l'atome de germanium dans le vide : $3d\ 4s\ 4p\ 5s\ 4d$. Les données sont obtenues par calcul *ab initio*. Le niveau HOMO est arbitrairement mis à zéro. Les points semi-pleins sont partiellement occupés ($\frac{2}{3}$)

Pour le calcul de référence “tout électron”, nous avons utilisé une grille de 2000 points (valeur classique), et nous avons choisi de prendre en compte les effets relativistes pour les électrons de cœur. La configuration électronique de référence est la configuration non polarisée en spin de plus basse énergie de l'atome neutre.

La première étape est de choisir les électrons qui seront figés dans le cœur, et ceux qui seront “en valence”. Deux alternatives sont possibles : mettre en valence les électrons de semi-cœur $3d$, ce qui fait 14 électrons de valence ($3d^{10}4s^24p^2$), ou ne mettre que les deux couches externes ce qui ne fait plus que 4 électrons de valence ($4s^24p^2$). Les électrons de semi-cœur ne sont pas extrêmement profonds (25 eV pour les $3d$), et même si la couche $3d$ est complète, elle est polarisable. Cet effet est non négligeable, notamment pour le calcul de la structure de bandes électronique du germanium diamant. Cependant, les pseudo-potentiels proposés pour le germanium ne les incluent généralement pas en valence. En effet, ce sont les couches $4s$ et $4p$ qui font la chimie de cet élément, notamment via l'hybridation sp^3 dans la structure diamant. Mais surtout, passer de 4 à 14 électrons représente une augmentation significative du coût de calcul, tant au niveau des degrés de liberté que du nombre d'orbitales ou de l'énergie de coupure (pour les pseudo-potentiels à norme conservée notamment). De tels pseudo-potentiels seraient donc virtuellement inutilisables pour les calculs de défauts dans une matrice de germanium, et c'est là la raison principale de leur absence. Afin de nous assurer qu'ils ne sont pas indispensables pour les propriétés qui nous intéressent, nous avons généré les deux pseudo-potentiels et les avons comparés.

Nous allons donc présenter les résultats pour les dérivées logarithmiques et les amplitudes des ondes partielles et des projecteurs. Nous évaluerons ensuite l'énergie de coupure requise pour obtenir la convergence des propriétés physiques. Nous comparerons enfin les caractéristiques de nos pseudo-potentiels aux pseudo-potentiels existants HGH-KRACK [100] et aux données expérimentales. Nous utiliserons pour ce faire l'atome isolé et l'atome dans la phase diamant III.7.

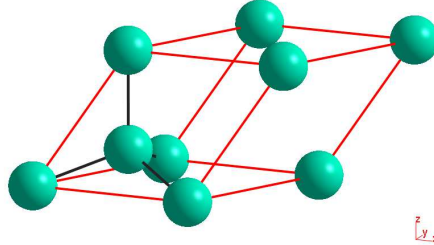


FIG. III.7 – La maille élémentaire du germanium en phase diamant. Elle contient deux atomes.

Germanium avec semi-cœur en valence ($3d4s4p$) Nous avons choisi un rayon PAW de 1.16 Å (2.2 Bohr) puisque la distance interatomique dans le germanium diamant est de 2.45 Å expérimentalement (2.5 Å en GGA). Le moment maximum des ondes partielles est 2 (orbitale type d). Nous avons utilisé pour ce pseudo-potentiel deux ondes partielles par moment angulaire, ce qui fait un total de 6 ondes partielles. Il y a pour chaque moment une onde partielle associée (via l'énergie) à un état peuplé, et une onde partielle à une énergie que nous avons fixée. Le schéma choisi est RRKJ [146] avec une orthogonalisation de type Gram-Schmidt. On peut voir sur la figure III.8 que les dérivées logarithmiques du calcul PAW sont en bon accord avec le calcul exact, et que les projecteurs sont de mêmes amplitudes que les ondes partielles. C'est donc, a priori, un pseudo-potentiel de qualité qui ne va pas être instable.

Germanium sans semi-cœur en valence ($4s4p$) Nous avons choisi un rayon PAW de 1.22 Å (2.3 Bohr) pour des raisons de stabilité numérique. Ce rayon est un peu plus grand que pour le pseudo-potentiel sans semi-cœur, mais toujours inférieur à la moitié de la distance entre deux atomes de germanium dans le diamant. Le moment maximum des ondes partielles est toujours 2 (orbitale type d). Il y a aussi deux ondes partielles par moment angulaire, mais à la différence du pseudo-potentiel sans semi-cœur, aucune des deux ondes partielles de l'orbitale type d n'est associée à un état peuplé du calcul exact puisque les électrons $3d$ sont figés dans le cœur. Le schéma choisi est toujours RRKJ [146] mais avec une orthogonalisation de type Vanderbilt. On peut ainsi voir sur la figure III.9 que les dérivées logarithmiques du calcul PAW sont en bon accord avec le calcul exact pour les orbitales de type s et p . Concernant les dérivées logarithmiques de l'orbitale de type d , on peut voir une différence à basse énergie (-2 Rydberg) dans la zone où se situent les électrons $3d$. Cela ne pose pas de problème puisque les électrons dans nos calculs sans semi-cœur ne descendent jamais en dessous de -0.6 Rydberg, énergie à laquelle les dérivées sont bonnes. On peut quand même préciser que la génération des deux ondes partielles de type d a été problématique, et ce du fait qu'elles ne sont pas peuplées en électrons de valence lors de la génération. C'est ce problème qui nous a forcé à augmenter le rayon PAW. Concernant les projecteurs, ils sont là encore de même amplitude que les ondes partielles. C'est donc aussi, a priori, un pseudo-potentiel aux bonnes propriétés physiques qui ne sera pas instable.

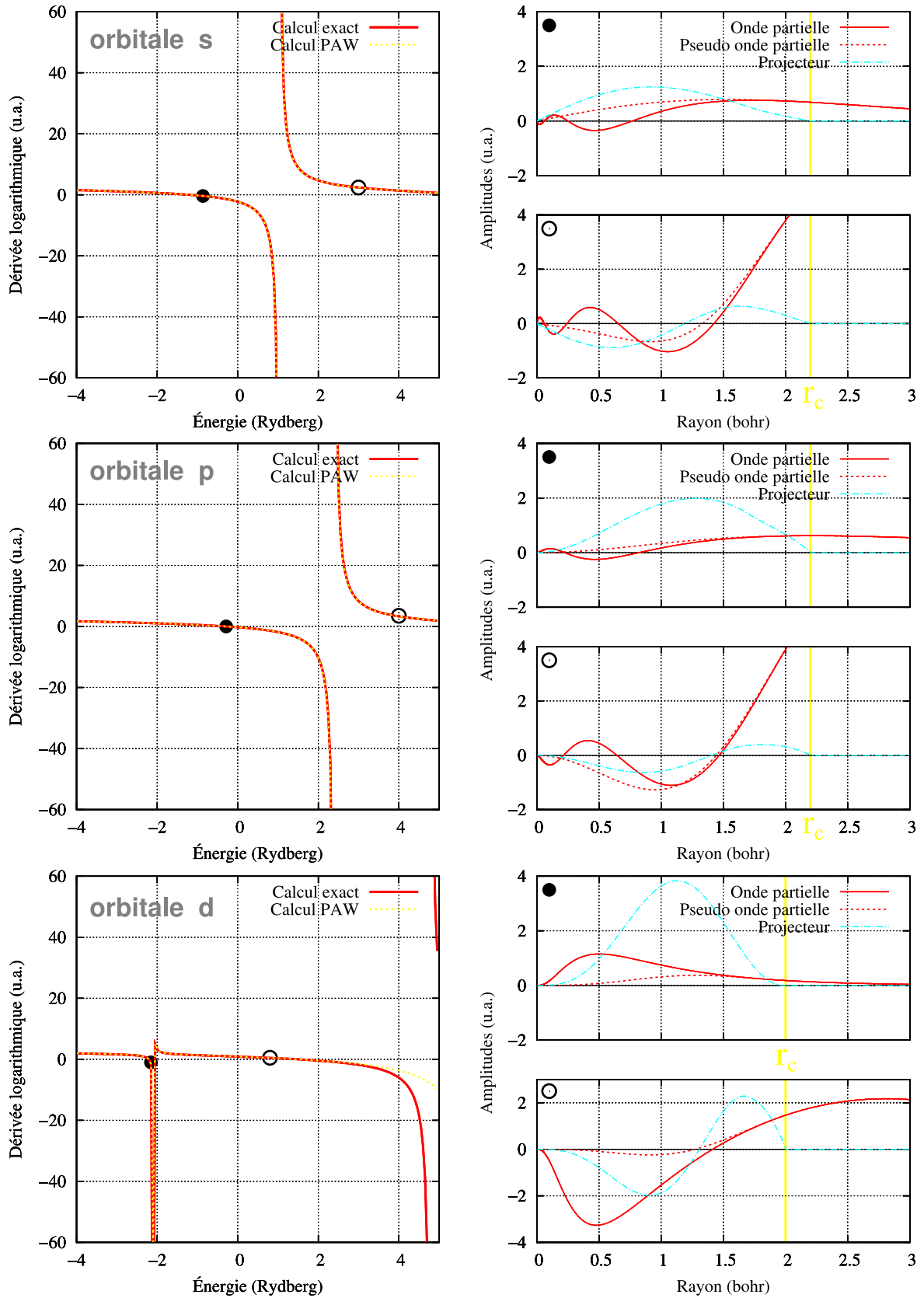


FIG. III.8 – Germanium avec semi-cœur : dérivées logarithmiques, ondes partielles et projecteurs pour les moments 0 (orbitale type s), 1 (orbitale type p) et 2 (orbitale type d). Les disques sur les dérivées logarithmiques (à gauche) montrent l'énergie de référence des ondes partielles (à droite). Ils sont pleins lorsque les états sont occupés dans la configuration électronique de référence.

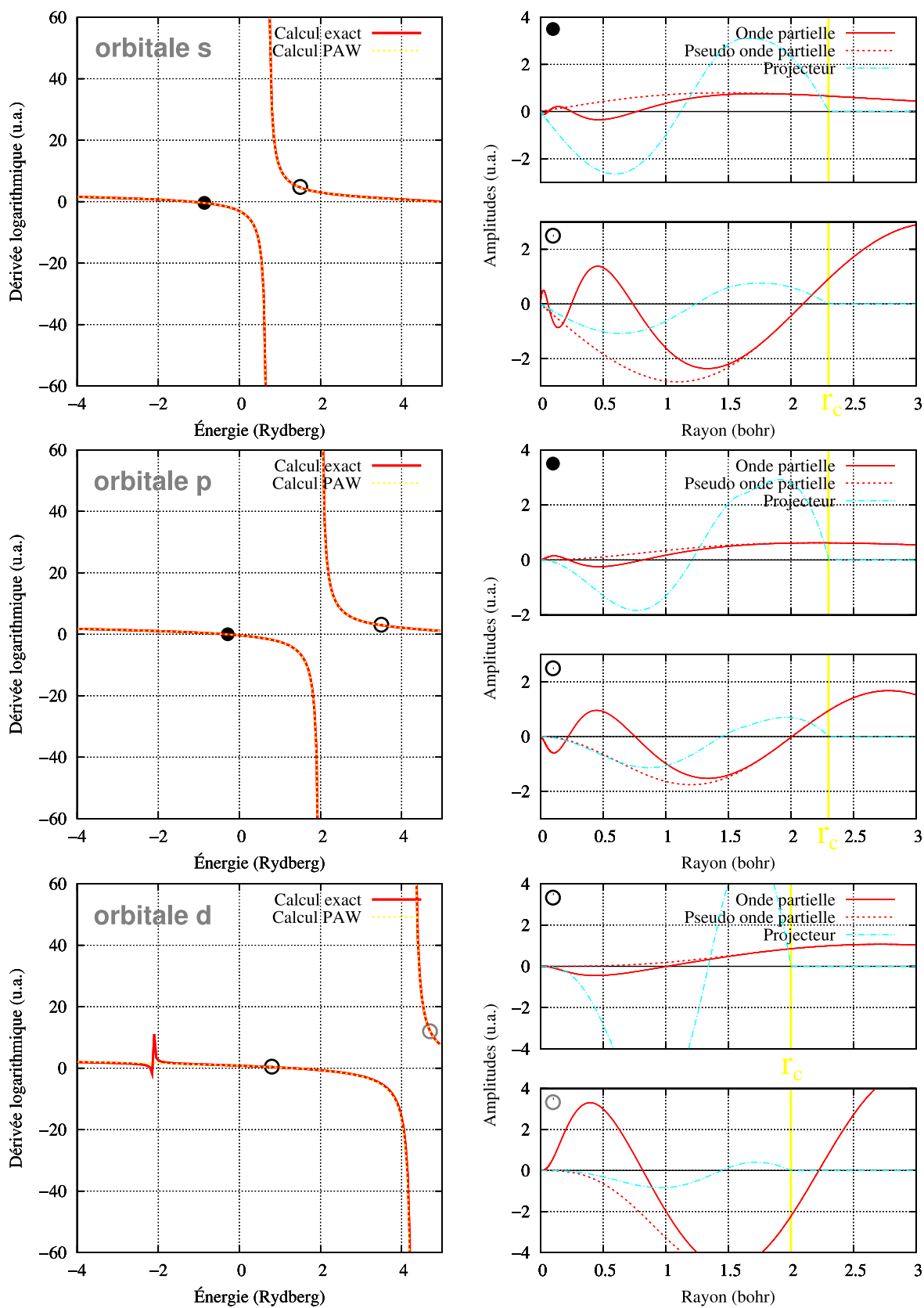


FIG. III.9 – *Germanium sans semi-cœur* : dérivées logarithmiques, ondes partielles et projecteurs pour les moments 0 (orbitale type s), 1 (orbitale type p) et 2 (orbitale type d). Les disques sur les dérivées logarithmiques (à gauche) montrent l'énergie de référence des ondes partielles (à droite). Ils sont pleins lorsque les états sont occupés dans la configuration électronique de référence.

Énergie de coupure des pseudo-potentiels Pour évaluer l'énergie de coupure requise par ces deux pseudo-potentiels, il faut étudier la convergence des paramètres qui nous intéressent en fonction de cette énergie (FIG III.10, III.12 et III.10). On voit tout d'abord que les grandeurs physiques convergent moins vite pour le pseudo-potential avec semi-cœur que pour celui sans. On voit ensuite que le paramètre de maille est assez rapidement convergé (0.1% d'erreur pour des énergies de coupures de 100 eV et 300 eV selon le pseudo-potential), alors que le module de compressibilité est plus exigeant (énergies de coupures de 270 eV et presque 500 eV pour la même précision). On peut expliquer cela par le fait que le paramètre de maille est issu d'une dérivée simple de l'énergie, alors que le module de compressibilité l'est d'une dérivée seconde par rapport à l'énergie. Elle est donc plus sensible à la précision. On peut donc en conclure que pour avoir des résultats avec une précision suffisante, on utilisera une énergie de coupures de 108 eV (8Rydberg) pour le pseudo-potential sans semi-cœur et 340 eV (25 Rydberg) pour le pseudo-potential avec semi-cœur.

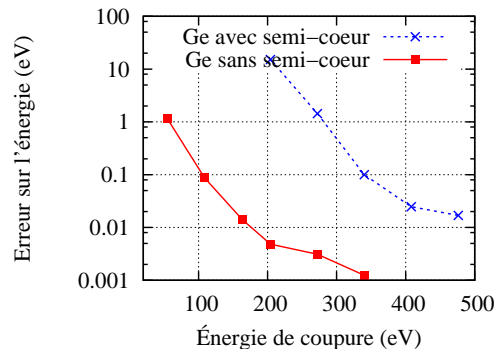


FIG. III.10 – Convergence de l'énergie par atome en fonction de l'énergie de coupure selon le pseudo-potential.

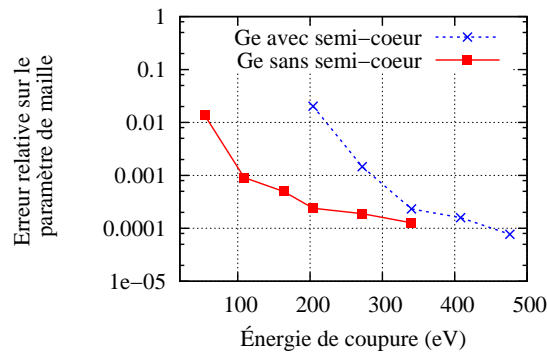


FIG. III.11 – Convergence du paramètre de maille en fonction de l'énergie de coupure selon le pseudo-potential.

III 2.2) Le manganèse

Passons à la génération d'un pseudo-potential PAW pour le manganèse. Cet élément a le numéro atomique 25. Sa configuration électronique est $[Ar]3d^54s^2$. Nous avons représenté les états des couches externes de l'atome dans le vide sur la figure III.13, pour les électrons de spin *up* et *down*. Les règles de Hund sont bien vérifiées et l'atome neutre porte un moment magnétique de $5 \mu_B$.

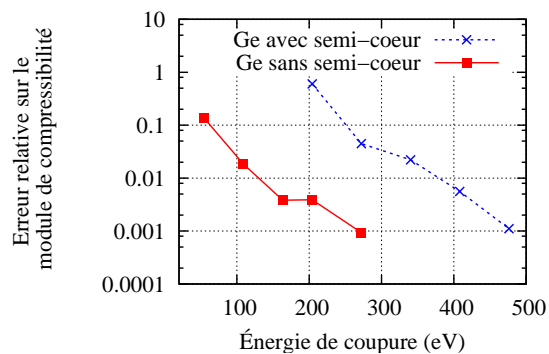


FIG. III.12 – Convergence du module de compressibilité en fonction de l'énergie de coupure selon le pseudo-potential.

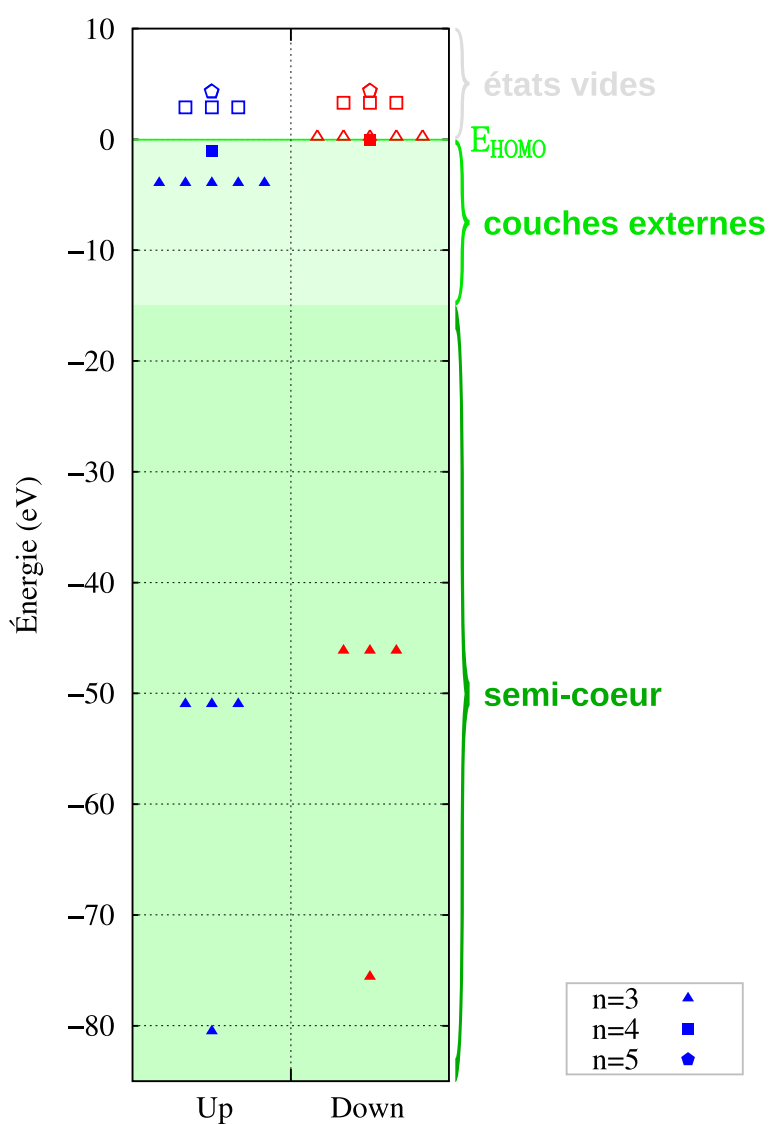


FIG. III.13 – Les états des couches externes de l'atome de manganèse dans le vide : 3s 3p 3d 4s 4p 5s. Les données sont obtenues par calcul *ab initio*. Le niveau HOMO est arbitrairement mis à zéro.

De la même manière que pour le manganèse, nous avons utilisé pour le calcul de référence “tout électron” un grille radiale de 2000 points, et nous avons choisi de prendre en compte les effets relativistes pour les électrons de cœur. La configuration électronique de référence est la configuration non polarisée en spin de plus basse énergie de l’atome neutre.

Concernant les électrons qui seront “en valence”, là encore deux alternatives sont possibles : mettre en valence les électrons de semi-cœur $3s$ et $3p$, ce qui fait 15 électrons en valence ($3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$), ou ne mettre que les deux couches externes ce qui ne fait plus que 7 électrons en valence ($3d^5 4s^2$). Ici, à l’opposé du germanium, bien que les électrons de semi-cœur soient assez profonds (50 eV pour les $3p$, 80 eV pour les $3s$), les pseudo-potentels proposés pour le manganèse les incluent en général en valence. Cela est sans doute dû à la difficulté à générer un pseudo-potentiel viable sans les électrons de semi-cœur.

Comme pour le germanium, nous allons présenter les résultats pour les dérivées logarithmiques et les amplitudes des ondes partielles et des projecteurs, puis nous évaluerons l’énergie de coupure et nous comparerons enfin les caractéristiques de nos pseudo-potentels aux pseudo-potentels existants HGH-KRACK [100] et aux données expérimentales. Concernant les données expérimentales, la phase condensée du manganèse stable à basse température est la phase Mn_α qui comprend 56 atomes dans sa maille élémentaire, et dont le magnétisme est non-colinéaire [121, 78]. Il paraît donc difficile d’utiliser cette phase pour faire des expériences de convergence. Au dessus de 980K, c’est la phase Mn_β [121, 71] qui est stable. Là encore, la maille élémentaire contient 20 atomes, et le magnétisme est non-colinéaire. Puis au dessus de 1350K, c’est la phase $Mn \gamma$ [121, 58] qui devient stable. Cette fois-ci c’est une phase cubique à face centrée FCC qui contient donc un seul atome dans sa maille élémentaire (voir FIG. III.14). Nous avons donc choisi cette phase pour comparer tous les pseudo-potentels. La comparaison directe à l’expérience sera difficile puisque la valeur expérimentale du paramètre de maille a été mesurée à 1100°C. Néanmoins, nous nous contenterons dans ce chapitre de comparer les pseudo-potentels entre eux. Nous comparerons plus profondément simulation et expérience dans le chapitre suivant (CHAP. IV).

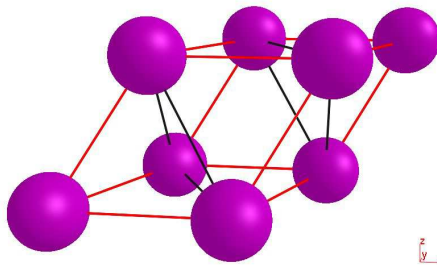


FIG. III.14 – La maille élémentaire du manganèse $Mn \gamma$, une phase compacte CFC stable à haute température ($> 1200 K$). Nous l’avons utilisée pour comparer les pseudo-potentels entre eux.

Manganèse avec semi-cœur en valence ($3s3p3d4s$) Au début de la thèse, aucun pseudo-potentiel du manganèse n’était proposé pour ABINIT. Nous avons donc généré notre propre pseudo-potentiel. Récemment cependant, N. Holzwarth et collaborateurs proposent sur le site d’ATOMPW un pseudo-potentiel avec les électrons de semi-cœur. Nous allons donc présenter les deux pseudo-potentels et en profiter pour les comparer. Nous parlerons dans le premier cas de “notre pseudo-potentiel”, par opposition au “pseudo-potentiel proposé pour ABINIT”.

Concernant notre pseudo-potential, nous avons choisi un rayon PAW de 1.16 Å (2.2 Bohr) pour être compatible avec la simulation dans le germanium diamant tout en ayant une énergie de coupure la plus basse possible. Le moment maximum des ondes partielles est 2 (orbitale type d). Nous avons utilisé pour ce pseudo-potential 2 ondes partielles pour les moments angulaires 0 (type s) et 2 (type d), et 3 ondes partielles pour le moment angulaire 1 (type p). Cela fait donc 7 ondes partielles au total. Les deux ondes partielles de type s sont associées aux états peuplés $3s$ et $4s$. Sur les trois ondes partielles de type p , la première est associée à l'état peuplé $3p$, la deuxième est associée à l'état vide $4p$ et la troisième est fixée à une énergie plus haute que nous avons choisie. Quant aux deux ondes partielles de type d , l'une est associée à l'état peuplé $3d$ et l'autre à une énergie supérieure. Le schéma de pseudisation est celui de Blöchl [28].

Le pseudo-potential proposé sur le site diffère sur 4 points :

- le rayon PAW est de 1.0 Å (1.9 Bohr) ;
- il n'y a que deux ondes partielles pour le moment angulaire 1 (type p), et ce sont les mêmes que les deux premières du nôtre ;
- l'énergie de référence de l'onde partielle de type d non associée à l'état $3d$ est plus haute de 0.5 Rydberg ;
- le schéma de pseudisation est celui de Vanderbilt [179].

En terme d'efficacité numérique, cette différence dans les paramètres va avoir une conséquence majeure : le rayon étant plus petit, l'énergie de coupure sera plus grande, donc les calculs seront plus lourds, notamment pour les grands systèmes contenant peu d'atomes de manganèse. Le pseudo-potential proposé n'est donc pas adapté à l'étude des défauts isolés dans une matrice de germanium, comme nous souhaitons le faire dans un premier temps.

Comparons maintenant l'effet de ces paramètres sur les dérivées logarithmiques et les amplitudes des ondes partielles et des projecteurs (figures III.15 et III.16). On peut tout d'abord remarquer que la réduction du rayon PAW a pour principal effet de repousser les discontinuités des dérivées logarithmiques associées à des états non liés à de plus hautes énergies. En conséquence, la troisième onde partielle pour les orbitales de type p devient inutile dans le pseudo-potential proposé pour ABINIT. Les dérivées logarithmiques sont dans les deux pseudo-potentiels en bon accord avec le calcul exact. En ce qui concerne les amplitudes des projecteurs et les ondes partielles, on remarque qu'elles sont plus proches pour notre pseudo-potential que pour celui proposé. Ce comportement est dû à l'utilisation du schéma de Blöchl dans notre cas, contre celui de Vanderbilt dans l'autre. Quoi qu'il en soit, les ordres de grandeur ne sont pas assez différents pour causer des problèmes numériques. Les deux pseudo-potentiels semblent donc assez proches en terme de qualité physique.

Manganèse sans semi-cœur en valence ($3d4s$) Les paramètres sont assez proches de notre pseudo-potential avec semi-cœurs. Les deux grandes différences sont d'une part l'absence des ondes partielles associées aux orbitales $3s$ et $3p$, et d'autre part le schéma de pseudisation qui est cette fois RRKJ [146]. Il en découle plusieurs conséquences comme on le voit sur la figure III.17 : (i) il faut rajouter une onde partielle d'énergie de référence 1.5 Rydberg pour bien décrire l'orbitale de type s , (ii) la discontinuité de la dérivées logarithmique de l'orbitale type p à -4 Rydberg n'est pas reproduite par le calcul PAW, mais de même que pour le germanium sans semi-cœur, ce n'est pas un problème puisque cette basse énergie n'est jamais atteinte dans les calculs, et (iii) une seule onde partielle d'énergie de référence -0.5 Rydberg est suffisante pour assurer une bonne similitude de la dérivée logarithmique de l'orbitale type p sur une large gamme d'énergie, de -3 à +1 Rydberg, ce qui couvre la gamme utile pour nos calculs. En fait, l'ajout d'une autre onde partielle pour améliorer le calcul PAW pose des problèmes d'orthogonalisation. Nous avons cependant pu vérifier dans le cas du manganèse substitutionnel que l'amélioration de la dérivée logarithmique de l'orbitale type p n'avait pas d'effet notable (différence sur l'énergie de formation inférieure à quelques meV). Ce

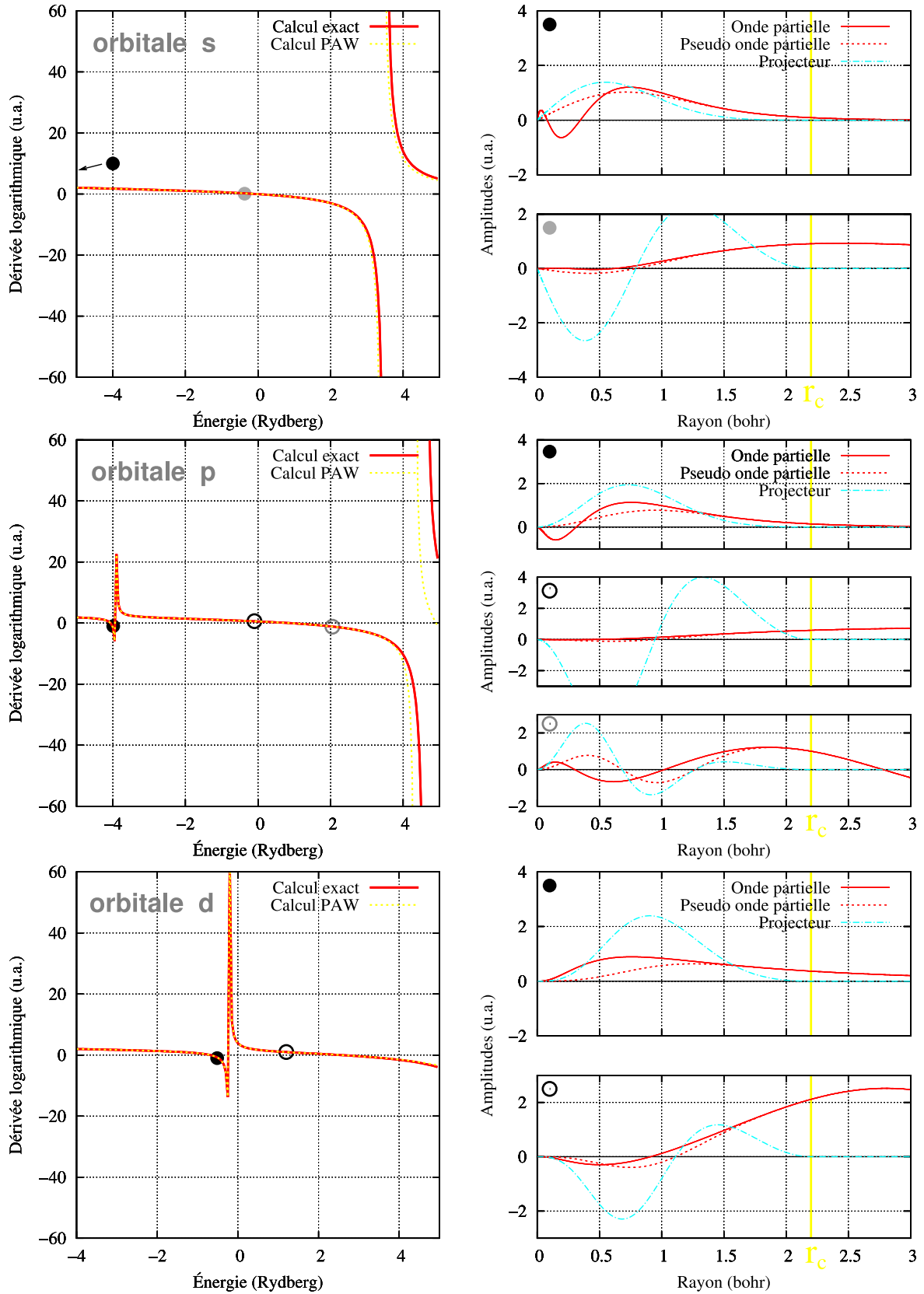


FIG. III.15 – Manganèse avec semi-cœur, notre pseudo-potentiel : dérivées logarithmiques, ondes partielles et projecteurs pour les moments 0 (orbitale type s), 1 (orbitale type p) et 2 (orbitale type d). Les disques sur les dérivées logarithmiques (à gauche) montrent l'énergie de référence des ondes partielles (à droite). Ils sont pleins lorsque les états sont occupés dans la configuration électronique de référence.

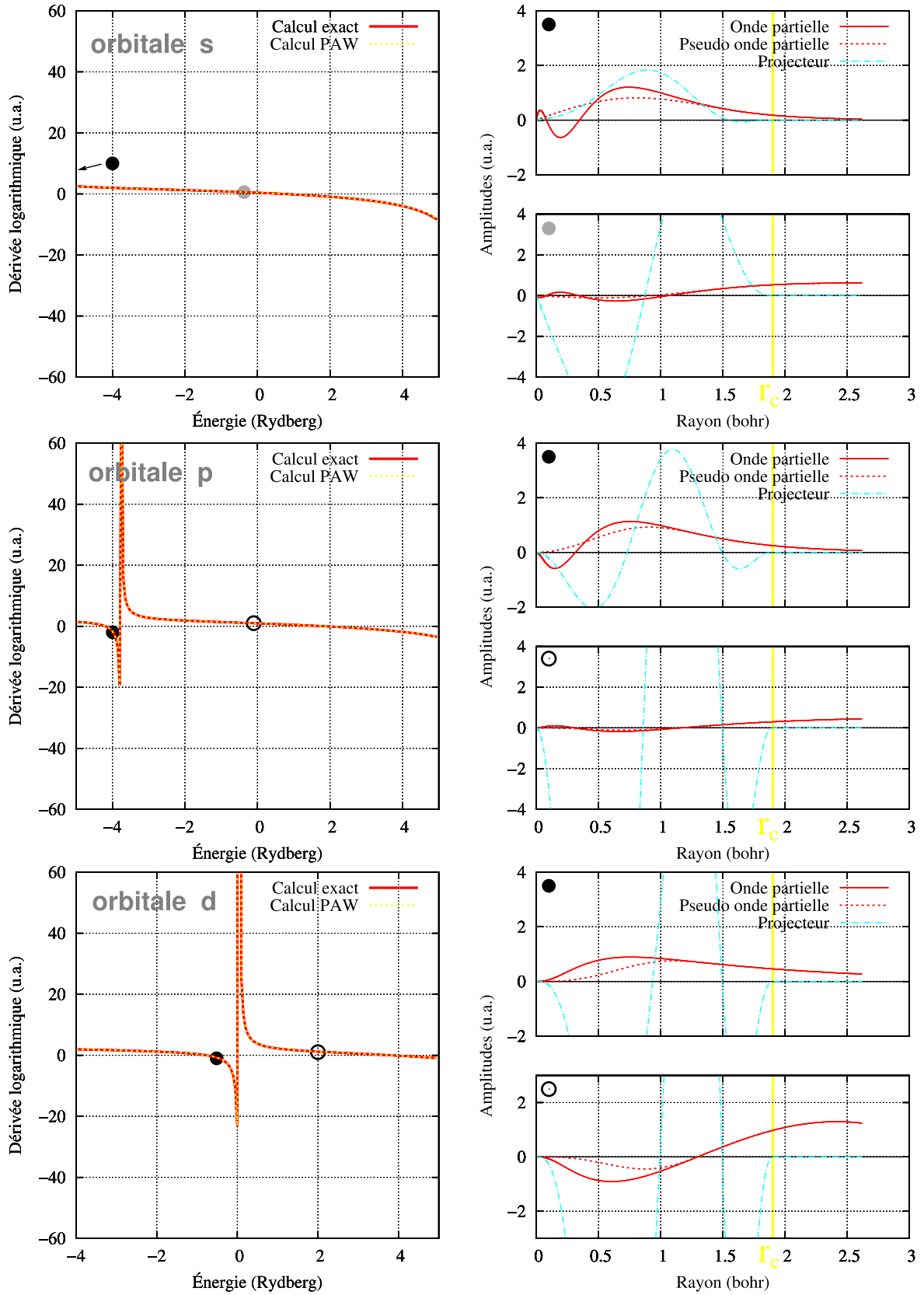


FIG. III.16 – Manganèse avec semi-cœur proposé pour ABINIT [174] : dérivées logarithmiques, ondes partielles et projecteurs pour les moments 0 (orbitale type s), 1 (orbitale type p) et 2 (orbitale type d). Les disques sur les dérivées logarithmiques (à gauche) montrent l'énergie de référence des ondes partielles (à droite). Ils sont pleins lorsque les états sont occupés dans la configuration électronique de référence.

cas est le plus critique, puisque l'hybridation sp^3 est impliquée et donc les orbitales p doivent être bien décrites. Les données de l'orbitale de type d sont quant à elles pratiquement inchangées. Enfin, les amplitudes des projecteurs et des ondes partielles sont proches, ce qui est bon pour la stabilité numérique.

Énergie de coupure des pseudo-potentiels Nous avons étudié la convergence des paramètres qui nous intéressent (énergie, paramètre de maille et module de compressibilité) en fonction de l'énergie de coupure pour les trois pseudo-potentiels (FIG III.10, III.12 et III.10). Comme dans le cas du germanium, le pseudo-potential sans semi-cœurs en valence converge plus vite que les deux autres. Par ailleurs, notre pseudo-potential est plus efficace que celui proposé pour ABINIT comme on s'y attendait. Et si cette différence ne semble pas si grande, c'est parce que nous utilisons le schéma de Blöchl, alors que le pseudo-potential proposé utilise celui de Vanderbilt. Et comme on le sait, le premier est moins efficace que le second. Cependant, si on s'intéresse à l'énergie de coupure requise pour la double grille (qui permet d'exprimer la densité pour le calcul de l'énergie d'échange corrélation) on s'aperçoit que le pseudo-potential proposé est beaucoup plus gourmand que le nôtre, puisqu'il requiert 80 Rydberg pour cette grille, contre 60 Rydberg pour le nôtre et 40 Rydberg pour le pseudo-potential sans semi-cœurs. Finalement, à la vue de ces résultats, on utilisera une énergie de coupures de 272 eV (20Rydberg) pour le pseudo-potential sans semi-cœur, 480 eV (35 Rydberg) pour notre pseudo-potential avec semi-cœur et 540 eV (40 Rydberg) pour le pseudo-potential avec semi-cœur proposé depuis le site d'ABINIT.

À retenir *Nous venons de générer quatre pseudo-potentiels : pour le germanium et le manganèse, avec ou sans les électrons de semi-cœur. Nous avons pu constater que le gel des électrons de semi-cœur, notamment dans le cas du manganèse, permettait de diviser l'énergie de coupure requise par deux, ce qui se traduit directement en temps de calcul et en empreinte mémoire.*

Nous allons maintenant évaluer la qualité physique de ces pseudo-potentiels.

III 3 Différents pseudo-potentiels, différentes physiques ?

Nous allons maintenant comparer les pseudo-potentiels et voir dans quelle mesure ils reproduisent une physique identique, comme il devraient. Nous utiliserons bien sûr ce que nous avons créés ou trouvés sur le site d'ATOMPAW mais aussi les pseudo-potentiels norme conservée HGH-KRACK. Nous testerons aussi, quand c'est possible, les deux fonctionnelles d'échange-corrélation classiques : la LDA et la GGA.

III 3.1) Évaluation de la qualité physique des pseudo-potentiels générés

Nous nous intéresserons dans un premier temps indépendamment aux pseudo-potentiels de germanium, puis à ceux de manganèse. Nous avons pour cela utilisé deux systèmes distincts. Un premier point de comparaison est l'atome isolé, pour lequel on peut confronter les énergies des états pour les différents pseudo-potentiels. Les calculs sont alors effectués dans des cellules de 12 Å de côté, ce qui assure une convergence sur l'énergie totale de l'ordre du meV.

Nous avons ensuite calculé les propriétés des phases condensées (germanium diamant et manganèse γ), et plus spécifiquement :

- le paramètre de maille d'équilibre ;

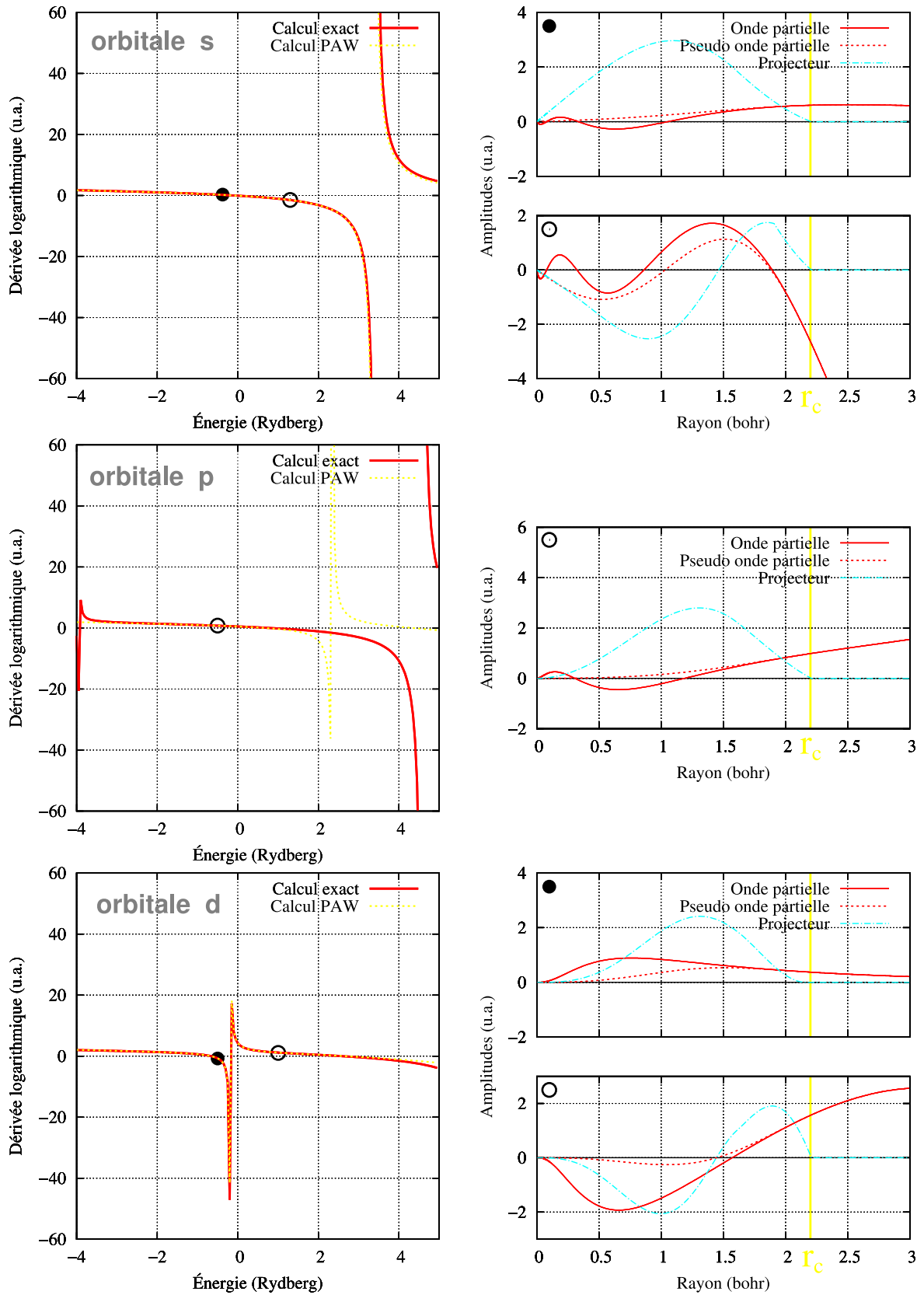


FIG. III.17 – Manganèse sans semi-cœur : dérivées logarithmiques, ondes partielles et projecteurs pour les moments 0 (orbitale type s), 1 (orbitale type p) et 2 (orbitale type d). Les disques sur les dérivées logarithmiques (à gauche) montrent l'énergie de référence des ondes partielles (à droite). Ils sont pleins lorsque les états sont occupés dans la configuration électronique de référence.

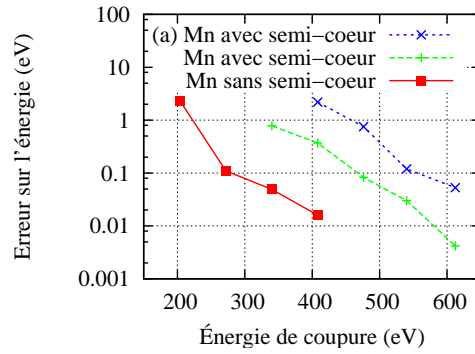


FIG. III.18 – Convergence de l'énergie par atome en fonction de l'énergie de coupure selon le pseudo-potentiel. Le pseudo-potentiel (a) est celui proposé depuis le site d'ABINIT.

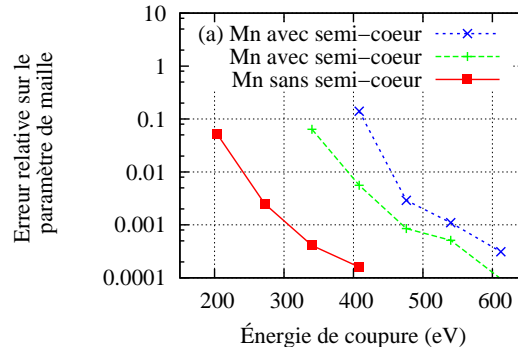


FIG. III.19 – Convergence du paramètre de maille en fonction de l'énergie de coupure selon le pseudo-potentiel. Le pseudo-potentiel (a) est celui proposé depuis le site d'ABINIT.

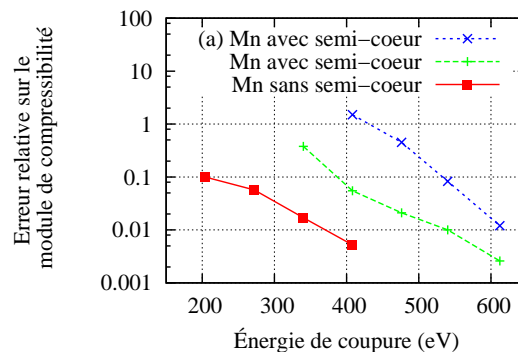


FIG. III.20 – Convergence du module de compressibilité en fonction de l'énergie de coupure selon le pseudo-potentiel. Le pseudo-potentiel (a) est celui proposé depuis le site d'ABINIT.

- le module de compressibilité ;
- l'énergie de cohésion du cristal.

Les simulations ont été effectuées en utilisant des énergies de coupures qui assurent une précision de quelques meV sur l'énergie absolue, inférieure à 0.01% sur le paramètre de maille et inférieure à 0.1% sur le module de compressibilité. Les résultats sont issus d'un ajustement par une loi d'état de Murnaghan (voir III 1.2)).

Le germanium Nous allons comparer les deux pseudo-potentiels que nous venons de créer et le HGH-KRACK sans semi-cœur [100], pour lequel l'énergie de coupure utilisée est de 816 eV (60 Rydberg)).

Les énergies des états de l'atome isolé calculées pour les différents pseudo-potentiels sont présentées sur la figure III.21. La fonctionnelle utilisée est la GGA-PBE, mais l'utilisation de la LDA ne fait que peu de différence ici, seulement un shift rigide. La levée de dégénérescence des orbitales d est due à la symétrie cubique de la boîte et est inférieure au meV pour les états occupés $3d^{10}$, et de quelques dizaines de meV pour les états vides $4d^0$. On voit que les trois pseudo-potentiels ont des états semblables.

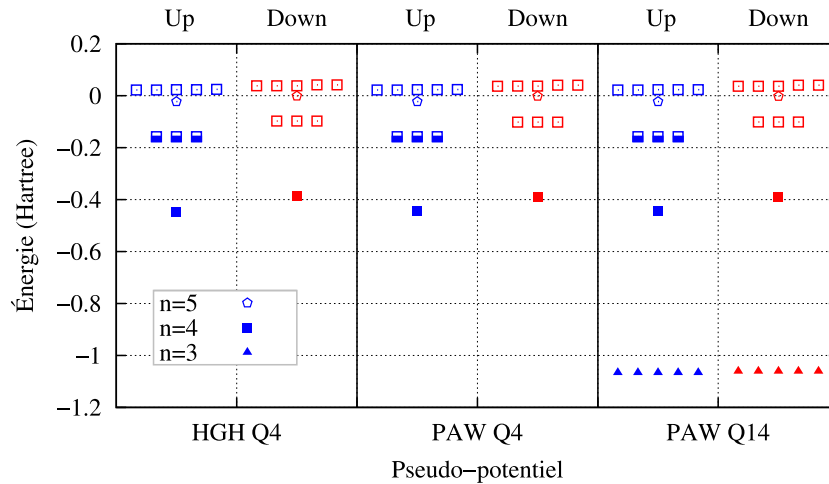


FIG. III.21 – Niveaux d'énergie de l'atome de germanium isolé selon le pseudo-potential en GGA. On voit que tous les pseudo-potentiels sont très proches.

Voyons maintenant les résultats pour la phase condensée du germanium. Les valeurs expérimentales sont issues du Landolt-Bornstein [20]. On peut noter que la valeur expérimentale du module de compressibilité est sujette à controverse, puisque nous avons trouvé les valeurs de 76.0 GPa dans le Landolt-Bornstein [20], 73.9 GPa sur le site web de *Goodfellow Cambridge Limited* [7], 69.8 GPa dans *Binary Alloys Phase Diagram* [120] ou 68.3 GPa sur le site web de l'IOFFE Institut [8]. Ces grandes différences entre valeurs expérimentales viennent de la diversité des méthodes possibles pour mesurer le module de compressibilité, et du fait qu'elles ne sont pas équivalentes. La valeur expérimentale de l'énergie de cohésion est obtenue en sommant l'énergie de fusion et l'énergie de vaporisation. Les résultats sont présentés dans le tableau III.1.

Si on compare les résultats numériques entre eux, on voit tout d'abord que le type de fonctionnelle d'échange-corrélation a un effet fort sur les résultats. Comme on s'y attendait, la GGA surestime le paramètre de maille alors que la LDA le sous-estime, et les tendances sont inversées (ou presque) en ce qui concerne le module de compressibilité. Si maintenant on compare les

Pseudo	E_{xc}	a (Å)	Err./Exp.	B (GPa)	Err./Exp.	E_{coh} (eV)	Err./Exp.
Expe [20]		5.6575		76.0		3.81	
PAW s-c	GGA	5.763	+1.9 %	58.2	-23.5 %	3.68	-0.13
PAW	GGA	5.765	+1.9 %	60.4	-20.5 %	3.72	-0.09
HGH	GGA	5.772	+2.0 %	58.2	-23.4 %	3.64	-0.17
PAW s-c	LDA	5.634	-0.4 %	72.4	-4.7 %	4.50	+0.69
PAW	LDA	5.616	-0.7 %	73.0	-4.0 %	4.57	+0.76
HGH	LDA	5.583	-1.3 %	73.6	-3.2 %	4.51	+0.70

TAB. III.1 – Paramètre de maille, module de compressibilité et énergie de liaison du germanium diamant. Les valeurs expérimentales sont issues du Landolt-Bornstein [20]. Les valeurs numériques sont obtenues par calculs *ab initio* en utilisant les pseudo-potentielles que nous avons générés et les pseudo-potentielles HGH-KRACK [100], pour les deux fonctionnelles LDA-PW et GGA-PBE.

pseudo-potentielles à même fonctionnelle, on voit qu’il y a un assez bon accord puisque le paramètre de maille est semblable à moins de 1%, le module de compressibilité à 3% et l’énergie de cohésion à moins de 0.1 eV. Par ailleurs, le fait de prendre en compte les électrons de semi-cœur dans le cycle auto-cohérent ne semble pas avoir d’effet majeur sur les propriétés structurales. On peut donc en conclure que nos pseudo-potentielles donnent des résultats semblables aux pseudo-potentielles actuels parmi les meilleurs.

Si maintenant on s’intéresse à l’erreur par rapport à l’expérience, on peut remarquer que les deux types de fonctionnelles sous-estiment le module de compressibilité, et même fortement pour la GGA, comme cela a déjà été observé [62]. L’ajout des semi-cœur n’y change rien. De la même manière, le paramètre de maille est “moins faux” en LDA. Par contre, l’énergie de cohésion est plus proche par le calcul GGA. Ainsi, si on devait choisir une fonctionnelle pour faire des calculs dans le germanium, on serait tenté d’utiliser la LDA.

Le manganèse Nous avons comparé sur la figure III.21 l’énergie des états de l’atome isolé entre quatre différents pseudo-potentielles : les deux que nous venons de créés en PAW et les deux pseudo-potentielles HGH-KRACK [100] disponibles en LDA³. L’énergie de coupure utilisée est de 4082 eV (300 Rydberg) pour les pseudo-potentielles HGH-KRACK avec semi-cœur et 2720 eV (200 Rydberg) pour ceux sans semi-cœur. Nous avons donc pour chaque formalisme un pseudo-potentiel avec semi-cœur et un sans. La levée de dégénérescence des orbitales d due à la symétrie cubique de la boîte est inférieure au meV pour les états $3d_{\uparrow}^5$. Nous n’avons pas ajouté les données du pseudo-potentiel PAW proposé depuis le site d’ABINIT puisque les résultats sont strictement identiques à notre pseudo-potentiel avec semi-cœur. On peut voir que les résultats sont globalement identiques entre tous les pseudo-potentielles à l’exception notable des états vides du pseudo-potentiel HGH-KRACK sans semi-cœurs pour lesquels la dégénérescence n’est pas bonne, et ce malgré une convergence des fonctions d’onde inférieure à $10^{-9}Ha$ pour le résidu maximal des fonctions d’onde. On ne peut pas en dire plus à ce stade.

Les propriétés simulées de la phase condensée Mn γ sont présentées dans le tableau III.2. Les valeurs expérimentales sont issues du *Binary Alloy Phase Diagrams* [120]. Nous n’avons pas trouvé de valeur expérimentale pour le module de compressibilité de cette phase, mais seulement celui de la phase Mn_{α} qui est 120 GPa. Quoi qu’il en soit, on s’attend à des résultats faux puisque dans nos simulations, le paramètre de maille est faux et l’effet du magnétisme n’est pas pris en compte, mais cela sera discuté plus en détail dans le chapitre suivant (CHAP. IV).

³en GGA, seul le pseudo-potentiel avec semi-cœur est proposé

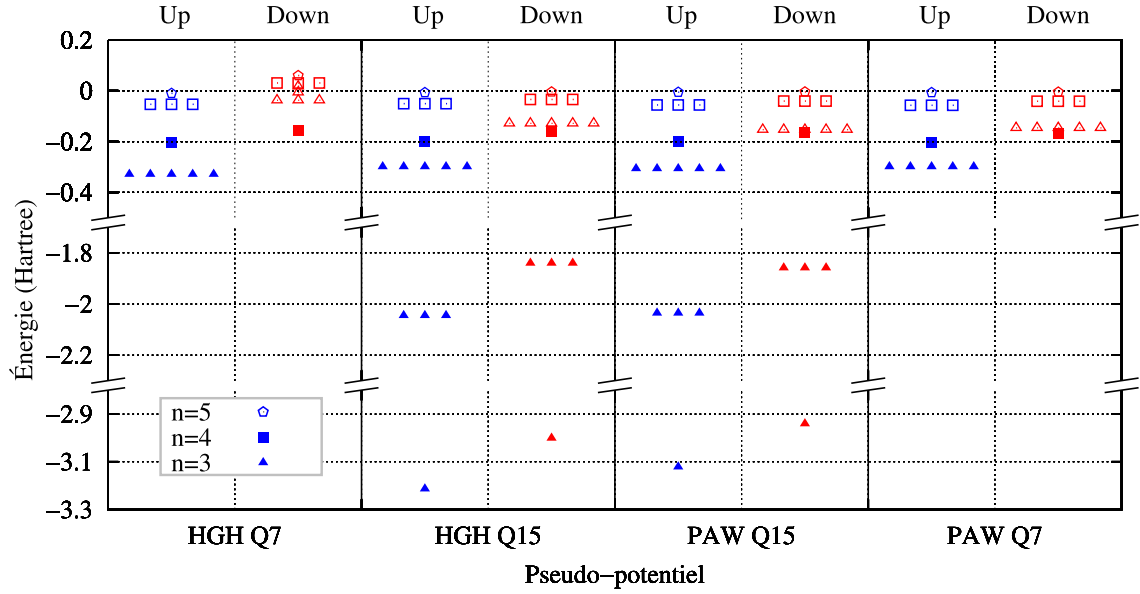


FIG. III.22 – Niveaux d'énergie de l'atome de manganèse isolé selon le pseudo-potentiel en LDA. On voit que le pseudo-potentiel HGH-KRACK [100] sans les électrons de semi-cœur (HGH Q7) n'est pas bon : les niveau excités n'ont pas la bonne dégénérescence.

Pseudo	E_{xc}	a (Å)	Err./Exp.	B (GPa)	Err./Ref.	E_{coh} (eV)	Err./Exp.
Expe [190]		3.73		300 ^a		2.92	
PAW s-c ^b	GGA	3.525	-5.5 %	259.8	-13.4 %	3.72	+0.80
PAW s-c	GGA	3.524	-5.5 %	257.3	-14.3 %	3.70	+0.78
PAW	GGA	3.514	-5.8 %	274.4	-8.4 %	3.75	+0.83
HGH s-c	GGA	3.506	-6.0 %	279.2	-6.9 %	3.34	+0.42
PAW s-c ^b	LDA	3.444	-7.7 %	323.1	+6.8 %	5.30	+2.38
PAW s-c	LDA	3.447	-7.6 %	320.5	+7.7 %	5.27	+2.35
PAW	LDA	3.441	-7.8 %	321.7	+7.2 %	5.28	+2.36
HGH s-c	LDA	3.436	-8.0 %	327.1	+9.0 %	4.67	+1.75
HGH	LDA	3.431	-7.9 %	322.0	+7.3 %	-1.23	-4.15

TAB. III.2 – Paramètre de maille, module de compressibilité et énergie de liaison du manganèse cubique à faces centrées FCC Mn γ . Les valeurs expérimentales sont issues de Cristal Structure, Volume 1 [190]. Les valeurs numériques sont obtenues par calculs ab initio en utilisant les pseudo-potentiels que nous avons générés et les pseudo-potentiels HGH-KRACK [100], pour les deux fonctionnelles LDA-PW et GGA-PBE.

^aréférence arbitraire

^bproposé sur le site d'ATOMPAW

Notons tout d'abord que notre pseudo-potentiel avec semi-cœur donne des résultats similaires à celui proposé depuis le site d'ABINIT, tout en étant plus efficace numériquement. Nous ne ferons donc par la suite plus de différence entre ces deux pseudo-potentiels, et nous parlerons simplement du pseudo-potentiel PAW avec semi-cœur. Ensuite, ce qui frappe c'est l'énergie de cohésion négative produite par le pseudo-potentiel HGH-KRACK en LDA, alors qu'il y a bien un minimum local qui définit un paramètre de maille. En fait, l'erreur que fait ce pseudo-potentiel peut être vue comme une tendance à maximiser son moment magnétique. Or, du fait de la non prise en compte du magnétisme dans le calcul de la phase Mn γ , cet effet est occulté. Nous verrons plus loin ce qu'il en est pour les calculs polarisés en spin.

Oublions donc pour l'instant le pseudo-potentiel HGH sans semi-cœur et comparons les autres résultats. On peut voir encore une fois que le type de fonctionnelle a toujours un effet important. La LDA donne un paramètre de maille inférieur de 2% à la GGA et inversement, un module de compressibilité entre 15% et 20% supérieur. L'énergie de cohésion est toujours plus importante en LDA. Si on compare les pseudo-potentiels à même fonctionnelle, l'écart entre eux est un peu plus important que dans le cas du germanium, mais reste faible : inférieur à 0.5% sur le paramètre de maille, inférieur à 10% sur le module de compressibilité et inférieur à 0.2 eV pour l'énergie de cohésion. Donc d'une part l'influence des électrons de semi-cœur semble négligeable dans le manganèse, et d'autre part nos pseudo-potentiels donnent des résultats comparables aux méthodes existantes, pour un coût beaucoup plus réduit.

Concernant l'erreur par rapport à l'expérience, elle sera discutée plus en détail dans le chapitre suivant et on ne peut pas à ce stade se prononcer en faveur d'une fonctionnelle ou d'une autre pour reproduire au mieux la réalité.

Les systèmes mixtes germanium-manganèse Nous avons testé un défaut substitutionnel de manganèse dans la maille diamant du germanium (FIG III.23 a)). La cellule de simulation contient 8 atomes. Le maillage en point k est de type Monkhorst-Pack de $4 \times 4 \times 4$ avec un décalage (shift) $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$. Nous avons comparé l'énergie de formation du défaut, la longueur de liaison germanium-manganèse et le magnétisme. L'énergie de formation est obtenue en faisant la différence entre l'énergie du manganèse en position substitutionnelle et l'énergie d'un manganèse seul. Nous obtenons des résultats globalement similaires pour tous les pseudo-potentiels, à l'exception du pseudo-potentiel HGH-KRACK sans semi-cœur. En effet, le comportement général est une énergie de formation d'environ -2.2 eV, la distance de la liaison germanium-manganèse est environ 0.8% inférieure à la distance germanium-germanium dans le germanium pur, il y a donc contraction autour du manganèse, et le magnétisme est de 3 μ_B . Le pseudo-potentiel HGH-KRACK sans semi-cœur donne quant à lui des résultats tout autres : une énergie de formation de -0.5 eV, une longueur de liaison germanium-manganèse 2.6% supérieure à la distance germanium-germanium dans le germanium pur (il y a donc dilatation), et un magnétisme de 4.5 μ_B . Ceci est par ailleurs en contradiction avec toute la bibliographie. Quoi qu'il en soit, l'énergie de cohésion négative du manganèse γ nous permet d'affirmer que ce pseudo-potentiel n'est pas bon.

Enfin, nous avons comparé les paramètres de maille et magnétisme du composé Mn_5Ge_3 , qui est un alliage "classique" du germanium et du manganèse, entre les méthodes PAW et HGH. Nous trouvons un accord de mieux que 0.1% en ce qui concerne le paramètre de maille, et 0.1 μ_B /atome pour le magnétisme.

Ainsi, les résultats PAW et HGH sont là encore suffisamment proches pour valider nos pseudo-potentiels. Nous avons donc pu vérifier sur les systèmes germanium pur, manganèse pur et germanium-manganèse que nos pseudo-potentiels avaient un comportement similaire aux pseudo-potentiels existants considérés comme étant de bonne qualité, même si le pseudo-potentiel HGH-KRACK du

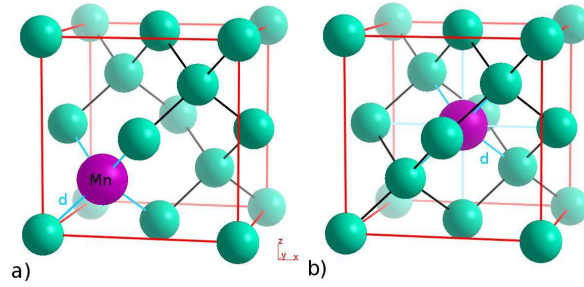


FIG. III.23 – a) Un manganèse en position substitutionnelle, b) un manganèse en position interstitielle tétraédrique dans la maille diamant du germanium. La cellule élémentaire contient 8 ou 9 atomes pour a) et b) respectivement.

manganèse sans semi-cœur semble faux. Nous avons par ailleurs refait les calculs en utilisant les pseudo-potentiels HGH originels [74] et nous avons pu constater un comportement en tout point similaire. Les différences de résultats entre ces deux méthodes doivent venir des formalismes eux même, puisque plusieurs pseudo-potentiels PAW générés différemment donnent des résultats très proches. Par ailleurs, le formalisme PAW étant par essence plus exact puisqu’il se rapproche d’un calcul tout électron, on peut penser que nos résultats sont plus proches de la description exacte des systèmes, dans l’approximation de l’énergie d’échange-corrélation considérée bien sûr.

III 3.2) L’effet des semi-cœurs dans les composés germanium-manganèse

Reste à savoir si les électrons de semi-cœurs doivent être pris en compte ou pas. La question se pose autant pour le germanium que pour le manganèse. Nous avons quelques éléments de réponse pour les composés purs germanium diamant (Ge_{diam}) et manganèse en phase γ . Afin d’avoir une idée plus complète de l’effet de ces semi-cœurs sur les systèmes que l’on va étudier, nous avons testé 4 cas supplémentaires :

- la phase manganèse β (Mn_{β}), une phase magnétique comportant 20 atomes dans la maille élémentaire ;
- un atome de manganèse en position substitutionnelle dans la maille diamant du germanium ($GeMn_S$, FIG III.23 a) ;
- un atome de manganèse en position interstitielle dans la maille diamant du germanium ($GeMn_T$, FIG III.23 b) ;
- le composé Mn_5Ge_3 , un alliage “classique” du germanium et du manganèse.

Les calculs ont été effectués en GGA avec des énergies de coupures assurant une bonne convergence. Les résultats “avec semi-cœurs” ont été obtenus en utilisant les pseudo-potentiels avec semi-cœur à la fois pour le germanium et le manganèse. A l’inverse, les résultats “sans semi-cœur” ont été obtenus en utilisant les pseudo-potentiels sans semi-cœur pour les deux. Plusieurs grandeurs physiques ont été relevées :

- a (Å) et c (Å) sont les paramètres de maille du cristal ;
- B (GPa) est le module de compressibilité du cristal ;
- e_{coh} (eV) est l’énergie de cohésion du cristal ;
- $Magn_{tot}$ (μB) est le moment magnétique total de la cellule de simulation ;
- E_F (eV) est l’énergie de formation du défaut par apport à l’atome seul ;
- $\frac{dE_F}{da}$ (eV/%) est la variation de cette énergie de formation en fonction de la déformation appliquée à la matrice de germanium ;

- $d_{Ge-Mn}/d_{Ge-Ge}(\%)$ est la comparaison des distances premiers voisins autour du défaut de manganèse par rapport aux distances parfaites du cristal ;
- $x(red)$ est une coordonnée réduite d'un atome qui traduit la relaxation interne à la cellule de simulation.

Les résultats sont compilés dans le tableau III.3. Globalement, ils sont très proches entre les calculs avec et sans semi-cœur, sans qu'il ne se dessine de tendance claire due à cette différence. Les modules de compressibilité sont identiques à moins de 7%, les paramètres de mailles à 0.6%, les énergies à 40 meV et le magnétisme à $0.1 \mu_B$ /atome. Les phénomènes sont toujours identiques, que ce soit la relaxation autour d'un défaut, ou la dépendance de l'énergie de formation à la déformation. Concernant les défauts ponctuels de manganèse dans le germanium diamant, la différence de relaxation n'est pas un effet de taille du pseudo-potentiel, mais réellement un effet électronique. Les électrons de semi-cœur sont censés jouer un rôle notamment dans le cas de fortes pressions. On peut comprendre qu'un manganèse en position substitutionnelle, et encore plus en position interstitielle, dans la maille diamant du germanium subit de fortes contraintes de la part de la matrice. C'est une manière d'expliquer l'importance de ceux-ci. Par ailleurs, pour des faibles pressions dans la matrice de germanium, ce sont seulement les électrons de semi-cœur du manganèse qui sont sollicités, mais assez rapidement, à partir de quelques GPa, les électrons de semi-cœur du germanium sont aussi mis à contribution autour du défaut. Enfin, la plus forte différence apparaît pour le composé Mn_5Ge_3 qui exhibe un paramètre de maille jusqu'à 0.6% inférieur sans les électrons de semi-cœur, alors même que le germanium pur et le manganèse pur sont identiques à moins de 0.1%. Cependant, la relaxation interne des atomes est quasiment identique dans les deux cas, et différente de l'expérience.

III 3.3) Choix des paramètres de simulation

Nous devons maintenant faire un choix en ce qui concerne les pseudo-potentiels que nous allons utiliser. Nous devons en effet utiliser les mêmes tout au long de ce travail puisque nous souhaitons comparer entre eux les différents calculs, et notamment leur énergie. La première question concerne la fonctionnelle, et la deuxième la prise en compte des électrons de semi-cœur et l'énergie de coupure associée.

La fonctionnelle d'échange-corrélation Maintenant que nous avons des pseudo-potentiels pour le manganèse et le germanium, nous pouvons compléter la figure II.1 qui montrait l'erreur sur le paramètre de maille selon les éléments, en LDA ou GGA. Le résultat est la figure III.24. Les données ont été obtenues en utilisant nos pseudo-potentiels sans électrons de semi-cœur. L'erreur commise pour le germanium est inférieure à 0.1%. Le manganèse a été simulé dans la phase Mn_α , qui est la phase stable à basse température. La cellule élémentaire contient 58 atomes, ce qui explique le choix du pseudo-potentiel sans semi-cœurs. Elle est topologiquement et magnétiquement assez proche de la phase Mn_β et on peut s'attendre au même genre d'erreur entre calcul avec et sans les électrons de semi-cœur. Or, l'erreur commise pour Mn_β est inférieure à 0.1%. On peut donc penser que la forte différence avec le paramètre de maille expérimental n'est pas causée par le gel des électrons de semi-cœur.

Si on s'intéresse au carbone, silicium et germanium, on voit tout d'abord que l'écart entre LDA et GGA est de plus en plus grand. Il est de 1.1% pour le carbone, 1.3% pour le silicium et 2.6% pour le germanium. On voit aussi que la LDA semble être la meilleure méthode pour les simuler. En ce qui concerne les métaux de transition par contre, les deux méthodes semblent sous-estimer le paramètre de maille pour la plupart d'entre eux. Une certaine continuité dans l'erreur est apparente, à l'exception notable du manganèse, puisqu'il est décalé de 2% vers les valeurs négatives. Ce n'est

	avec semi-cœur	sans semi-cœur	différence
<i>Ge_{diam}</i>			
a (Å)	5.763	5.765	+0.03%
B(GPa)	58.2	60.4	+3.6 %
$e_{coh}(eV)$	3.74	3.77	+36 meV
<i>Mn γ</i>			
a (Å)	3.525	3.514	-0.3%
B(GPa)	259	274	+5.9%
$e_{coh}(eV)$	3.76	3.72	-42 meV
<i>Mn β</i>			
a (Å)	6.047	6.035	-0.2%
B(GPa)	272	251	-7.7 %
$e_{coh}(eV)$	3.78	3.77	-9 meV
$Magn_{tot}(\mu B)$	3.4	4.0	+0.03 μ_B /atome
<i>GeMn_S</i>			
d_{Ge-Mn}/d_{Ge-Ge}	-0.77%	-0.93%	-0.16%
$E_F(eV)$	-2.25	-2.24	+11 meV
$\frac{dE_F}{da}$ (eV/%)	-0.002	0.006	-
$Magn_{tot}(\mu B)$	3.00 μ_B	3.00 μ_B	-
<i>GeMn_T</i>			
d_{Ge-Mn}/d_{Ge-Ge}	+1.67%	+1.45%	-0.21%
$E_F(eV)$	-1.61	-1.58	+25 meV
$\frac{dE_F}{da}$ (eV/%)	-0.171	-0.163	-
$Magn_{tot}(\mu B)$	3.69 μ_B	3.70 μ_B	+0.01 μ_B
<i>Mn₅Ge₃</i>			
a (Å)	7.189	7.145	-0.61%
c (Å)	5.005	4.986	-0.38%
x(red)	0.2444	0.2445	-
$e_{coh}(eV)$	3.95	3.91	-39 meV
$Magn_{tot}(\mu B)$	27.7	26.7	-0.08 μ_B /atome

TAB. III.3 – Comparaison des résultats pour différents systèmes en “tout semi-cœur” (les semi-cœurs sont en valence pour le germanium et le manganèse, calculs notés “avec semi-cœur”) ou “tout sans semi-cœur” (les semi-cœurs sont gelés dans le cœur pour le germanium et le manganèse, calculs notés “sans semi-cœur”). Les calculs ont été effectués en GGA-PBE.

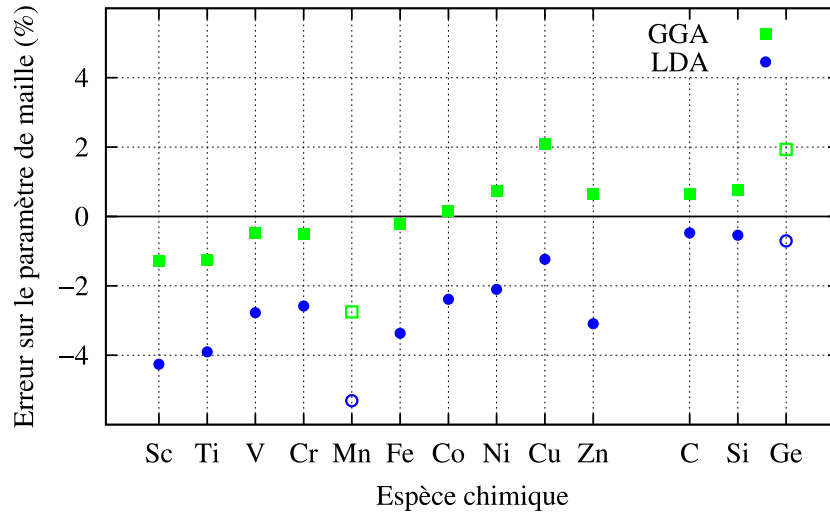


FIG. III.24 – Erreur sur le paramètre de maille pour différents éléments (métaux de transitions, carbone, silicium et germanium). Les données numériques [174] sont celles fournies pour les pseudo-potentiels PAW proposés pour ABINIT et générés avec ATOMPW, sauf pour le manganèse et le germanium. Ceux-ci sont en effet issus de nos simulations, en utilisant les pseudo-potentiels sans semi-cœur. Les erreurs dues à ce choix sont négligeables. Les données expérimentales sont tirées de Binary Alloys Phase Diagram [120].

pas une erreur dans nos calculs puisque ces valeurs sont retrouvées dans la littérature (voir ref. [78]). Par ailleurs, ce comportement du manganèse est confirmé par la simulation du composé Mn_5Ge_3 dont le paramètre de maille numérique en GGA est légèrement inférieur à la valeur expérimentale, alors que la LDA mène à une grossière sous-estimation, avec les conséquences attendues sur le magnétisme. Ce comportement atypique du manganèse est souligné par sa maille élémentaire non compacte et son magnétisme non colinéaire. Connaissant la forte dépendance du magnétisme aux distances inter-atomiques, il semble obligatoire de se rapprocher le plus possible du paramètre de maille expérimental, et donc de choisir la GGA dans nos calculs.

Les électrons de semi-cœur et l'énergie de coupure En ce qui concerne les électrons de semi-cœur, nous avons vu que le fait de les geler engendrait une erreur perceptible, mais relativement faible comparée à l'erreur de la méthode elle-même. Par ailleurs, la prise en compte de ces degrés de liberté supplémentaires ne nous rapproche pas toujours des valeurs expérimentales, et nous en éloignent parfois. L'intérêt n'est donc pas incontestable. À cela il faut opposer le coût d'une telle prise en compte des électrons de semi-cœur. Le nombre de degrés de liberté augmente d'un facteur 2 pour le manganèse et 3.5 pour le germanium. Il y a aussi la difficulté accrue à atteindre la convergence, et l'énergie de coupure supérieure requise par les pseudo-potentiels. Au final le temps de calcul est multiplié par 6 à 10. Et ne prendre en compte les électrons de semi-cœur que pour le manganèse pour alléger le calcul semble n'être pas suffisant dans certains cas. Il semble donc que le gain de précision induit par la prise en compte des électrons de semi-cœur ne justifie par le surcoût en temps de calcul, d'autant que certains gros systèmes seraient véritablement incalculables. Nous avons donc choisi d'utiliser les pseudo-potentiels sans les électrons de semi-cœur en valence pour le germanium et le manganèse. Nous utiliserons une énergie de coupure de 272 eV (20 Rydberg). La convergence pour le germanium est très bonne, puisqu'elle est de 0.02% pour le paramètre de maille et 0.1% pour le module de compressibilité. Pour le manganèse, c'est un peu moins bon puisqu'elle

est assurée à 0.2 % pour les paramètres de maille, à 0.1 % pour les distances interatomiques et à 10 % pour les modules de compressibilité, par rapport au calcul convergé. Par ailleurs, les énergies des défauts mixtes sont précises à 10 meV. Cette erreur faible est due à des compensations d'erreur entre le calcul du défaut et le calcul de la référence, car les erreurs dues à l'énergie de coupure sont quasiment systématiques.

III 4 Conclusion

Nous avons généré dans ce chapitre les pseudo-potentiels utilisés pour ce travail. Nous avons été amenés à jouer sur tous les paramètres afin d'obtenir de bonnes propriétés à la fois physiques et numériques. Ce travail nous a permis de comprendre en partie la rareté des pseudo-potentiels pour le manganèse ou le germanium, puisqu'ils posent des problèmes que nous n'avons pas rencontrés pour d'autres éléments (silicium, arsenic, bore, azote, aluminium, fer, ...). Les optimisations ont été orientées vers une diminution de l'énergie de coupure, et non vers une réduction du nombre de projecteurs, ceci afin de pouvoir simuler de grands systèmes non compacts (comme le germanium diamant). Ainsi, nous avons 2 projecteurs par moment (à l'exception de l'orbitale p du manganèse) ce qui peut être considéré comme assez prudent.

Nous avons ensuite procédé au test exhaustif de nos pseudo-potentiels. Cela nous a permis de valider notre méthode de génération en les comparant aux pseudo-potentiels fournis sur le site d'ATOMPAW [174], ainsi qu'aux pseudo-potentiels HGH ([74] et [100]). L'efficacité de nos pseudo-potentiels, notamment sans semi-cœurs, a été montrée. Le test a aussi révélé que l'un des pseudo-potentiels de type HGH (le manganèse sans les électrons de semi-cœurs en valence) était manifestement faux. Nous avons d'autre part montré que les différences de résultats entre HGH et PAW étaient la conséquence du formalisme différent, et que les données les plus proches du calcul "tout électron" étaient les données PAW. Enfin, l'importance des semi-cœurs dans les systèmes germanium-manganèse a pu être évaluée, et nous en avons conclu que le faible gain en précision ne justifiait pas des temps de calculs 10 fois plus longs.

Quant à la fonctionnelle d'échange-corrélation, nous avons choisi d'utiliser la GGA-PBE [141] pour ne pas trop nous éloigner des valeurs expérimentales concernant le paramètre de maille, et ainsi assurer une description convenable du magnétisme.

Nous avons choisi d'utiliser pour notre étude les deux pseudo-potentiels sans les électrons de semi-cœur qui permettent une rapidité de calcul optimale tout en gardant des caractéristiques physiques de qualité.

IV

EXPLORATION DU SYSTÈME AVEC L'OUTIL NUMÉRIQUE

Sommaire

III 1 La méthode	68
III 1.1) Le principe	68
III 1.2) Les paramètres à choisir	69
III 2 Détermination des paramètres	76
III 2.1) Le germanium	76
III 2.2) Le manganèse	80
III 3 Différents pseudo-potentiels, différentes physiques ?	86
III 3.1) Évaluation de la qualité physique des pseudo-potentiels générés	86
III 3.2) L'effet des semi-cœurs dans les composés germanium-manganèse	93
III 3.3) Choix des paramètres de simulation	94
III 4 Conclusion	97

Comme nous l'avons déjà dit, l'objectif de la thèse est de comprendre ce qui constitue les nanocolonnes. Mais avant de partir vers l'inconnu, nous allons nous familiariser avec ce qui est connu du système germanium-manganèse, et en explorer les détails. Cela nous permettra d'une part de tirer des tendances, de comprendre le comportement des deux espèces chimiques, de "sentir" la physique... et d'autre part de tester notre méthodologie, et de voir si elle est à même de simuler correctement ce système.

Nous allons donc dans un premier temps décrire les alliages GeMn connus, puis les étudier grâce à l'outil DFT tel qu'il est implémenté dans ABINIT¹. Nous nous familiariserons ensuite avec la spectroscopie d'absorption de rayons X sur des exemples simples, et sur un composé stable connu. Enfin, nous nous concentrerons sur l'évaluation de la température de Curie, dans un premier temps pour un composé connu, puis de manière plus prospective. Nous comparerons bien sûr systématiquement nos résultats à l'expérience quand cela sera possible.

¹Nous parlerons à partir de maintenant des méthodes ou calculs DFT, par abus de langage.

IV 1 Les composés GeMn connus

IV 1.1) Des phases différentes selon les conditions thermodynamiques

La première étape va consister à étudier le diagramme de phase GeMn (reproduit sur la figure IV.1). Comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, il présente 12 composés définis, dont 6 sont stables à basse température :

- Ge diamant ;
- $Mn_{11}Ge_8$ (θ) ;
- Mn_5Ge_3 (η) ;
- Mn_5Ge_2 (κ) ;
- Mn_3Ge (ε_1) ;
- Mn_α ;

et 6 autres n'apparaissent qu'à haute température :

- Mn_2Ge (χ) ;
- Mn_5Ge_2 (ζ) ;
- Mn_3Ge (ε) ;
- Mn_β ;
- Mn_γ ;
- Mn_δ ;

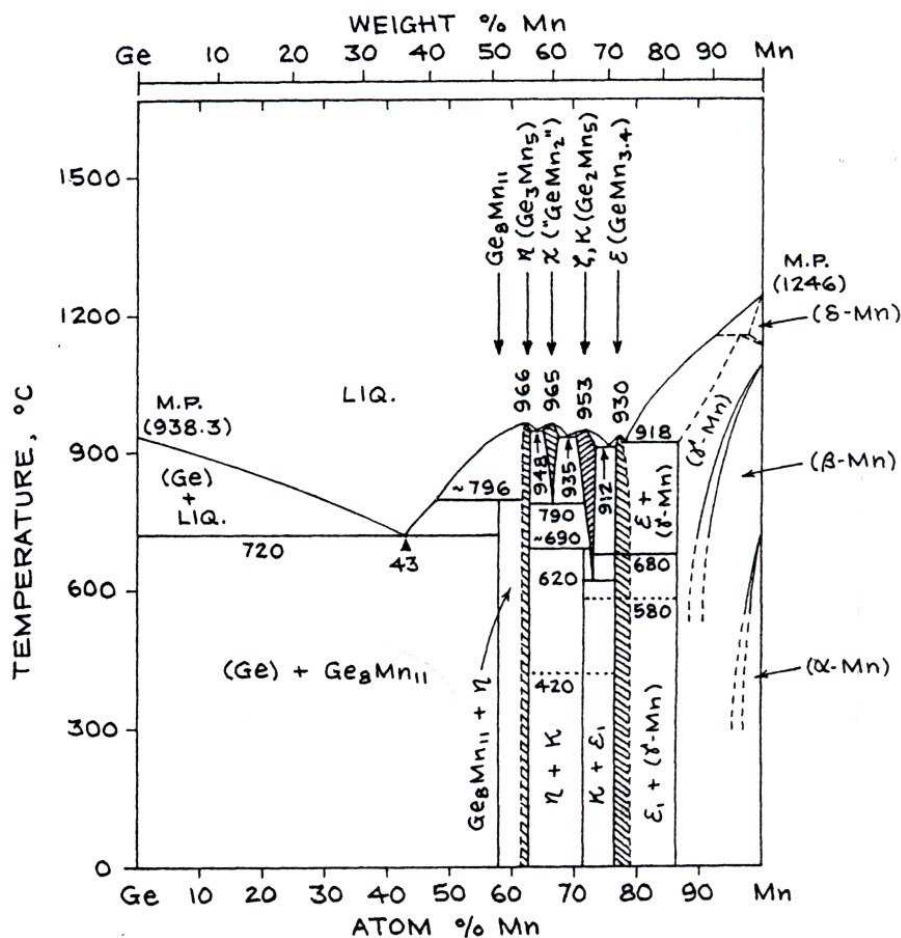


FIG. IV.1 – Diagramme de phase ($T, [Mn]$) de l'alliage binaire GeMn [121] (identique à I.4).

Mais le diagramme de phase de la figure IV.1 est le diagramme (T,x) de l'alliage $\text{Ge}_x\text{Mn}_{1-x}$. Une autre variable thermodynamique peut être modifiée, qui fait apparaître de nouvelles phases ; il s'agit de la pression. Ainsi, au cours des 20 dernières années, des recherches ont été effectuées pour explorer la partie haute pression du diagramme de phase GeMn. L'équipe de Takizawa a réussi à synthétiser 4 nouvelles phases haute pression grâce à des techniques de croissance à partir d'un mélange liquide de Ge et de Mn sous $\sim 4-6$ GPa. Ce sont :

- MnGe_4 ;
- Mn_3Ge_5 ;
- MnGe ;
- Mn_3Ge .

Les 16 composés que nous venons d'énumérer sont décrits plus précisément sur le tableau IV.1, et présentés sur la figure IV.2. Nous présenterons dans un premier temps les composés stables dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), puis ceux stables à haute température (HT), et enfin ceux qui n'apparaissent qu'à haute pression (HP).

	Composé	[Mn]	Symbole de Pearson	Space Group	Notation Strukt.	Prototype	Ordre magn.	$N_{\text{atome}}/\text{maille}$
CNTP	Ge diamant	0 %	cF8	$Fd\bar{3}m$	A4	C(diam)	NM	2
	$\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ (θ)	57.9 %	oP76	$Pnma$		$\text{Mn}_{11}\text{Cr}_8$	NC	76
	Mn_5Ge_3 (η)	62.5 %	hP16	$P6_3/mcm$	D8 ₈	Mn_5Si_3	FM	16
	Mn_5Ge_2 (κ)	71.4 %	oI28	$Ibam$		Mn_5Ge_2	FiM	28
	Mn_3Ge (ϵ_1)	75 %	tI8	$I4/mmm$	D0 ₂₂	Al_3Ti	FiM	4
	Mn_α	100 %	cI58	$I\bar{4}3m$	A12	αMn	NC	58
haute temp.	Mn_2Ge (χ)	66.7 %	hP6	$P6_3/mmc$	D8 ₂	Ni_2In	FiM	6
	Mn_5Ge_2 (ζ)	71.4 %	hp128	$P3c1$			AF	42
	Mn_3Ge (ϵ)	75 %	hP8	$P6_3/mmc$	D0 ₁₉	Ni_3Sn	NC	6
	Mn_β	100 %	cP20	$P4_132$	A13	βMn	NC	20
	Mn_γ	100 %	cF4	$Fm\bar{3}m$	A1	Cu	-	1
	Mn_δ	100 %	cI2	$Im\bar{3}m$	A2	W	-	2
	$\text{Mn}_{\gamma-\delta}$ ^a	100 %	tI2	$I4/mmm$	A6	In	-	2
haute press.	MnGe_4	18.0 %	cI10	$I432$		Hg_4Pt ^b	F	39
	Mn_3Ge_5	37.5 %	oP ^c	D_{2d}^8		-		32 ^c
	MnGe	50 %	cP8	$P2_13$	B20	FeSi	AF	8
	Mn_3Ge	75 %	cP4	$Pm\bar{3}m$	L1 ₂	Cu_3Au	F	4

TAB. IV.1 – Les différentes phases de l'alliage binaire GeMn. La plupart des données sont tirées de [180] et [65].

^a $\text{Mn}_{\gamma-\delta}$ est la forme basse température de Mn_γ et Mn_δ .

^bLe composé MnGe_4 est constitué de briques de Hg_4Pt fautées.

^cDéduit de nos simulations, les coordonnées atomiques n'étant pas connus expérimentalement.

IV 1.2) Description des phases

Nous allons maintenant décrire brièvement les caractéristiques notables de toutes les phases que nous avons l'intention de simuler, en commençant par les phases dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), puis les phases haute température (HT) et enfin les phases haute pression (HP).

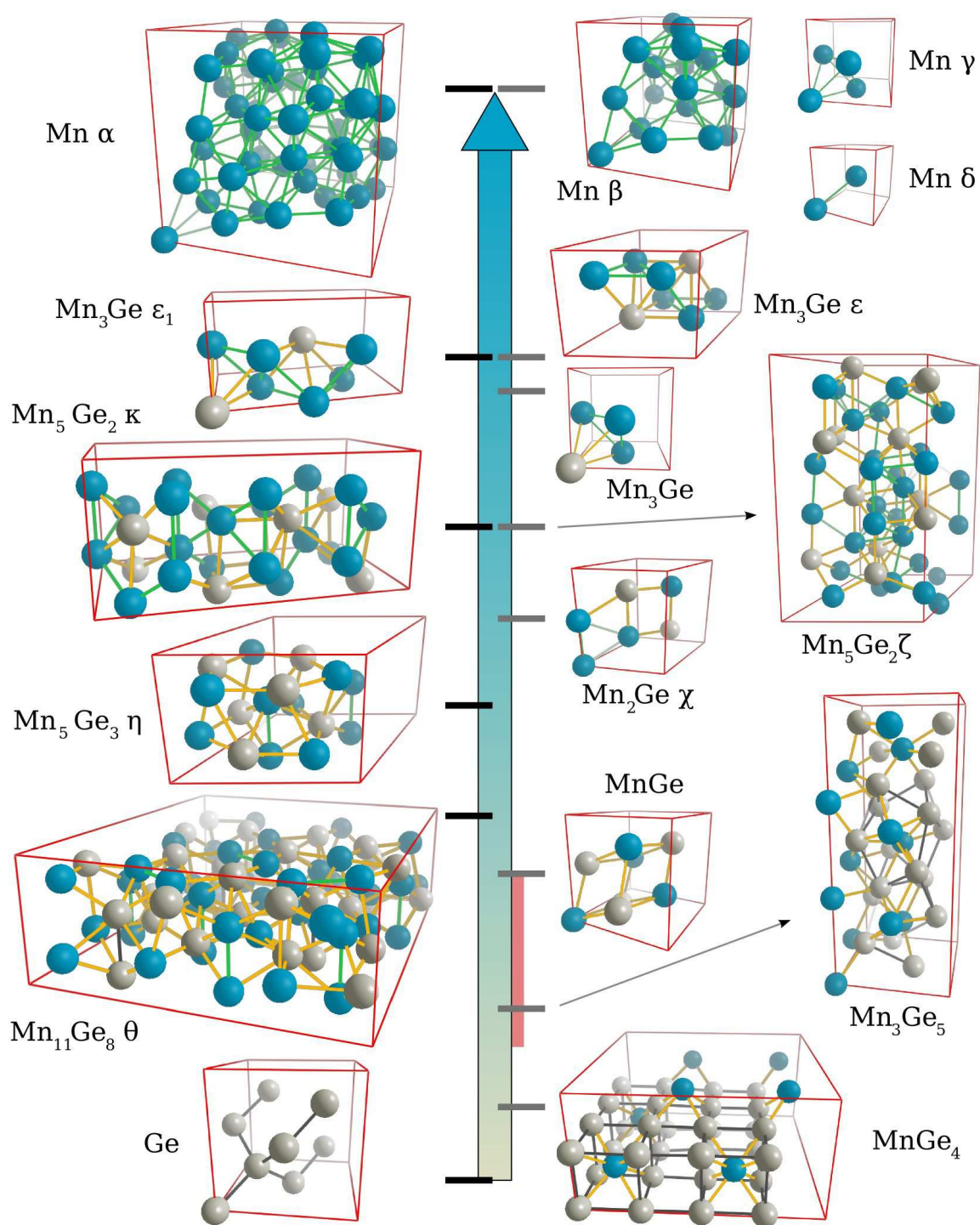


FIG. IV.2 – Les différents composés définis GeMn pour des concentrations de manganèse allant de 0% à 100%. Sont représentées les mailles cristallines, avec à gauche les phases stables dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), et à droite les phases haute température (HT) et haute pression (HP). La zone rouge représente l'estimation de la concentration en manganèse dans les nanocolonnes.

Dans les conditions normales de température et de pression (CNTP)

Ge diamant La phase stable du germanium est la phase diamant. Ses propriétés sont relativement bien connues, et la littérature à son sujet est abondante.

Le germanium se place dans la continuité des éléments de la colonne IV après le carbone et le silicium, et possède comme eux une structure diamant. Le caractère sp^2 et sp^3 des éléments de la colonne IV est de moins en moins prononcé avec l'augmentation de Z . Ainsi, l'élément en dessous du germanium dans le tableau périodique, l'étain, n'établit plus de liaisons covalentes aussi fortes, mais est métallique. Le germanium se trouve juste avant cette transition.

La structure diamant peut être vue comme l'assemblage de deux réseaux cubiques face centrée translétés l'un par rapport à l'autre d'une distance inter atomique dans la direction $[111]$, et la cellule unité contient donc deux atomes.

Mn₁₁Ge₈ (θ) Le composé Mn₁₁Ge₈ (parfois noté Mn₃Ge₂ pour des raisons historiques) est l'alliage le plus concentré en germanium dans les conditions normales, même s'il en contient moins de la moitié. C'est celui qui doit apparaître lors de la séparation de phase des composés faiblement concentrés en manganèse. Il a été identifié en 1974 comme étant isostructural à Mn₁₁Cr₈ [85].

La cellule unité comprend 76 atomes, mais malgré la complexité apparente de la structure, on peut la comprendre en faisant une analogie avec Mn₅Ge₃. Les deux composés sont en effet construits à partir de la même brique de base, notée a sur la figure IV.3. La différence vient de la brique b , qui comporte 6 atomes de manganèse dans Mn₅Ge₃ contre 7 manganèses et 2 germaniums dans Mn₁₁Ge₈. De fait, les briques a sont organisées en hexagones dans le composé η et en "haricots" dans le composé θ . Toujours par analogie au Mn₅Ge₃, on peut définir deux sous-réseaux de manganèse : les Mn_I (au centre des briques a) et les Mn_{II} (qui composent les briques b).

Le magnétisme de ce composé est particulier, puisqu'il passe d'un état antiferromagnétique non colinéaire à basse température à un ordre ferromagnétique au-delà de 150K, puis paramagnétique à partir de 274K [193]. L'arrangement précis des moments magnétiques localisés n'est pas connu. Il faut cependant noter que, dans la configuration antiferromagnétique, les moments sont non colinéaires dans le plan ac , et que l'ordre ferromagnétique se manifeste par un moment de $0.05 \mu_B$ par manganèse dans la direction c . Or le moment par atome atteint $3.26 \mu_B$ dans l'état paramagnétique. Le ferromagnétisme est donc probablement dû à une faible composante hors du plan ac des moments magnétiques, dans un état proche de l'état antiferromagnétique. Quoiqu'il en soit, ne connaissant pas le détail des moments magnétiques, nous ne pourrions pas vérifier les résultats de simulation sur ce point.

Mn₅Ge₃ (η) La structure de ce composé est identique à celle du Mn₅Si₃ [33], mais à la différence de ce dernier, il est ferromagnétique avec une température de Curie de l'ordre de 300K (et nous verrons plus loin comment aller au-delà). Il a une symétrie hexagonale, et peut être épitaxié dans la direction $[111]$ du germanium. Il possède un ordre local très similaire au Mn₁₁Ge₈, et une concentration en manganèse légèrement supérieure.

La cellule unité comprend 16 atomes : 2 types de manganèse, Mn_I et Mn_{II}, de moments magnétiques $1.9\mu_B$ et $3.3\mu_B$ respectivement [57], et un seul type de germanium.

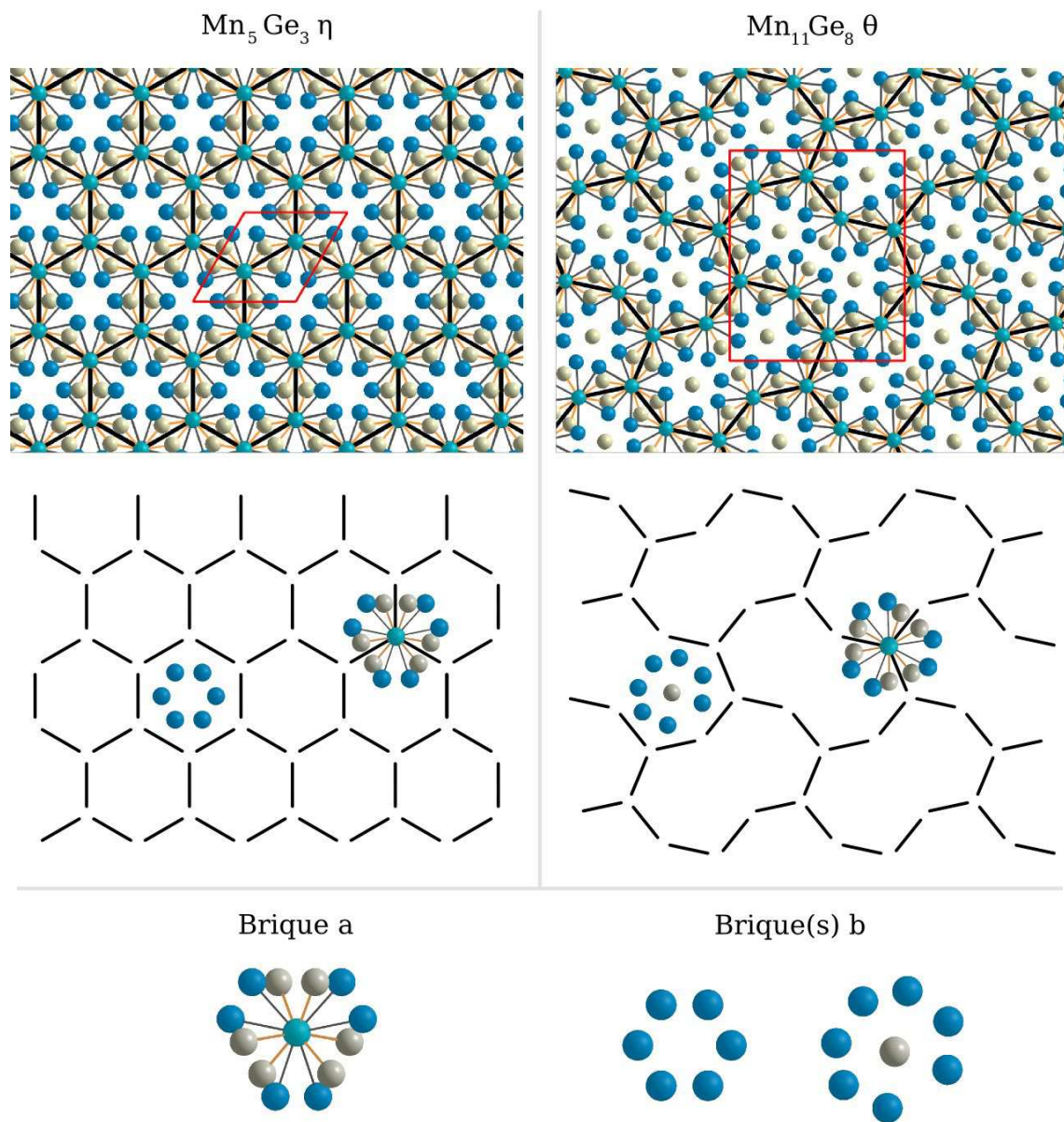


FIG. IV.3 – Comparaison des structures du Mn_5Ge_3 (η) et $Mn_{11}Ge_8$ (θ), vues selon l'axe c . Les traits rouges définissent la cellule unité. La brique de base a est commune aux deux structures, alors que la brique de base b fait la différence. On peut aussi le voir comme une organisation particulière des briques a dans chaque composé : les traits noirs relient les manganèses de type 1, qui sont aux centres des briques a .

Mn₅Ge₂ (κ) La structure atomique de ce composé a été définitivement fixée en 1984 [129], même s'il est encore appelé Mn₇Ge₃ en 1990 [65]. On peut la voir comme un agencement de 4x2x2 mailles cubiques centrées desquelles 4 atomes auraient été enlevés. La cellule unité se compose de 28 atomes : 3 types de manganèses et un type de germanium.

Le composé est ferrimagnétique avec des températures de compensation et de Curie de 395K et 710K respectivement [192, 191]. Les différents types de manganèse portent des moments de $2.18\mu_B$, $2.02\mu_B$ et $-2.96\mu_B$ [192, 191].

Mn₃Ge (ε₁) Ce composé de type tétragonal face centrée FCT est isostructural à Al₃Ti [92]. Il a plus précisément la stoechiométrie Mn_{3,25}Ge [132], qui s'explique par le fait que le site 2a est à 6% Mn et 94% Ge [191]. Il est aussi parfois nommé Mn_{3,4}Ge selon la préparation [65]. Nous allons cependant dans nos calculs faire l'approximation d'un site 2a peuplé à 100% Ge pour des raisons évidentes de taille de boîte de simulation. Dans cette approximation, la boîte élémentaire contient 4 atomes.

Le composé est ferrimagnétique [191], avec un sous-réseau à $1.9\mu_B$ et un à $-3\mu_B$, et une température de Curie supérieure à la température de changement de phase.

Mnα La phase stable du manganèse pur est complexe, contrairement à celles des autres métaux de transition qui sont compactes (FCC, HCP ou BCC). 58 atomes, répartis en 6 sous-réseaux, composent sa cellule unité [107]. Cette complexité viendrait de la compétition entre la règle de Hund qui tend à maximiser le moment total de spin, et l'hybridation des orbitales qui va dans le sens opposé, avec en sus une frustration antiferromagnétique triangulaire [78].

Les phases haute température de l'alliage GeMn

Il y a trois composés définis GeMn, et 3 composés allotropiques du manganèse stables à haute température.

Mn₂Ge (χ) Ce composé n'a pas d'équivalent à basse température, mais se décompose en Mn₅Ge₃ (η) et Mn₅Ge₂ (κ) après recuit. Le prototype de la structure est Ni₂In [54]. La cellule unité compte 6 atomes, avec deux types de manganèses, mais les moments locaux n'ont pas, à notre connaissance, été mesurés expérimentalement.

Mn₅Ge₂ (ζ) C'est le composé haute température du Mn₅Ge₂ (κ), en réalité constitué de deux phases : Mn_{5,11}Ge₂ ζ₁ [98] et Mn₅Ge₂ ζ₂ [128]. Les deux phases sont de type Mn₂Ge (χ) fauté [132, 97], mais leurs cellules élémentaires comptent environ 130 et 40 atomes respectivement. Pour des raisons de taille de système, nous ne simulerons que la cellule la plus petite du Mn₅Ge₂ ζ₂. La stoechiométrie de la phase ζ est par ailleurs plus proche de Mn_{5,11}Ge₂ que strictement Mn₅Ge₂. Le magnétisme semble être dans tous les cas de type antiferromagnétique [132], sans plus de précision.

Mn₃Ge (ε) C'est ici la phase haute température du composé Mn₃Ge (ε₁). Il est aussi noté Mn_{3,4}Ge [65], ce qui signifie que certains sites germanium sont aussi partiellement peuplés par des atomes de manganèses, à l'image de la phase ε₁. La cellule élémentaire comporte 6 atomes.

Le magnétisme est de type non colinéaire, avec une interaction antiferromagnétique triangulaire [191]. Un faible ferromagnétisme (T_C= 365K) est provoqué par l'axe de facile aimantation hors du plan [191].

Mn β La phase β du manganèse est proche de la phase α, simplement en plus ordonnée, ce que l'on peut interpréter comme des brisures de symétries annulées par la température. Elle est constituée de 20 atomes de 2 sous-réseaux [156]. Le magnétisme est de type antiferromagnétique non colinéaire [71].

Mn γ La phase compacte du manganèse n'apparaît qu'à partir de 1100°C [65]. Elle a une structure cubique face centrée FCC et contient un atome par maille. Elle est paramagnétique à ces températures, avec un moment par atome de 2.3μ_B [82, 68].

Mn δ Au-delà de 1140°C et en deçà du point de fusion apparaît la phase Mn_δ de type cubique centré BCC [65]. Là encore, le magnétisme est inconnu.

Mn γ–δ Les phases Mn γ et Mn δ ne sont stables qu'à haute température. Un recuit ne les fige pas, mais elles relaxent vers une phase tétragonale à faces centrées FCT [51], que l'on nommera Mn γ–δ.

Les phases haute pression de l'alliage GeMn

MnGe₄ Cette phase se forme pour des pressions supérieures à 5.5 GPa² et des températures de 600–700°C. La maille élémentaire est une superstructure de la maille cubique Hg₄Pt [166], et en comporte 4, sans plus de précision. Sa stœchiométrie est plus proche de Mn_{0.875}Ge₄, ce qui correspond à un atome de manganèse en moins dans la cellule unité à 40 atomes, comme suggéré dans l'étude expérimentale du composé. La formule devient donc Mn₇Ge₃₂. Nous avons dans nos simulations enlevé un atome de manganèse (n'importe lequel, puisqu'ils sont tous équivalents). Par ailleurs, la phase est métastable dans les CNTP, et se décompose en Mn₅Ge₃ et Ge à 300°C. Elle est ferromagnétique jusqu'à 340K avec un moment magnétique de 1.2 μ_B par atome.

Mn₃Ge₅ Elle apparaît à partir 4 GPa à des températures comprises entre 600°C et 1000°C. Sa structure est proche du composé Mn₄Si₇ ou Mn₁₁Si₁₉, et plus généralement des composés MGe₂ avec M=V, Cr, Mo, Ru, Rh [167], mais n'est pas précisément définie. Nous avons donc dû nous inspirer des composés MGe₂ pour faire l'hypothèse d'une structure, qui s'est avérée tout à fait satisfaisante énergétiquement, et compatible avec la stœchiométrie et les paramètres de maille annoncés. Ce composé est intéressant pour notre étude, car sa concentration est compatible avec les observations. Ses propriétés magnétiques n'ont cependant pas été étudiées.

²Voir partie V 1.2) pour une correspondance entre pression et paramètre de maille dans le germanium.

MnGe Dans les mêmes gammes de température et de pression (4–5.5 GPa, 600–1000°C) se forme le composé stœchiométrique MnGe cubique B20 [168], qui existe aussi dans les alliages FeGe, CrGe et FeSi, son prototype. Cette phase est aussi intéressante pour sa concentration de 50% quasiment compatible avec les observations. Les mesures expérimentales montrent un comportement antiferromagnétique, sans plus de précision.

Mn₃Ge Cette phase a été identifiée en 2002 [169]. Elle est stable à une pression de 6.2 GPa et une température de 1000°C. C'est une phase cubique face centrée de type L1₂ (prototype Cu₃Au). Elle peut être vue comme une moitié de Mn₃Ge (ϵ_1). Le moment magnétique à saturation atteint 0.87 μ_B /Mn et la température de Curie 400K.

IV 1.3) Tendances de l'alliages GeMn

Nous venons de voir tous les composés connus définis du diagramme de phase (x, T, P) de Ge_xMn_{1-x}. De toutes les phases que nous avons décrites, deux retiennent plus particulièrement notre attention à cause de leurs concentrations en manganèse situées dans la fourchette 30%–50% donnée par les expérimentateurs :

- Mn₃Ge₅ comprend 37.5% de manganèse. Le paramètre a est 1.6% supérieur à celui du germanium, et la maille dans la direction c peut être vue comme un empilement de pseudo-cellules tétraogonales [167] dont le paramètre c est 18% inférieur à celui du germanium. Toute relation d'épitaxie simple est donc proscrite, contrairement à l'interface cohérente observée. De plus, l'arrangement des atomes est très différent du germanium, ce qui ne manquerait pas d'être observable en microscopie.
- MnGe comprend 50% de manganèse. Cette phase cubique possède un paramètre de maille 15% inférieur à celui du germanium [168], là encore non compatible avec l'épitaxie sur germanium, ou la possibilité d'une interface cohérente. De plus, l'arrangement interne des atomes est bien identifiable. Enfin, le composé est antiferromagnétique, alors que les nanocolonnes semblent ferromagnétiques.

Les données de ces deux composés semblent donc totalement incompatibles avec les mesures de diffraction, les observations de microscopie ainsi que les mesures magnétiques. La formation des nanocolonnes ne peut donc pas être expliquée simplement par la formation de l'une de ces deux phases.

Une autre tendance intéressante est de remarquer que plusieurs phases GeMn ont une structure identique à des composés dont la chimie est proche :

- Mn₅Si₃ et Mn₅Ge₃ ;
- Mn₁₁Cr₈ et Mn₁₁Ge₈ ;
- Mn₃Ge₅ et Mn₄Si₇ ;
- GeMn et FeGe/CrGe/SiMn/FeSi/...

Il pourra donc être intéressant de s'inspirer de systèmes voisins connus pour trouver de potentielles nouvelles phases GeMn métastables.

Enfin, arrêtons-nous un instant pour essayer de comprendre le comportement des atomes de germanium et de manganèse, car cela pourra nous permettre de mieux comprendre leurs alliages. Dans le germanium pur, la cohésion du solide est assurée par des liaisons covalentes (sp^3), alors que dans le manganèse pur c'est un comportement métallique, perturbé par de fortes interactions magnétiques, qui "colle" les atomes entre eux. Le premier recherche donc à faire des hybridations fortes avec 4 voisins, alors que le second préfère être lié plus faiblement avec le plus de voisins possible. Ces deux comportements opposés sont difficiles à concilier, et chaque composé stable est

un équilibre particulier de ces deux contraintes. On peut par ailleurs remarquer que ces deux comportements opposés ont un effet fort sur ce qu'on peut décrire comme la "compacité" des phases, à savoir le nombre d'atomes (Mn ou Ge) par unité de volume. En effet, la maille diamant est une maille "creuse", alors que la phase Mn_α est "compacte" [78]. Ainsi, si on s'intéresse à l'évolution de cette "compacité" en fonction de la concentration en manganèse, on observe une forte corrélation, comme indiqué sur la figure IV.4. Le rayon atomique du manganèse étant supérieur à celui du germanium (1.4 Å contre 1.23 Å), l'explication ne vient pas de là. Ce sont la cristallographie et la manière dont les atomes s'arrangent qui en sont la cause. Ainsi, si on se base sur un modèle de diamant fauté pour expliquer les nanocolonnes, on pourra supposer la présence d'interstitiels pour augmenter la compacité et s'inscrire dans la continuité des phases connues.

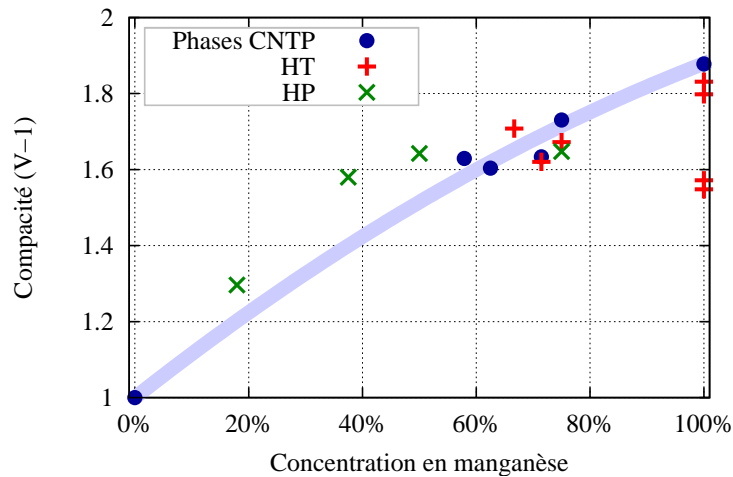


FIG. IV.4 – Évolution de la "compacité" (nombre d'atome par unité de volume, normalisé à 1 pour le germanium) en fonction de la concentration en manganèse. Les disques sont les composés présents dans les conditions normales de température de pression. Les croix représentent les autres composés, haute température ou haute pression. La courbe est un ajustement "à la main" pour souligner la forte corrélation entre la "compacité" et concentration en manganèse.

Les deux composés pur manganèse qui se détachent nettement de la courbe (compacité inférieure à 1.6 pour concentration de 100% en manganèse) sont les $Mn \gamma$ et δ . Cette différence vient de ce que le paramètre de maille est mesuré à haute température (1100°C et 1140°C respectivement, contre température ambiante pour les autres composés), et c'est donc la dilatation thermique que l'on observe.

IV 2 Étude *ab initio* des composés GeMn

Nous venons de décrire les composés connus du diagramme de phase (x,T,P) de l'alliage Ge_xMn_{1-x} , et nous avons extrait quelques tendances. Afin d'évaluer notre outil de calcul et de valider les choix effectués dans le chapitre précédent, nous souhaitons vérifier que les grandeurs telles que le paramètre de maille, le magnétisme, la stabilité, ... sont bien reproduites. Nous avons donc simulé tous les composés avec les pseudo-potentiels créés dans le chapitre précédent, dans l'approximation GGA de l'énergie d'échange-corrélation. Comme nous l'avons déjà expliqué, ce travail étant a priori exploratoire, nous souhaitons utiliser les pseudo-potentiels sans semi-cœur. Cependant, à la vue des erreurs induites par cette approximation montrée dans le chapitre III, nous avons aussi simulé les composés avec les pseudo-potentiels avec semi-cœur, à l'exception

du Mn_5Ge_2 (ζ) pour lequel le calcul est très coûteux et sans réel intérêt, du MnGe_4 que nous avons remplacé par la maille NiHg_4 , et du manganèse α et du Mn_3Ge_5 pour lequel seule l'énergie a pu être évaluée avec suffisamment de précisions³. Nous ne précisons les pseudo-potentiels utilisés que lorsqu'il s'agira des pseudo-potentiels avec semi-cœur, tous les autres étant issus de calculs sans semi-cœur.

Nous commencerons par donner les détails des paramètres de simulation, puis nous discuterons des résultats comparés à l'expérience pour la structure, le magnétisme et la stabilité.

IV 2.1) Les paramètres de simulation

Nous allons maintenant décrire plus précisément les paramètres utilisés dans la simulation de ces composés, et comment les résultats ont été obtenus. Nous parlerons donc des configurations magnétiques, des point-k et des critères de convergence.

Le magnétisme L'une des grandes difficultés de la simulation concerne le magnétisme des composés, et plus précisément l'ordre magnétique. En effet, nous souhaitons être à même de reproduire l'état magnétique expérimental : ferromagnétique, antiferromagnétique, ferrimagnétique ou non magnétique. Un problème pratique se pose cependant. Même si la convergence électronique laisse en principe une liberté totale de variation des moments locaux, il s'avère que la configuration magnétique initiale⁴ est souvent conservée au cours de la minimisation, même si ce n'est pas celle de plus basse énergie. En effet, à cause de la contrainte de colinéarité imposée par la méthode, le retournement d'un spin localisé passe forcément par son annulation à un certain moment dans la convergence. Or, la règle de Hund fait payer très cher en énergie de tels états non magnétiques pour le manganèse, ce qui se traduit par une haute barrière à la transition dans l'espace des configurations magnétiques. Il faudra donc tester plusieurs configurations et prendre celle dont l'énergie est la plus basse.

Nous avons testé pour chaque composé (excepté pour le Mn_α et le Mn_5Ge_2 (ζ), à cause de la combinatoire et du temps de calcul important) différents ordres possibles, et notamment toujours l'ordre ferromagnétique et un antiferromagnétique, en relaxant simultanément les positions atomiques et la cellule. Même si nous ne pouvons pas être certains d'avoir trouvé l'état fondamental de chaque phase, nous avons systématiquement choisi la configuration d'énergie minimale pour extraire les données à comparer à l'expérience. En effet, si l'utilisation des paramètres expérimentaux est souvent préférable, nous avons souhaité nous mettre dans les mêmes conditions que celles du problème à résoudre, dans lequel nous ne pourrions nous fier qu'aux données numériques par manque d'informations expérimentales.

Les point-k Nous avons utilisé dans nos simulations un maillage en point-k tel que l'erreur sur l'énergie totale soit inférieure à 0.1 meV/atome. Nous avons pour cela employé la méthode du "smearing" qui permet de faire notablement baisser le nombre de point-k à convergence équivalente. Elle consiste à utiliser une fonction d'occupation non entière et dépendant de l'énergie, de type Fermi-Dirac avec une température de 300K dans notre cas. Cette méthode faisant légèrement baisser l'énergie totale, il faut l'utiliser pour tous les composés pour être à même de comparer les résultats. Or, cette technique n'est pas conseillée pour le germanium diamant. En effet, le germanium diamant est expérimentalement un semiconducteur à gap indirect, mais du fait de la mauvaise

³Une relaxation complète et précise avec les électrons de semi-cœur aurait été trop coûteuse.

⁴Il faut briser la symétrie *up / down* pour faire apparaître le magnétisme, et donc donner une configuration magnétique initiale. Dans le cas contraire, la configuration reste non magnétique.

prise en compte des effets d'échange et de corrélation, la DFT dans l'approximation de la densité locale (LDA, ou quasi local GGA) trouve un composé quasiment métallique : la bande interdite observée expérimentalement n'est pas présente, même si la densité d'état au niveau de Fermi est quasi nulle. Ainsi, pour reproduire au mieux ses propriétés, il est conseillé d'utiliser une occupation entière des niveaux d'énergie (les états propres du système). Quoiqu'il en soit, dans les faits, la différence entre ces deux traitements est relativement faible : 0.01% sur le paramètre de maille, 1% sur le module de compressibilité et 0.02 meV sur l'énergie par atome.

Les critères de convergence Les coordonnées internes ainsi que les paramètres de maille ont été minimisés simultanément pour tous les composés, avec comme critère de convergence 10^{-4} Hartree Bohr⁻¹ sur les forces et 10^{-3} GPa sur les pressions. Notre expérience montre que cela correspond à une précision inférieure à 0.1 meV/atome sur l'énergie, 0.005 Å sur les distances interatomiques et 0.01% sur les paramètres de maille.

Comparons maintenant nos résultats numériques aux données expérimentales.

IV 2.2) La structure : paramètre de maille et relaxation interne

Nous avons reporté les paramètres de maille expérimentaux et simulés dans le tableau IV.2. Nous avons par ailleurs calculé la moyenne de l'erreur sur le paramètre de maille Err_{tot} ⁵ afin d'évaluer l'erreur globale commise pour chaque phase. Nous avons ensuite tracé sur la figure IV.5 l'évolution de cette erreur moyenne en fonction de la concentration en manganèse.

Les valeurs de simulation effectuées dans les mêmes approximations (DFT-GGA) disponibles dans la littérature sont très proches des nôtres. Les différences sont inférieures à 0.2% pour le germanium diamant [200], le Mn₅Ge₃ [160] et le manganèse α [78] et 0.6% pour le manganèse β [71]. Les tendances que nous allons montrer sont donc générales (dans cette méthode) et non particulières à nos calculs.

⁵Moyenne géométrique : $Err_{tot} = \left(\frac{V_{simu}}{V_{expe}}\right)^{\frac{1}{3}}$

Composé		Expérience				Simulation				
		a	b	c	ref.	a (err)	b (err)	c (err)	Err_{tot}^a	Err_{tot}^b
CNTP	Ge diamant	5.66			[52]	5.77 (+1.9%)			+1.9%	+1.9%
	Mn ₁₁ Ge ₈ (θ)	13.17	15.82	5.07	[130]	13.11 (-0.5%)	15.61 (-1.3%)	5.04 (-0.5%)	-0.8%	-0.3%
	Mn ₅ Ge ₃ (η)	7.18		5.05	[180]	7.15 (-0.5%)		4.99 (-1.3%)	-0.8%	-0.3%
	Mn ₅ Ge ₂ (κ)	11.78	5.37	6.14	[180]	11.55 (-2.0%)	5.30 (-1.3%)	6.05 (-1.5%)	-1.6%	-1.2%
	Mn ₃ Ge (ϵ_1)	2.69		3.62	[180]	2.65 (-1.4%)		3.57 (-1.4%)	-1.4%	-1.1%
	Mn $_{\alpha}$	8.88			[107]	8.66 (-2.4%)			-2.4%	
haute temp.	Mn ₂ Ge (χ)	4.17		5.28	[180]	4.25 (1.8%)		5.06 (-4.1%)	-0.2%	0.4%
	Mn ₅ Ge ₂ (ζ)	7.20		13.08	[53]	7.08 (-1.7%)		12.76 (-2.4%)	-1.9%	
	Mn _{3.4} Ge (ϵ)	5.35		4.37	[53]	5.17 (-3.2%)		4.25 (-2.9%)	-3.1%	-3.0%
	Mn $_{\beta}$	6.31			[51]	6.05 (-4.2%)			-4.2%	-4.2%
	Mn $_{\gamma}$	3.86 ^c			[51]	3.54 (-8.4%)			-8.4%	-8.4%
	Mn $_{\delta}$	3.08 ^d			[51]	2.80 (-9.3%)			-9.3%	-9.1%
	Mn $_{\gamma-\delta}$	2.67		3.46	[51]	2.60 (-2.8%)		3.48 (+0.7%)	-1.7%	-1.7%
haute press.	MnGe ₄	11.03	11.03	5.60	[166]	11.35 (2.9%)	11.35 (2.9%)	5.71 (1.9%)	2.6%	2.9% ^e
	Mn ₃ Ge ₅	5.75		13.89	[167]	5.71 (-0.7%)		13.82 (-0.5%)	-0.6%	
	MnGe B20	4.80			[168]	4.76 (-0.7%)			-0.7%	-0.2%
	Mn ₃ Ge L1 ₂	3.80			[169]	3.75 (-1.5%)	3.75 (-1.5%)	3.65 (-3.9%)	-2.3%	-1.9%

TAB. IV.2 – Comparaison des paramètres et volumes de maille expérimentaux et simulés.

^aCalcul sans semi-cœur^bCalcul avec semi-cœur^cMesuré à 1100°C^dMesuré à 1140°C^eExtrapolé par comparaison de la maille NiHg₄ avec et sans semi-cœur.

On peut noter que la simulation ne donne pas Mn_3Ge $L1_2$ cubique comme l'expérience, mais induit une tétragonalisation. Cela vient de l'ordre antiferromagnétique utilisé, qui brise la symétrie de la cellule.

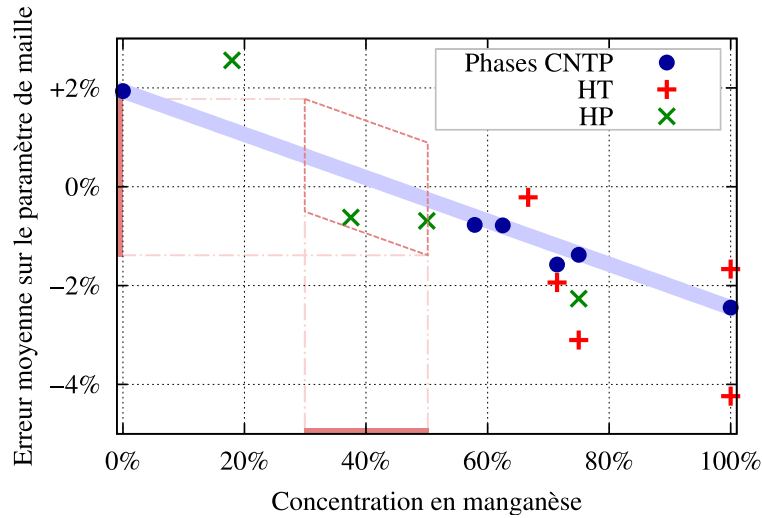


FIG. IV.5 – Évolution de l'erreur sur le paramètre de maille en fonction de la concentration en manganèse. Les disques sont les composés présents dans les conditions normales de température et de pression. Les croix représentent les autres composés, haute température ou haute pression. La droite rejoint le germanium diamant et le manganèse α .

La première chose que l'on remarque sur la figure IV.5 est une forte corrélation entre l'erreur moyenne sur le paramètre de maille et la concentration en manganèse. Si on trace une droite entre le germanium diamant et le manganèse α , on voit que les autres composés stables dans les conditions normales de température et de pression s'y alignent très bien. Il semble donc que l'erreur observée en simulation soit très prévisible. La vision la plus simple est de considérer que la GGA fait une erreur de +2% sur le germanium et -3% sur le manganèse, et que l'erreur sur les composés intermédiaires est simplement une combinaison linéaire des deux contributions. Cependant, si l'on regarde la répartition de cette erreur selon les directions, il apparaît qu'elle n'est pas du tout uniforme. Et en effet, elle dépend du détail de la structure et de la position des atomes de germanium et de manganèse dans la maille. Ce détail a aussi un impact sur la relaxation des degrés de liberté interne, et il est difficile d'extraire une tendance nette.

Cette loi quasi-linéaire est un peu moins bien respectée pour les phases métastables (haute température et/ou haute pression). On peut l'attribuer à trois problèmes : (i) la simulation ne respecte pas la stœchiométrie exacte des alliages ($\text{Mn}_{3.4}\text{Ge}$ (ϵ), $\text{Mn}_{5.11}\text{Ge}_2$ (ζ)), (ii) certains composés ne sont pas complètement définis, que ce soit au niveau de la structure ou du magnétisme (MnGe_4 , Mn_3Ge_5 , Mn_3Ge (ϵ)) et (iii) nous n'avons pas pris en compte la température et ses effets dans nos simulations. Par ailleurs, le cas particulier de Mn_7 et Mn_8 vient de ce que leurs paramètres de mailles ont été mesurés à haute température. Enfin, le composé MnGe_4 sort notablement de la courbe avec une erreur atteignant 2.6% (2.9% avec les électrons de semi-cœur). Nous l'expliquons par le fait que la structure n'est pas précisément résolue expérimentalement, et que l'hypothèse que nous avons faite n'est peut être pas la meilleure, même si elle est la plus évidente et que nous n'avons pas trouvé d'autre solution.

On peut néanmoins tenter d'extrapoler l'erreur sur le paramètre de maille observée sur les composés stables aux concentrations qui nous intéressent (30% à 50% de manganèse). On estime alors

qu'elle sera comprise entre -1% et +2%. Cette fourchette indicative nous incitera à comparer les résultats de paramètre de maille directement à l'expérience. Nous garderons toutefois en tête que l'erreur peut être importante sur les résultats individuels de paramètre de maille dans chaque direction ainsi que sur les coordonnées internes.

Cette corrélation entre l'erreur sur le paramètre de maille et la concentration en manganèse a aussi pour conséquence de rendre difficile l'étude de l'évolution des paramètres géométriques d'une phase en fonction de sa concentration en manganèse, notamment dans les systèmes désordonnés. Nous serons donc contraints de limiter les interprétations dans ce genre de situation.

La question se pose maintenant de l'origine de cette erreur. Nous l'attribuons à l'approximation faite sur l'énergie d'échange-corrélation. En effet, même si la présence des électrons de semi-cœur se fait ressentir, et plus fortement sur les composés GeMn que sur les corps purs (jusqu'à 0.5% d'écart contre moins de 0.1% respectivement), elle ne change pas la tendance générale, ni la relaxation particulière des coordonnées internes. À l'inverse, changer la fonctionnelle d'échange-corrélation modifie grandement les résultats. L'utilisation de la LDA par exemple a les effets suivants :

- plus forte sous-estimation du paramètre de maille : -4.3% pour le Mn_5Ge_3 , -6% pour Mn_{beta} (contre -0.8% et -4.2% en GGA) ;
- coordonnées internes encore plus éloignées de l'expérience : dans Mn_5Ge_3 , la position des Mn_{II} et fixée par un paramètre qui vaut 0.240 dans l'expérience, 0.244 en GGA et 0.253 en LDA.

Ce sont donc bien les phénomènes d'échange et de corrélation électronique, particulièrement importants dans ce système très magnétique avec une couche *d* demi-pleine, qui posent problème. Cela confirme au passage la supériorité de la GGA sur la LDA pour traiter ce système.

IV 2.3) Le magnétisme

Le magnétisme est une donnée essentielle de notre étude, et nos simulations doivent être à même de le reproduire convenablement. Les valeurs expérimentales et simulées sont rassemblées dans le tableau IV.3. Les moments simulés sont calculés comme la différence de densité *up* et *down* intégrée sur la sphère PAW, de rayon 1.17 Å. Rappelons que ces données sont issues des simulations où les coordonnées internes ainsi que les cellules sont minimisées, et dans l'ordre magnétique de plus basse énergie. Là encore, les valeurs de chaque moment obtenu ici diffèrent à moins de $0.2\mu_B$ des études numériques publiées [160, 78, 71].

Composé		Expérience					Simulation				Erreur moyenne ^a		
		Ordre	Mn ₁	Mn ₂	Mn ₃	Ge/Mn ₄	ref.	Ordre	Mn ₁	Mn ₂		Mn ₃	Ge/Mn ₄
CNTP	Mn ₁₁ Ge ₈ (θ)	NC/FM					[193]	AF/FM	2.3	2.7		-0.14	
	Mn ₅ Ge ₃ (η)	FM	1.9	3.3			[57]	FM	2.2	3.1		-0.15	0.27
	Mn ₅ Ge ₂ (κ)	FiM	2.0	2.2	-3.0		[192]	FiM	1.7	2.0	-3.1	-0.02	0.19
	Mn ₃ Ge (ϵ_1)	FiM	3.0	-1.9			[191]	FiM	2.9	-2.0		0.05	0.09
	Mn _{α}	NC	2.8	-1.8	0.5	0.48	[107]	FiM	3.0	-2.3	0.5	-0.15	0.24
haute temp.	Mn ₂ Ge (χ)	AF/FiM					[132]	FiM	2.9	-2.0		0.01	
	Mn ₅ Ge ₂ (ζ)						[191]	AF/FiM	~ 2.5				0.42
	Mn _{3.4} Ge (ϵ)	NC	2.4				[127]	FiM	2.0				0.29
	Mn _{β}	NC	-0.2	1.0			[68]	FiM	-0.2	0.5			1.4
	Mn _{γ}		2.3 ^b				[68]	AF	0.9				1
	Mn _{δ}		$\sim 1^b$				[68]	NM	0				1
	Mn _{$\gamma-\delta$}							AF	1.9				
haute press.	MnGe ₄	FM	1.2				[166]	FM	2.5				1.33
	Mn ₃ Ge ₅							AF	~ 1.1				
	MnGe <i>B20</i>	AF	3.0				[168]	FM	2.2				0.8
	Mn ₃ Ge <i>L1₂</i>	FM	1.7			(0.9)	[169]	FiM	2.9	-2.2	-2.2	(0.5)	(0.34)

 TAB. IV.3 – Comparaison des moments magnétiques locaux expérimentaux et simulés, exprimés en magnéton de Bohr (μ_B).

$$^a Err_{moy} = \langle ||\mu_i^{simu} - \mu_i^{expe}|| \rangle$$

^b μ_C : moment magnétique dans le régime paramagnétique, mesuré au paramètre de maille haute température.

Le premier point positif concerne les configurations d'énergies minimales trouvées en simulation, qui sont celles observées expérimentalement (sauf pour les configurations non colinéaires ou inconnues, voir ci-après). Cela concerne 4 des 6 phases stables à basse température. Notons ensuite que l'amplitude des moments magnétiques atomiques est relativement bien reproduite, puisque l'erreur moyenne ne dépasse pas $0.3\mu_B$ pour les composés stables à basse température. Concernant les composés haute température il apparaît que l'erreur sur le moment magnétique est due à la mauvaise reproduction du paramètre de maille, et à une forte dépendance de l'amplitude des moments locaux envers les distances inter-atomiques, et l'utilisation des paramètres expérimentaux permet de corriger l'erreur [71]. Par ailleurs, concernant les phases Mn_γ et Mn_δ , les valeurs numériques de moment magnétique ont été mesurées dans le régime paramagnétique, à un paramètre de maille bien supérieur.

Concernant les 8 configurations magnétiques non colinéaires ou inconnues, nous avons trouvé les résultats suivants :

- le $Mn_{11}Ge_8$ (θ) est expérimentalement antiferromagnétique non colinéaire [193]. Nous avons testé 4 configurations : (i) une ferromagnétique, (ii) une ferrimagnétique (où par analogie au Mn_5Si_3 , les Mn_1 sont *up* et les Mn_2 sont *down*) et (iii) deux antiferromagnétiques, dans lesquelles l'alignement parallèle est conservé à l'intérieur des briques *b* décrites sur la figure IV.3 (nous verrons dans la partie IV 4.2) pourquoi). Les briques sont antiferromagnétiques entre elles selon des critères de symétrie. Cela provoque un magnétisme de couches alternées *up* et *down*, comme envisagé expérimentalement [31]. La configuration ferrimagnétique est la moins stable, avec une énergie quasiment 20 meV supérieure aux trois autres configurations, lesquelles sont dégénérées à quelques meV. Nous avons choisi comme état fondamental pour nos résultats la configuration antiferromagnétique de plus basse énergie.
- les Mn_α et Mn_β sont expérimentalement antiferromagnétiques frustrés par la géométrie, donc non-colinéaires. Nous les avons considérés ferrimagnétiques colinéaires en utilisant les paramètres décrits dans les ref. [78] et [71] qui permettent de s'approcher au mieux de l'ordre réel.
- Mn_2Ge (χ) est ferrimagnétique dans sa configuration la plus stable, avec un alignement ferromagnétique à l'intérieur de chaque sous-réseau.
- Mn_5Ge_2 (ζ) n'a été simulé que dans une configuration de type ferrimagnétique local proche de Mn_2Ge (χ), puisque les deux structures sont apparentées [97], mais dont le moment total est quasi nul par le jeu des différents variants.
- $Mn_{3,4}Ge$ (ϵ) est expérimentalement antiferromagnétique non colinéaire, avec un arrangement de spin en triangle. Nos simulations trouvent comme configuration d'énergie minimale un ordre antiferromagnétique qui conserve la symétrie de la cellule unité, à savoir un triangle de manganèse ferromagnétique *up* et l'autre *down*. C'est en fait équivalent à la configuration antiferromagnétique triangulaire frustrée (par un simple changement de cellule unité).
- Mn_γ semble antiferromagnétique de type *AuCu*, comme trouvé par Hobbs et al. [71]. Les configurations ferromagnétique, antiferromagnétique par plan [111] et non magnétique ont en effet une énergie supérieure.
- Mn_δ est trouvé ferromagnétique avec un moment très faible, donc pratiquement non magnétique.
- Mn_3Ge_5 est le plus stable dans une configuration ferrimagnétique, par rapport à la configuration ferromagnétique, antiferromagnétique par colonnes et par plans.

Le composé Mn_3Ge $L1_2$ est trouvé ferrimagnétique en simulation, alors qu'il est décrit comme ferromagnétique expérimentalement. Cependant, il y a une forte différence entre le moment magnétique mesuré à saturation et celui dans le régime paramagnétique ($0.9 \mu_B$ contre $1.7 \mu_B$). Cette différence est attribuée au type de magnétisme, qui est ici itinérant. Il est aussi possible que le composé soit en fait antiferromagnétique non colinéaire (frustré à cause des triangles de manganèse),

mais qu'une forte anisotropie magnétocristalline oriente les moments dans une direction perpendiculaire aux triangles de manganèse (de manière similaire à $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$).

Le composé MnGe *B20* est trouvé ferromagnétique, alors que l'expérience le voit antiferromagnétique, et que nous avons testé toutes les configurations magnétiques possibles à l'intérieur de la boîte élémentaire, plus une s'étendant sur les cellules unités. Il y a trois explications possibles à ce problème :

1. nous n'avons pas trouvé la configuration magnétique d'énergie minimale, soit parce qu'elle est non colinéaire, soit parce que sa périodicité est plus grande que la cellule élémentaire. On peut penser notamment à un ordre antiferromagnétique spirale ;
2. les relaxations induites par la méthode changent le signe des interactions entre manganèses ;
3. la méthode de simulation (et plus particulièrement la fonctionnelle d'échange-corrélation) n'est pas adaptée au problème et donne un mauvais résultat.

Dans tous les cas que nous avons choisis comme état fondamental, les convergences électroniques ont été très rapides (peu de pas de convergence), ce qui est le signe d'un ordre magnétique relativement naturel. Dans le cas inverse en effet, la convergence est toujours longue et difficile, avec de fortes oscillations du moment total, d'éventuels changements de la configuration magnétique, voire l'impossibilité d'atteindre la convergence.

Enfin, concernant l'impact des électrons de semi-cœur, en utilisant les configurations magnétiques trouvées précédemment, nous observons des variations de l'amplitude des moments magnétiques inférieures à $0.1\mu_B$.

IV 2.4) Énergie et stabilité

C'est le point clef de notre étude, puisque nous avons l'intention de faire de l'énergie un critère majeur dans la recherche de la structure des nanocolonnes. Nous allons être amenés à comparer l'énergie de composés $\text{Ge}_x\text{Mn}_{1-x}$ de concentrations différentes. Le but est de pouvoir dire lesquels sont stables, et lesquels ne le sont pas, et de quelle énergie. Nous pourrions alors éventuellement montrer la stabilité des phases CNTP, et l'instabilité des phases HT et HP, c'est-à-dire reproduire le diagramme de phase GeMn . Nous pourrions alors utiliser nos simulations pour évaluer différentes hypothèses concernant l'intérieur des nanocolonnes.

Mais la comparaison directe de l'énergie par atome n'est pas possible, et il faut utiliser une méthode thermodynamique que nous décrirons dans un premier temps. Puis nous donnerons les résultats avant de les discuter.

Une méthode thermodynamique Il n'est pas possible dans les alliages de comparer directement l'énergie par atome comme dans un corps pur : en effet, il y a un degré de liberté dans la répartition de l'énergie entre chaque espèce chimique. Ce degré de liberté a en fait un sens physique, qui correspond à la richesse relative de chaque espèce chimique. Voyons comment nous pouvons mettre ce concept en équation.

Nous allons utiliser le grand potentiel défini comme

$$\Phi_G = E - TS - \sum_i \mu_i N_i \quad (\text{IV.1})$$

avec E l'énergie, T la température du système, S l'entropie, N le nombre d'atomes et μ potentiel chimique. Dans notre cas, E est l'énergie totale *ab initio*, la température T est nulle, N est le nombre

d'atomes dans la boîte de simulation et μ est inconnu. Par ailleurs, la somme se fait sur les différentes espèces chimiques du système, dans notre cas seulement deux. Afin de se libérer de la dépendance de l'énergie à la taille de la cellule élémentaire, divisons cette équation par le nombre total d'atomes N_{tot} . On obtient alors le grand potentiel réduit

$$\phi_G^{phase} = \frac{E_{tot}}{N_{tot}} - \mu_{Ge} \cdot C_{Ge} - \mu_{Mn} \cdot C_{Mn}$$

avec C_{Ge} et C_{Mn} les concentrations de Ge et Mn respectivement. Mais ces deux variables sont reliées par la relation $C_{Ge} + C_{Mn} = 1$ et on peut donc introduire la concentration relative C de Mn et de Ge

$$C = C_{Ge} - \frac{1}{2} = \frac{1}{2} - C_{Mn}$$

On peut aussi effectuer un changement de variable sur les potentiels chimiques en introduisant Δ_μ et $\langle \mu_{Ge,Mn} \rangle$ comme

$$\begin{aligned} \Delta_\mu &= \mu_{Mn} - \mu_{Ge} \\ \langle \mu_{Ge,Mn} \rangle &= \frac{\mu_{Mn} + \mu_{Ge}}{2} \end{aligned} \quad (IV.2)$$

On obtient finalement

$$\phi_G^{phase} = \frac{E_{tot}}{N_{tot}} + \Delta_\mu \cdot C - \langle \mu_{Ge,Mn} \rangle \quad (IV.3)$$

avec $\Delta_\mu = \mu_{Mn} - \mu_{Ge}$ la différence de potentiel chimique entre les atomes de manganèse et de germanium et $\langle \mu_{Ge,Mn} \rangle$ la moyenne de μ_{Mn} et de μ_{Ge} . Cette dernière équation définit une droite pour chaque composé dans l'espace $(\phi_G^{phase}, \Delta_\mu)$. On peut ainsi évaluer l'énergie d'une phase en fonction de la richesse relative du système en germanium et manganèse, indiquée par Δ_μ . Plus il y a de germanium, plus le potentiel chimique du germanium (μ_{Ge}) est élevé, et donc plus Δ_μ sera faible. Et inversement pour le manganèse. On va donc avoir à gauche du graphique la zone riche en germanium, et à droite la zone riche en manganèse. Ainsi pour savoir quelle phase est stable dans un certain domaine, il suffit de regarder quelle est la droite qui propose l'énergie la plus basse à un certain Δ_μ .

Puisque seules les différences d'énergie *ab initio* comptent, on peut ajouter à Δ_μ et $\langle \mu_{Ge,Mn} \rangle$ n'importe quelle constante. Nous avons donc choisi de mettre l'origine du graphique sur l'intersection des droites correspondant au germanium pur et au $Mn_{11}Ge_8$. Cela fixe en abscisse une valeur proche de la différence de potentiel chimique qui règne dans les échantillons (puisque le germanium diamant et le $Mn_{11}Ge_8$ sont formés simultanément), et en ordonnée l'énergie de formation par rapport à la décomposition germanium diamant et le $Mn_{11}Ge_8$, qui est celle qui nous intéresse.

Les résultats Nous avons maintenant une méthode pour comparer différents composés binaires entre eux. Nous l'avons appliquée au cas des alliages GeMn que nous venons de simuler. Les résultats pour les composés stables dans les conditions normales de températures et de pressions (CNTP) sont présentés sur la figure IV.6 a). Les résultats des phases métastables haute température (HT) et haute pression (HP) sont présentés sur les figures IV.6 b) et IV.6 c) respectivement.

Notons tout d'abord que nos résultats sont en accord avec le peu de données présentes dans la littérature, notamment pour la décomposition du $Mn_5Ge_3 \rightarrow Ge_{diam} + Mn_\gamma$, pour laquelle Picozzi et al. donnent 105 meV/atom [145], et pour laquelle nous trouvons 166 meV/atom.

On s'attend pour les composés dans les CNTP à avoir un domaine de stabilité pour chaque phase. Or, comme on le voit sur la figure IV.6 a), c'est vrai seulement si l'on omet le composé $Mn_3Ge \epsilon_1$ qui semble être 40 meV trop bas.

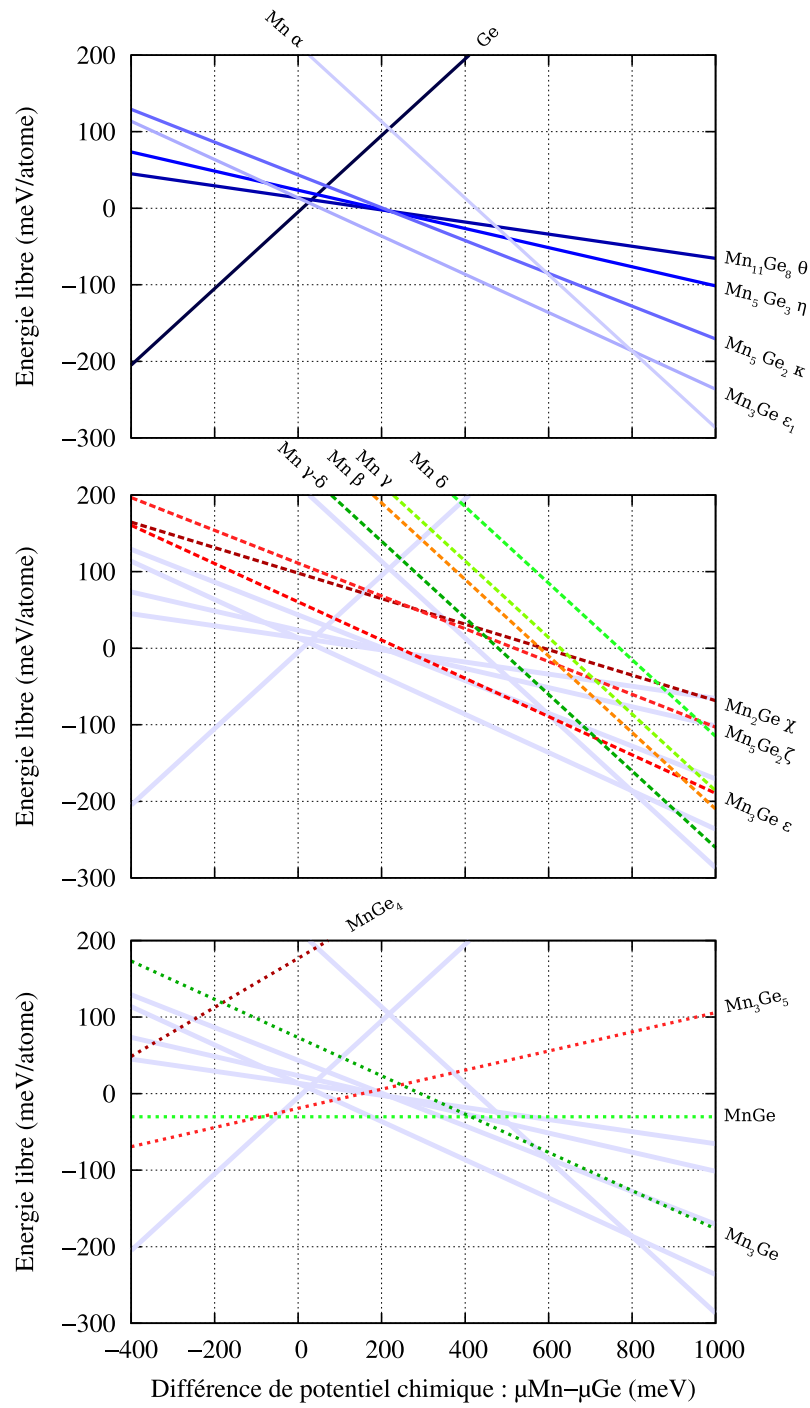


FIG. IV.6 – Évolution de l'énergie libre ϕ_G en fonction de la différence de potentiel chimique $\Delta_{\mu_{\text{Mn}} - \mu_{\text{Ge}}}$ entre le manganèse et le germanium (equ. IV.3). Chaque droite est un composé. Le composé stable à un $\Delta_{\mu_{\text{Mn}} - \mu_{\text{Ge}}}$ donné est celui qui a l'énergie libre la plus basse. a) Phases stables dans les conditions normales de températures et de pressions (CNTP). b) Phases haute température (HT). c) Phases haute pression (HP).

Si on regarde maintenant les composés métastables (haute température HT et haute pression HP), on voudrait cette fois-ci les voir au-dessus des phases stables dans les CNTP. C'est le cas pour les phases HT (figure IV.6 b)) qui se trouvent toutes à des énergies supérieures, mais pas pour les phases HP (figure IV.6 c)) où cette fois-ci deux composés sont "trop" bas en énergie. Les phases MnGe B20 et Mn₃Ge₅ semblent trop stables de 30 meV/atome et 20 meV/atome respectivement.

Ainsi, pour le système GeMn, parmi les 18 composés connus que nous avons testé, 3 ne se comportent pas comme on peut s'y attendre. La question est de savoir pourquoi. Nous avons vu dans le chapitre précédent que la présence des électrons de semi-cœur avait une influence non négligeable sur l'énergie, de l'ordre de 40 meV. Nous avons donc tracé sur la figure IV.7 les mêmes graphiques que sur la figure IV.6, mais pour les calculs avec les électrons de semi-cœur en valence.

On peut voir sur la figure IV.6 que la prise en compte des électrons de semi-cœur ne résout pas le problème : les trois composés Mn₃Ge ϵ_1 , MnGe B20 et Mn₃Ge₅ restent trop bas de 40 meV, 25 meV et 15 meV respectivement, contre 40 meV, 30 meV et 20 meV précédemment. Nous voyons donc trois origines possibles à cette observation :

1. l'approximation colinéaire du magnétisme, et la non-prise en compte du couplage spin-orbite ;
2. l'approximation sur la fonctionnelle d'échange-corrélation ;
3. la non prise en compte de l'entropie (température nulle dans l'équation IV.1).

L'approximation colinéaire ne peut pas expliquer les résultats dans la mesure où la prise en compte de la non-colinéarité ne peut que faire baisser l'énergie du composé MnGe B20, et pas celle du Mn₅Ge₃ (puisque'il est colinéaire). Son effet sera donc dans tous les cas aggravant.

La fonctionnelle d'échange-corrélation peut être la cause de ces inversions de stabilité. Une possibilité pour tester cette hypothèse serait d'utiliser des fonctionnelles hybrides, ou le formalisme LDA+U. La première solution a déjà été appliquée à l'étude du dimère de manganèse [194], et il apparaît que l'utilisation de termes d'échange incluant une partie de Hattree-Fock améliore les résultats. Cependant, si l'échange est primordial dans les molécules, la corrélation est plus forte dans les matériaux massifs, et notamment les métaux. Rien ne prouve donc que ce qui marche pour le dimère marchera pour nos composés. De plus, les deux méthodes que nous avons citées sont en partie phénoménologiques, en ce sens qu'elles ont des paramètres qu'il faut "ajuster" pour chaque système (proportion d'échange, paramètre U, ...). Cela implique donc de retester les différentes approches avec différents paramètres, sachant que la transférabilité n'est pas du tout assurée, et que la comparaison de différents systèmes est plus difficile (notamment de l'énergie avec des U différents). Tout cela mis en balance avec un gain de précision plus qu'éventuel nous a dissuadé de prendre cette voie.

La troisième explication possible à ces problèmes est un effet de l'entropie. En effet, il a été montré pour le composé Al₂Cu que l'entropie inverse la stabilité énergétique des allotropes C1 et C16 en compensant 15 meV/atome d'énergie pour les températures supérieures à 200°C [187]. Or dans notre cas, les phases GeMn se forment à la température de fusion de l'alliage, c'est-à-dire aux alentours de 700°C. Une entropie qui diffère 40 meV/atome selon la phase est donc tout à fait possible. Mais là encore il semble difficile de tester cette hypothèse dans la mesure où le calcul du spectre de phonons⁶ est inenvisageable pour des cellules aussi importantes que Mn₁₁Ge₈, qui comporte 76 atomes, et ce d'autant plus qu'il faudrait utiliser le formalisme norme conservée, beaucoup trop lourd.

⁶La densité d'état des phonons permet d'évaluer l'entropie vibrationnelle, qui est une contribution majeure à l'entropie totale.

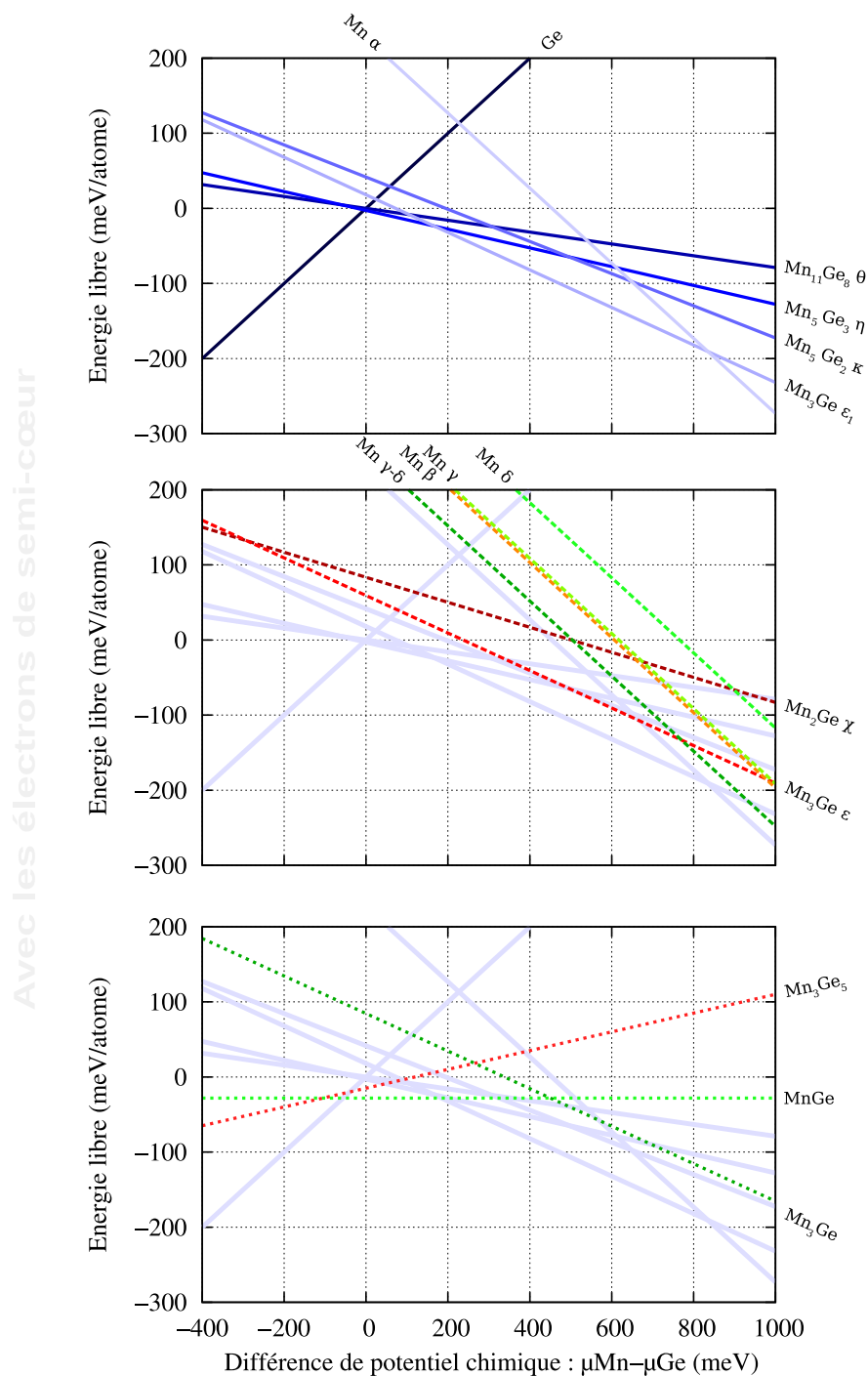


FIG. IV.7 – Évolution de l'énergie libre Φ en fonction de la différence de potentiel chimique $\Delta_{\mu_{\text{Mn}} - \mu_{\text{Ge}}}$ entre le manganèse et le germanium (equ. IV.3). Les calculs ont ici été effectués en prenant les électrons de semi-cœur en valence. a) Phases stables dans les conditions normales de températures et de pressions (CNTP). b) Phases haute température (HT). c) Phases haute pression (HP).

Nous avons donc deux approximations qui peuvent expliquer ce phénomène, mais si la détermination de la part de chacune est évidemment intéressante, le travail que cela suppose n'est pas compatible avec notre objectif premier, qui est l'explication de la structure des nanocolonnes. Nous ne pousserons donc pas plus loin la réflexion sur ce sujet.

IV 2.5) Synthèse sur les électrons de semi-cœur

Afin d'estimer plus précisément l'impact de l'approximation semi-cœurs gelés, nous avons tracé sur les figures IV.8 et IV.9 l'erreur induite sur l'énergie et le paramètre de maille respectivement.

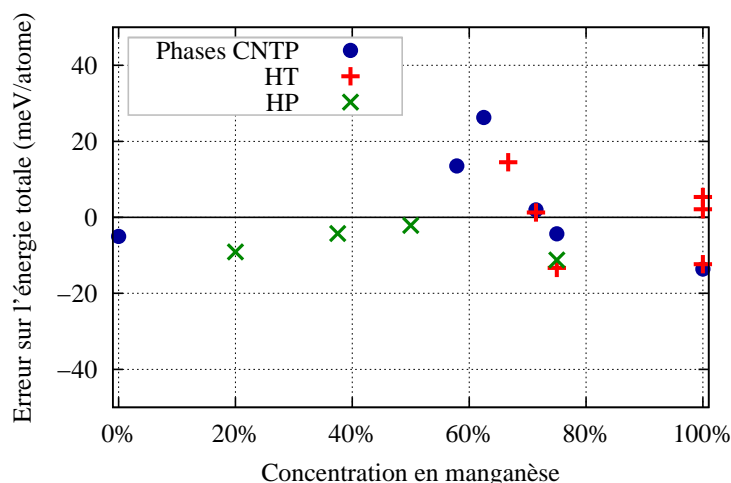


FIG. IV.8 – Erreur sur l'énergie due à la non-prise en compte des électrons de semi-cœur en valence en fonction de la concentration en manganèse. Les disques sont les composés présents dans les conditions normales de température et de pression. Les croix représentent les autres composés, haute température ou haute pression.

L'erreur sur l'énergie est globalement inférieure à 20 meV/atome, à l'exception de Mn_5Ge_3 pour lequel elle atteint 26 meV par atome (fig. IV.8). On peut d'ailleurs voir que l'erreur est plus forte pour les composés autour de 60 % de manganèse. Le comportement du paramètre de maille est similaire, avec une différence maximum de -0.5%, localisée dans la même gamme de concentration (fig. IV.9). Nous ne savons malheureusement pas expliquer ces tendances dans le détail. Nous pouvons simplement supposer que la polarisabilité des électrons de semi-cœur doit jouer un rôle non négligeable pour les systèmes présentant les moments magnétiques les plus forts (Mn_5Ge_3 et $Mn_{11}Ge_8$, avec un moment moyen par atome supérieur à $2.5 \mu_B$).

L'approximation semi-cœur gelés, qui induit une erreur de 20 meV/atome, est donc moins pénalisante pour nos résultats que l'approximation sur la fonctionnelle d'échange-corrélation, ou que la non prise en compte de l'entropie. Cependant, dans les cas où une meilleure précision sera requise, il pourra être intéressant de dégeler les électrons de semi-cœur pour un calcul de vérification. En effet, leur prise en compte dans nos calculs exploratoires n'est pas envisageable, car les temps de rendu sont environ 10 fois plus longs que sans semi-cœur⁷. Il faut de plus compter avec le surplus de mémoire qui interdit l'utilisation des machines locales, la convergence beaucoup plus aléatoire qui demande un plus grand suivi, et la nécessité de relancer les travaux lorsqu'ils dépassent le temps maximum autorisé sur les calculateurs centralisés (GENCI, CCRT, ...).

⁷2.5 fois plus de bandes, énergie de coupure 2 fois plus grande, 2 fois plus de pas pour atteindre la convergence.

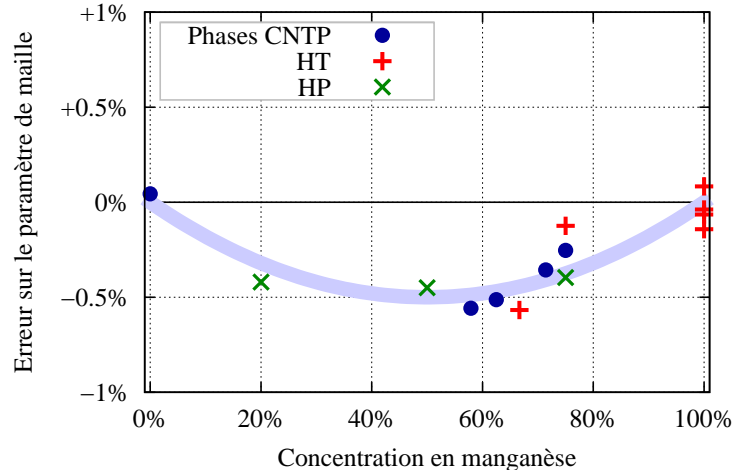


FIG. IV.9 – Erreur sur le paramètre de maille due à la non-prise en compte des électrons de semi-cœur en valence en fonction de la concentration en manganèse. Les disques sont les composés présents dans les conditions normales de température et de pression. Les croix représentent les autres composés, haute température ou haute pression. La courbe est un ajustement “à la main” pour souligner la tendance.

Quant à la solution intermédiaire qui consiste à n'utiliser que les électrons de semi-cœur de l'une des espèces (le manganèse ou le germanium), elle pose deux problèmes :

- elle permet de faire baisser le surcoût de temps de calcul d'un facteur 10 à un facteur 6 seulement ;
- la physique n'est pas franchement améliorée, comme on le voit sur le tableau IV.4.

Ainsi, tous les électrons de semi-cœur (que ce soient ceux du germanium ou du manganèse) semblent également importants.

Ge	Mn	a	c	Err _a	Err _c
Expe		7.184	5.053		
		7.148	4.985	-0.5%	-1.3%
	s-c	7.163	4.987	-0.3%	-1.3%
s-c		7.155	4.989	-0.4%	-1.3%
s-c	s-c	7.186	5.009	0.0%	-0.9%

TAB. IV.4 – Erreur sur le paramètre de maille induite par le gel des électrons de semi-cœur pour le composé Mn_5Ge_3 . L'abréviation s-c marque la prise en compte des électrons de semi-cœur en valence.

À retenir Nous venons de faire une exploration exhaustive de l'alliage $GeMn$, et nous avons simulé les 18 composés connus à ce jour. Deux d'entre eux possèdent une concentration compatible avec les observations de la phase des nanocolonnes, mais leurs caractéristiques structurales et magnétiques les disqualifient.

Nous avons observé une corrélation forte entre la compacité des alliages $GeMn$ et leur composition : l'alliage est d'autant plus compact qu'il est riche en manganèse, avec quasi doublement pour le manganèse pur par rapport au germanium pur.

Concernant l'évaluation de la méthode, nous avons tiré les informations suivantes :

- L'erreur commise par la méthode sur le paramètre est linéairement corrélée à la concentration en manganèse, et va de +2.0% pour le germanium pur à -2.4% pour le manganèse pur. L'erreur attendue pour les composés à 30%–50% de manganèse est comprise entre -1% et +2%..*
- Le magnétisme des composés (état fondamental, moments magnétiques) est bien reproduit par la méthode, même sur les paramètres de maille simulés.*
- L'approche thermodynamique présentée dans la partie IV 2.4) permet de bien reproduire le diagramme de phase GeMn, à trois exceptions près (à moins de 40meV/atome), que nous expliquons par l'erreur sur l'énergie d'échange-corrélation ou la non-prise en compte de l'entropie.*
- Le gel des électrons de semi-cœur dans le pseudo-potentiel cause une erreur inférieure à 0.5% sur le paramètre de maille, 0.1 μ_B /Mn sur les moments magnétiques et 20 meV sur l'énergie par atome. Pour des raisons de temps de calcul, nous ne les dégèlerons que pour des vérifications ponctuelles.*

L'explication détaillée de chacune de ces observations est un sujet à part entière, et sa recherche nous emmènerait trop loin du cadre de notre étude.

En conclusion, la DFT dans l'approximation quasi locale de l'énergie d'échange-corrélation (GGA) ainsi que les pseudo-potentiels que nous avons générés reproduisent relativement bien toutes les phases connues de l'alliage GeMn. Notre outil principal est donc validé, même si nous devons être attentif à la précision permise par cette méthode : entre -1% et +2% sur le paramètre de maille moyen, $\pm 0.5 \mu_B$ pour les moments magnétiques locaux et 50 meV/atome pour l'énergie.

IV 3 La spectroscopie d'absorption de rayons-X et sa simulation en quelques exemples

Nous allons dans cette partie tenter de familiariser le lecteur avec la spectroscopie d'absorption de rayons-X en étudiant quelques exemples simples, puis nous vérifierons que la méthode que nous utilisons (décrite dans la partie II 2) est adaptée à notre système et reproduit bien l'expérience.

Nous tenons à préciser que le but de cette partie est uniquement de simplifier la discussions des résultats présentés dans les parties suivantes, qui est très complexe sans un minimum de notions de base. Le caractère volontairement pédagogique nous amènera forcément à des simplifications que le lecteur averti pourra trouver abusives. Nous n'avons malheureusement pas réussi à faire autrement.

IV 3.1) Étude de cas simples

Comme nous l'avons déjà mentionné, le signal XAS (EXAFS et XANES) mesuré est la somme de la contribution locale de chaque atome absorbeur (dans notre cas le manganèse). Il est donc intéressant de se familiariser avec la signature de certaines briques de base pour mieux comprendre les mesures. Ces techniques sont sensibles à plusieurs paramètres géométriques dont nous allons voir les plus importants. Chaque paragraphe sera dédié à un paramètre géométrique auquel nous montrerons la dépendance du signal XANES, EXAFS et sa transformée de Fourier (EXAFS-TF).

Il est habituellement recommandé, notamment pour le XANES, d'utiliser au préalable un cycle auto-cohérent (SCF) afin de tenir compte des éventuels transferts de charge et ainsi d'améliorer le

potentiel diffuseur. Nous ne le ferons pas ici puisque nous souhaitons seulement avoir les tendances de cas simples.

Dans les 5 cas que nous allons présenter, l'atome central sera un manganèse et sera entouré d'une (ou deux) couche(s) d'atomes situés à 2.5 Å (ou à distance précisée), que l'on appellera les voisins.

CAS 1 : La distance des atomes voisins Dans les trois exemples simulés ici, l'atome central de manganèse est entouré de 4 atomes de germanium en positions tétraédriques. Nous avons fait varier la distance manganèse-germanium de 2.4 Å à 2.6 Å. Les résultats de simulations sont présentés sur la figure IV.10.

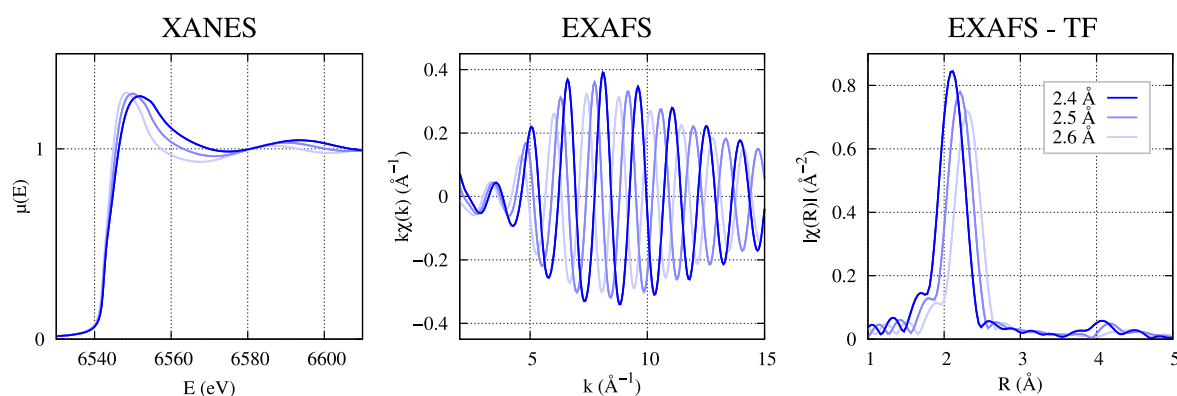


FIG. IV.10 – Évolution des signaux XANES et EXAFS en fonction de la distance des voisins.

On voit que le signal XANES (hauteur et forme générale du premier pic) est assez peu modifié par la distance. Le signal EXAFS au contraire est beaucoup influencé : la distance des voisins fixe la fréquence des oscillations, ce que l'on voit mieux dans l'espace de Fourier. Le signal est par ailleurs d'autant plus fort que les distances sont courtes.

CAS 2 : Le nombre et l'arrangement des atomes voisins Dans les 5 exemples présentés ici, les atomes de germanium sont à une distance fixe de 2.5 Å de l'atome absorbant (le manganèse), et c'est leur nombre (on parle de coordination des voisins) et la manière dont ils sont disposés autour du manganèse qui varie. Les 5 configurations sont montrées sur la figure IV.11, et sont constituées d'un manganèse entouré de :

1. 1 atome seul ;
2. 2 atomes diamétralement opposés ;
3. 4 atomes en tétraèdre ;
4. 6 atomes en octaèdre ;
5. 8 atomes en cube.

Les résultats reproduits sur la figure IV.11 montrent une forte dépendance du signal XANES à la symétrie des voisins. En effet, le pic est maximal quand les atomes de germanium sont organisés en octaèdre. De plus, le nombre de voisins n'est pas le critère déterminant, puisque la configuration tétraédrique (4 voisins) est semblable à la configuration hexaédrique (8 voisins). Au contraire, le signal EXAFS n'est pas sensible à l'arrangement des voisins, mais seulement à leur distance et à

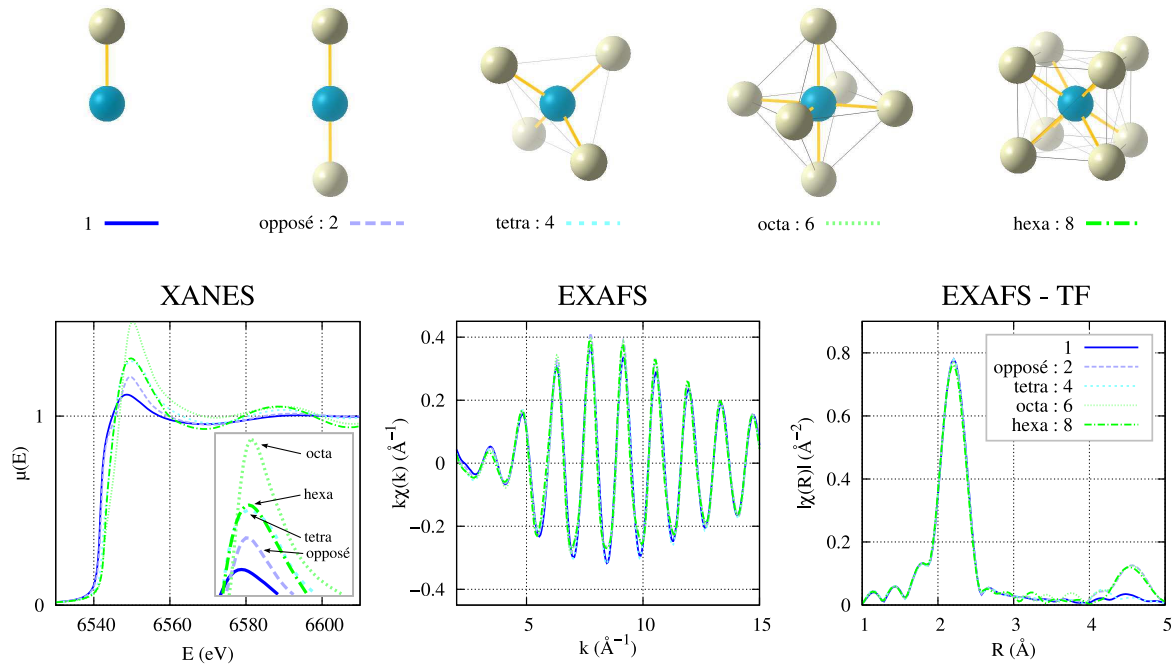


FIG. IV.11 – Évolution des signaux XANES et EXAFS en fonction du nombre de l'arrangement des voisins. Les signaux EXAFS sont normalisés par le nombre de voisins (contrairement au XANES).

leur nombre⁸. Ceci est vrai à l'exception des diffusions multiples qui ont lieu dans les configurations 6 et 8 voisins, et qui se traduisent par la bosse à 4.5 Å sur la transformée de Fourier du signal EXAFS.

CAS 3 : L'additivité Dans cet exemple nous avons testé s'il était possible de décomposer le signal créé par l'environnement d'un atome absorbeur en la somme de contribution de chaque voisins. Pour cela, nous avons pris deux environnements, un octaédrique avec les atomes de germanium à 2.5 Å, et un hexaédrique avec les atomes à 3.5 Å. Nous avons testé chaque configuration séparément, puis la configuration avec tous les atomes simultanément. Cette fois-ci, les signaux EXAFS ne sont pas normalisés par le nombre de voisins.

On peut voir que le signal XANES reproduit sur la figure IV.12 est influencé par les voisins même très éloignés. Cependant, comme on l'a vu dans le cas précédent, le signal n'est pas simplement la somme de la contribution de chaque voisin. En EXAFS au contraire la mesure est totalement additive, et chaque couche de voisins (chaque atome même) contribue identiquement, qu'elle soit seule ou non.

CAS 4 : Le type des atomes voisins Pour cet exemple nous voulons voir la différence entre un atome voisin germanium et un manganèse. Nous avons donc simulé trois cas test :

1. 4 voisins germanium à 2.5 Å de l'atome absorbeur ;
2. 4 voisins manganèse à 2.5 Å ;
3. 2 voisins germanium et 2 voisins manganèse, tous à 2.5 Å ;

⁸Les signaux EXAFS de la figure IV.11 sont normalisés par le nombre de voisins.

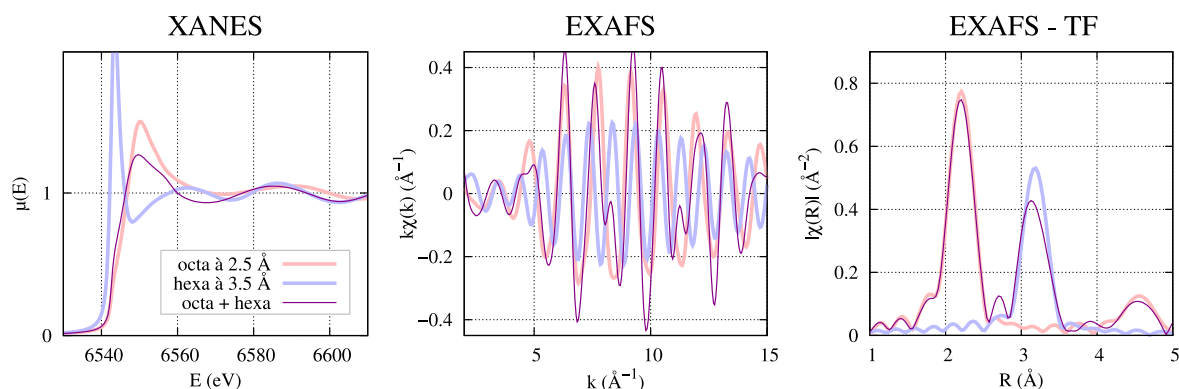


FIG. IV.12 – Évaluation de l'additivité des signaux XANES et EXAFS : en rose le signal de la configuration à 6 atomes disposés en octaèdre à 2.5Å, en bleu celui issu de la configuration à 8 atomes en hexaèdre à 3.5Å et en violet la simulation de la configuration où tous les atomes sont présents simultanément.

Les résultats donnés sur la figure IV.13 sont issus du seul manganèse central, et non d'une éventuelle contribution à l'absorption des manganèses voisins.

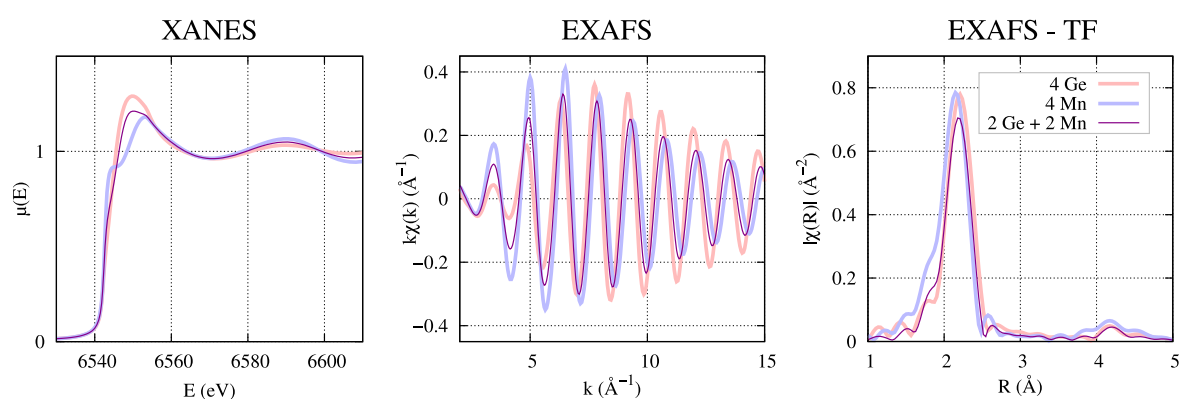


FIG. IV.13 – Effet de l'espèce chimique des voisins sur les signaux XANES et EXAFS.

On voit apparaître sur le XANES une différence lorsque les atomes voisins sont des manganèses, mais qui s'estompe dès qu'il y a mélange. Il n'est donc possible de faire la distinction qu'entre un environnement tout manganèse et un environnement mixte. La partie EXAFS au contraire, essentiellement dans l'espace des k , permet de distinguer le type des voisins grâce à l'enveloppe des oscillations qui est caractéristique. Son maximum est à $k=6$ pour le manganèse, contre $k=8$ pour le germanium. Il semble par ailleurs qu'à distance égale le manganèse fasse des oscillations plus rapprochées, et paraisse donc plus proche⁹.

CAS 5 : Le désordre dans les distances Nous n'avons jusqu'à maintenant testé que des configurations "parfaites" où toutes les distances étaient strictement égales et les symétries parfaites. Mais ce n'est certainement pas le cas dans les expériences. Nous avons donc souhaité évaluer l'impact

⁹Ceci est dû au déphasage différent que provoquent le germanium et le manganèse.

du désordre à courte distance ¹⁰ sur les résultats expérimentaux. Nous avons donc pris une configuration constituée de 6 voisins germanium disposés en octaèdres, avec trois niveaux d'étalement des distances :

1. les 6 voisins sont à 2.5 Å ;
2. les distances s'échelonnent régulièrement de 2.45 Å et 2.55 Å, soit $\pm 2\%$ autour de la position moyenne ;
3. les distances s'échelonnent régulièrement de 2.4 Å et 2.5 Å, soit $\pm 4\%$ autour de la position moyenne.

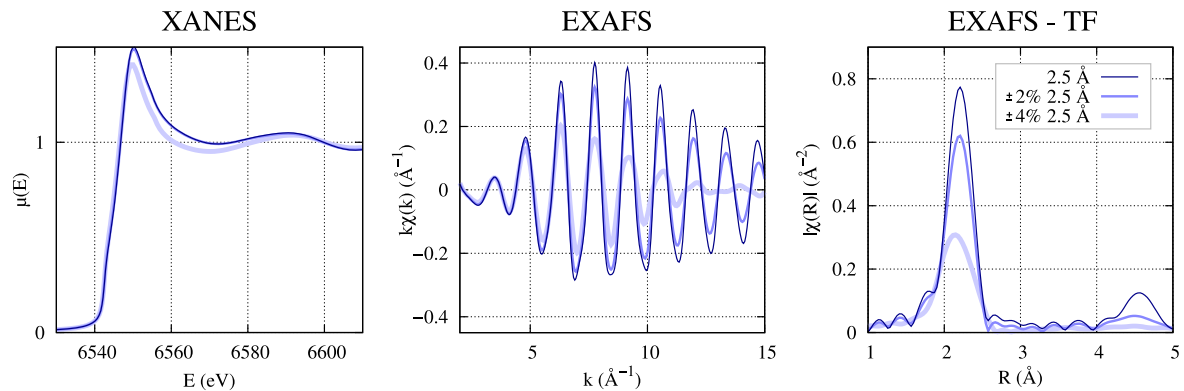


FIG. IV.14 – Évolution des signaux XANES et EXAFS en fonction de l'étalement des distances des voisins.

Le désordre structural à courte distance ne semble pas avoir d'impact fort sur le XANES si l'on en croit la figure IV.14. Le pic important généré par la symétrie octaédrique est en effet toujours présent, même avec un désordre de $\pm 4\%$ sur les distances. L'EXAFS en revanche apparaît très affecté par l'étalement des distances, et notamment l'amplitude des oscillations dans l'espace k , ce qui se répercute dans sa transformée de Fourier. Il sera donc difficile de déterminer le nombre de voisins s'il y a du désordre structural à courte distance, puisque la coordination est directement déterminée par l'amplitude des oscillations. De plus les diffusions multiples à 4.5Å disparaissent, car les nombreux chemins de diffusion multiples tous strictement identiques deviennent légèrement différents et n'interfèrent plus de manière constructive. L'EXAFS semble donc très efficace pour l'analyse de structures localement ordonnées, comme les cristaux, les amorphes avec un fort ordre local, les défauts bien définis,... mais bien moins lorsqu'il s'agit de structures présentant une forte proportion de défauts, où les distances sont très variables.

Conclusion Des 5 exemples que nous venons de voir, nous pouvons déduire trois choses :

- le XANES va nous donner des informations sur la symétrie locale, même si les positions atomiques ne sont pas parfaites ;
- l'EXAFS devrait nous permettre de trouver le nombre, la distance et le type de tous les voisins des atomes manganèse notamment par l'utilisation d'ajustements avec minimisation de l'erreur ;
- la présence de désordre à courte distance va très fortement limiter les capacités de l'EXAFS, qui ne nous permettra alors de voir que les premières couches de coordination, avec une détermination encore possible du type d'atomes, mais très difficile de leur nombre.

¹⁰Le désordre à courte distance ne doit pas être confondu avec le désordre à longue distance présent dans les amorphes par exemple.

IV 3.2) Un exemple de comparaison à l'expérience : le Mn_5Ge_3

Nous allons maintenant tester notre méthode sur un exemple de phase définie : le Mn_5Ge_3 . Une couche du composé a été produite expérimentalement sur un substrat de germanium orienté [111]. La diffraction a confirmé la bonne qualité cristallographique du matériau. Le spectre XAS a été mesuré à l'ESRF dans des conditions semblables à l'étude sur les nanocolonnes. Nous avons effectué la simulation de deux configurations : la première utilise les coordonnées atomiques et paramètres structuraux expérimentaux, et la seconde utilise la structure complètement relaxée en utilisant les pseudo-potentiels sans semi-cœur. Par ailleurs, nous avons aussi souhaité voir l'impact de l'utilisation d'un cycle auto-cohérent (SCF) pour affiner le potentiel diffusant du cristal. Les résultats sont présentés sur la figure IV.15, et comportent donc 4 signaux :

1. la simulation à partir des paramètres simulés, sans utilisation préalable d'un cycle SCF ;
2. la simulation à partir des paramètres simulés, avec utilisation préalable d'un cycle SCF ;
3. la simulation à partir des paramètres expérimentaux, avec utilisation préalable d'un cycle SCF ;
4. la mesure expérimentale.

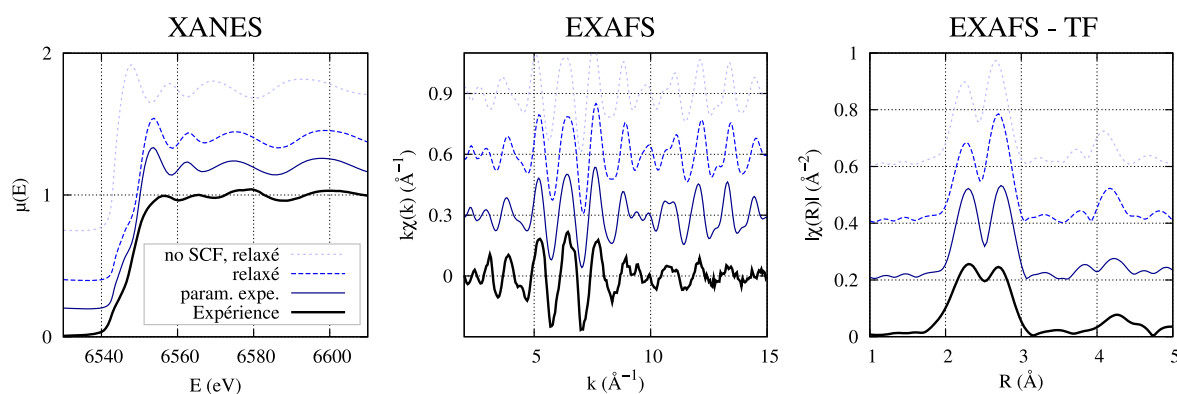


FIG. IV.15 – Les signaux XANES et EXAFS produits par la phase Mn_5Ge_3 . Les 4 courbes sont obtenues : en simulant la maille relaxée sans utilisation préalable d'un cycle auto-cohérent (SCF), la même avec un cycle SCF, en simulant la maille expérimentale avec un cycle SCF et directement expérimentalement. Les courbes ont été décalées en ordonnée pour faciliter la comparaison.

On voit que le XANES et l'EXAFS sont plutôt bien reproduits par la simulation, même si les mesures expérimentales sont beaucoup moins nettes que les simulations¹¹. Une explication possible serait liée à l'utilisation d'un rayonnement polarisé dans les expériences, ou bien à la présence de désordre dans l'échantillon.

Par ailleurs, les erreurs induites par la simulation sur le paramètre de maille et la relaxation interne semblent modifier essentiellement la valeur des fréquences comme on pouvait s'y attendre, et ne changent que peu le XANES.

Enfin, on note que l'utilisation d'un cycle SCF est indispensable dans le cas du XANES, afin d'obtenir la bonne valeur du seuil.

À retenir Nous venons de tester notre méthode de simulation de la spectroscopie d'absorption de rayons-X, et nous pouvons en tirer plusieurs conclusions :

¹¹nous avons sur la figure IV.15 renormalisé l'amplitude des oscillations EXAFS, qui sont en effet expérimentalement deux fois moins importantes que dans la simulation, et ce malgré l'utilisation d'un facteur de Debye-Waller.

- la simulation reproduit assez bien l'expérience, et la méthode est donc validée pour notre système ;
- le XANES donne des indications sur la symétrie locale autour des atomes diffuseurs, dans notre cas les atomes de manganèse dans les échantillons ;
- l'EXAFS permet en principe de remonter à plusieurs informations : le nombre de couches de voisins, leur distance, ainsi que le nombre et le type des atomes dans chaque couche. Cependant, lorsque le système contient une grande proportion de défauts, ce qui se traduit pas un ordre local différent pour chaque atome diffuseur, il semble que les informations accessibles se limitent alors à la distance des premières couches atomiques et à l'espèce chimique qui les compose. Les informations concernant la coordination et les couches à plus grande distance semblent beaucoup plus difficiles à extraire.

IV 4 La Température de Curie

Dans cette dernière partie, nous allons nous intéresser à la simulation de la température de Curie (T_C), comme décrite dans la partie II 3. Nous commencerons par le cas du Mn_5Ge_3 puis nous verrons dans quelle mesure le dopage au carbone peut augmenter la T_C , et comment nos résultats se comparent à l'expérience. Comme nous l'avons déjà mentionné, tous les calculs de T_C à proprement parler ont été effectués par le Dr. Ivetta SLIPUKHINA durant son Post-Doc au L_Sim. Notre travail a consisté à créer les pseudo-potentiels (notamment un pour le carbone, puisque celui fourni sur le site d'ATOMPAW est trop dur), à minimiser les structures dopées, à étudier les énergies de défauts et à faire l'interprétation des résultats, aussi bien énergétiques et structuraux que magnétiques. Une partie de ce travail a été publiée (voir ref. [158]).

IV 4.1) Le Mn_5Ge_3

De la même manière que pour la spectroscopie d'absorption de rayons-X, nous nous sommes tout d'abord intéressé à la validité de la méthode sur les paramètres expérimentaux. Les constantes d'échanges J_{ij} ont donc été calculées, et utilisées dans un calcul Monte Carlo. On peut noter qu'il a été nécessaire, pour trouver la bonne T_C , de prendre en compte des interactions d'échange avec des voisins aussi éloignés que deux paramètres de maille. Les interactions d'échange aux voisins les plus proches ne sont donc pas du tout suffisantes pour décrire le magnétisme dans ce système métallique. La T_C calculée atteint 320 K, ce qui est en assez bon accord avec les 304 K mesurés expérimentalement [57]. Les moments magnétiques sont par ailleurs proches. Si maintenant on fait relaxer la structure, que ce soit en fixant la maille aux valeurs expérimentales ou en la laissant libre, la T_C atteint environ 400 K dans les deux cas. Les distances inter-atomiques varient pourtant de moins de 0.04 Å dans le premier cas. Il semble donc que les interactions magnétiques soient particulièrement sensibles à la géométrie¹². Mais cela n'est pas compatible avec l'erreur provoquée par notre méthode de simulation, qui peut atteindre quelques pourcents. La détermination de la T_C de composés inconnus nécessitera donc de tester la variabilité induite par d'éventuelles erreurs dans les paramètres structuraux.

¹²Comme en atteste la transition ferromagnétique-antiferromagnétique à 118 K causée par des déplacements atomiques inférieurs à 0.02 Å (0.8 % de la distance premier voisin) dans le $Mn_{11}Ge_8$ [130].

IV 4.2) Le Mn_5Ge_3 dopé au carbone : $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$

Le dopage par des éléments légers fait partie des voies de recherche destinées à trouver un composé ferromagnétique haute température (> 400 K) compatible avec les semiconducteurs de type IV (voir le chapitre I), nécessaire à l'essor de la spintronique. En effet, devant les grandes difficultés rencontrées dans la fabrication de DMS haute T_C , la possibilité d'augmenter celle de composés déjà connus, notamment par dopage au carbone, a été envisagée. Des expériences dans ce sens ont montré dès 2000 que la T_C du Mn_5Ge_3 dopé au carbone pouvait atteindre 450 K [164]. Ce résultat a été confirmé en 2008 [164], avec l'information supplémentaire que le Mn_5Si_3 antiferromagnétique avec une température de Néel de 98 K devenait ferromagnétique avec une T_C de 350 K. Dans les deux cas, une variation du volume était observée, une contraction pour le $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$, et une dilatation pour $\text{Mn}_5\text{Si}_3\text{C}_x$. Nous avons donc souhaité comprendre l'origine de l'élévation de la T_C dans le composé de germanium.

Augmentation de la T_C Le dopage au carbone a été relativement bien caractérisé, puisqu'il a été montré expérimentalement [61] que le carbone se plaçait dans les sites interstitiels octaédriques de Mn_{II} , comme sur la figure IV.16. Nous avons ainsi utilisé cette hypothèse pour placer les atomes de carbone dans la maille de Mn_5Ge_3 . Les calculs de minimisation de géométrie montrent une contraction de 0.4% (pour $x = 0.5$), contre 0.8% expérimentalement (pour $x = 0.75$). Afin de réduire l'erreur induite par la minimisation de géométrie, nous avons utilisé les paramètres de maille expérimentaux de $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.75}$ [61]. Pour calculer la T_C du composé en fonction du dopage, nous avons utilisé deux approches : (i) placer zéro, un ou deux atomes de carbone dans la maille élémentaire du Mn_5Ge_3 ($\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ avec $x = 0$, $x = 0.5$ et $x = 1$ respectivement) en faisant relaxer ou non les coordonnées internes, ou (ii) utiliser la méthode CPA qui permet de peupler de manière fractionnaire les sites, cette fois-ci seulement sur les coordonnées internes non relaxées du Mn_5Ge_3 .

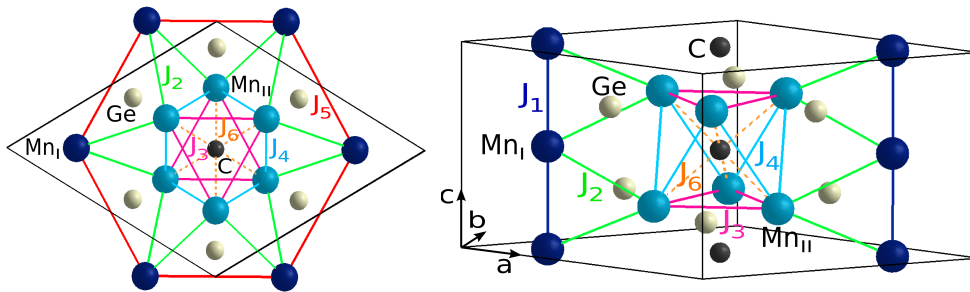


FIG. IV.16 – La maille élémentaire du Mn_5Ge_3 avec les sites interstitiels qu'occupent les atomes de carbone. Lorsqu'ils sont tous remplis, la formule devient $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}$. Les atomes de germanium sont représentés en gris, les Mn_I et Mn_{II} en bleu foncé et clair respectivement (voir description des phases en partie IV 1.2)). Les paramètres d'échange importants sont indiqués par la notation J_i .

Les résultats sont présentés sur la figure IV.17, avec une comparaison à l'expérience (ref. [61]). Nous observons bien une augmentation de la T_C , qui passe de 320 K pour $x = 0$ à 430 K pour $x = 1$, avec un maximum à 560 K pour $x = 0.62$. Cependant, la tendance à la saturation observée expérimentalement n'est pas reproduite, et ce quelle que soit la méthode de calcul (CPA ou non, relaxé ou pas).

Avant d'essayer de comprendre cette semi-réussite de la simulation, essayons d'expliquer la variation de la T_C . Il semble que la présence d'un atome de carbone dans l'octaèdre de Mn_{II} modifie fortement les interactions d'échange J_3 , J_4 et J_6 (voir figure IV.16) par un mécanisme de type

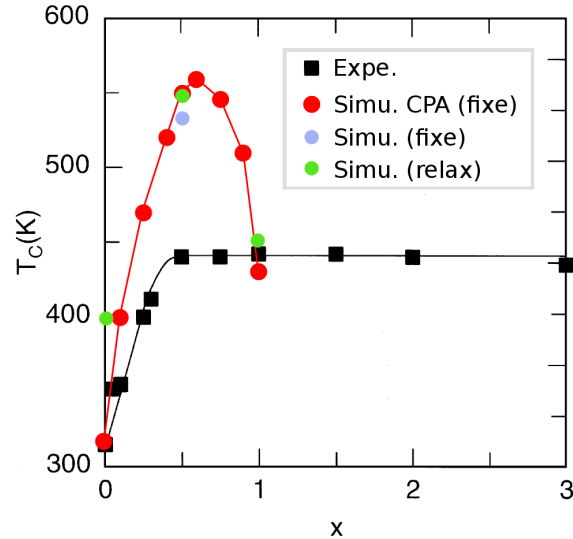


FIG. IV.17 – Évolution de la T_C en fonction de la concentration en carbone x dans le composé $Mn_5Ge_3C_x$. Les carrés noirs sont les valeurs expérimentales tirées de [61], et les disques sont les valeurs de simulation sur les paramètres de maille expérimentaux : rouge pour la méthode CPA, bleu et vert pour la méthode classique avec coordonnées internes fixes ou relaxées respectivement. On voit que la simulation trouve bien une augmentation de la T_C , mais ne reproduit pas bien la saturation observée expérimentalement.

Goodenough-Anderson-Kanamori [10]¹³. Les interactions J_3 et J_4 par exemple augmentent régulièrement avec x jusqu'à $x = 0.5$, puis diminuent sans revenir à leur valeur de $x = 0$. Les autres J_i sont beaucoup moins modifiés par la présence des carbones. Ainsi, c'est le renforcement du ferromagnétisme des Mn_{II} qui serait à l'origine de l'augmentation de la T_C ¹⁴.

Par ailleurs, nous avons calculé la T_C du composé Mn_5Ge_3 sans carbone, mais sur le paramètre de maille expérimental du $Mn_5Ge_3C_{0.75}$. La T_C n'augmente alors pas, mais au contraire l'ordre ferromagnétique est déstabilisé, ce qui confirme l'origine chimique, et non seulement structurale, du phénomène.

On peut maintenant tenter d'expliquer la différence de 100 K entre théorie et expérience. Il suffit pour cela de noter que les positions atomiques ne sont pas les bonnes, et que cela peut induire une erreur de l'ordre de 100 K, comme pour le composé pur Mn_5Ge_3 . Cependant, le fait que la tendance aussi soit mauvaise est plus préoccupant. Nous allons donc essayer de voir ce qui pourrait expliquer cette erreur sur la tendance, et nous verrons que la simulation de la T_C n'est pas forcément en cause.

IV 4.3) Saturation de la T_C dans $Mn_5Ge_3C_x$: un mécanisme indirect

Nous sommes partis de l'hypothèse (basée sur l'expérience) que les atomes de carbone remplissaient les sites interstitiels à l'intérieur des octaèdres de Mn_{II} . Or, les expériences ont été menées pour des concentrations de carbone équivalentes à x variant de 0 à 3 (voir la figure IV.17), alors que

¹³se reporter à la référence [158] pour plus de détail.

¹⁴Le mécanisme de type Goodenough-Anderson-Kanamori peut aussi bien être appliqué dans le cas de l'inclusion d'un atome de germanium dans les octaèdres de Mn_{II} , ce qui est le cas dans $Mn_{11}Ge_8$, d'où notre choix de garder les briques b ferromagnétiques dans la partie IV 2.3).

les sites interstitiels sont déjà complètement remplis à $x=1$. Ainsi, pour $x > 1$, les atomes de carbone ne peuvent plus se placer dans les sites interstitiels de Mn_{II} , et ils ont 4 possibilités :

1. s'insérer à d'autres endroits dans la maille du Mn_5Ge_3 ;
2. former une phase avec le germanium ;
3. former une phase avec le manganèse ;
4. précipiter en carbone seul, a priori sous forme de graphite.

Nous allons donc évaluer énergétiquement ces quatre hypothèses grâce à la méthode décrite dans la partie IV 2.4). Nous commencerons par étudier les différentes phases éventuellement formées dans les expériences, puis nous verrons plus en détail les défauts ponctuels de carbone dans Mn_5Ge_3 .

Le système ternaire GeMnC Afin de connaître les composés des trois éléments Ge, Mn et C, nous avons reporté les diagrammes de phase (T,x) des alliages Ge_xC_{1-x} et Mn_xC_{1-x} sur la figure IV.18. On peut y constater l'absence de tout composé Ge_xC_{1-x} , ce qui signifie que le carbone et le germanium ne sont pas miscibles, et qu'ils ne vont pas former de composé ensemble. Le carbone et le manganèse au contraire présentent un certain nombre de composés définis. Il s'agit des composés Mn_7C_3 , Mn_5C_2 et $Mn_{23}C_6$. Quant au carbone seul, il peut former la phase graphite dans les CNTP, et la phase diamant à HP. Enfin, s'agissant des éventuels composés ternaires GeMnC, nous n'avons pas trouvé d'information les concernant.

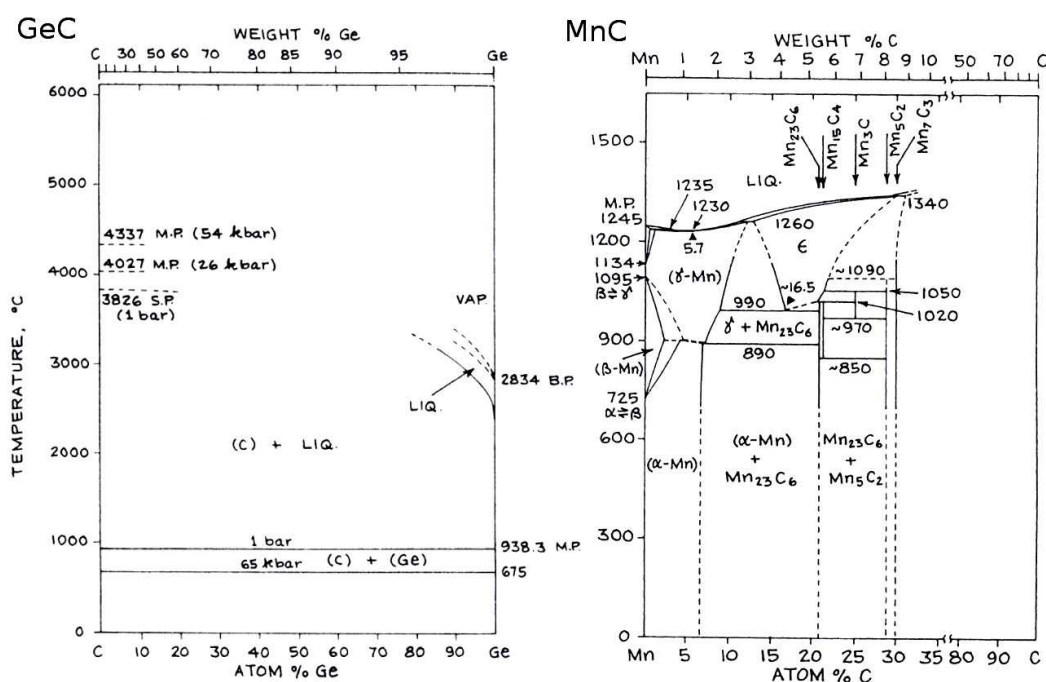


FIG. IV.18 – Diagrammes de phase (T,x) des alliages binaires Ge_xC_{1-x} et Mn_xC_{1-x} (tirés de [121]).

Nous avons simulé les composés mentionnés précédemment, à l'exception du $Mn_{23}C_6$, et en ajoutant la zinc-blende de germanium-carbone. Les résultats ont été traités par la méthode thermodynamique de la partie IV 2.4), et sont présentés sur la figure IV.19.

On voit tout d'abord que la stabilité des phases est bien reproduite, puisque seuls la zinc-blende de germanium-manganèse et le carbone diamant ne possèdent pas de domaine de stabilité, en accord avec l'expérience. Le graphite est par ailleurs trouvé plus stable que le diamant de 150 meV/atome, ce qui est proche des 144 meV/atome trouvés par Janotti *et al.* [89] en utilisant une méthode similaire (GGA+PAW).

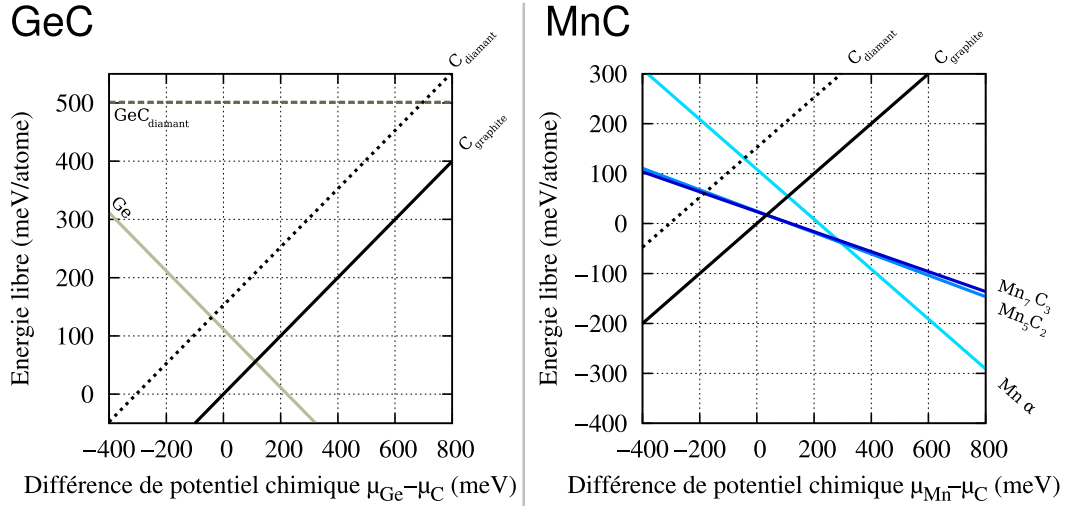


FIG. IV.19 – Évolution de l'énergie libre Φ en fonction des différences de potentiel chimique Δ_{μ}^{C-Mn} et Δ_{μ}^{C-Ge} pour les composés GeC et MnC . L'origine est placée par rapport aux potentiels chimiques du manganèse et du germanium dans Mn_5Ge_3 .

La détermination des potentiels chimiques Les résultats semblent être bons, il faut maintenant trouver la phase qui peut être formée parallèlement à $Mn_5Ge_3C_x$. Pour cela, il faut arriver à trouver les Δ_{μ}^{Mn-C} et Δ_{μ}^{Ge-C} qui règnent dans les expériences, ce qui permettra de désigner la phase la plus basse en énergie. Considérons donc que le carbone est en quantité minoritaire ($x = 1$ fait une concentration en carbone de 11%). Nous allons déterminer les μ_{Ge} et μ_{Mn} qui règnent dans les expériences. La procédure est illustrée sur la figure IV.20.

Le principe est de se placer à l'équilibre thermodynamique entre deux phases. En effet, il y a alors égalité du potentiel chimique μ de chaque espèce dans les deux phases. Cela se traduit pour deux composés α et β à l'équilibre ($\alpha \rightleftharpoons \beta$) par le système :

$$\begin{cases} N_{Ge}^{\alpha} \cdot \mu_{Ge} + N_{Mn}^{\alpha} \cdot \mu_{Mn} = E_{tot}^{\alpha} \\ N_{Ge}^{\beta} \cdot \mu_{Ge} + N_{Mn}^{\beta} \cdot \mu_{Mn} = E_{tot}^{\beta} \end{cases} \quad (IV.4)$$

avec N et μ le nombre d'atomes et le potentiel chimique de chaque espèce, et E_{tot} l'énergie totale de la simulation. Les deux inconnues sont μ_{Ge} et μ_{Mn} , et il y a deux équations, donc une solution¹⁵.

Dans notre cas, Mn_5Ge_3 est toujours formé. Le système est donc à l'équilibre thermodynamique avec $Mn_{11}Ge_8$ ou avec Mn_5Ge_2 ($Mn_{11}Ge_8 \rightleftharpoons Mn_5Ge_3$ ou $Mn_5Ge_3 \rightleftharpoons Mn_5Ge_2$ ¹⁶). On a donc deux couples solutions pour μ_{Ge} et μ_{Mn} , donc les valeurs sont identiques à quelques meV. On prend la moyenne des deux¹⁷ et on a fixé μ_{Ge} et μ_{Mn} .

On peut maintenant remonter à Δ_{μ}^{Ge-C} et Δ_{μ}^{Mn-C} par la procédure inverse. En utilisant un graphique identique à la figure IV.20 a) dans chaque système, on voit que la connaissance de μ_{Ge} dans

¹⁵Les deux phases α et β doivent avoir des concentrations relatives en germanium et manganèse différentes pour qu'une solution existe.

¹⁶Des traces de Mn_5Ge_2 ont été détectées par diffraction dans les échantillons de la ref. [61].

¹⁷Cette approximation se justifie, car l'utilisation de l'une ou l'autre des références a un impact mineur (< 10 meV) sur l'énergie de formation des défauts.

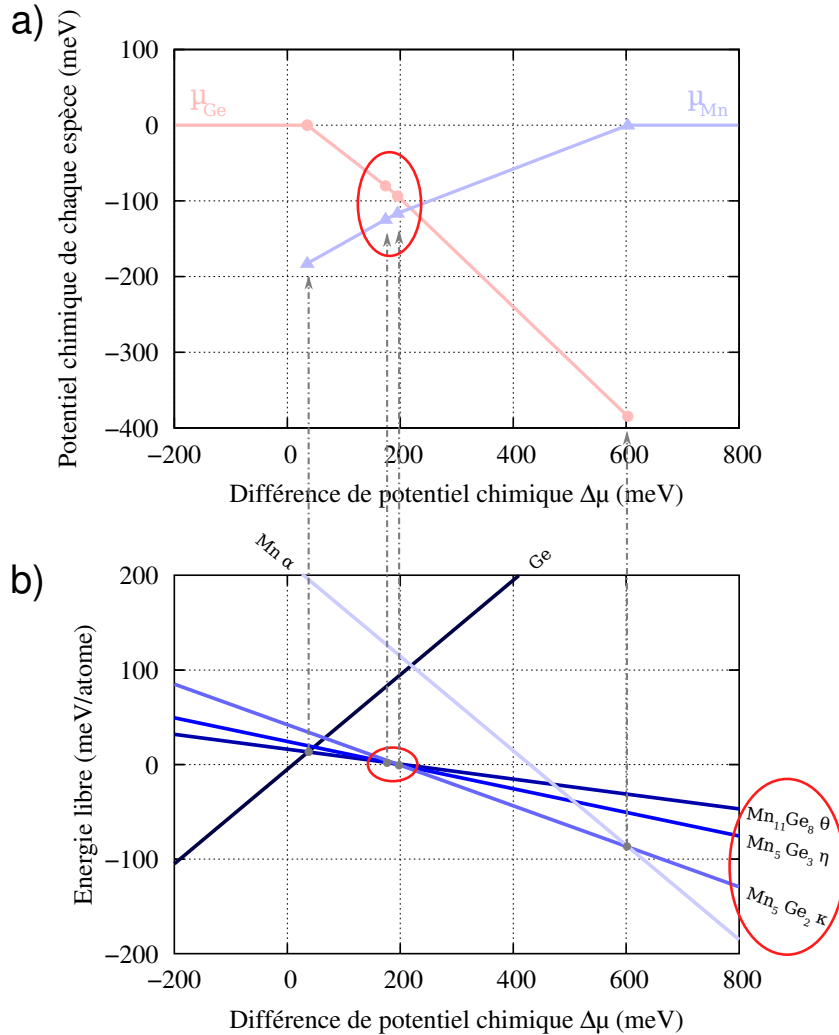


FIG. IV.20 – a) Variation du potentiel chimique du germanium et du manganèse (μ_{Ge} et μ_{Mn}) en fonction de la phase formée. Les potentiels sont normalisés à 0 pour les composés purs. b) Évolution de l'énergie libre Φ en fonction de la différence de potentiel chimique $\Delta\mu^{\text{Ge-Mn}}$. La phase Mn_3Ge a été retirée par souci de clarté. Les intersections de droite les plus basses sont autant d'équilibres thermodynamiques. Pour chaque intersection, on peut déterminer μ_{Ge} et μ_{Mn} en résolvant une équation du type de l'Equ. IV.4. Les trois composés entourés en rouge sont potentiellement formés simultanément (Mn_5Ge_3 + un autre). On en déduit deux couples solutions pour μ_{Mn} et μ_{Ge} .

l'un et μ_{Mn} dans l'autre permet de trouver Δ_{μ}^{Ge-C} et Δ_{μ}^{Mn-C} . C'est ce que nous avons fait sur la figure IV.19, où les origines ont été placées grâce aux potentiels chimiques μ_{Mn} et μ_{Ge} déduits pour le système $Mn_5Ge_3C_x$. On voit alors que dans les deux cas (Ge_xC_{1-x} et Mn_xC_{1-x}), la phase la plus stable est le carbone graphite. Ainsi, lorsque le carbone ne peut plus s'insérer dans le Mn_5Ge_3 , il va précipiter sous forme de graphite.

L'incorporation du carbone dans Mn_5Ge_3 Nous venons de montrer que parmi tous les composés Ge_xC_{1-x} et Mn_xC_{1-x} , le carbone préférerait précipiter sous forme de graphite. Nous allons maintenant voir si cette précipitation est énergétiquement favorable par rapport à l'incorporation des atomes de carbone dans Mn_5Ge_3 . Nous avons tous les potentiels chimiques (μ_{Mn} , μ_{Ge} et μ_C) et il suffit donc de calculer les énergies de formation des différents défauts. C'est ce que nous avons fait pour les défauts suivants :

- $I_{0,25}$: un atome de carbone en interstitiel octaédrique dans deux mailles de Mn_5Ge_3 ($x=0.25$) (cette configuration possède 2 variants : on peut en effet doubler la maille selon a ou bien selon c);
- $I_{0,5}$: un atome de carbone en interstitiel octaédrique dans une maille de Mn_5Ge_3 ($x=0.5$);
- $I_1/I_{0,5}$: un atome de carbone en interstitiel octaédrique sachant qu'il y en avait déjà un dans la maille de Mn_5Ge_3 ($x=0.5 \rightarrow x=1$);
- S_{Ge} : un atome de carbone en substitution d'un atome de germanium;
- S_{Ge}/S_{Ge} : un atome de carbone en substitution d'un atome de germanium, sachant qu'il y en avait déjà un en substitution (cette configuration possède 3 variants);
- $S_{Ge}/I_{0,5}$: un atome de carbone en substitution d'un atome de germanium, sachant qu'il y en avait déjà un en interstitiel octaédrique;
- S_{Mn_I} : un atome de carbone en substitution d'un atome de manganèse de type Mn_I ;
- $S_{Mn_{II}}$: un atome de carbone en substitution d'un atome de manganèse de type Mn_{II} .

Les résultats d'énergies de formation de tous ces défauts sont donnés sur la figure IV.21, et ont été calculés sur le paramètre expérimental du $Mn_5Ge_3C_{0,75}$ (ref. [61]), en faisant relaxer les coordonnées internes. Les énergies proposées sont les énergies des défauts : c'est l'énergie qu'il en coûte pour créer chaque défaut individuellement (dans la cellule). À titre d'exemple, l'énergie du défaut $I_1/I_{0,5}$ est calculée comme :

$$E_{I_1/I_{0,5}} = E_{tot} - N_{Mn} \cdot \mu_{Mn} - N_{Ge} \cdot \mu_{Ge} - N_C \cdot \mu_C - E_{I_{0,5}} \quad (IV.5)$$

On voit tout d'abord que deux défauts ont une énergie de formation négative, ce qui signifie qu'ils sont stables par rapport à la décomposition $Mn_5Ge_3C_x \rightarrow Mn_5Ge_3 + C^{graphite}$. Il s'agit des interstitiels octaédriques de carbone pour des concentrations inférieures à $x=0.5$. Au-delà de cette valeur en effet, il devient énergétiquement favorable de former des précipités de carbone pur plutôt que de continuer à remplir les sites interstitiels.

La substitution d'un atome de germanium par un atome de carbone coûte pratiquement 3 eV, même si la présence préalable d'un autre défaut (S_{Ge} ou $I_{0,5}$) fait légèrement baisser cette énergie à 2.4 eV.

Enfin, la substitution d'un atome de manganèse semble être la configuration la plus défavorable, puisque la substitution d'un Mn_I coûte 5 eV, et celle d'un Mn_{II} n'est pas possible, le carbone préférant se placer en position interstitielle tout en créant une lacune de manganèse de type Mn_{II} .

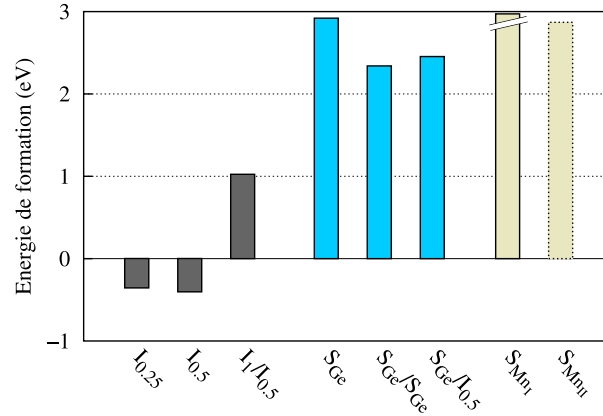


FIG. IV.21 – Énergies de formation des défauts ponctuels de carbone dans Mn_5Ge_3 . La référence pour le carbone est le graphite. La configuration S_{MnI} est instable, et relaxe vers une lacune de manganèse et un interstitiel octaédrique de carbone.

Conclusion Nous venons d'étudier les différentes possibilités offertes au carbone lorsqu'il est introduit dans l'alliage Mn_5Ge_3 . L'incorporation de cet atome léger se fait donc de deux manières, selon sa concentration :

- pour les concentrations en carbone inférieures à 5.6% ($x = 0.5$), les atomes de carbones remplissent petit à petit les sites octaédriques de Mn_{II} dans le composé Mn_5Ge_3 , sans en modifier profondément la structure ;
- une fois que la moitié des sites octaédriques sont remplis, il devient énergétiquement favorable pour les atomes de carbone de précipiter sous forme de graphite plutôt que de remplir les sites restants. Chaque nouvel interstitiel coûte en effet plus de 1 eV.

Ainsi, la saturation nette de la T_C observée sur la figure IV.17 pour $x > 0.5$ n'est pas liée à une évolution des J_i , mais simplement à l'arrêt de l'insertion des atomes de carbone dans la maille du Mn_5Ge_3 . Les atomes de carbone supplémentaires ne font que précipiter sous forme de graphite, ce qui ne modifie en rien les propriétés magnétiques du composé. Cependant, il doit être possible de peupler au-delà de la moitié les sites interstitiels en utilisant des méthodes hors équilibre. C'est ainsi que x semble pouvoir atteindre 0.8 par implantation, contre seulement 0.5 par pulvérisation¹⁸. Les tendances esquissées par nos calculs montrent cependant que l'effet sur la T_C n'est pas favorable.

Un autre indice en faveur de notre hypothèse de saturation des sites interstitiels est donné par le paramètre de maille expérimental de $Mn_5Ge_3C_x$. En effet, nous avons dit qu'une contraction était observée avec le dopage au carbone. Or, numériquement, cette contraction apparaît pour $x = 0.5$ mais s'annule pour $x = 1$ ¹⁹.

Enfin, on peut noter que la prise en compte de la relaxation des cellules lors du calcul de l'énergie des défauts ne change pas la tendance des résultats. Par ailleurs se pose alors le problème de l'interaction des défauts image par paramètre de maille interposée.

À retenir La méthode de calcul de la température de Curie présentée dans la partie II 3 semble être capable de reproduire les mesures expérimentales à quelques dizaines de K près, pour peu que l'on connaisse assez précisément les coordonnées atomiques. Il apparaît de plus que la prise en

¹⁸valeur déduites de l'évolution de la T_C dans les ref. [164] et [61] respectivement.

¹⁹En fait le volume redevient celui du composé pur mais le rapport c/a a changé.

compte des interactions d'échange à longue portée (de l'ordre de deux fois la taille de la cellule) est indispensable à la bonne reproduction du comportement magnétique des composés.

L'évaluation de la T_C pour des composés à la structure inconnue semble au contraire difficile. En effet, les interactions d'échange sont extrêmement sensibles aux distances interatomiques. Or, notre méthode de relaxation de géométrie commet une erreur non compatible avec la précision requise, qui in fine peut modifier la T_C calculée de plus de 100 K (cas du Mn_5Ge_3 ou du $Mn_5Ge_3C_{0.5}$ par exemple).

Enfin, une connaissance approfondie de l'énergétique d'un système peut permettre de mieux comprendre ses propriétés magnétiques, bien plus qu'une étude exhaustive aveugle de l'évolution des propriétés magnétique.

IV 5 Conclusion

Nous avons effectué dans ce chapitre une exploration du système GeMn avec nos trois principaux outils numériques. Nous avons au préalable identifié les 18 composés GeMn connus, parmi lesquels deux sont compatibles avec les concentrations mesurées dans les nanocolonnes, mais pas avec la microscopie, la diffraction ou les mesures magnétiques. Cette revue de tous les composés GeMn nous a notamment montré une corrélation forte entre la compacité des alliages GeMn et leur concentration en manganèse. Nous l'avons expliqué par le comportement chimique très différent des deux espèces : le germanium est covalent et le manganèse est métallique.

En simulant grâce à la DFT les 18 composés connus, nous avons pu observer une corrélation quasi linéaire entre l'erreur de la méthode sur le paramètre de maille et la concentration en manganèse. Nous avons interprété ce résultat comme une simple combinaison linéaire des erreurs de la méthode sur chaque espèce prise séparément. Le magnétisme des composés (ordre, moments) est cependant bien reproduit, ainsi que la stabilité en utilisant une méthode thermodynamique simple. Nous attribuons les quelques erreurs à la mauvaise prise en compte de l'énergie d'échange corrélation dans nos calculs, ainsi qu'à la non-prise en compte de l'entropie. Par ailleurs, le gel des électrons de semi-cœur permet de gagner un facteur 10 sur le temps de calcul, au prix d'une légère augmentation des erreurs, qui atteignent alors quelques pour cent sur le paramètre de maille moyen, $\pm 0.5\mu_B/\text{Mn}$ sur les moments magnétiques locaux et 40 meV/atome sur l'énergie. Enfin, nous avons pu apporter quelques éléments de réponse concernant les composés non complètement définis expérimentalement, que ce soit au niveau structural (Mn_3Ge_5 , $MnGe_4$), ou magnétique ($Mn_{11}Ge_8$, Mn_2Ge , Mn_5Ge_2 , $Mn_{\gamma-\delta}$, Mn_3Ge_5).

Nous nous sommes ensuite familiarisé avec la spectroscopie d'absorption de rayons-X (XAS) grâce à l'étude de cas simples. Nous avons expliqué que l'EXAFS permet de remonter à la distance des premières couches de voisins, au nombre de coordination de ces couches ainsi qu'au type d'atome qui les peuple (via une procédure d'ajustement), alors que le XANES est plus sensible à la symétrie locale autour de l'atome absorbeur. Nous avons cependant nuancé ces affirmations en précisant que la présence d'une forte concentration de défauts rendait l'analyse de l'EXAFS beaucoup plus complexe. Par ailleurs, nous avons comparé à l'expérience les résultats de notre méthode de simulation pour le composé Mn_5Ge_3 , et avons obtenu une reproduction relativement fidèle.

Enfin, la simulation de température de Curie a été appliquée au composé Mn_5Ge_3 et à ses dérivés carbonés. De bons résultats ont été obtenus pour les composés aux coordonnées définis expérimentalement, mais nous avons malheureusement constaté une incompatibilité de l'erreur DFT sur

les positions atomiques, avec l'extrême sensibilité des interactions magnétiques. Nous avons néanmoins pu expliquer l'augmentation de la T_C des composés $Mn_5Ge_3C_x$, et montré qu'une évolution de la stabilité des atomes de carbone interstitiels était à l'origine de la sa saturation.

V

LE MANGANÈSE DANS LA STRUCTURE DIAMANT DU GERMANIUM

Sommaire

IV 1 Les composés GeMn connus	100
IV 1.1) Des phases différentes selon les conditions thermodynamiques	100
IV 1.2) Description des phases	101
IV 1.3) Tendances de l'alliages GeMn	107
IV 2 Étude <i>ab initio</i> des composés GeMn	108
IV 2.1) Les paramètres de simulation	109
IV 2.2) La structure : paramètre de maille et relaxation interne	110
IV 2.3) Le magnétisme	113
IV 2.4) Énergie et stabilité	116
IV 2.5) Synthèse sur les électrons de semi-cœur	121
IV 3 La spectroscopie d'absorption de rayons-X et sa simulation en quelques exemples	123
IV 3.1) Étude de cas simples	123
IV 3.2) Un exemple de comparaison à l'expérience : le Mn_5Ge_3	128
IV 4 La Température de Curie	129
IV 4.1) Le Mn_5Ge_3	129
IV 4.2) Le Mn_5Ge_3 dopé au carbone : $Mn_5Ge_3C_x$	130
IV 4.3) Saturation de la T_C dans $Mn_5Ge_3C_x$: un mécanisme indirect	131
IV 5 Conclusion	137

Si la nature précise des nanocolonnes n'a pas encore été révélée, une hypothèse a été proposée pour expliquer les observations expérimentales. Rappelons que le but original était d'obtenir un semiconducteur magnétique dilué, dans lequel les atomes de manganèse sont sous forme de défauts sur le réseau diamant. La première idée a été tout simplement de considérer que les défauts de manganèse s'étaient regroupés pour former les nanocolonnes. Plusieurs résultats pointent en effet dans cette direction (voir la partie I 3) :

- la microscopie électronique ne montre quasiment pas de différence entre la matrice de germanium et l'intérieur des nanocolonnes, et révèle notamment une conservation de la périodicité des colonnes atomiques et l'apparente absence d'interface ;
- la diffraction de rayon X n'indique aucune nouvelle phase (à l'exception du Mn_5Ge_3 lorsqu'il se forme en amas), ne montre aucune surstructure, et confirme la présence exclusive de la maille diamant ;

- les mesures magnétiques ne révèlent pas la signature d’une quelconque phase connue (là aussi à l’exception du Mn_5Ge_3 lorsqu’il se forme en amas) ;
- les simulations confirment que les défauts de métaux de transition dans les semiconducteurs de type IV tendent à s’agglomérer pour faire baisser leur énergie [39, 41], ce qui semble compatible avec l’idée d’une décomposition spinodale ;
- la spectroscopie d’absorption de rayons X paraît compatible avec un modèle de manganèse en position substitutionnelle ou interstitielle (voir partie I 3.1)), qui sont les deux défauts trouvés les plus stables numériquement.

Le principal problème de cette hypothèse est qu’elle n’a jamais été vraiment explorée, au-delà de trois atomes de manganèse. Ainsi, les propriétés physiques d’une phase telle que décrite précédemment ne sont absolument pas connues, que ce soit au niveau du magnétisme, de l’organisation structurale ou des mécanismes précis qui en sont à l’origine. Nous nous proposons donc de voir plus en détail ce modèle de phase basé sur le manganèse dans la structure diamant du germanium. Nous commencerons donc par étudier les défauts simples, puis nous verrons comment il est possible d’atteindre à partir de ces défauts des concentrations en manganèse de l’ordre de 30% à 50%. Enfin, nous étudierons plus en détail les mesures de spectroscopie d’absorption de rayons X, et leurs pendants numériques.

V 1 Les défauts simples

L’étude des défauts simples va se faire en trois étapes : nous commencerons par décrire les défauts que nous avons envisagés, puis nous détaillerons les paramètres importants de nos simulations et nous finirons par les résultats de simulation.

V 1.1) Description des défauts

Les défauts de la structure diamant ont été assez largement étudiés, notamment les défauts intrinsèques dans le silicium, et en appliquant ces connaissances au cas d’un atome de manganèse, on peut trouver six configurations simples possibles pour un atome du métal de transition dans la maille diamant :

- Mn_S : la position substitutionnelle, qui consiste simplement à remplacer un atome de germanium par un atome de manganèse ;
- Mn_T : la position interstitielle tétraédrique, pour laquelle l’atome de manganèse est dans le trou le plus évident de la maille diamant ;
- Mn_H : la position interstitielle hexagonale, où l’atome de manganèse se trouve au centre des hexagones de germanium ;
- Mn_V : la lacune dissociée, qui est la position stable d’un atome substitutionnel voisin d’une lacune de germanium ;
- Mn_D : la position interstitielle “dumbbell” dans laquelle un dimère Mn-Ge se place sur un site substitutionnel ;
- Mn_{FFCD} : la position FFCD (pour *Fourfold Coordinated Point Defect* [64]), qui est un défaut qui conserve le nombre d’atomes et la coordination de chacun. Dans notre cas, l’un des deux atomes est un manganèse.

Nous nous référerons désormais à ces défauts par les notations données ci-dessus.

Il y a donc trois catégories de défauts : les défauts pour lesquels le nombre d’atomes total est conservé (Mn_S , Mn_{FFCD}), ceux pour lesquels il est diminué de un (Mn_V), et ceux pour lesquels il

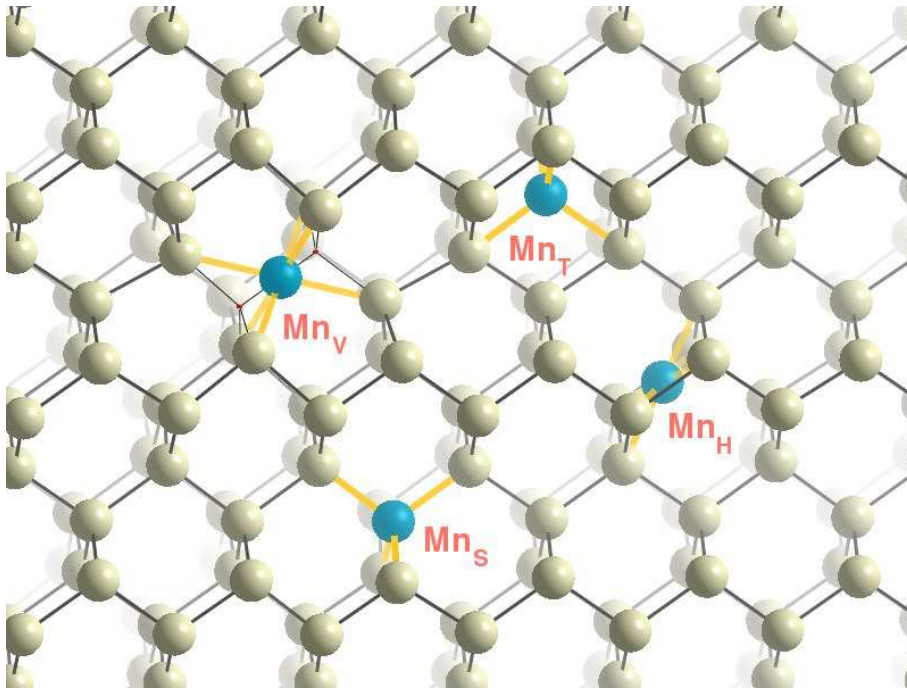


FIG. V.1 – Les défauts ponctuels de manganèse dans le germanium diamant. Seules les configurations stables ont été représentées.

augmente de un (Mn_T , Mn_H , Mn_D). Les quatre premiers défauts sont représentés sur la figure V.1, puisque, comme nous le verrons plus loin, les deux derniers sont instables.

Parmi tous ces défauts, deux sont compatibles avec la microscopie, c'est-à-dire qu'ils ne sortent pas de la maille diamant lorsque l'on regarde dans la direction $[100]$, comme en microscopie : il s'agit de Mn_S et Mn_T .

V 1.2) Les paramètres de simulation

Attardons nous un instant sur le détail des paramètres que nous allons utiliser, puisque la simulation de défauts ponctuels n'est pas tout à fait semblable à la simulation de composés définis. Nous commencerons avec une subtilité concernant le maillage en point-k, puis nous évoquerons le problème du paramètre de maille de simulation, et nous finirons en exposant notre méthode de calcul de l'énergie de formation.

Cellule de simulation et maillage en point-k Lorsque l'on étudie un défaut ponctuel, on souhaite connaître ses propriétés comme objet isolé. Or, du fait de la méthode employée, la cellule de simulation est périodiquement répétée dans les trois directions de l'espace. Ainsi, ce n'est pas un défaut isolé que l'on va simuler, mais un réseau de défauts. Il faut donc choisir une cellule de simulation suffisamment grande pour que l'interaction du défaut et de ses images ne soit pas trop importante. Nous avons choisi dans notre étude d'utiliser une boîte cubique qui correspond à 64 atomes de germanium en maille diamant. Les défauts images les plus proches seront donc situés à environ 11.5\AA .

Cette grande distance assure a priori une indépendance assez bonne de chaque défaut, du moins concernant le champ de déformation. En effet, il faut se rappeler que le germanium est quasi métallique en DFT, et que d'éventuels états électroniques créés par le défaut, qui devraient être dans le gap et donc localisés, vont se retrouver au niveau de la bande de conduction du germanium et risquent de se délocaliser. Afin d'isoler de manière encore plus forte les défauts, il faut aller à l'encontre de ce que l'on cherche dans le cas des composés définis, c'est-à-dire essayer de réduire au maximum la densité du maillage en point-k (pour ne pas tenir compte de la dispersion de la bande de défaut), et utiliser les point-k spéciaux [118]. Il faut donc faire un compromis entre précision du calcul et nombre de point-k. Nous avons choisi pour nos simulations un maillage qui assure une erreur inférieure à 5 meV/atome sur l'énergie et 0.05% sur le paramètre de maille du germanium. Ce maillage se traduit par seulement 4 point-k sur la cellule de 64 atomes (un seul point-k inéquivalent par symétries). Ce maillage est équivalent, pour la cellule unité à deux atomes du germanium diamant, à une grille de Monkhorst-Pack [124] de $4 \times 4 \times 4$ avec les 4 décalages conseillés pour la maille cubique à faces centrées FCC ($[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$, $[\frac{1}{2} 0 0]$, $[0 \frac{1}{2} 0]$, $[0 0 \frac{1}{2}]$).

Nous avons évalué l'impact du choix des point-k en faisant des simulations avec un maillage plus dense : $6 \times 6 \times 6$ avec les 4 décalages. Il apparaît que l'erreur principale est observée sur le moment magnétique porté par les défauts, puisque celui-ci est entier pour le maillage grossier, mais devient fractionnaire ici. Or, cela ne semble pas possible pour un défaut isolé. Cette baisse du moment magnétique est due à une hybridation avec les défauts images, qui a par ailleurs pour conséquence de faire baisser l'énergie de formation d'environ 0.2 eV, et de modifier la distance Ge-Mn de 0.1% à 0.4%. Ces résultats confirment l'importance de ce point de méthode dans les calculs.

Paramètre de maille et contrainte Comme nous l'avons vu dans la partie IV 2.2), le paramètre de maille d'équilibre du germanium calculé par DFT est quasiment 2% supérieur à sa valeur expérimentale. La question se pose donc de la valeur à utiliser pour calculer les propriétés des défauts. En effet, nous avons vu que pour les propriétés magnétiques par exemple, il était préférable d'utiliser les valeurs expérimentales. Si on s'intéresse aux déformations et aux énergies élastiques au contraire, il semble plus indiqué de se placer à l'équilibre de la méthode. C'est le choix que nous avons fait, car nous souhaitons connaître la variation des propriétés des défauts avec la contrainte.

Nous avons utilisé la valeur de 5.767 Å pour le paramètre de maille de simulation à l'équilibre. Nous avons effectué pour chaque défaut 5 calculs à 5 paramètres de maille différents :

- 4% ($\sim +10$ GPa) ;
- 2% ($\sim +4$ GPa) ;
- 0% (~ 0 GPa) ;
- 2% (~ -3 GPa) ;
- 4% (~ -5 GPa) ;

Ces 5 simulations vont nous permettre d'évaluer la variabilité de nos résultats en fonction de la contrainte, et donc par la même l'erreur éventuellement induite par le problème du paramètre de maille. Ces valeurs ne sont toutefois pas vraiment représentatives de potentielles contraintes appliquées au substrat. On voit bien qu'une déformation isotrope en tension de -5 GPa n'est pas réalisable expérimentalement. De même, les déformations rencontrées dans les systèmes expérimentaux sont souvent uni- ou biaxiales alors que nous n'utilisons ici que des déformations isotropes. Nous nous bornerons donc à tirer des tendances générales sur l'effet des contraintes, sans entrer excessivement dans des détails.

Le calcul de l'énergie de formation L'une des valeurs les plus importantes pour notre étude est bien sûr l'énergie de formation des défauts. Nous allons la calculer de la manière (classique) suivante :

$$E_F = E_{tot} - N_{Mn} \cdot \mu_{Mn} - N_{Ge} \cdot \mu_{Ge} \quad (\text{V.1})$$

avec E_F l'énergie de formation du défaut, E_{tot} l'énergie totale de la cellule, N_{Mn} et N_{Ge} le nombre d'atomes de manganèse et germanium respectivement, et μ_{Ge} le potentiel chimique du germanium dans le système, calculé à partir de l'énergie de la même boîte sur le même paramètre de maille mais sans le défaut ($\mu_{Ge} = E_{tot}^{64}/64$). Reste alors à définir μ_{Mn} . Mais plusieurs configurations de référence du manganèse sont utilisées dans la littérature :

- l'atome isolé ;
- le manganèse en position substitutionnelle [200, 17] ;
- la structure GeMn zinc-blende ;
- la phase haute température Mn γ [40] ;
- la phase haute pression GeMn B20 [117, 43].

Certains auteurs [201, 34] font même le choix de ne pas prendre de référence, et ne donnent que des différences d'énergies de formation. Ces nombreuses références, illustrées sur la figure V.2, montrent bien le caractère délicat de ce problème.

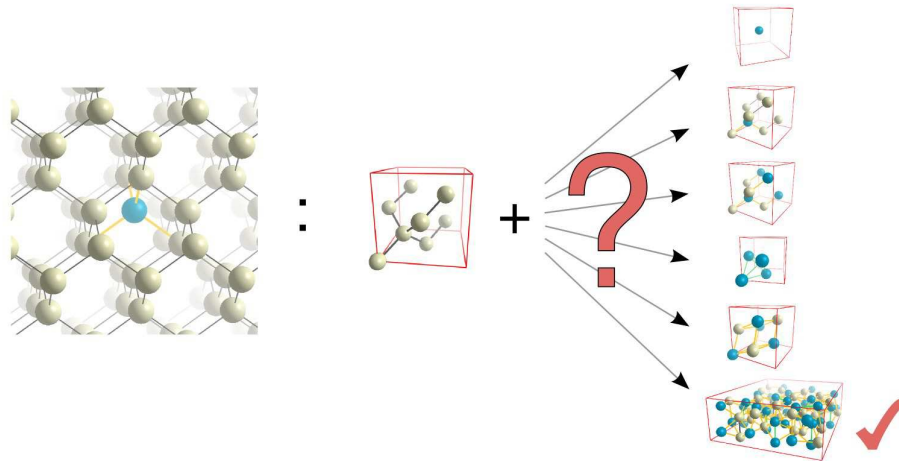


FIG. V.2 – Le choix de l'énergie de référence pour le manganèse : beaucoup de possibilités ont été utilisées, une seule semble naturelle.

Nous n'avons en fait utilisé aucune de ces solutions. Nous sommes simplement partis du principe que l'énergie de formation devait être calculée par rapport à la configuration la plus stable utilisant les mêmes atomes. Or, si on dilue un peu de manganèse dans le germanium et que l'on fait un recuit, on finit toujours par obtenir du germanium diamant avec des inclusions de $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$. Dans ce système à l'équilibre ($\text{Ge}_{diam} \rightleftharpoons \text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$), on peut alors déterminer le potentiel chimique du germanium et du manganèse (voir Equ. IV.4 et Fig. IV.20). Il suffit pour cela de prendre l'intersection entre la droite du Ge_{diam} et celle du $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ sur le diagramme de phase de simulation représenté sur la figure IV.6. Nous avons décrit une procédure similaire dans la partie IV 4.3).

Nous ne savons pas vraiment pourquoi cette référence, qui semble pourtant être la plus naturelle, n'a pas été utilisée jusqu'à présent. Cela est peut-être dû à la taille trop importante de la cellule

élémentaire du composé $Mn_{11}Ge_8$ pour certaines méthodes, ou pour certains moyens de calculs. Cependant, la solution la plus proche serait simplement d'utiliser le composé Mn_5Ge_3 , qui est bien plus petit et facile à simuler. L'erreur ne serait alors d'une dizaine de meV, contre plusieurs eV pour certaines références proposées.

V 1.3) Les résultats

Nous allons maintenant détailler les résultats énergétiques, structuraux et magnétiques obtenus pour les défauts simples Mn_S , Mn_T , Mn_H et Mn_V . En effet, les défauts Mn_D et Mn_{FFCD} sont instables, et le germanium du dimère se replace toujours sur son site du réseau diamant. On obtient dans le premier cas Mn_T et dans le deuxième Mn_S .

L'énergie de formation La caractéristique la plus importante des défauts est bien sûr leur énergie, puisqu'elle va déterminer ceux dont on peut penser qu'ils existent, et à quelle concentration. Les valeurs reportées sur le tableau V.1 montrent que la position la plus stable pour un atome de manganèse dans la maille diamant est la position substitutionnelle (Mn_S), suivie des deux interstitiels Mn_T et Mn_H , et de la lacune dissociée Mn_V qui a l'énergie de formation la plus haute. Concernant l'ordre de stabilité que nous venons de donner, nous avons déjà mentionné dans le chapitre I qu'il n'était pas tant dû à une variation de l'affinité du manganèse avec le germanium, qu'à un effet de l'énergie de liaison interne au semiconducteur [117]. Quoiqu'il en soit, ces énergies sont grandes, puisque la valeur minimale atteint 1.5 eV. Les valeurs disponibles dans la littérature (Tab.V.1) ont été calculées avec des maillages en point-k beaucoup plus fins, ce qui a pour conséquence, comme nous l'avons nous-mêmes observé, d'augmenter sensiblement l'énergie de formation.

Défaut	Δ_N	E_F (eV)		
		Ce travail	Ref.[117] ^a	Ref.[40] ^a
Mn_S	0	1.5	1.6	2.0
Mn_T	+1	2.0	2.3	3.0
Mn_H	+1	2.3		
Mn_V	-1	2.8		

TAB. V.1 – Les énergies de formation des défauts simples de manganèse dans une matrice diamant de germanium, calculées sur le paramètre de maille d'équilibre de la méthode. Δ_N est la variation du nombre d'atomes induite par le défaut par rapport au germanium diamant.

^aLes résultats présentés ont été retraités pour corriger la différence de référence.

Si on s'intéresse maintenant à l'évolution de ces énergies de formation avec la contrainte, on obtient des variations sensibles qui sont illustrées sur la figure V.3. On peut voir que le comportement des défauts est très différent selon leur type : i) les interstitiels sont stabilisés par l'augmentation du paramètre de maille, ii) les lacunes le sont inversement par compression de la maille, et iii) la substitution ne semble pas affectée. Tout cela semble assez logique : la contrainte créée par le défaut se répercute sur la matrice, et vient compenser ou aggraver la déformation, faisant baisser ou monter l'énergie élastique. Cette forte dépendance au paramètre de maille de la matrice a de grandes conséquences. En effet, si le défaut le plus stable en l'absence de contrainte est la position substitutionnelle (Mn_S), l'application d'une déformation isotrope de +2% sur le paramètre de maille (pression de -3GPa) suffit à stabiliser l'interstitiel tétraédrique (Mn_T). De même, une compression isotrope de -2.3% (+5 GPa) favorise la formation de la lacune dissociée.

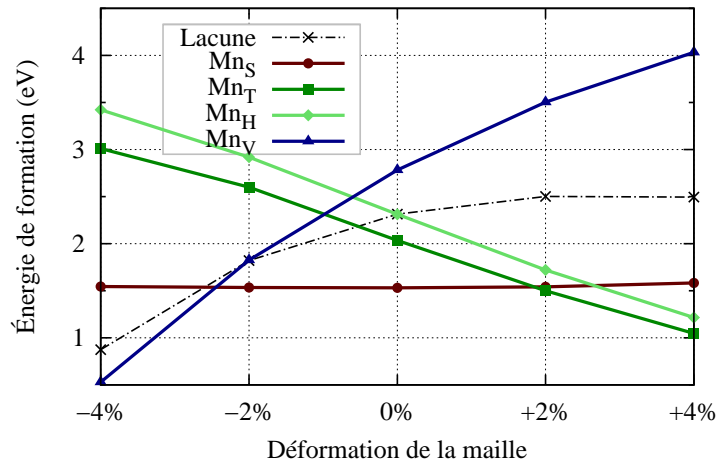


FIG. V.3 – Évolution de l'énergie de formation en fonction de la déformation appliquée au germanium, pour les différents défauts ponctuels de manganèse. L'énergie de la lacune de germanium a été ajoutée pour comparaison.

Le manganèse substitutionnel porte, aujourd'hui encore, beaucoup d'espoirs, puisque sa dilution dans la matrice de germanium donne numériquement des propriétés électroniques [153, 162, 40] et magnétiques [153, 136, 49, 162, 102, 40, 35] remarquables. Mais les difficultés expérimentales à diluer le manganèse en quantité suffisante ont vite poussé les théoriciens à rechercher des solutions pour favoriser ce défaut. Il a ainsi été proposé d'utiliser un substrat de paramètre de maille inférieur au germanium pour faire croître la couche de GeMn, afin de stabiliser la position substitutionnelle. Le substrat proposé était le silicium, dont le paramètre de maille est environ 4% inférieurs à celui du germanium. On se rend compte avec la figure V.3 que cette solution risque de ne pas être aussi efficace qu'escomptée. En effet, si dans une telle expérience la contrainte n'est évidemment pas isotrope comme dans nos calculs, et n'atteint certainement pas 3%, la tendance a tout de même de grandes chances d'être identique, à savoir que :

1. la position substitutionnelle du manganèse n'est pas stabilisée par la contrainte, puisque son énergie reste identique ;
2. si une compression favorise la substitution par rapport à l'interstitiel, elle la défavorise par rapport à la lacune dissociée.

Quoi qu'il en soit, il faudrait faire des calculs de déformations biaxiales pour pouvoir tirer des conclusions plus définitives.

Nous allons maintenant retourner le problème de l'énergie de formation, et parler de l'énergie de cohésion. Cette énergie est calculée en mesurant l'énergie gagnée par un atome dans une structure donnée en partant de l'atome isolé. Nous avons calculé l'énergie de cohésion du manganèse dans les composés $Mn_{11}Ge_8$ et $Mn \alpha$, ainsi que pour les quatre défauts. Les résultats sont représentés sous forme d'histogramme sur la figure V.4. On voit tout de suite la grande différence de cohésion qu'il y a entre les composés définis et les défauts. Ce que nous souhaitons montrer ici est le caractère tout à fait instable des défauts ponctuels de manganèse.

Évaluation de la solubilité Nous venons de calculer l'énergie de formation de différents défauts créés par un atome de manganèse dans la matrice de germanium. Nous pouvons donc maintenant évaluer la concentration à l'équilibre de ces défauts, et donc la solubilité du manganèse dans

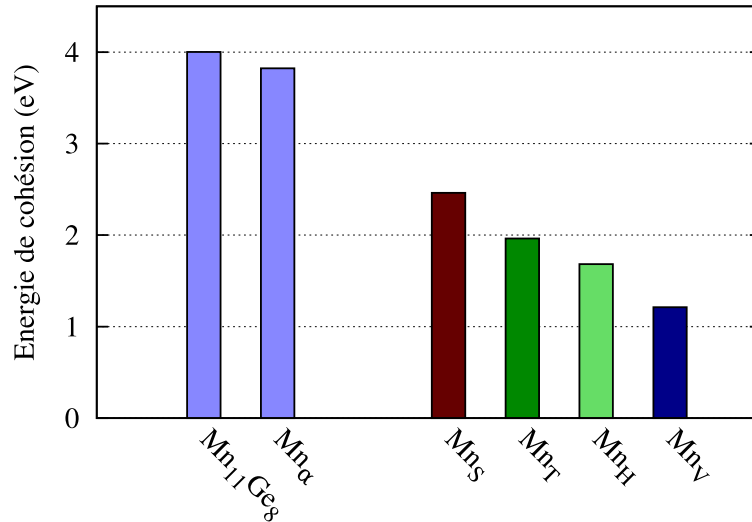


FIG. V.4 – Énergie de cohésion du manganèse dans différents composés.

le germanium. Des expériences pour mesurer cette concentration ont été réalisées dans les années 1950 [188]. Elles consistaient à extraire un cristal de germanium à partir d'un bain de germanium liquide dans lequel se trouvait environ 1% de manganèse [175]. La température de l'expérience était la température de fusion du germanium, soit 938°C.

Nous allons utiliser un modèle thermodynamique simple [117], dans lequel chaque site peut prendre deux états :

- le site est peuplé par un germanium, et l'énergie est 0 ;
- le site est peuplé par un manganèse, et l'énergie vaut E_F ;

Nous n'avons considéré que le défaut Mn_S, puisque les autres ont des énergies de formation bien supérieures, ce qui se traduirait par une proportion négligeable devant celle de Mn_S. Le modèle thermodynamique mis en équation donne la solubilité du manganèse (qui est la probabilité qu'un site soit peuplé par un atome de manganèse) comme :

$$S = \frac{e^{-\frac{E_F}{k_B T}}}{e^{-\frac{E_F}{k_B T}} + 1} \quad (\text{V.2})$$

avec E_F l'énergie de formation du défaut, k_B la constante de Boltzmann et T la température. En prenant comme valeurs numériques $E_F=1.5$ eV et $T=1211$ K (938°C), on obtient $S=6 \times 10^{-7}$, à comparer à la valeur expérimentale 1×10^{-8} [188]. Nos calculs trouvent une solubilité du manganèse très faible en accord avec les expériences, mais dont la valeur est différente de pratiquement deux ordres de grandeur. Si on inverse la formule V.2, on trouve alors une énergie de formation effective de 1.9 eV dans les expériences. On peut attribuer cette erreur bien sûr à notre méthode de calcul DFT, ou à la non prise en compte de l'agitation thermique dans le calcul de l'énergie, mais aussi à de potentiels effets dynamiques dans l'expérience, puisqu'il y est observé une variation de la solubilité avec la vitesse d'extraction du cristal de germanium. Quoi qu'il en soit, ce résultat expérimental n'est pas en contradiction avec notre évaluation, au contraire.

Le magnétisme Le but des DMS est, rappelons-le, de doper les semiconducteur avec des impuretés magnétiques. Le moment est donc une valeur importante pour d'éventuelles applications. Les propriétés calculées sont rassemblées dans le tableau V.2. Le manganèse en position substitutionnelle porte un moment de $3\mu_B$, en accord avec les travaux théoriques antérieurs [153, 136, 162]. Les deux interstitiels portent un moment de $5\mu_B$, alors que certaines études [162] donnent la valeur de $4\mu_B$. Il s'avère que ces études ont utilisé un maillage en point-k trop fin, ce qui a pour conséquence de relier les défauts image. L'utilisation d'une boîte de simulation plus grande confirmerait la valeur de $5\mu_B$. Enfin, le moment de la lacune dissociée atteint $4\mu_B$.

Grâce au moment magnétique, on peut avoir une idée de l'hybridation des orbitales $3d$ du manganèse. Ainsi, pour le manganèse substitutionnel, la valeur de $3\mu_B$ correspond à l'utilisation de 2 électrons de la couche $3d$ pour faire une hybridation sp^3 entre les orbitales $4s$ et $4p$, et leur équivalent chez les 4 atomes de germanium voisin. Pour les interstitiels au contraire, il semble que la couche $3d$ du manganèse ne soit que peu influencée par l'environnement cristallin. L'interprétation de la valeur du moment de la lacune dissociée est difficile dans la mesure où nous ne voyons pas de modèle simple pour l'expliquer.

La sensibilité du magnétisme aux déformations du germanium est illustrée sur la figure V.5. Le manganèse substitutionnel n'est là encore pas influencé par la contrainte. Pour les autres défauts au contraire, l'augmentation du paramètre de maille se traduit par une augmentation du moment magnétique, jusqu'à la saturation à $5\mu_B$. Réciproquement, une compression fait baisser leur moment magnétique.

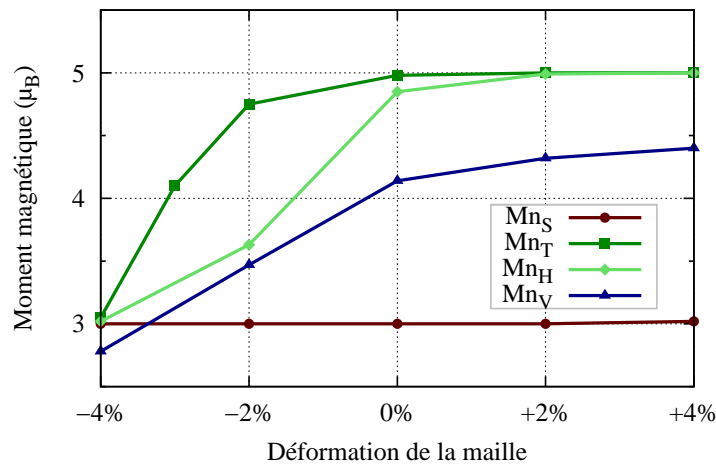


FIG. V.5 – Évolution du moment magnétique des défauts en fonction de la déformation appliquée au germanium, pour les différents défauts ponctuels de manganèse.

Les résultats structuraux Les défauts ponctuels ont un impact fort sur la structure locale du cristal. Les interstitiels ont tendance à écarter les premiers voisins, tandis que la lacune les attire. Le substitutionnel attire lui aussi ses quatre premiers voisins, mais plus faiblement. Les résultats, en accord avec la littérature lorsqu'elle existe, sont là aussi rassemblés sur le tableau V.2.

Le comportement des défauts avec la contrainte est illustré par la figure V.6. On remarque que, mis à part pour Mn_V, les courbes sont quasiment parallèles, ce qui signifie que la contrainte a peu d'effet sur l'arrangement des atomes autour des défauts. Cela montre aussi que le choix du paramètre de maille d'équilibre n'est pas très important pour les trois premiers défauts. Concernant

Défaut	Δ_N	E_F (eV)	Moment (μ_B)	D_{Mn-Ge} (déf.) (Å)
Mn_S	0	1.5	3	2.453 (-1.8%)
Mn_T	+1	2.0	5	2.586 (+3.6%)
Mn_H	+1	2.3	5(4.8)	2.518 (+5.2%)
Mn_V	-1	2.8	4(4.2)	2.761 (-12.1%)

TAB. V.2 – Les propriétés des défauts simples de manganèse dans une matrice diamant de germanium, calculées sur le paramètre de maille d'équilibre de la méthode. Δ_N est la variation du nombre d'atomes induite par le défaut par rapport au germanium diamant. La déformation est calculée par rapport aux distances avant relaxation. Le moment est calculé sur toute la cellule de simulation. Les valeurs de moment fractionnaires entre parenthèses ont été calculées en utilisant un "smearing" de 300K.

Mn_V , il semble que la liaison qui se crée entre le manganèse et les atomes de germanium voisins est affaiblie avec la dilatation du substrat.

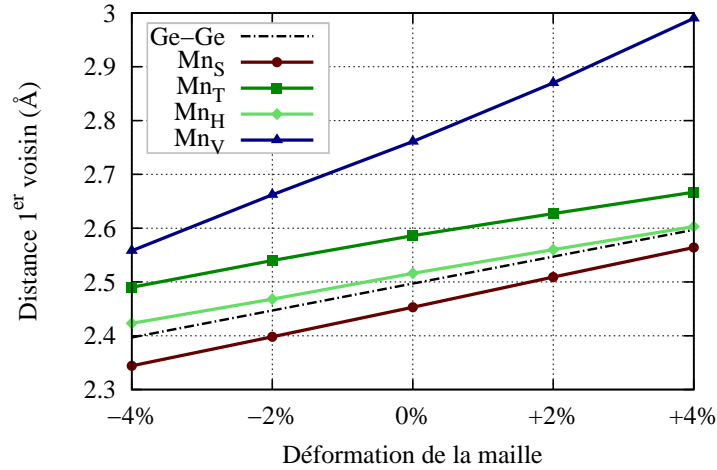


FIG. V.6 – Évolution de la distance 1^{er} voisin en fonction de la déformation appliquée au germanium, pour les différents défauts ponctuels de manganèse. La ligne en pointillés marque la distance Ge-Ge dans le diamant.

Nous avons vu dans la partie I 3.1) que les mesures XAS trouvaient une distance Mn-Ge supérieure à la distance Ge-Ge. Il semblerait donc que l'hypothèse de défauts simplement substitutionnels ne soit pas compatible. Cependant, nous avons vu que le paramètre de maille du germanium était surestimé à +1.9% par la GGA, alors que celui du manganèse était sous-estimé à -2.4%. Dans ces conditions, on peut se demander si la contraction observée autour du manganèse en position substitutionnelle (Mn_S) n'est pas un simple effet de la méthode. Et en effet, l'utilisation du formalisme LDA+U donne un résultat différent, avec une distance Ge-Mn qui augmente avec U et dépasse rapidement la distance Ge-Ge. Cependant, cela s'accompagne d'une augmentation du moment magnétique au-delà de $3\mu_B$. Or, la GGA donne un moment de $3\mu_B$ même pour des distances Mn-Ge grandes (voir le paragraphe précédent concernant le magnétisme), et on sait qu'elle donne des résultats plutôt fiables lorsque les paramètres structuraux sont bons, ce qui doit être le cas pour une valeur de la gamme. Donc le moment magnétique du manganèse substitutionnel est $3\mu_B$, et comme la LDA+U trouve autre chose, elle doit se tromper et elle n'est donc pas la bonne solution.

Quoi qu'il en soit, si cette contraction trouvée numériquement est abondamment documentée, nous n'avons trouvé aucune étude qui parvienne à s'affranchir suffisamment de ce problème de fonctionnelle pour affirmer un résultat. Quant aux mesures expérimentales, certaines trouvent une contraction [37, 177], d'autres une dilatation [133, 136, 172, 36, 173, 86], le tout rendu plus complexe par la présence éventuelle de précipités. Ce problème reste donc à ce jour ouvert.

À retenir *Nous venons d'étudier les défauts isolés simples créés par un atome de manganèse dans la matrice de germanium. Il apparaît que le défaut le plus stable est le substitutionnel (Mn_S), avec une énergie de formation de l'ordre de 1.5 eV, qu'il porte un moment magnétique de $3\mu_B$, et que ses caractéristiques sont peu influencées par la contrainte. La contraction des premiers voisins observée numériquement autour du manganèse substitutionnel ne peut pas être confirmée à cause du problème d'échange corrélation que pose la méthode. Les résultats énergétiques et magnétiques sont cependant plus certains.*

Le deuxième défaut le plus stable est l'interstitiel tétraédrique, avec une énergie de formation d'environ 2eV et un moment magnétique de $5\mu_B$. L'éloignement des premiers voisins de ce défaut est dans ce cas certain, même si son amplitude reste difficile à estimer.

V 2 Une assemblée de défauts dans la maille diamant

Nous venons d'étudier les défauts isolés de manganèse dans le germanium. Cependant, l'hypothèse que nous souhaitons tester propose une concentration de manganèse supérieure à 30% dans les nanocolonnes. Nous allons donc voir ce qui se passe lorsqu'on augmente la concentration des défauts pour atteindre ces valeurs.

V 2.1) Augmenter la concentration des défauts simples

Commençons par voir le comportement des défauts simples que nous avons étudiés avec l'augmentation de leur concentration. Pour faire cette étude, nous avons réduit la cellule de simulation, en gardant toujours un seul atome de manganèse à l'intérieur. Nous avons utilisé 7 tailles de cellules, qui sont représentées sur la figure V.7, et qui nous ont permis de faire varier la concentration en manganèse de 0.5% à 50% (la zinc-blende). Nous avons choisi ces cellules aux formes non triviales pour éloigner le plus possible les défauts de leurs images, dans toutes les directions, afin de simuler un mélange le plus uniforme possible.

Grâce à ces simulations, nous avons pu voir l'évolution de l'énergie de formation des défauts en fonction de leur concentration, ce qui est représenté sur la figure V.8. Nous n'avons fait que deux points pour la lacune dissociée, car l'encombrement du défaut empêche d'augmenter sa concentration au-delà de 5% sans détruire le réseau diamant. On remarque que tous les défauts ont un comportement analogue, à savoir que leur énergie de formation augmente avec leur concentration pour atteindre un maximum autour de 10%, puis diminue pour retrouver sa valeur initiale aux plus hautes concentrations. Cela est dû à des effets électroniques, et non élastiques, et on peut penser par exemple aux interactions magnétiques avec les nombreux défauts image. Quoi qu'il en soit, on en déduit que les défauts ont tendance à se repousser lorsqu'ils sont concentrés à moins de 10 %, et à s'attirer au-delà. Il n'y a donc pas de tendance à la ségrégation entre défauts de même nature.

On note par ailleurs que le passage d'une boîte de 64 atomes à une boîte de 216 atomes ne change pas significativement l'énergie de formation pour Mn_S , ce qui nous a dissuadé de simuler

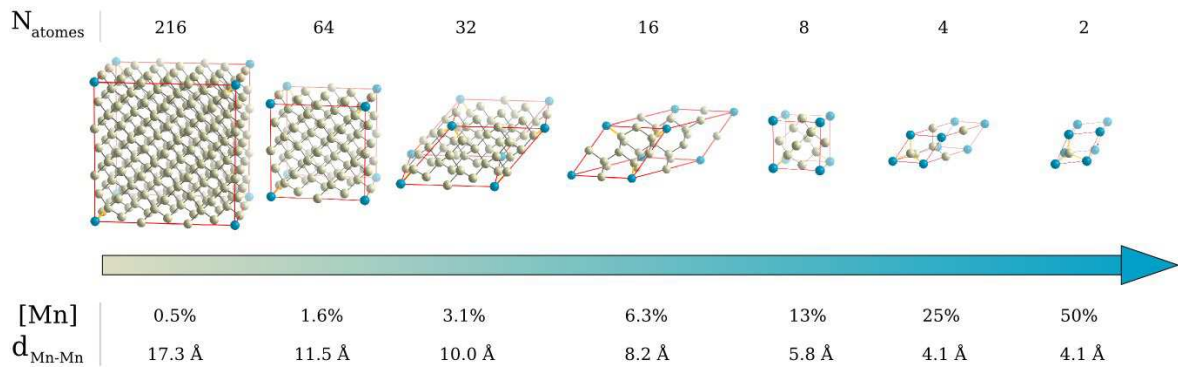


FIG. V.7 – Les boîtes de simulation utilisées pour augmenter la concentration des défauts. Sont aussi reportés le nombre d'atomes dans la boîte de simulation (N_{atomes} , la concentration en manganèse dans le cas du défaut substitutionnel ($[\text{Mn}]$) et la distance minimale entre le défaut et ses images ($d_{\text{Mn-Mn}}$).

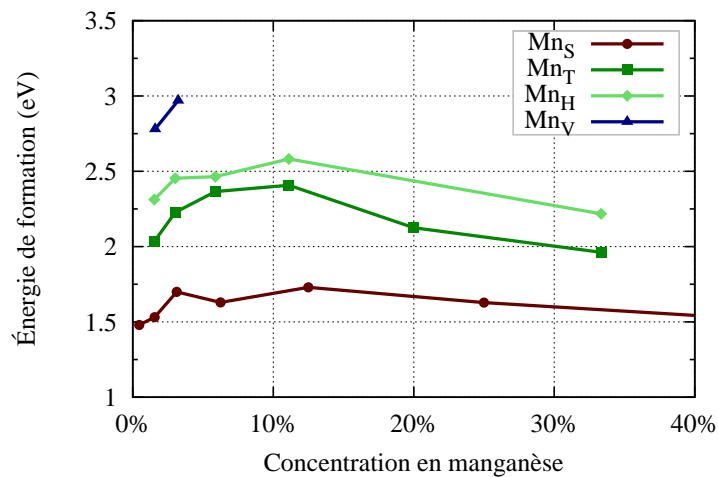


FIG. V.8 – Évolution de l'énergie de formation en fonction de la concentration des défauts de manganèse.

les autres défauts avec une si grande boîte. Quoi qu'il en soit, la partie qui nous intéresse ici se trouve pour des concentrations supérieures à 10%.

Si on s'intéresse maintenant à l'évolution du moment magnétique porté par les impuretés, on observe une rapide diminution avec la concentration (voir Fig. V.9) que l'on explique par l'hybridation des défauts avec leurs images. Encore une fois, on remarque que Mn_S est le moins influencé, puisque son moment varie de moins de $0.1\mu_B$ lorsque sa concentration passe de 0.5% à 50%.

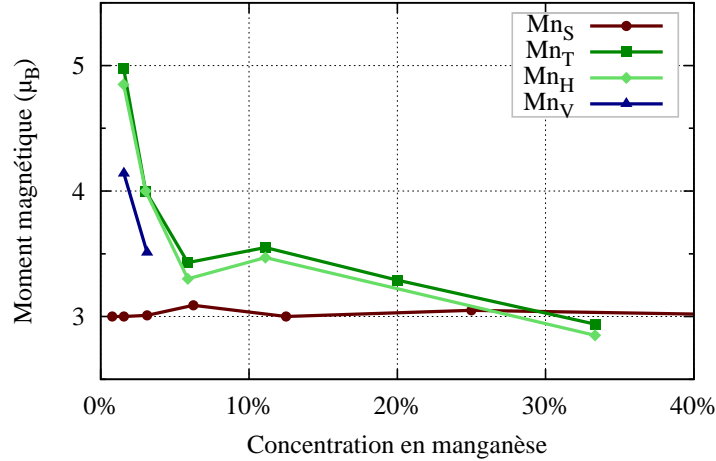


FIG. V.9 – Évolution du moment magnétique des défauts en fonction de la concentration des défauts de manganèse.

Le moment à l'intérieur des nanocolonnes ne semble donc pas pouvoir atteindre $5\mu_B$ par atome selon ce modèle, mais devrait atteindre au maximum $3\mu_B$ par atome.

V 2.2) Coupler deux défauts : les dimères

Nous venons de voir qu'il n'était pas énergétiquement favorable pour les défauts identiques de se rassembler en zone plus concentrées. Nous n'avons cependant pas envisagé deux défauts qui s'agglomèrent directement. C'est ce que nous allons faire ici, en évaluant l'énergie et le magnétisme de dimères de manganèse, c'est-à-dire deux atomes de manganèse premiers voisins. Il en existe plusieurs types, selon la position dans la maille de chaque atome de manganèse :

- Mn_{2S} : deux substitutionnels ;
- Mn_{2T} : deux interstitiels ;
- Mn_{ST} : un substitutionnel et un interstitiel ;
- Mn_D : les deux atomes du dumbbell sont des manganèses ;
- Mn_{FFCD} : les deux atomes du FFCD sont des manganèses.

Les dimères Mn_V+Mn_T et Mn_S+Mn_H sont instables, et relaxent vers Mn_{2S} et Mn_{ST} respectivement. Nous avons testé pour chaque dimère la configuration ferromagnétique et antiferromagnétique. Les calculs ont été faits dans des boîtes de 32 atomes. Les résultats sont rassemblés dans le tableau V.3.

Trois points sont importants. Tout d'abord, il apparaît possible de faire baisser l'énergie de formation en mettant côte à côte un manganèse en position substitutionnelle et un en position interstitielle, ce qui a déjà été montré [136, 39, 41]. La baisse est sensible puisqu'elle atteint 0.4 eV/atome (énergies à comparer avec les boîtes de 32 atomes). Ensuite, les dimères sont globalement tous antiferromagnétiques, ce qui se traduit par un moment total nul ou quasiment, sauf Mn_{2T} qui exhibe

Défaut	Δ_N	E_F (eV/Mn)	Δ_{f-af} (eV)	M_{tot} (μ_B)	D_{Mn-Mn} (déf.) (Å)
Mn_S^a	0	1.7	-	3	-
Mn_{2S}	0	1.7	-0.8	0	2.00 (-20.0%)
Mn_{2T}	+2	2.2	0.2	7	2.52 (+0.1%)
Mn_{ST}	+1	1.3	-0.3	0.3	2.45 (-2.0%)
Mn_D	+1	2.4	-0.1	0	2.31 (-7.4%)
Mn_{FFCD}	+0	1.9	-0.6	0	2.34 (-6.5%)

TAB. V.3 – Les propriétés de différents dimères de manganèse dans une matrice diamant de germanium, calculées sur le paramètre de maille d'équilibre de la méthode. Δ_N est la variation du nombre d'atomes induite par le défaut par rapport au germanium diamant. L'énergie de formation E_F est l'énergie de la configuration magnétique la plus stable. Δ_{f-af} est la différence d'énergie entre la configuration ferromagnétique et antiferromagnétique. M_{tot} est le moment total du dimère, calculé sur toute la cellule de simulation.

^aSimulé dans une cellule de 32 atomes.

un moment magnétique total de $7\mu_B$ ($3.5\mu_B / Mn$). Mais ce défaut a une énergie de formation très haute. La contribution du magnétisme à l'énergie totale est par ailleurs importante puisqu'elle atteint 0.8 eV pour Mn_{2S} . L'impact sur la distance Mn-Mn est aussi très importante, puisque celle-ci varie de près de 30% entre les deux configurations magnétiques pour Mn_{FFCD} . Enfin, la distance entre manganèses dans les dimères antiferromagnétiques est toujours plus courte que la distance Ge-Ge dans le diamant, et les amplitudes observées (entre -2% et -20%) impliquent que ça ne peut pas simplement être une erreur de la méthode. Il y a bien un fort rapprochement des atomes de manganèse premiers voisins lorsqu'ils portent des spins antiparallèles.

L'évolution des énergies de formation des dimères en fonction de la déformation du substrat (Fig. V.10) ne montre rien de particulier, si ce n'est des comportements là encore dictés par des effets élastiques, comme proposé précédemment pour les défauts simples. On peut tout de même noter que la configuration Mn_{ST} reste la plus stable sur une assez large gamme de déformation.

V 2.3) Des amas encore plus gros ?

Nous avons essayé de rassembler 3, 4, 5, ... atomes de manganèse pour former des super-défauts. Nous ne décrivons pas en détail ces calculs, car nous avons rapidement vu apparaître une règle très simple : plus le super-défaut rassemble d'atomes de manganèse, plus l'énergie de formation par atome baisse. On peut le voir de deux façons. Les défauts ont naturellement tendance à s'agglomérer pour faire baisser leur énergie, comme par exemple les lacunes dans le silicium[32]. On peut aussi voir ce phénomène comme une séparation de phase entre le germanium diamant et le manganèse métallique. En effet, lorsque l'on rassemble de plus en plus d'atomes de manganèse, on crée un noyau de manganèse métallique. On a vu en effet qu'il existait plusieurs phases du manganèse métal (α , β , γ , δ , $\gamma-\delta$), qui ont des arrangements atomiques bien différents, mais des énergies de cohésions assez proches (à 0.2 eV près). Ainsi, un amas désordonné d'atomes de manganèse va-t-il avoir une énergie peut-être quelques dixièmes d'eV plus haute que les composés stables, mais cela reste environ 1 eV plus bas que les défauts simples (voir Fig.V.4). Il est donc inutile de chercher un arrangement particulier, ou une taille limite, qui donnerait une énergie minimale : cela n'existe pas. La limite posée à la concentration dans cette hypothèse doit donc venir des effets dynamiques de

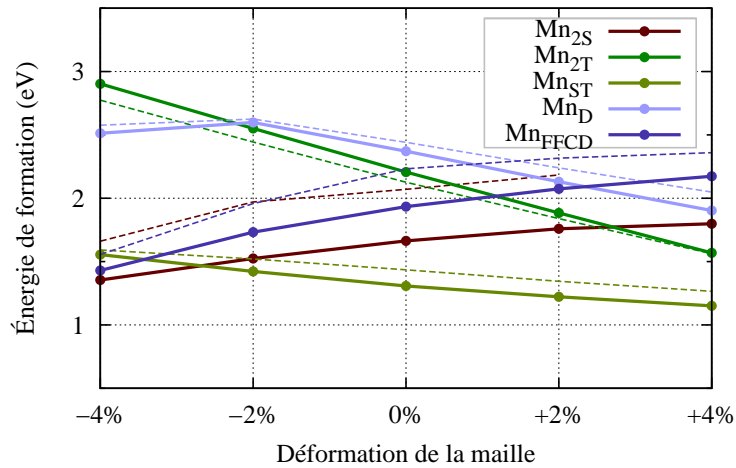


FIG. V.10 – Évolution de l'énergie de formation par manganèse en fonction de la déformation appliquée au germanium, pour les différents dimères de manganèse. Les lignes pleines et pointillées sont les configurations antiferromagnétiques et ferromagnétiques respectivement.

la croissance, qui empêchent la formation de gros défauts simplement en recouvrant en continu les défauts avec du germanium.

V 2.4) Une phase de défauts simples

Puisque nous n'avons pas trouvé de défaut particulièrement stable qui pourrait servir de brique de base à une assemblée de défauts dont la concentration en manganèse dépasse 30%, nous allons tenter de fabriquer une phase à l'aide des défauts les moins instables, à savoir Mn_S et Mn_T (et donc Mn_{ST}), qui sont par ailleurs les défauts compatibles avec les observations de microscopie électronique en transmission haute résolution dans la direction [100]. Nous avons pour cela adopté une approche qui se veut exhaustive, puisque l'intuition n'a pas donné jusqu'à présent de très bons résultats, et que l'étude sans fin de cas particuliers risque de nous noyer dans des détails inutiles.

Une étude exhaustive, mais limitée L'étude est exhaustive, car nous avons :

- étudié toutes les combinaisons possibles d'interstitiels et de substitutionnels, placés sur différents sites du réseau diamant, et nous avons nommé ces configurations $nTmS$;
- considéré des concentrations en manganèse entre 10% et 50% ;
- relaxé les coordonnées internes ;
- fait les calculs d'abord sur le paramètre de maille expérimental du germanium, puis en laissant relaxer les cellules.

Mais afin de pouvoir réaliser cette étude avec nos moyens de calculs locaux, nous avons dû nous fixer certaines limites :

- nous avons utilisé des boîtes cubiques de 5.567 Å de côté, qui peuvent contenir 8 atomes de germanium en phase diamant ;
- nous n'avons peuplé qu'un seul sous-réseau d'interstitiels pour éviter les configurations en amas ;
- nous n'avons simulé qu'une seule configuration magnétique pour chaque système, que nous avons définie antiferromagnétique, puisque cela semble être favorable ;

- et bien sûr nous avons gardé une base germanium diamant, c'est-à-dire que nous n'avons pas essayé les configurations avec des interstitiels de germanium.

Cela nous donne, les doublons symétriques retirés, 27 configurations différentes. Nous avons cette fois-ci augmenté le maillage en point-k puisque nous ne cherchons plus à isoler les défauts, et nous sommes passé d'un maillage $4 \times 4 \times 4$ à un maillage $6 \times 6 \times 6$.

Les résultats Les résultats d'énergie de formation par atome de manganèse en fonction de la concentration sont présentés sur la figure V.11, où sont aussi rappelés les résultats des défauts simples pour comparaison.

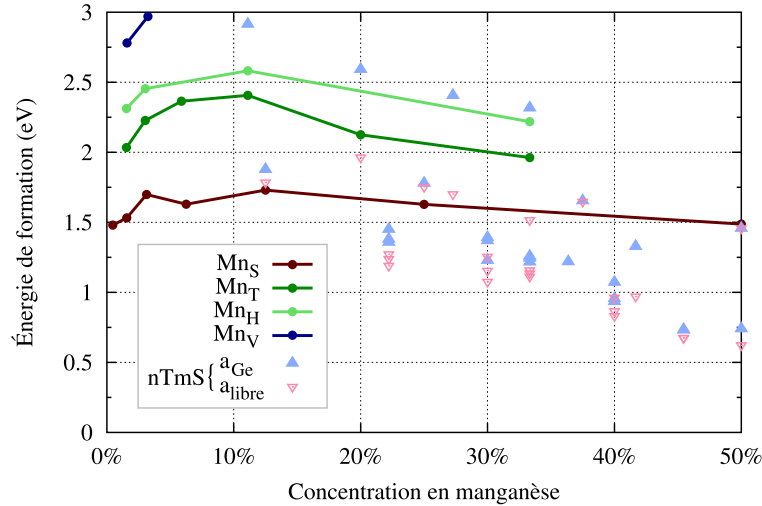


FIG. V.11 – Évolution de l'énergie de formation en fonction de la concentration des défauts de manganèse. Les résultats notés a_{Ge} sont calculés sur le paramètre de maille expérimental du germanium, alors que les points a_{libre} sont issus de calculs où la cellule est également relaxée. Dans le cas d'une croissance contrainte, ce sont les résultats a_{Ge} qui importent.

On peut tirer trois informations de ces résultats :

- l'énergie de formation par atome de manganèse diminue avec la concentration en manganèse ;
- cette énergie est plus basse dans une phase type $nTmS$ que pour des défauts isolés à la même concentration, et passe en dessous de 1 eV/Mn à 40% ;
- la contribution de l'énergie élastique à l'énergie de formation peut atteindre 0.3 eV/Mn, ce qui est important, et qui est pénalisant dans le cas d'une croissance contrainte.

nTmS : des configurations intéressantes Si on s'intéresse de plus près aux configurations d'énergie minimale, on observe qu'elles ont deux points communs : i) elles contiennent un peu moins de substitutionnels que d'interstitiels et ii) les substitutionnels sont premiers voisins des interstitiels, comme pour former des dimères Mn_{ST} . On peut décrire le principe structural de ces configurations grâce aux sous-réseaux du diamant. La maille diamant est en effet un assemblage de deux réseaux cubiques à faces centrées FCC décalés de $[\frac{1}{4}; \frac{1}{4}; \frac{1}{4}]$. Il y a ainsi deux sous-réseaux occupés par des atomes de germanium, et deux sous-réseaux vides qui sont les sites interstitiels tétraédriques. Les phases nTmS dont nous parlons consistent à partiellement remplir l'un des sous-réseaux d'interstitiel, et à remplacer partiellement les atomes de germanium de l'un des sous-réseaux du diamant. Les deux sous-réseaux sont choisis de telle sorte que les manganèses substitutionnels et interstitiels sont premiers voisins. Il est alors possible de plus ou moins remplir chaque sous-réseau, ce qui

donne des configurations du type 3T1S, 3T2S, 4T2S, 4T3S. La configuration 4T2S (4 Mn_T , 2 Mn_S , concentration en manganèse de 50%) est représentée sur la figure V.12 a).

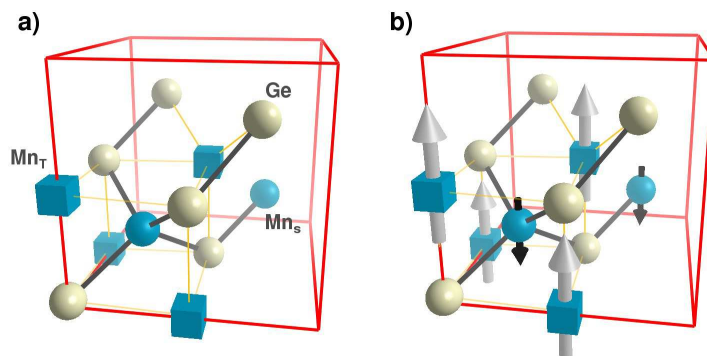


FIG. V.12 – a) Le positionnement des atomes de manganèse dans la maille diamant, pour la configuration 4T2S (4 Mn_T , 2 Mn_S), cas particulier de $nTmS$. Les cubes représentent les atomes de manganèse en positions interstitielles tétraédriques. b) Le moment magnétique porté par les atomes de manganèse.

Revenons aux propriétés de ces phases $nTmS$. La présence d'interstitiels provoque une augmentation du paramètre de maille entre +3% et +4% selon les configurations. Une étude plus approfondie du magnétisme de la configuration de la figure V.12 a) nous apprend que le magnétisme est déterminé par l'interaction antiferromagnétique entre les manganèses substitutionnels et les manganèses interstitiels, comme dans le dimère Mn_{ST} . De fait, les substitutionnels sont ferromagnétiques entre eux, de même que les interstitiels, comme indiqué sur la figure V.12 b). Or, les seconds étant plus nombreux que les premiers, il en résulte un moment moyen de $1 \mu_B/Mn$. Ce caractère ferrimagnétique est partagé par les configurations similaires.

Ces composés étant magnétiques, nous avons essayé d'en évaluer la température de Curie. La première approche a consisté à simplement utiliser des configurations particulières (comme par exemple la maille 4T2S) pour trouver une température de Curie. Le résultat a été pour tous nos calculs un magnétisme fortement non colinéaire, et ce quels que soient les paramètres choisis (maille, relaxation interne, chimie, ...). Cependant, il est très difficile d'appliquer notre méthode qui exige des coordonnées précises à un composé fluctuant à la fois en structure et en chimie. Par ailleurs, étudier la variabilité des résultats s'est avéré très difficile à cause du trop grand nombre de degrés de liberté de la structure. Nous avons donc par la suite choisi de simuler un environnement moyen à l'aide de la méthode CPA (voir la partie II 3), en peuplant tous les sites interstitiels avec du manganèse (comme sur la figure V.12 a)) et en peuplant tous les sites substitutionnels du sous-réseau de premiers voisins avec un mélange de manganèse et de germanium. Par des considérations de symétrie, les coordonnées atomiques sont celles du cubique à faces centrées FCC parfait. Nous avons obtenu pour cette simulation une température de Curie d'environ 800K. Ce résultat est évidemment à relativiser, ne serait-ce qu'à cause des problèmes de percolation que notre méthode ne prend pas en compte. Quoiqu'il en soit, les deux résultats obtenus sont assez opposés, et il est difficile de tirer de conclusion claire. On peut supposer que la vérité se trouve entre les deux, à savoir un matériau ferrimagnétique avec une température de Curie de plusieurs centaines de K.

V 2.5) Conclusion sur les phases à base de défauts

Des propriétés compatibles avec les expériences La famille de phase la plus intéressante semble être $nTmS$, qui possède des propriétés chimiques, structurales et magnétiques qui rappellent les données expérimentales :

- la gamme de concentration est en accord avec les valeurs expérimentales de 30% à 50% ;
- la présence d’interstitiels fait augmenter la compacité comme envisagé dans la partie IV 1.3) ;
- la position des atomes dans la maille ainsi que le désordre chimique lié à toutes les configurations $nTmS$ la rendent trop proche du germanium diamant (voir Fig. V.13) pour être détectée en microscopie ou en diffraction¹ ;
- l’augmentation du paramètre de maille due à la présence d’interstitiels est compatible avec la dilatation de 4% observée expérimentalement et la création de dislocations pour relaxer la contrainte ;
- la spectroscopie de rayon X semble aussi compatible (nous y reviendrons dans la partie suivante) ;
- la phase est magnétique alors que les interactions Mn-Mn sont antiferromagnétiques. Le moment moyen de $1 \mu_B$ et la température de mise en ordre de 200 K sont en bon accord avec les mesures.

Bref, il semble que l’hypothèse d’une phase obtenue par assemblage de défauts simples soit la bonne.

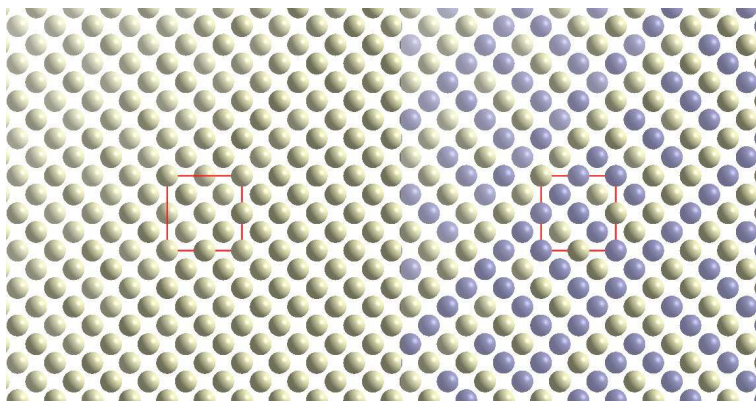


FIG. V.13 – Comparaison des mailles du germanium pur et de $4T2S$ vues selon la direction de croissance $[001]$. Il n’y a pas de grande différence, ce qui explique, avec le désordre chimique lié à $nTmS$, que la microscopie ou la diffraction ne décèlent rien de particulier.

Des résultats énergétiques en contradiction Il y a néanmoins un problème concernant l’énergie. En effet, si on reprend les résultats d’énergie de formation par manganèse, et qu’on trace cette fois l’énergie de formation du système, c’est-à-dire simplement le coût énergétique de la phase créée (et non plus des défauts de manganèse), on obtient le graphique V.14.

Les trois hypothèses que nous venons d’étudier sont représentées sur la figure V.14. On constate qu’à basse concentration, l’énergie du système augmente linéairement avec la concentration en manganèse. C’est naturel, puisque chaque atome de manganèse coûte une certaine énergie qui varie peu. On entre ensuite dans les configurations $nTmS$, pour lesquelles l’énergie du système atteint un maximum à 400 meV/atome entre 30% et 40%, puis diminue pour revenir aux alentours de 300

¹La diffraction a été effectuée en incidence rasante pour maximiser la contribution de la couche GeMn (par rapport au substrat), mais cela limite les résultats au plan $[HK0]$, ce qui revient à projeter tous les atomes dans le plan $[001]$.

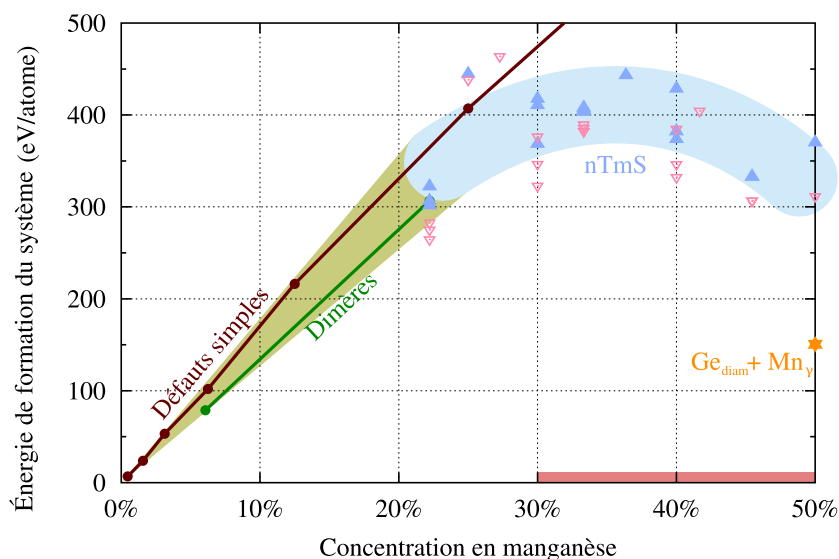


FIG. V.14 – Évolution de l'énergie de formation du système en fonction de la concentration en manganèse.

meV/atome pour des concentrations de 50%. Il faut bien comprendre ce que cela signifie : cette phase à base de défauts de manganèse est métastable de plus de 300 meV/atome par rapport à la décomposition en $\text{Ge}_{\text{diam}} + \text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$. C'est une énergie énorme. Par comparaison, la décomposition la plus brutale en $\text{Ge}_{\text{diam}} + \text{Mn}_\gamma$, c'est à dire séparer les atomes pour former deux corps purs, coûte moins de la moitié.

Un autre problème se pose. La concentration dans les nanocolonnes semble être à peu près constante quelle que soit leur taille (sauf les colonnes amorphes, voir partie I 3). Cela signifie donc a priori qu'il y a une concentration pour laquelle l'énergie du système présente un minimum, au moins local, comme le suppose la théorie de la décomposition spinodale (voir [47]). Sinon, il n'y aurait pas de raison de "s'arrêter" à cette concentration. Or, on ne voit pas un tel minimum sur la figure V.14². Au contraire même, la plage de concentration expérimentale semble être située sur le maximum de l'énergie du système. Les résultats énergétiques ne sont donc pas compatibles avec la formation de nanocolonnes de concentration relativement fixe entre 30% et 50%.

À retenir Nous avons étudié l'hypothèse d'une phase formée à partir de défauts ponctuels concentrés, et il apparaît que l'énergie de formation d'une telle phase est inférieure à celle d'un système où les atomes de manganèse sont dilués dans la matrice. Cela justifie donc la formation de zones riches en manganèse. Il semble de plus que les propriétés physiques d'une telle phase sont compatibles avec les mesures expérimentales, que ce soit au niveau de la structure ou du magnétisme. Cependant, une étude plus poussée de l'énergie totale du système révèle un problème de cohérence avec les expériences, qui empêche de comprendre la saturation de la concentration en manganèse des nanocolonnes, et interdit un processus de décomposition spinodale.

²L'énergie continue de diminuer pour les concentrations supérieures à 50%.

V 3 Analyse des données de spectroscopie d'absorption de rayons X

Nous avons déjà évoqué dans la partie I 3.1) des résultats de spectroscopie d'absorption de rayons X (XAS), mais il s'agissait de résultats préliminaires, et une nouvelle campagne de mesure au seuil K du manganèse a été réalisée pendant le déroulement de la thèse. Nous allons tout d'abord présenter ces résultats, puis nous les comparerons aux simulations des défauts et des phases que nous avons envisagées dans ce chapitre.

V 3.1) Les résultats expérimentaux

Les expériences ont été réalisées sur la ligne "GILDA" du CRG (*Italian Collaborating Research Group*) à l'ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*) à Grenoble, par Mauro Rovezzi et Francesco d'Acapito, en collaboration avec Thibaut Devillers, André Barski et Matthieu Jamet. Les expériences et les résultats présentés ici sont décrits de manière plus précise et plus complète dans la thèse de Mauro Rovezzi [150]. Par ailleurs, une partie de ces résultats a été publiée [151].

L'idée de ces expériences était d'étudier l'évolution de l'ordre local autour du manganèse en fonction des conditions de croissance. Ainsi, 6 échantillons contenant 6% de manganèse ont été produits avec pour chacun une température de croissance différente, variant de 120°C à 150°C³. Parallèlement, 3 autres échantillons ont été fabriqués à 125°C, en utilisant des concentrations de manganèse allant de 0.1% à 20%. Ils ont ensuite été analysés par spectroscopie d'absorption de rayons X (XAS), qui est un outil de choix pour ce genre d'étude. Les spectres EXAFS extraits sont présentés sur la figure V.15.

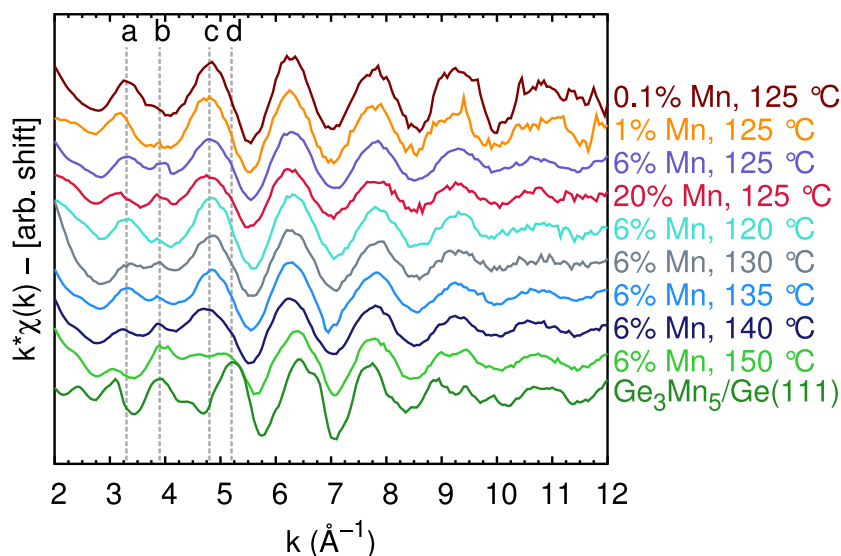


FIG. V.15 – Les spectres EXAFS des échantillons selon leurs conditions de croissance (tiré de [150]). Le spectre du Mn_5Ge_3 a été ajouté pour comparaison. Les 4 lignes en pointillés soulignent la modification progressive du signal à bas k .

Les spectres montrés sur la figure V.15 semblent tous assez proches les uns des autres, et seule l'apparition d'une double bosse à bas k , dont l'un des sommets grandit avec la température de

³La température est une estimation faite à partir du courant envoyé dans la résistance de chauffage du support de croissance. Les valeurs absolues sont donc sujettes à caution.

croissance, paraît être le signe d'une évolution notable. Nous voyons deux explications possibles à ce phénomène :

1. la bosse qui "pousse" signale l'apparition du composé Mn_5Ge_3 , puisque le spectre de ce dernier présente lui-même une bosse à cet endroit. Il a en effet été montré grâce à des mesures magnétiques (rappelées dans la partie I 3.2)) que des précipités de Mn_5Ge_3 se formaient dès $130^\circ C$, en quantité d'autant plus grande que la température de croissance était élevée. Cette double bosse pourrait donc simplement être la signature de l'apparition progressive du composé Mn_5Ge_3 ;
2. la modification du signal serait due à une modification du rapport surface sur volume des nanocolonnes en fonction de la température de croissance (l'augmentation de la température a pour effet de faire grossir les nanocolonnes (voir partie I 3.1)). Ainsi, si le signal des atomes de manganèse de l'intérieur des nanocolonnes est différent de celui des atomes de manganèse de l'interface, on devrait observer une modification du signal, sans pour autant avoir une modification de l'ordre local autour des manganèses.

Nous nous pouvons pas savoir à ce stade de l'étude quelle l'hypothèse est la bonne, mais nous y reviendrons.

Pour aller plus loin dans l'analyse de ces résultats, les spectres ont été utilisés pour procéder à des ajustements de modèles de voisins. Notons que des paramètres identiques ont été utilisés pour faire tous les ajustements (cf Ref. [150] pour plus de détails). Les résultats obtenus sur la distance des voisins, leur type et leur nombre sont présentés dans le tableau V.4.

Échantillon	Distance (Å) / Coordination							
	d_2		d_3		d_4		d_5	
T _G = 125 °C :								
GeMn(0.1%)	2.47(1)	4.2(5) ^a	–	–	–	–	3.57(2)	1.2(4) ^a
GeMn(1%)	2.48(1)	4.0(5) ^a	–	–	–	–	3.60(4)	0.8(5) ^a
GeMn(6%)	2.49(1)	4.0(5) ^a	2.82(4)	0.8(4) ^c	3.09(4)	0.8(4) ^c	–	–
GeMn(20%)	2.49(1)	4.0(5) ^a	2.82(2)	1.6(2) ^b	3.10(2)	1.4(3) ^b	–	–
Mn 6 % :								
GeMn(120°C)	2.48(1)	4.2(5) ^a	–	–	–	–	3.57(4)	0.7(3) ^a
GeMn(130°C)	2.49(1)	4.0(5) ^a	2.86(5)	1.2(4) ^c	3.10(5)	1.3(4) ^c	–	–
GeMn(135°C)	2.49(1)	4.0(5) ^a	2.80(2)	1.0(2) ^c	3.07(2)	1.2(2) ^b	–	–
GeMn(140°C)	2.49(1)	4.0(5) ^a	2.80(2)	1.4(2) ^c	3.06(2)	1.1(3) ^b	–	–
GeMn(150°C)	2.49(1)	4.0(5) ^a	2.81(2)	3.7(7) ^b	3.01(2)	2.2(4) ^b	–	–
Échantillon de référence :								
Ge ₃ Mn ₅	2.52(1)	5.0(5) ^d	2.70(5)	1.2(4) ^a	3.04(5)	8.4(5) ^b	–	–

Espèce des atomes voisins : ^a Ge ; ^b Mn ; ^c Ge ou Mn ; ^d Ge et Mn.

TAB. V.4 – Résultats des ajustements effectués sur les données de la figure V.15. Sont présentés la distance interatomique, le nombre et l'espèce chimique des atomes voisins. Une couche de 0.2 atome manganèse à une distance de 2.11Å est par ailleurs trouvée, notamment pour l'échantillon à $130^\circ C$. Ce tableau est directement tiré de la thèse de Mauro Rovezzi[150].

On peut tirer plusieurs informations de ces résultats :

- l'utilisation d'une seule couche de voisins ne suffit pas à reproduire les spectres expérimentaux ;
- on observe toujours une couche principale de 4 voisins à environ 2.49Å , à savoir 1.6% de plus que la distance Ge-Ge dans le diamant. Cela pourrait correspondre aux 4 premiers voisins du substitutionnel ou de l'interstitiel tétraédrique ;

- une couche d'environ 1 voisin est aussi présente à 2.82 Å, ce qui correspond à la distance second voisin de l'interstitiel tétraédrique.
- une couche plus proche de Mn à 2.11Å (non présentée, voir [150]) est trouvée avec une coordination de 0.2. Cela pourrait correspondre assez bien à la distance Mn-Mn du dimère Mn_2S (voir partie V 2.2)).
- deux autres couches de coordination apparaissent plus ou moins selon les échantillons, à environ 3.1Å et 3.6Å, que nous attribuons au tétraèdres qui constituent une brique de base du composé Mn_5Ge_3 [151].

Il semble donc a priori que ces résultats soient compatibles avec notre modèle nTmS. Cependant, il se pose plusieurs problèmes. Le premier concerne le nombre de coordination des atomes à 2.5Å. Dans notre modèle 4T2S par exemple, les atomes de manganèse interstitiels ont bien 4 voisins, mais les substitutionnels en ont 8. Ce qui fait une moyenne pondérée de 5.3 voisins. Dans le modèle 3T2S, on reste à 5.2 voisins. le deuxième problème est lié à l'espèce des atomes premiers voisins. Car, toujours dans l'exemple 4T2S, les manganèses interstitiels sont entourés de 2 voisins germanium et 2 voisins manganèse, et les manganèses substitutionnels le sont eux de 4 atomes de germanium, et 4 atomes de manganèse. La première couche de voisins devrait donc être trouvée moitié Ge, moitié Mn, et non pas seulement Ge.

On peut cependant noter que le Debye-Waller utilisé ($\sigma_1^2=0.010(3) \text{ \AA}^2$) est la marque d'un désordre local assez fort. Or, nous avons déjà mentionné que la prise en compte d'un désordre structural par une approche thermique harmonique telle que le Debye-Waller risquait de poser problème, notamment pour l'évaluation du nombre de coordination. Cela pourrait donc peut-être expliquer partiellement le problème du nombre de voisins. Pour l'espèce chimique cependant, nous n'avons pas d'explication.

À retenir *Nous venons de voir les résultats expérimentaux de spectroscopie d'absorption de rayons X, dans leur partie EXAFS. Grâce à des méthodes d'ajustement de modèle, nos collègues expérimentateurs ont pu faire une image assez précise de l'environnement des atomes de manganèse. Les informations obtenues sont globalement compatibles avec notre modèle nTmS d'assemblage de défauts interstitiels et substitutionnels. Il reste cependant un problème concernant la première couche de voisins qui ne sont expérimentalement pas assez nombreux et de type incompatible.*

V 3.2) Simulation des composés

Nous allons maintenant adopter la démarche opposée de celle que nous venons de décrire. Nous allons partir des structures atomiques que nous avons trouvées et en simuler le spectre pour le comparer directement à l'expérience. Nous ne serons donc pas quantitatifs, mais seulement qualitatifs. Nous avons choisi de n'utiliser qu'un seul spectre expérimental pour simplifier la comparaison. Il s'agit de celui de l'échantillon contenant 6% de manganèse et fabriqué à 135°C, qui est assez représentatif de tous les autres. Nous commencerons par les défauts simples, puis nous testerons le modèle nTmS.

Les défauts simples Nous avons simulé les spectres XAS des 4 défauts présentés au début de ce chapitre : Mn_S , Mn_T , Mn_H et Mn_V . Nous avons utilisé un cycle auto-cohérent préalable au calcul pour évaluer la partie XANES. Les fenêtres utilisées pour la transformée de Fourier sont identiques entre l'expérience et les simulations ($k=[2;13] \text{ \AA}^{-1}$). Nous avons considéré les voisins jusqu'à 6Å. Ces paramètres seront les mêmes pour toutes les simulations que nous présenterons, et nous ne les rappellerons donc plus. Les résultats des simulations sont donnés sur la figure V.16.

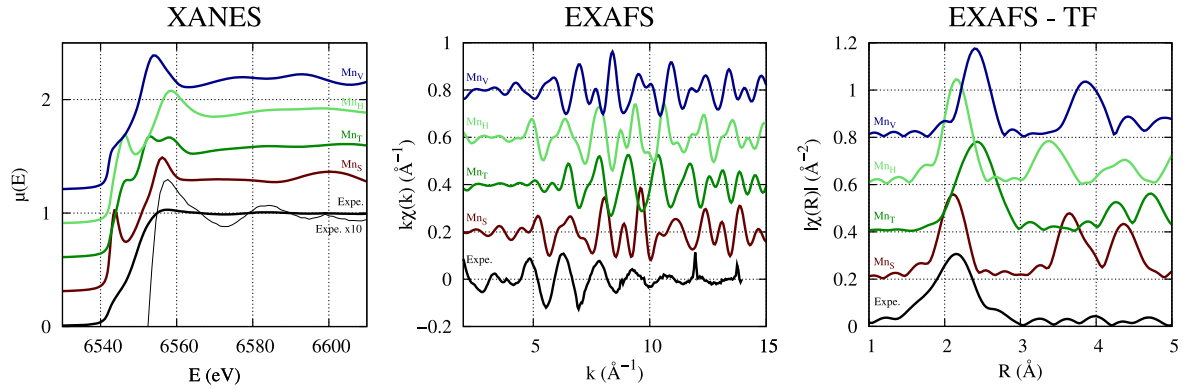


FIG. V.16 – Les signaux XANES et EXAFS produits par les 4 défauts simples étudiés en début de chapitre, comparés aux mesures expérimentales. Afin de faciliter la comparaison, l'amplitude des mesures expérimentales a été augmentée, et les résultats de simulation ont été décalés en ordonnée.

Commençons par le XANES. On note pour les 4 défauts la présence d'un pré-pic⁴ plus ou moins prononcé, absent dans les expériences. Par ailleurs, la forme du seuil n'est reproduite que par Mn_H , et de façon très approximative. Enfin, les premières oscillations ne sont pas du tout semblables à l'expérience. En bref, aucun spectre simulé ne ressemble aux données expérimentales.

Si on regarde maintenant l'EXAFS, les signaux en k sont tous assez différents. Quant à leur transformée de Fourier, si certains (Mn_S et Mn_H) ont une fréquence d'oscillation semblable à l'expérience, ils montrent tous des harmoniques de fortes amplitudes au-delà de 3Å qui sont totalement absentes des mesures. Là aussi donc, les ressemblances sont faibles.

Nous pouvons donc, à la vue de ces simulations du spectre XAS des défauts simples, exclure une incorporation majoritaire du manganèse dans la matrice, du moins sous forme de défauts isolés. Ce résultat ne nous étonne guère, puisque les expériences montraient une concentration en manganèse dans la matrice de germanium inférieure à 1%

Le composé nTmS Pour étudier le spectre du composé nTmS, nous avons simulé deux configurations :

- la configuration 4T2S aux coordonnées internes relaxées, sur le paramètre de maille expérimental du germanium, et qui tient donc dans une cellule de $(5.658\text{Å})^3$;
- une configuration mixte de type 4T2S-3T2S (avec donc du désordre chimique) dans une boîte pour 64 atomes de germanium diamant de taille $(2 \times 5.658\text{Å})^3$, comme illustré sur la figure V.17. Nous nous sommes efforcé de ne pas remplir les sites de manière symétrique. Les coordonnées internes ont été relaxées, et le magnétisme est tel que nous l'avons décrit dans la partie V 2.4).

Le choix d'une cellule aussi grande s'est imposé à cause des atomes images induits par la cellule de $(5.658\text{Å})^3$. En effet, puisque nous considérons des voisins jusqu'à 6Å , nous prenons automatiquement en compte les 6 atomes images de l'atome diffuseur. Or, cela introduit un artefact non négligeable dans les calculs. De plus, une cellule aussi petite que $(5.658\text{Å})^3$ ne permet pas de rendre compte du désordre structural que l'on peut imaginer dans ce type de composé, car beaucoup de degrés de liberté de déplacement sont bloqués par symétrie. Par ailleurs, nous souhaitons aussi confirmer que ce modèle était bien compatible avec la microscopie et la diffraction. C'est le cas

⁴Un pré-pic est un pic situé juste avant le seuil d'absorption, dans la montée au premier (vrai) pic.

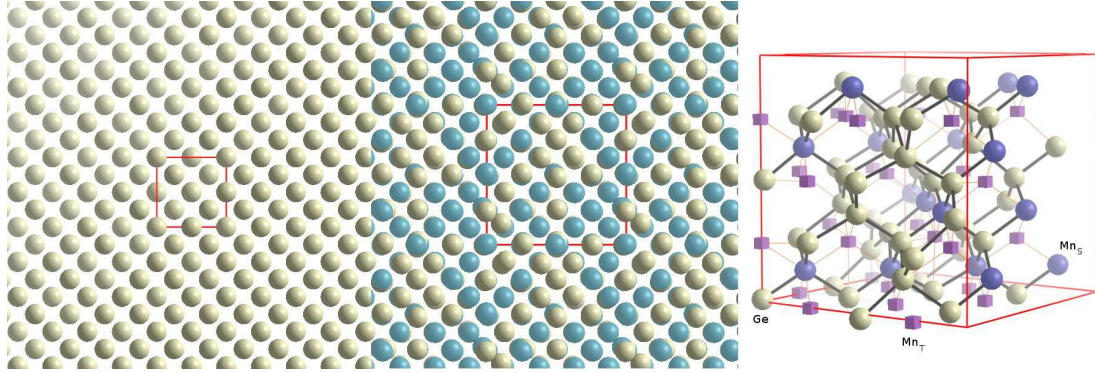


FIG. V.17 – A gauche, comparaison des mailles du germanium pur et $nTmS$ selon la direction $[001]$. A droite, une image en perspective de la boîte utilisée dans la simulation du XAS du $nTmS$. Les cubes représentent les interstitiels tétraédriques.

pour certaines simulations, comme montré par exemple sur la figure V.17, mais pas pour d'autres pour lesquelles un effondrement de la structure vers une structure plus désordonnée est observée, alors même que les calculs sont effectués à température nulle. Nous avons interprété cela comme une forte métastabilité de la phase constituée de défauts.

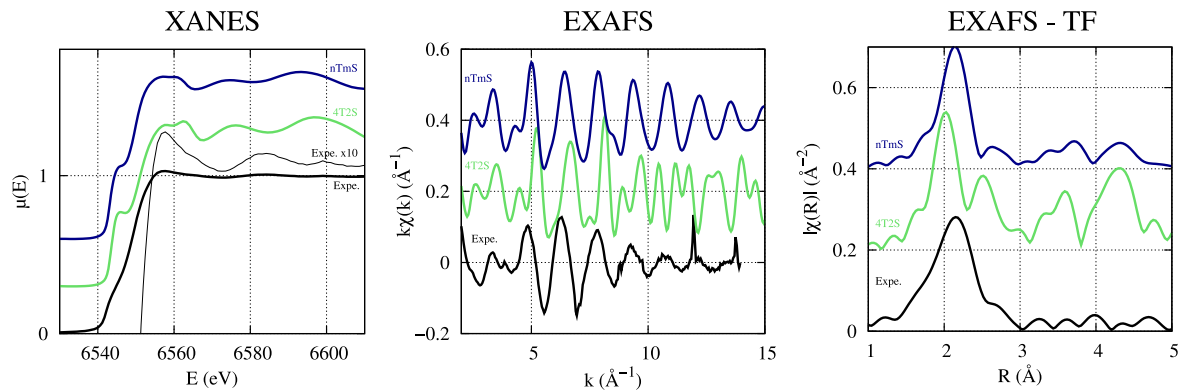


FIG. V.18 – Les signaux XANES et EXAFS produits par les phases 4T2S (un cas particulier) et $nTmS$ (un assemblage de 4T2S et 3T2S avec du désordre chimique), comparés aux mesures expérimentales. Afin de faciliter la comparaison, l'amplitude des mesures expérimentales a été augmentée, et les résultats de simulation ont été décalés en ordonnée.

Le spectre XAS présenté sur la figure V.18 est obtenu en faisant la moyenne des spectres de chaque atome de manganèse de la cellule. Il y en a 6 dans la boîte 4T2S, et 46 dans la boîte $nTmS$.

La partie XANES présente toujours des pré-pics, mais beaucoup moins importants que pour les défauts seuls. Cependant, ni le seuil d'absorption, ni les premières oscillations ne sont satisfaisants, même si ces dernières se sont améliorées.

L'EXAFS est quant à lui beaucoup plus intéressant, puisque entre la petite cellule (4T2S) et la grande cellule ($nTmS$), les harmoniques à grand R ont pratiquement disparu. C'est d'ailleurs tout à fait visible dans l'espace k , où l'on n'observe pratiquement qu'une seule fréquence dans le signal de $nTmS$. Les données de simulation sont cette fois-ci plus directement comparables à l'expérience, et accèdent l'hypothèse $nTmS$.

À retenir *La simulation du spectre XAS des défauts isolés montre que ces derniers ne sont pas la forme majoritaire du manganèse dans les échantillons. L'hypothèse nTmS semble quant à elle plausible à cause de son spectre EXAFS, mais reste incompatible avec les expériences dans la partie XANES. Enfin, le désordre a bien l'effet escompté, c'est-à-dire qu'il fait disparaître les harmoniques à grande distance du spectre EXAFS.*

V 4 Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre les différentes façons d'incorporer le manganèse dans la structure diamant du germanium. D'abord en faibles quantités, comme défauts isolés, puis en augmentant leur concentration et en les combinant, et enfin en créant une véritable phase à partir des défauts substitutionnels et interstitiels.

Nous avons déterminé une façon d'agencer les défauts qui permet de retrouver une grande partie des propriétés expérimentalement identifiées, tant chimiques (gamme de concentration) que structurales (compacité, identification à la maille diamant, dilatation du paramètre de maille, spectre interprété et simulé de l'EXAFS) ou magnétiques (moment magnétique, T_C).

Cependant, certains détails semblent montrer que l'hypothèse de l'assemblage de défaut n'est pas compatible avec les expériences. L'analyse des spectres EXAFS expérimentaux montre par exemple une première couche de voisins purement germanium et le spectre simulé de la partie XANES n'est pas vraiment compatible. Mais c'est l'énergie de formation de la phase qui pose le plus problème. En effet, non seulement elle est extrêmement haute (jusqu'à rendre la structure instable), mais surtout son évolution en fonction de la concentration ne présente pas de minimum autour de 30% – 50% (au contraire), alors que cette caractéristique est indispensable pour mener à une décomposition spinodale.

Ayant épuisé toutes les possibilités de ce modèle, nous sommes contraints d'explorer d'autres voies, et nous allons donc dans le chapitre suivant abandonner l'hypothèse de la conservation de la matrice diamant et envisager d'éventuelles phases métastables intéressantes.

VI

UNE PHASE MÉTASTABLE DANS LES NANOCOLONNES

Sommaire

V 1 Les défauts simples	140
V 1.1) Description des défauts	140
V 1.2) Les paramètres de simulation	141
V 1.3) Les résultats	144
V 2 Une assemblée de défauts dans la maille diamant	149
V 2.1) Augmenter la concentration des défauts simples	149
V 2.2) Coupler deux défauts : les dimères	151
V 2.3) Des amas encore plus gros ?	152
V 2.4) Une phase de défauts simples	153
V 2.5) Conclusion sur les phases à base de défauts	156
V 3 Analyse des données de spectroscopie d'absorption de rayons X	158
V 3.1) Les résultats expérimentaux	158
V 3.2) Simulation des composés	160
V 4 Conclusion	163

Le chapitre précédent était consacré à l'étude de l'intégration du manganèse sous forme de défauts dans la matrice diamant du germanium. Nous avons cependant poussé cette étude bien au-delà de ses limites habituelles en terme de concentration en manganèse, portant celle-ci à 50%. Mais l'énergie de formation extrêmement importante des phases composées de défauts, et surtout l'évolution de cette énergie en fonction de la concentration en manganèse ne nous semblent pas compatible avec le modèle de décomposition spinodale utilisé pour expliquer les données expérimentales. Nous allons donc maintenant nous affranchir de cette hypothèse d'origine expérimentale, et montrer en quoi des phases ordonnées complètement différentes du germanium diamant peuvent avoir des propriétés énergétiques, structurales, spectroscopiques et magnétiques encore plus compatibles avec les expériences. Nous poursuivrons avec l'étude des interfaces de ces nouveaux composés avec le germanium diamant, et nous montrerons comment elles pilotent le système. Nous reviendrons enfin sur les résultats expérimentaux que nous expliquerons plus complètement à la lumière de ces nouvelles données.

VI 1 De nouveaux composés GeMn riches en germanium

Nous avons jusqu'à présent piloté notre étude par la comparaison aux expériences. Nous allons maintenant changer d'optique en nous fiant d'avantage aux simulations, et notamment à la valeur l'énergie, non directement accessible expérimentalement. Nous ferons donc dans cette partie la sélection des configurations intéressantes sur le critère de l'énergie, puis nous vérifierons dans un deuxième temps seulement leur compatibilité avec les données expérimentales.

VI 1.1) Exploration des composés possibles

Puisque nous avons abandonné l'hypothèse de la maille diamant, nous devons choisir une nouvelle stratégie pour explorer le système. Plusieurs possibilités s'offrent à nous :

- adopter une approche exhaustive, à l'image de ce que nous avons fait pour les défauts dans la partie V 2.4). Prenons le modèle d'exploration le plus simple : une cellule de $(5.658\text{Å})^3$, les 16 sites substitutionnels et interstitiels, 3 façons de peupler chaque site (vide, Ge ou Mn). On obtient 43046721 possibilités. En retirant les cellules identiques par translation, par symétries, dont la concentration en manganèse n'est pas comprise entre 20% et 50%, qui sont trop ou trop peu compactes, il reste environ 2000 configurations, ce qui représente 200000 heures de calcul en prenant en compte la basse symétrie de la plupart de ces configurations. Il faut par ailleurs calculer les différents ordres magnétiques, éventuellement faire relaxer les cellules, vérifier les calculs... Bref, c'est difficilement réalisable, pour un résultats par ailleurs incertain.
- utiliser un algorithme comme USPEX [63], qui permet d'explorer les arrangements atomiques d'un composé pour déterminer le plus stable. Mais nous ne connaissons ni la stoechiométrie exacte, ni le nombre d'atomes par cellule unité, ni la taille de la cellule, ni le groupe de symétrie. A cela s'ajoute aussi le problème des différentes configurations magnétiques. Cela rendrait au final la recherche extrêmement hasardeuse.
- faire l'exploration des composés ayant une concentration compatible en nous basant sur nos connaissances du système. Cela permet de ne tester qu'un nombre relativement restreint de configurations, au prix d'un effort de selection plus important.

Devant l'impossibilité des deux premières solutions, nous avons utilisé la dernière. Pour nous guider dans cette exploration, nous nous sommes intéressé plus particulièrement aux composés :

- de type AB_2 (pour $MnGe_2$), identifiés par la lettre *C* en notation Strukturbereich ;
- de germanium avec les autres métaux de transition ;
- de silicium avec le manganèse, mais aussi d'autres métaux de transition ;
- d'éléments chimiques des colonnes 21 et 28. Malheureusement, l'élément juste en dessous du manganèse est le technétium et n'existe pas à l'état naturel.
- d'alliages qui présentent des structures communes avec GeMn, par exemple MnCr ($Mn_{11}Cr_8$ est isostructural à $Mn_{11}Ge_8$, voir IV.1)
- dérivés des phases stables GeMn.

Nous avons ainsi simulé plusieurs dizaines de composés dont nous avons minimisé les coordonnées internes, la cellule d'équilibre et trouvé l'ordre magnétique de plus basse énergie (en calculant plusieurs configurations, parfois à l'aide de supercellules). Nous avons extrait pour chaque composé l'énergie de formation par rapport à la décomposition $Ge + Mn_{11}Ge_8$, et les avons comparés. Les résultats pour 17 d'entre eux sont présentés sur la figure VI.1.

Nous ne rentrerons pas dans le détail de tous ces composés puisque seuls les plus stables ont potentiellement un sens physique. Nous allons nous concentrer sur les trois composés les plus stables dont la concentration est supérieure à 30% et inférieure à 50%. Il s'agit de $MnGe_2$ C16, $MnGe_2$ α

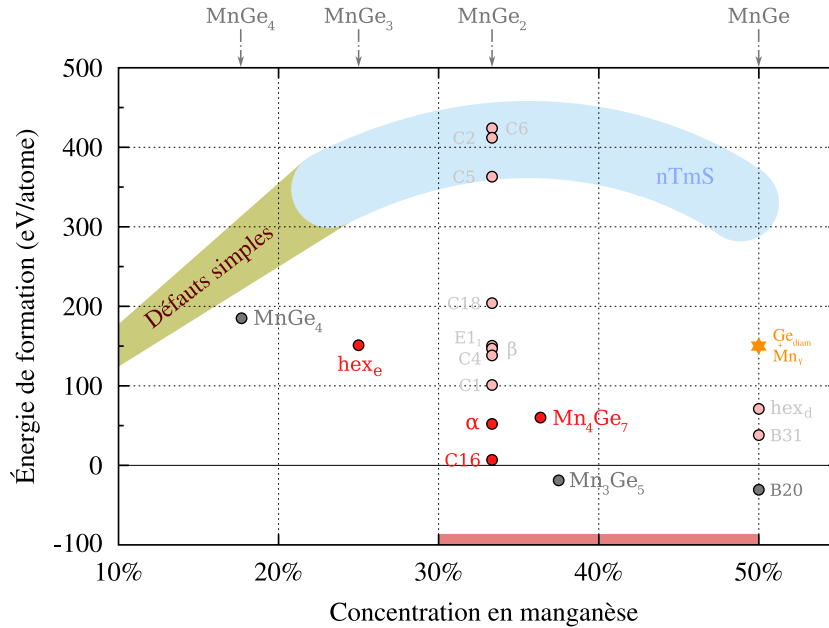


FIG. VI.1 – Énergie de formation de différents composés que nous avons testés, en fonction de la concentration en manganèse. La gamme d'énergie des composés trouvés pour l'hypothèse diamant est aussi représentée.

(à ne pas confondre avec Mn α) et Mn_4Ge_7 . Nous mentionnons aussi le composé hex_e , car nous en reparlerons par la suite. Nous avons représenté ces 4 quatre composés sur le diagramme de phase GeMn (Fig. VI.2) afin de mieux représenter leur métastabilité.

Le composé Mn_4Ge_7 est isostructural à Mn_4Si_7 . Il est en fait construit de la même manière que Mn_3Ge_5 ou $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$, et plus généralement que les composés MGe_2 avec $\text{M}=\text{V}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{Ru}, \text{Rh}$ [167], comme nous l'avons déjà mentionné dans la partie IV 1.2). Mn_4Ge_7 est composé de 4 pseudocellules tétraogonales, que nous avons extraites, ce qui nous a donné le composé MnGe_2 E11 (dont l'énergie de formation atteint 150 meV/atom). C'est à partir de l'empilement de 3 briques de ce composé de base que nous avons pu reconstruire la maille de Mn_3Ge_5 ¹. Il s'avère que le composé Mn_4Ge_7 a les mêmes défauts que Mn_3Ge_5 , à savoir un paramètre c quasiment 20% inférieur à celui du germanium et un arrangement interne des atomes trop différent du germanium, pour être compatible avec la microscopie. Nous ne l'étudierons donc pas davantage.

Le composé MnGe_2 C16 est très intéressant, car c'est le plus stable que nous ayons trouvé, avec une énergie de formation quasi nulle. Nous l'étudierons plus en détail dans la partie suivante.

Enfin, le MnGe_2 α est le plus remarquable puisqu'il possède des propriétés structurales tout à fait compatibles avec le germanium diamant. Son étude complète clora cette partie.

VI 1.2) Le MnGe_2 C16 : le fer frère du manganèse

Ce composé est a priori le plus intéressant de tous ceux que nous avons testés, puisqu'il a l'énergie de formation la plus basse, qui n'est que de quelques meV. Nous avons vérifié cette valeur en

¹La structure atomique de Mn_3Ge_5 n'est en effet pas connue expérimentalement.

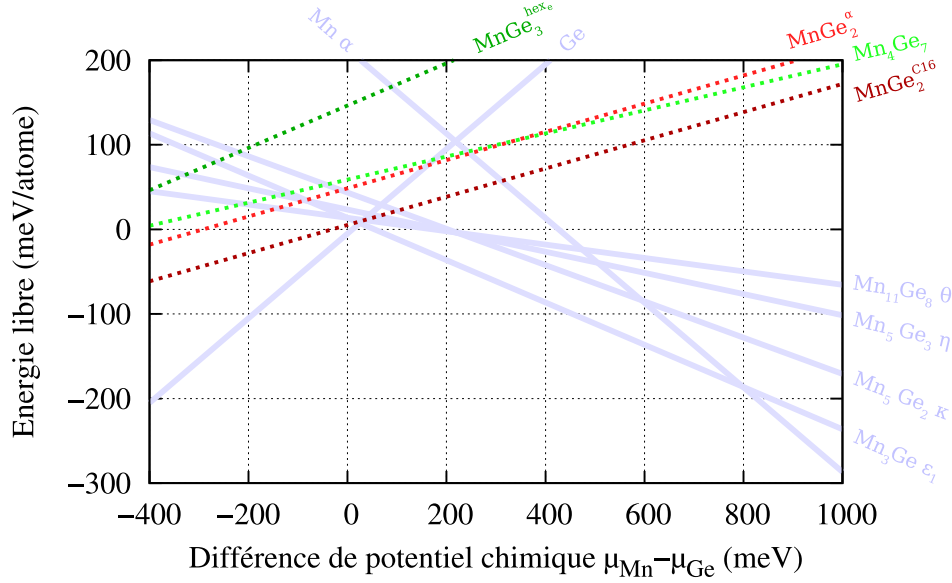


FIG. VI.2 – Évolution de l'énergie libre ϕ_G en fonction de la différence de potentiel chimique $\Delta_{\mu_{Mn}-\mu_{Ge}}$ entre le manganèse et le germanium (equ. IV.3). Les traits pleins bleus ciel sont les 6 composés stables $GeMn$, et les 4 phases métastables intéressantes sont en pointillés.

faisant la simulation avec les électrons de semi-cœur, et nous avons trouvé une énergie de formation légèrement plus haute, atteignant 22 meV, ce qui reste toutefois très faible.

Nous avons découvert cette phase en étudiant les travaux de Regan *et al.* [147] sur la transition métal-isolant dans les alliages métal-semiconducteur contenant quelques pour cent de métal. Les expériences décrites consistaient codéposer un amorphe de métal et un amorphe de semiconducteur, puis à effectuer un recuit. Il était observé une séparation de phase entre des zones de formes colonnaires riches en métal et une matrice en étant dépourvues. Les alliages étudiés étaient MoGe, FeGe et FeSi, et les zones riches en métal prenaient les compositions MoGe₃, FeGe₂ et FeSi₂. Cette similitude avec les expériences de Jamet *et al.* est frappante. Il apparaît cependant que contrairement à MnGe₂, FeGe₂ est un composé stable, dont la structure est C16. Nous avons donc tout simplement décidé de simuler la structure C16 dans laquelle le manganèse remplace le fer.

La structure La maille cristalline relaxée par DFT en utilisant les électrons de semi-cœur est représentée sur la figure VI.3. Le prototype est Al₂Cu. La maille élémentaire contient 6 atomes, mais nous avons utilisé cette maille à 12 atomes qui est plus facile à manipuler et qui permet de tester 4 configurations magnétiques différentes. La cellule est tétragonale, et les paramètres de maille $a = 5.98\text{\AA}$ et $c = 4.92\text{\AA}$ sont 5.7% plus grand et 13.0% plus petit que ceux du germanium, respectivement. Les atomes de manganèse sont disposés sur des colonnes le long de l'axe c . Les atomes de germanium sont quant à eux disposés en carré dans le plan ab , pivotés selon l'axe c . Leur position est fixée par le paramètre x , qui prend la valeur 0.157 en coordonnées réduites. La compacité du composé est 1.5 fois supérieure à celle du germanium, ce qui est une valeur attendue pour cette concentration (voir Fig.IV.4). Le module de compressibilité calculé pour ce composé est de 114 GPa, bien supérieur aux 76 GPa du germanium.

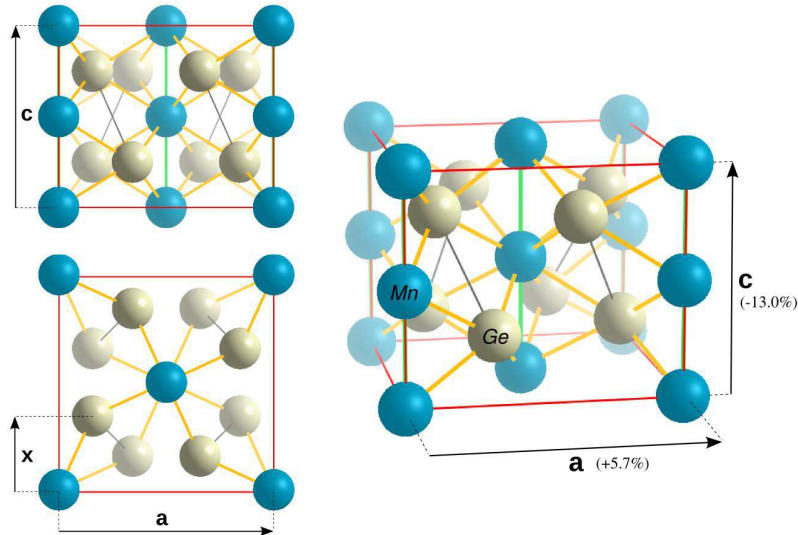


FIG. VI.3 – La cellule cristalline du MnGe_2 C16 obtenue par le calcul (avec prise en compte des électrons de semi-cœur). Elle comporte 4 atomes de manganèse et 8 atomes de germanium (2 et 4 pour la maille élémentaire). Les atomes de manganèse en bord de boîte ont été périodisés pour faciliter la visualisation.

Les phonons Nous avons montré grâce à l'étude complète du diagramme de phase effectuée dans la partie IV 2.4) que le composé MnGe_2 C16 était légèrement métastable par rapport aux composés connus du diagramme de phase GeMn . Cependant, nous ne sommes pas certains que cette structure cristalline soit stable localement. Afin de vérifier cela, nous avons souhaité étudier le spectre de phonons du cristal, et vérifier l'absence de fréquences négatives. Cependant, le formalisme DFPT (pour *Density Functional Perturbation Theory*) n'étant pas implémenté en PAW, nous avons été forcé de revenir aux pseudo-potentiels "norme conservée". Nous avons alors utilisé la maille élémentaire à 6 atomes (complètement relaxée en "norme conservée"), une énergie de coupure à 150 Ry et un maillage en point-k de $5 \times 5 \times 12$, qui résulte en 75 point-k et 90 point-q inéquivalents. Ces paramètres ont été déterminés au plus juste pour que le calcul soit possible. Le résultat nous a surpris, puisque de larges portions du spectre montrent des branches de phonons acoustiques à des énergies négatives (voir Fig.VI.4). Afin de comprendre ce résultat, nous avons utilisé des supercellules dont la taille permet de reprendre la périodicité de point-q correspondant à des valeurs négative particuliers, comme $[\frac{1}{3}; \frac{1}{3}; 0]$ ou $[\frac{1}{5}; 0; 0]$ (voir Fig.VI.5). Nous avons ensuite appliqué le déplacement atomique du phonon concerné grâce au vecteur propre de celui-ci et au vecteur d'onde, et nous avons effectué une minimisation de géométrie avec nos pseudo-potentiels PAW. Toutes nos simulations ont montré un retour à la position et à l'énergie d'équilibre. L'application initiale d'un simple déplacement aléatoire sur les positions atomiques donne le même résultat.

Pour comprendre cette incohérence, nous avons dû étudier plus finement l'évolution de l'énergie en fonction de la déformation de la cellule de simulation. Il s'avère que l'énergie totale subit une discontinuité de quelques centièmes de mRy lorsqu'on applique un cisaillement dans le plan ab . On peut relier ceci à la présence de discontinuités dans le spectre de phonons, avec les branches négatives qui redeviennent positives pour une valeur sur les points de symétrie. Les branches de phonons hors du plan k_x, k_y sont par ailleurs toutes positives. Nous pensons donc que ce problème est dû à une énergie de coupure qui n'est pas suffisante (2000 eV sur la figure II.8), et qu'il faudrait augmenter sensiblement pour faire ce calcul de phonons. Il est aussi possible qu'il faille augmenter

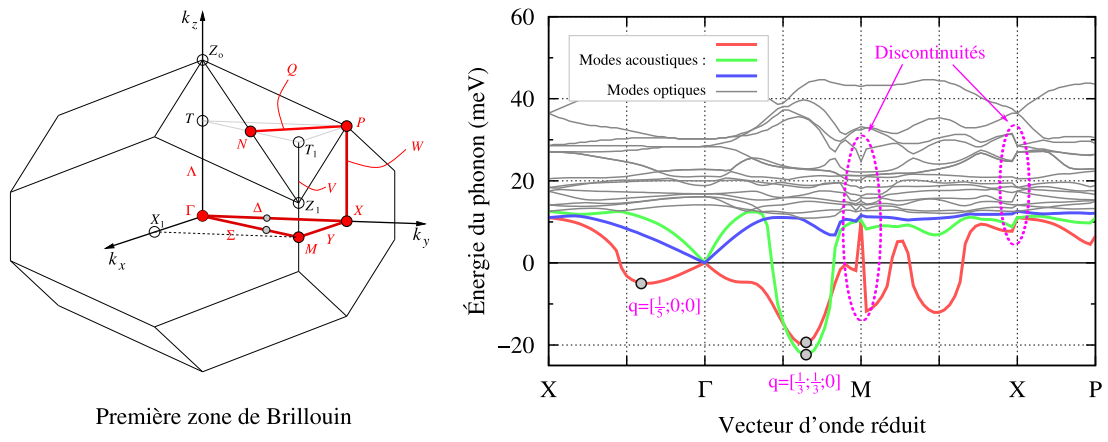


FIG. VI.4 – La première zone de Brillouin, et le spectre de phonon calculé. Deux des trois bandes acoustiques ont des branches négatives. Les points- q marqués signalent les vérifications effectuées à l'aide de supercellules (voir Fig.VI.5).

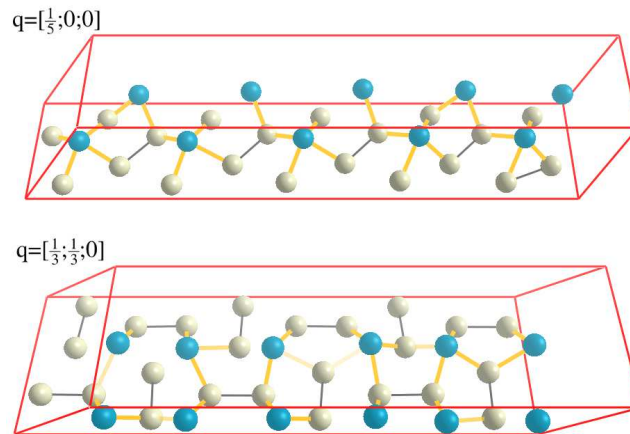


FIG. VI.5 – Les deux supercellules utilisées pour vérifier les résultats des phonons. Nous avons effectué une minimisation de géométrie dans plusieurs configurations de départ : en appliquant les oscillations issues des vecteurs propres de déplacement et du vecteur d'onde, ou bien simplement en appliquant un petit déplacement aléatoire sur chaque atome. Toutes convergent vers la configuration de la cellule unitaire.

le nombre de point-k. Cependant, le premier calcul ayant consommé 80000 heures de temps de processeur (CPU), il semble déraisonnable de vouloir refaire le calcul de manière plus précise, d'autant plus que le formalisme DFPT en PAW devrait être intégré d'ici peu à ABINIT².

Nous tenons par ailleurs à rappeler que les problèmes que nous venons de décrire ne concernent que ce calcul de phonon utilisant les pseudopotentiels HGH, et que notre étude principale est menée grâce aux pseudopotentiels PAW que nous avons générés dans le chapitre III.

Les propriétés magnétiques Pour connaître la configuration magnétique du composé, nous avons testé les 4 configurations magnétiques différentes de la cellule à 12 atomes, et 2 autres configurations dans des cellules à 24 atomes. Il s'avère que la configuration la plus stable est l'ordre ferromagnétique, 30 meV plus stable que la première configuration antiferromagnétique. Le moment magnétique atteint alors $1.5\mu_B/\text{Mn}$. Nous avons par la suite voulu déterminer la température de Curie du matériau. Cependant, comme nous l'avons déjà indiqué, la valeur de la T_C est extrêmement dépendante de la structure, et les erreurs que nous faisons en DFT sont déjà trop importantes. Il y a dans cette structure 3 degrés de liberté géométriques : a , c et x . Nous avons donc exploré les variations possibles de ces trois paramètres autour de la position d'équilibre *ab initio*. Les résultats sont présentés sur la figure VI.6.

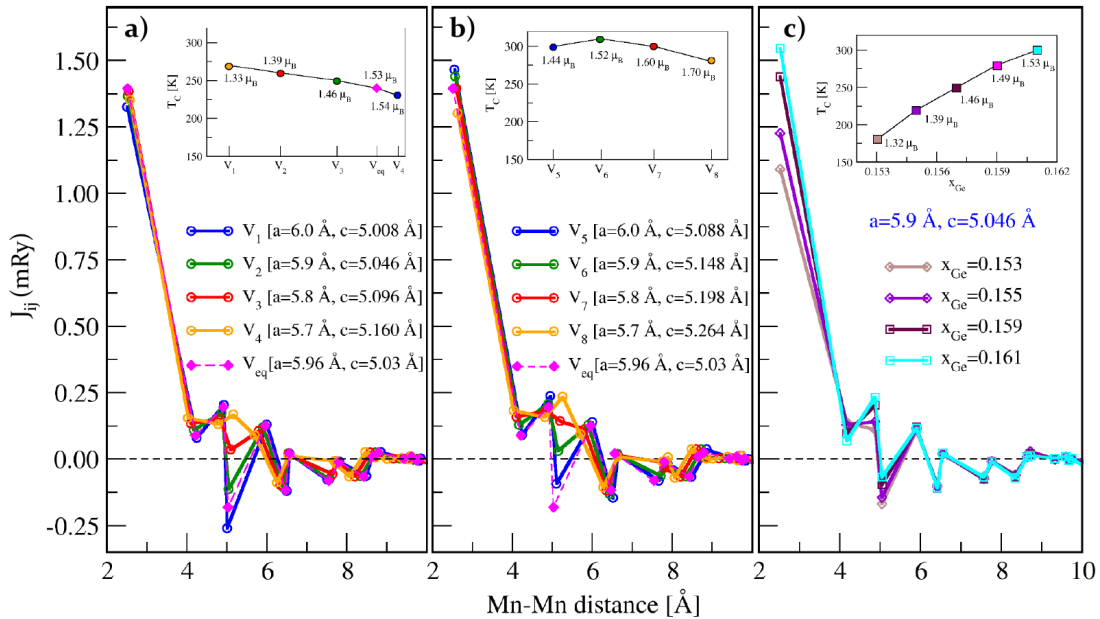


FIG. VI.6 – Graphiques principaux : interactions d'échange J_{ij} en fonction de la distance. Encadrés : T_C en fonction du volume, ou des coordonnées internes. Nous avons simulé trois variations différentes : a) Calcul pour différentes compressions biaxiales (+0.3% – -4.6%) dans le plan ab (x change très peu). b) Mêmes paramètres, mais en augmentant le paramètre c de 1.6%. c) Taille de cellule constante, mais modification de x (-2.5% – +2.5%). Cette figure a été réalisée par Ivetta Slipukhina.

Nous n'avons pas fait varier indépendamment chaque paramètre, car nous voulions aussi voir l'effet d'une contraction biaxiale, induite par exemple par un substrat de type germanium. Nous avons donc étudié trois cas :

²Le formalisme DFPT en PAW dans ABINIT est en cours de finalisation grâce à Marc Torrent.

- l'application d'une compression biaxiale dans le plan ab , d'une amplitude de +0.3% à -4.6% (calcul effectué sans les électrons de semi-cœur). Il apparaît que x est peu modifié ;
- les mêmes cellules, mais avec le paramètre c augmenté de 1.6% ;
- une cellule fixe ($a = 5.9\text{Å}$ et $c = 5.046\text{Å}$) pour laquelle on fait varier x entre -2.5% et +2.5%.

La température de Curie du composé aux paramètres ab *initio* d'équilibre se situe aux alentours de 230K, et l'application d'une compression biaxiale de -4.5% provoque une augmentation de la T_C inférieure à 30K. Cependant, une erreur de 1.6% sur le paramètre c modifie la T_C de 50K. Mais le paramètre le plus important semble être la relaxation interne qui, à cellule identique, fait passer la T_C de 180K à 300K pour une variation de $\pm 2.5\%$.

Pour compléter ces résultats et nous aider dans leur interprétation, nous avons effectué la simulation du composé FeGe₂ C16 connu expérimentalement, et avons pu constater que :

- la simulation de sa température de Curie à l'aide des paramètres expérimentaux permet de retrouver le comportement non colinéaire de son magnétisme ;
- la simulation du composé par la DFT en magnétisme colinéaire donnait deux configurations magnétiques quasiment dégénérées : une antiferromagnétique et la ferromagnétique 9meV/atome moins stable ;
- le paramètre de maille d'équilibre en DFT est surestimé d'environ 0.8% ;
- la relaxation interne trouve une valeur de 0.155, contre 0.158 expérimentalement, soit une sous-estimation de 1.7%.

On peut conclure grâce à ces données que la température de Curie du composé doit être comprise entre 200K et 320K, en tenant compte du cumul des erreurs entre a , c et x . Nous reviendrons plus tard aux conséquences de ces valeurs.

Polarisabilité Une autre donnée importante du matériau pour des applications en spintronique est sa polarisation de spin, à savoir le taux de polarisation des électrons. Il y a plusieurs manières de calculer ce taux, selon le type d'expérience que l'on souhaite réaliser. Mazin a montré en 1999 [122] que dans le cas d'expériences de photo-émission, la polarisation de spin était simplement définie comme :

$$P_0 = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)} \quad (\text{VI.1})$$

avec $N_{\uparrow}(E_F)$ la densité d'état up au niveau de Fermi. Dans le cas du transport cependant, les vitesses de Fermi interviennent, ce qui donne pour un contact balistique :

$$P_1 = \frac{\langle N(E_F)v_F \rangle_{\uparrow} - \langle N(E_F)v_F \rangle_{\downarrow}}{\langle N(E_F)v_F \rangle_{\uparrow} + \langle N(E_F)v_F \rangle_{\downarrow}} \quad (\text{VI.2})$$

avec la moyenne $\langle \rangle$ effectuée sur la surface de Fermi et v_F la vitesse de Fermi. Et dans le cas d'un courant diffusif :

$$P_2 = \frac{\langle N(E_F)v_F^2 \rangle_{\uparrow} - \langle N(E_F)v_F^2 \rangle_{\downarrow}}{\langle N(E_F)v_F^2 \rangle_{\uparrow} + \langle N(E_F)v_F^2 \rangle_{\downarrow}} \quad (\text{VI.3})$$

Nous avons donc commencé par calculer la densité d'état du composé, qui est représentée sur la figure VI.7. Cela nous permet d'évaluer une polarisation P_0 de -14%, ce qui est assez faible.

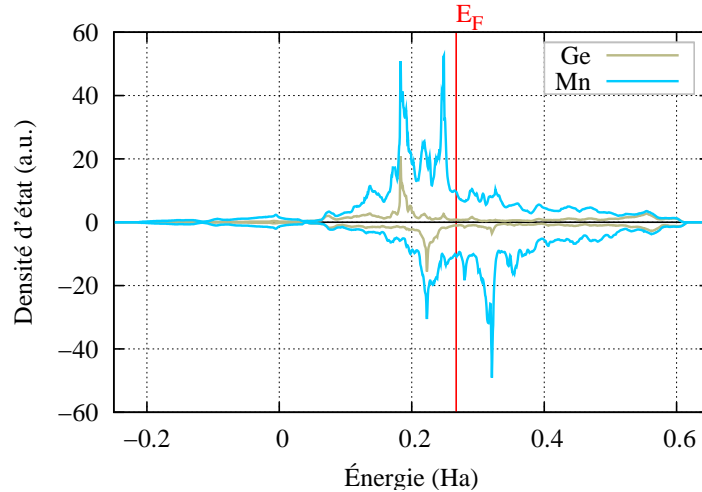


FIG. VI.7 – Densité d'état du composé $MnGe_2$ C16. La contribution projetée sur chaque type d'atome a été tracée.

Le calcul des vitesses de Fermi a été effectué par Andrey Titov en utilisant le code de calcul WIEN2k³. Seule la valeur de v_F^2 a pu être obtenue facilement, celle-ci étant proportionnelle à la fréquence de plasmon au carré. Cela nous donne la valeur $P_2=+8\%$, qui est elle aussi faible.

La spectroscopie d'absorption de rayon-X De par la forme de sa maille cristallographique et la position des atomes qui la composent, le composé $MnGe_2$ ne semble pas compatible avec une croissance cohérente dans les nanocolonnes, ni avec les observations de microscopie. Nous avons tout de même souhaité simuler son spectre XAS pour le comparer aux expériences. Les paramètres de simulation utilisés sont les mêmes que ceux précisés dans la partie V 3.2). Les résultats sont montrés sur la figure VI.8.

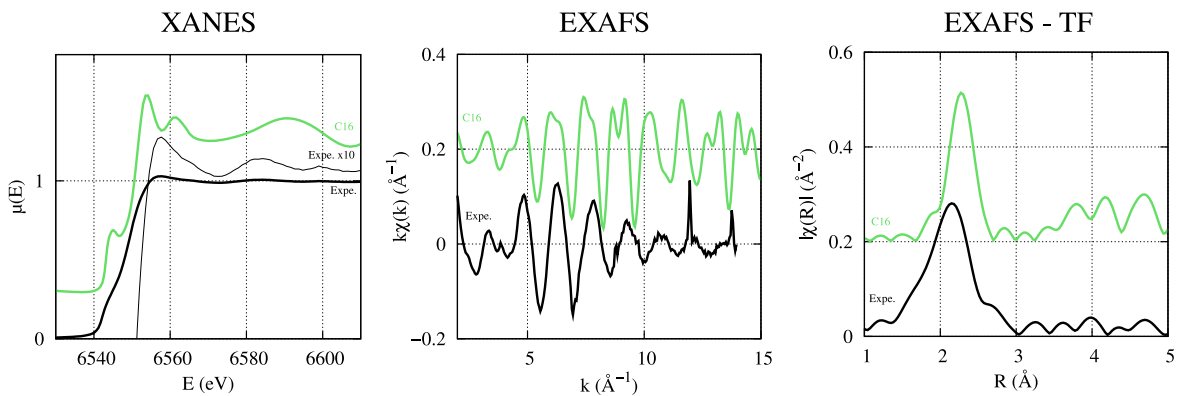


FIG. VI.8 – Les signaux XANES et EXAFS produits par la phase $MnGe_2$ C16, comparés aux mesures expérimentales. Afin de faciliter la comparaison, l'amplitude des mesures expérimentales a été augmentée, et les résultats de simulation ont été décalés en ordonnée.

³WIEN2k : <http://www.wien2k.at>

Si la partie XANES est assez différente de l'expérience (prépic, forme du seuil, premières oscillations), l'EXAFS montre une intéressante absence de voisins au-delà de 3\AA , en accord avec l'expérience. On voit cependant, grâce à la transformée de Fourier du signal, que la distance premiers voisins est plus grande dans le MnGe_2 C16 que dans les nanocolonnes (1.6\AA contre 1.5\AA).

Un composé potentiellement intéressant Ainsi, le composé MnGe_2 C16 semble posséder une polarisabilité médiocre, et montre une importante différence de paramètre de maille avec le germanium dans la direction c . Cependant sa température de Curie peut atteindre l'ambiante, et il est le seul à pouvoir être potentiellement épitaxié dans la direction $[100]$ des semiconducteurs en maille diamant, grâce à sa base carrée. Par ailleurs, il semble possible de modifier sa température de Curie par l'application d'une contrainte. C'est donc un candidat potentiellement intéressant pour la spintronique.

Nous allons donc maintenant proposer un moyen de stabiliser le composé MnGe_2 C16 expérimentalement. Afin de faire apparaître ce composé métastable, il faut empêcher la formation des autres phases stables comme $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ ou Mn_5Ge_3 , qui sont observées dans les expériences. Nous proposons donc l'utilisation d'une méthode de croissance hors équilibre, comme la MBE. L'idée est de tirer parti des énergies élastiques et d'interfaces, qui sont déterminantes au cours d'une croissance couche par couche. En effet, d'un côté le MnGe_2 C16 a une base carrée dont le côté fait environ 6.0\AA (+5.7% par rapport au germanium diamant), alors que d'un autre côté Mn_5Ge_3 et $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ ont des symétries hexagonale et orthorhombique respectivement, sans aucune relation d'épitaxie directe avec le Ge $[100]$. Comme nous le verrons plus loin, cela mène à une énergie d'interface de 60 meV/\AA^2 dans le premier cas, contre presque 90 meV/\AA^2 dans le cas du Mn_5Ge_3 . Nous préconisons donc l'utilisation d'un substrat diamant orienté $[100]$ de paramètre de maille entre 5.9\AA et 6\AA (par exemple GeSn, InAs, GaSb, AlSb), qui devrait favoriser la croissance cohérente du composé MnGe_2 C16 à celle des composés plus stables que sont $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ ou Mn_5Ge_3 . La différence d'énergie de formation serait alors compensée par les énergies élastiques et d'interfaces. Un tel mécanisme doit par ailleurs être à l'oeuvre pour favoriser l'apparition du composé Mn_5Ge_3 par rapport au composé $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ [125, 135, 26, 48] qui doit être plus stable thermodynamiquement.

À retenir *Le composé MnGe_2 C16 est le plus stable des composés à 33% de manganèse. Si ses propriétés structurales ne lui permettent pas d'expliquer la structure des nanocolonnes, sa symétrie et ses propriétés magnétiques semblent intéressantes et méritent une étude expérimentale. Un moyen de stabiliser la phase, par l'utilisation d'un substrat au paramètre de maille autour de 6\AA , est proposé à cette fin.*

VI 1.3) $\text{MnGe}_2 \alpha$: un air de famille

Le second composé GeMn intéressant que nous avons découvert possède lui aussi la stœchiométrie MnGe_2 . Nous l'avons nommé $\text{MnGe}_2 \alpha$, car il est isostructural à $\text{FeSi}_2 \alpha$. Son énergie de formation est de 49 meV/atome , corrigée à 62 meV/atome en prenant en compte les électrons de semi-cœur.

La maille La cellule unité du composé $\text{MnGe}_2 \alpha$ relaxée par DFT en utilisant les électrons de semi-cœur est représentée sur la figure VI.9. La maille élémentaire, qui contient un atome de manganèse et deux atomes de germanium, est tétragonale. Afin de la comparer au diamant, il faut multiplier la cellule unité par deux dans les directions $[100]$ et $[010]$. Pour être plus précis, et dans l'idée de mettre en contact les deux critaux, on peut noter qu'il y a quatre façons d'aligner le cristal

avec la maille diamant. Deux variants viennent de la façon de placer le germanium cubique simple par rapport au diamant (sur le premier ou bien sur le deuxième sous-réseau cubique à faces centrées FCC du diamant), et deux autres viennent du choix du plan occupé par les atomes de manganèse. Cela donne donc en tout 4 variants, et ce sera important par la suite. Si on revient aux paramètres de maille de la phase α , on voit qu'ils sont 2.7% plus grands ($a = 2.90\text{\AA}$) et 3.7% plus petits ($c = 5.45\text{\AA}$) que ceux du germanium. Cela résulte en un volume de maille 1.6% supérieur à celui du germanium diamant. Les atomes de germanium forment un réseau cubique simple, légèrement déformé par le paramètre z qui prend la valeur 0.544 en coordonnées réduites. Les atomes de manganèse se placent eux en interstitiels au centre d'un cube de germanium sur deux. La compacité du composé est là aussi 1.5 fois supérieure à celle du germanium, toujours compatible avec ce qui peut être estimé pour cette concentration à partir de la figure IV.4.

Il semble donc que ce composé soit directement intégrable (et non plus seulement épitaxiable comme le MnGe_2 C16) dans le germanium, et qu'une interface de bonne qualité doit être possible entre les deux matériaux. Nous verrons plus loin quelle peut être cette interface.

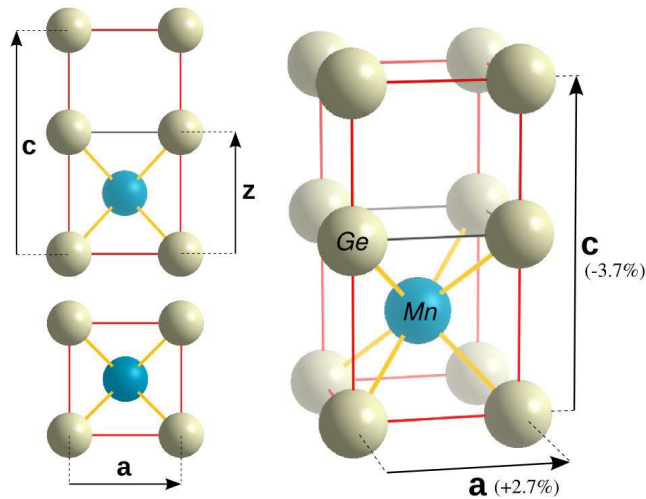


FIG. VI.9 – La cellule unitaire du MnGe_2 α , avec ses paramètres de maille obtenus par le calcul (avec prise en compte des électrons de semi-cœur). Elle comporte un atome de manganèse et deux atomes de germanium. Les atomes de germanium en bord de boîte ont été périodisés pour faciliter la visualisation.

Les propriétés magnétiques Nous avons essayé plusieurs configurations magnétiques en prenant des supercellules étendues dans les directions [100], [110] et [001]. Nous avons pu constater que l'état fondamental était toujours ferromagnétique, que ce soit sur le paramètre de maille expérimental du germanium, ou bien pour les cellules complètement relaxées. Cependant, la différence d'énergie entre la configuration ferromagnétique et les configurations antiferromagnétiques est de l'ordre de 10meV/atome, ce qui est assez peu. Le moment magnétique est par ailleurs d'environ $1\mu_B/\text{Mn}$.

Concernant la température de Curie, il semble que le résultat soit très sensible aux détails de la simulation, comme la présence de sphères vides pour compenser l'erreur de l'approximation "muffin-tin". Quoiqu'il en soit, en tenant compte d'éventuelles erreurs sur les paramètres géométriques, on obtient une T_C comprise entre 50K et 70K. Nous n'avons pas poussé plus loin les investigations, car, comme nous allons le voir, ce système n'est pas aussi simple que nous venons de le décrire. Nous mettrons alors ces valeurs en perspective avec les autres résultats.

Polarisabilité Nous avons évalué pour ce composé les polarisations de spin P_0 et P_2 (voir partie VI.1.2)) qui correspondent rappelons-le à une expérience de photo-émission et à un courant diffusif, respectivement. Grâce au calcul de la densité d'état du composé $\text{MnGe}_2 \alpha$ reproduit sur la figure VI.10, nous obtenons un résultat bien différent du cas $\text{MnGe}_2 \text{ C16}$ puisque P_0 et P_1 atteignent -80% et -83% respectivement. Le composé serait donc quasiment demi-métallique, ce qui est extrêmement intéressant dans le cadre de la spintronique.

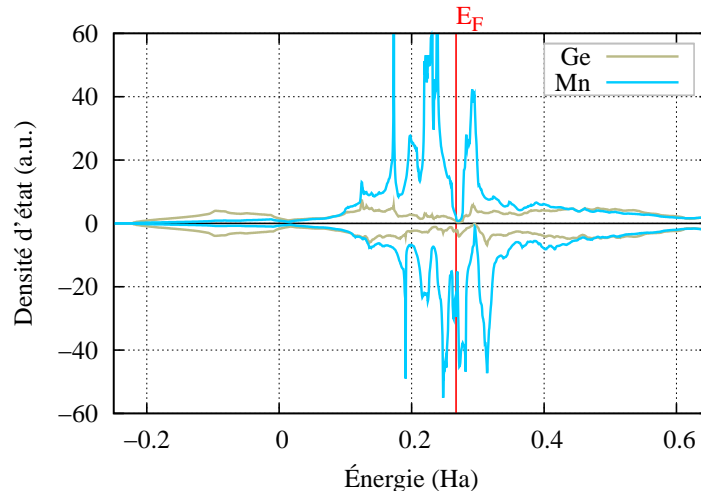


FIG. VI.10 – Densité d'état du composé $\text{MnGe}_2 \alpha$. La contribution projetée sur chaque type d'atome a été tracée.

Une famille de composés En réalité, le composé $\text{MnGe}_2 \alpha$ n'est qu'un membre d'une vaste famille dont le point commun est d'être constitué d'un réseau cubique simple d'atomes de germanium, dans lequel des atomes de manganèse se placent en position interstitielle. La différence entre les composés vient de la manière dont le métal de transition occupe les cubes de germanium. Dans le composé $\text{MnGe}_2 \alpha$ en effet, les atomes de manganèse occupent les sites interstitiels d'un plan sur deux, les autres restant vides. Nous avons exploré de manière extensive les configurations possibles des atomes de manganèse (peupler tous les plans, ou seulement un plan sur trois, ou quatre, ..., en damier, en colonnes, en spirales, au hasard...) et il s'avère que cette configuration est la plus stable.

On peut citer plusieurs composés remarquables de la même famille, qui sont illustrés sur la figure VI.11) :

- les composés basés sur le $\text{MnGe}_2 \alpha$ dans lesquels on enlève jusqu'à la moitié des atomes de manganèse dans chaque plan, ce qui fait baisser la concentration jusqu'à 20%.
- les composés de la famille hex_* (par exemple $\text{MnGe}_3 \text{ hex}_e$ que nous avons mentionné en début de partie, qui a une concentration en manganèse de 25%). Ces composés sont en fait à symétrie hexagonale, et sont obtenus à partir du Mn_5Ge_3 . Ils sont fabriqués à partir des germaniums et des manganèses de type Mn_{II} .
- le composé stable à haute pression MnGe_4 , pour lequel les atomes de manganèse occupent les deux cubes opposés de la maille à 8 germaniums du cubique simple (prototype Hg_4Pt).
- le composé $\text{MnGe}_2 \text{ C16}^*$, qui est le composé $\text{MnGe}_2 \text{ C16}$ décrit précédemment dans lequel le paramètre x prend la valeur 0.25, mais dont l'énergie de formation atteint 240 meV/atome.

Parmi tous ces composés, nous allons nous intéresser là encore aux plus stables que sont les dérivés du composé $\text{MnGe}_2 \alpha$, que l'on désignera comme les "phases α ". Nous avons reporté leur énergie de formation en fonction de leur concentration sur la figure VI.12. Nous avons calculé ces

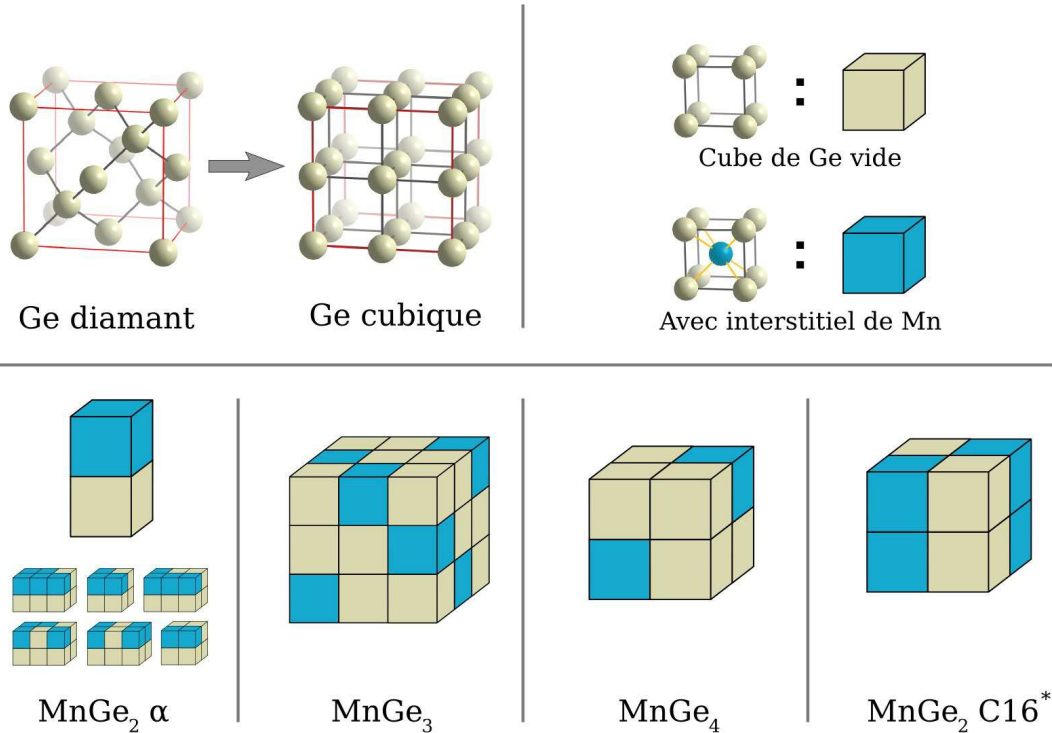


FIG. VI.11 – Les différents composés qui partagent avec le $\text{MnGe}_2 \alpha$ les deux briques élémentaires que sont le germanium cubique simple et le manganèse en position interstitielle au centre du cube.

énergies sur le paramètre de maille du germanium expérimental, afin d'inclure dans l'énergie de formation l'énergie élastique d'adaptation à la maille du germanium. À titre d'exemple, la différence pour le composé $\text{MnGe}_2 \alpha$ est d'environ 10 meV/atome.

On remarque tout d'abord sur la figure VI.12 que l'énergie de formation des phases α montre un minimum autour de 70 meV/atome dans une large gamme de concentration, comprise entre 17% et 35%. De plus, les composés de type α apparaissent plus stables que ceux à base de défauts dès les concentrations supérieures à 10%, la différence d'énergie atteignant même 330 meV/atome pour 33% de manganèse. Ils sont par ailleurs plus stables que MnGe_4 pourtant produits expérimentalement. Nous attribuons ceci à des effets de pression et de température, ainsi qu'éventuellement au manque d'information concernant cette phase (problème déjà soulevé dans la partie IV 2.2)).

Si on s'intéresse aux phases α dans le détail, les points situés entre 0% et 20% ont été faits en partant du germanium cubique simple sans manganèse. Celui-ci a un paramètre de maille d'équilibre 6.2% inférieur au germanium diamant (comparaison directe des valeurs simulées) et son énergie de formation est alors de 208 meV/atome (279 meV/atome sur le paramètre de maille du germanium diamant). Nous avons ensuite rempli de plus en plus de sites interstitiels avec des atomes de manganèse, jusqu'à la concentration de 20% qui marque le début du plateau d'énergie⁴. Au-delà de 20% nous avons complété en manganèse pour remplir complètement un plan sur deux et arriver à $\text{MnGe}_2 \alpha$. Et pour des concentrations supérieures à 33%, les atomes de manganèse supplémentaires ont été placés dans les plans vides restants, ce qui peut être vu comme autant de défauts, dont nous avons estimé l'énergie entre 0.7 eV et 1.2 eV suivant la configuration locale (type de phase α).

⁴Les configurations du plateau d'énergie sont celles montrées dans la catégorie $\text{MnGe}_2 \alpha$ sur la figure VI.11.

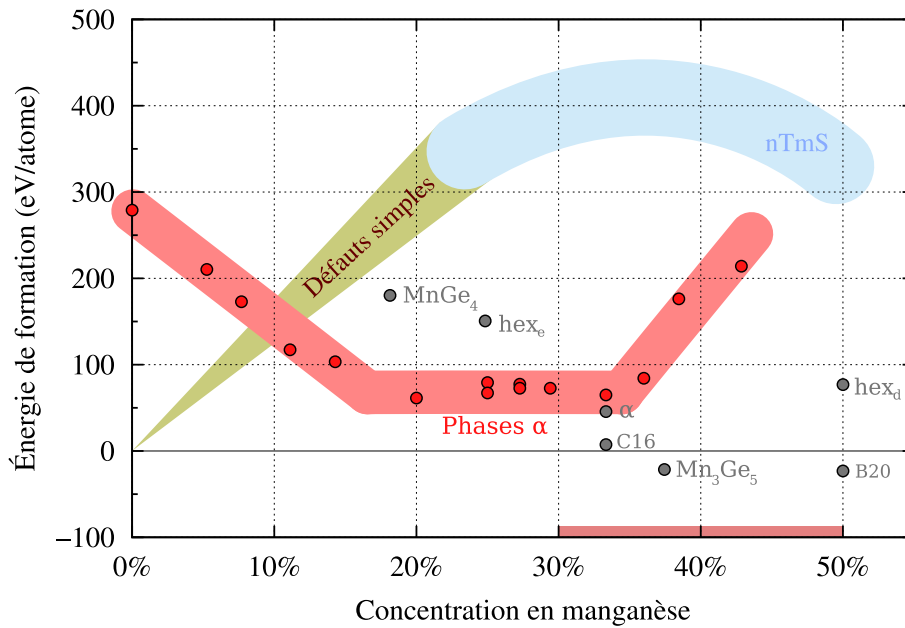


FIG. VI.12 – Énergie de formation des composés en fonction de la concentration en manganèse. Les points rouges sont les composés dérivés du MnGe_2 α (phases α). Les tendances pour les composés à base de défauts sont aussi indiquées. L'énergie des phases α a été calculée sur le paramètre de maille du germanium diamant afin de prendre en compte l'énergie élastique induite par la cohérence avec la matrice de germanium. On remarque la présence d'un domaine de stabilité assez étendu entre 18% et 35% de manganèse, décalé en concentration par rapport au domaine trouvé expérimentalement (segment rouge sur l'axe des abscisses entre 30% et 50%).

Si on regarde l'évolution globale du minimum de l'énergie de formation en fonction de la concentration en manganèse sur la figure VI.11, on voit apparaître deux zones de stabilités (autour de 0% et entre 20% et 33%) séparées par une zone d'instabilité (à 10%). Or, cette configuration est un élément déterminant pour la décomposition spinodale, comme précisé dans la thèse de Thibaut Devillers [47].

Il est par ailleurs intéressant de noter que le paramètre de maille d'équilibre de ces phases augmente avec le nombre d'interstitiels de manganèse, et donc la concentration en manganèse, ce qui paraît assez naturel. De -4.4% pour le germanium cubique simple pur, l'écart moyen avec le paramètre de maille expérimental passe à -1.1% pour 20% de manganèse, +0.2% pour 33% de manganèse et +4.1% pour 39% de manganèse⁵.

Enfin, le moment magnétique des phases α diminue avec la concentration en manganèse, puisqu'il passe de $2.2\mu_B/\text{Mn}$ pour la phase concentré à 20% à $0.9\mu_B/\text{Mn}$ pour la phase à 33%.

La spectroscopie d'absorption de rayon-X Nous avons vu que les propriétés structurales, chimiques, énergétiques et éventuellement magnétiques des phases α pouvaient être compatibles avec l'expérience. Nous allons donc poursuivre la comparaison, et voir ce qu'il en est du spectre XAS.

Avant de donner les résultats de simulation du spectre XAS des phases α , on peut faire une première comparaison directe des valeurs expérimentales trouvées dans la partie V 3.1) pour l'ordre local autour des atomes de manganèse. Parmi les couches trouvées :

- la couche de voisins purement germanium à 2.5 Å est compatible avec les phases α , même sur le paramètre expérimental du germanium, grâce à z qui a pour effet d'augmenter la distance Mn-Ge. La coordination 4 proposée ne semble cependant pas compatible avec les 8 voisins de notre modèle ;
- les voisins germanium ou manganèse suivant à 2.83 Å correspondent parfaitement aux manganèses interstitiels dans un plan du $\text{MnGe}_2 \alpha$. Et là encore, la coordination donnée expérimentalement varie entre 1 et 2 alors que les phases α en possèdent entre 2 et 4 selon la phase α .
- les couches de voisin suivantes ne trouvent pas d'explication directe en utilisant simplement la cellule élémentaire du composé $\text{MnGe}_2 \alpha$. Il faut alors considérer la contribution d'éventuelles zones non parfaitement cristallines, comme les interfaces.

Nous avons bien sûr commencé par simuler le spectre de la phase parfaite $\text{MnGe}_2 \alpha$. Cependant, dans le chapitre précédent, l'étude des phases nTmS avait révélé l'importance du désordre structural, notamment en ce qui concerne la partie EXAFS. Or, dans le cas des phases α , il y a un large domaine de stabilité (entre 17% et 35% de manganèse) qui se traduit par différentes phases, à l'ordre local légèrement différent, mais ayant sensiblement la même énergie (voir Fig. VI.12). Ainsi, afin de rendre compte du désordre imaginé pour l'intérieur des nanocolonnes, nous avons de nouveau simulé une cellule de grande taille, avec un ensemble de configurations différentes et quelques défauts, le tout à une concentration totale en manganèse proche de 30%. Nous avons représenté sur la figure VI.13 une vue en perspective de cette cellule, ainsi qu'une vue de dessus (direction [001]) du germanium diamant et de la cellule. Cette dernière vue nous permet de constater que les deux matériaux semblent identiques, à condition d'ignorer l'espèce chimique des atomes et leur quantité dans chaque colonne atomique. Cela semble donc a priori incompatible tel quel avec les observations de microscopie.

Les spectres simulés à partir des données structurales sont représentés sur la figure VI.14. On note tout d'abord que contrairement aux autres composés (nTmS et $\text{MnGe}_2 \text{C16}$), le seuil simulé (partie XANES) ressemble qualitativement beaucoup aux mesures expérimentales, tant au niveau

⁵Calculs effectués sans les électrons de semi-cœur.

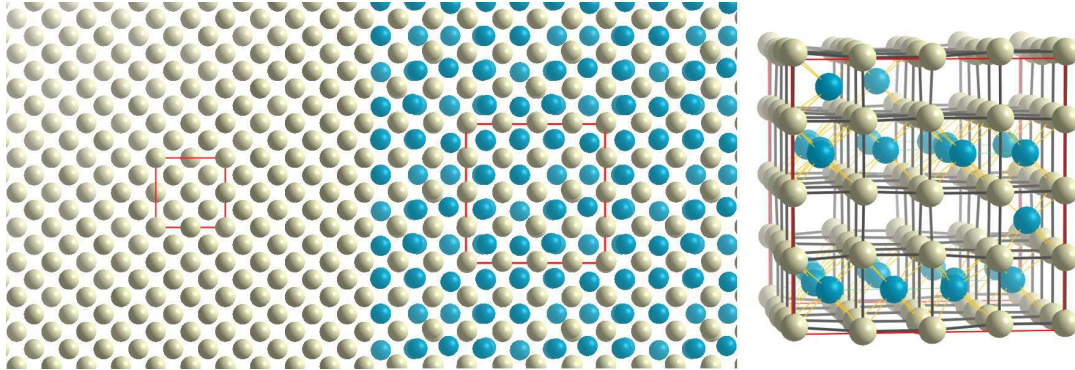


FIG. VI.13 – À gauche : comparaison des mailles du germanium pur et d'un exemple de phase α fautée ($\sim 30\%$ de manganèse), dans la direction $[001]$ d'observation en microscopie. Une colonne atomique sur deux est alternativement toute germanium et toute manganèse dans la phase α , alors que les colonnes sont toutes germanium dans le diamant. La périodicité n'est donc pas la même. À droite : un exemple de phase α contenant trois défauts, vu en perspective. Les sphères grises et bleues sont les atomes de germanium et de manganèse, respectivement.

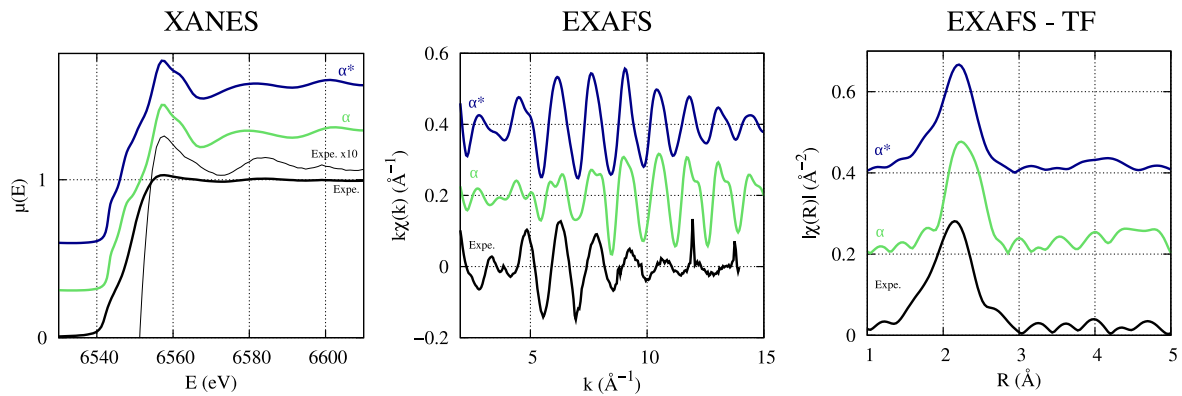


FIG. VI.14 – Les signaux XANES et EXAFS produits par le composé MnGe_2 α et par un exemple de phase α (α^*), comparés aux mesures expérimentales. Afin de faciliter la comparaison, l'amplitude des mesures expérimentales a été augmentée, et les résultats de simulation ont été décalés en ordonnée.

de la montée (pas de prépic) que du seuil lui-même, et même que des premières oscillations. Ceci est valable dans le cas du composé parfait (α) aussi bien que dans l'exemple de phase α (α^*). Dans la zone EXAFS, le spectre simulé α^* montre encore un trop fort ordre, puisque l'amplitude des oscillations reste grande jusqu'à $k=12$, contrairement à l'expérience. Nous expliquons cela par la non prise en compte des interfaces, grandes génératrices de désordre. On peut cependant noter la bonne reproduction de la double bosse à bas k , telle qu'elle apparaît à basse température de croissance. De plus, la transformée de Fourier du signal montre une répartition spectrale remarquablement proche de l'expérience. La largeur de la bosse à 2.2\AA sur la figure VI.14 est attribuée à la distance premiers voisins qui est très variable, et dépendante de l'occupation locale des sites. La simulation de la configuration parfaite ne donne pas des résultats aussi bons, principalement à cause d'une surreprésentation des distances très symétriques comme celle à 2.83\AA . Il faut donc bien considérer le désordre structural pour être réaliste.

À retenir *Le composé MnGe_2 α présente des caractéristiques structurales compatibles avec le germanium diamant, et une énergie de formation relativement basse. Il semble de plus compatible avec les mesures XAS. Enfin, ses propriétés électriques semblent intéressantes pour des applications en spintronique.*

VI 1.4) Conclusion

Nous venons de décrire deux composés intéressants dans notre recherche de la structure atomique des nanocolonnes, puisqu'ils vont nous permettre de proposer une alternative plus crédible que l'hypothèse présentée dans le chapitre précédent.

Le composé MnGe_2 C16 est remarquable pour son énergie de formation très basse. De plus, s'il ne semble pas, de par ses propriétés structurales, pouvoir être le constituant direct des nanocolonnes contraintes sur la matrice de germanium, ses propriétés magnétiques et d'épitaxie justifient une étude expérimentale plus poussée. Nous avons à cette fin proposé un procédé destiné à favoriser sa croissance.

Le second composé, ou plutôt la famille des phases α dont MnGe_2 α n'est qu'un membre, est des plus intéressants puisque sa structure est directement compatible avec la maille diamant du germanium. Les résultats aussi bien structuraux que magnétiques ou spectroscopiques semblent en accord avec les données expérimentales, même si certains détails restent problématiques, comme la présence de deux sous-réseaux, la plage de concentration qui semble différente de l'expérience, ou la température de Curie comprise entre 50K et 70K.

Nous venons donc de parler de deux nouvelles phases GeMn. Puisque ces phases sont supposées cohabiter avec le germanium diamant, l'étude de leurs interfaces semble indispensable à la compréhension du système. C'est ce que nous allons faire maintenant.

VI 2 Le rôle des interfaces

Nous avons identifié le composé MnGe_2 α comme étant un candidat très prometteur à l'explication des nanocolonnes riches en manganèse dans une matrice de germanium. Or ce composé reste tout de même 60 meV plus haut en énergie que le $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ ou même le Mn_5Ge_3 . Nous pensons que sa stabilisation est due aux interfaces, omniprésentes dans ce système formé de nanocolonnes. Le rapport surface sur volume des nanocolonnes dans un échantillon typique (voir partie I 3) est en effet estimé à 2.0 nm^{-1} , contre 0.9 nm^{-1} si on remplace chaque nanocolonne par une sphère de

même volume, et 0.4 nm^{-1} si on fusionne toutes les nanocolonnes en une seule couche enterrée⁶. Nous allons donc étudier les interfaces des différents composés avec le germanium afin de vérifier notre hypothèse.

Le modèle énergétique Afin de mieux connaître les interfaces et leur impact énergétique, nous avons modélisé le système comme décrit sur la figure VI.15. Nous y avons identifiés trois types d'énergie :

1. L'énergie chimique (ϵ_{chem}), dont nous avons abondamment discuté jusqu'à maintenant en parlant d'énergie de formation. Elle vaut environ 60 meV/atome.
2. L'énergie élastique (ϵ_{el}), qui correspond à la contrainte appliquée par les nanocolonnes sur la matrice et réciproquement. Nous l'avons déjà mentionnée dans la partie VI 1.3) lorsque nous avons calculé l'énergie de formation sur le paramètre de maille du germanium (voir figure VI.12).
3. L'énergie d'interface (ϵ_{int}) que nous n'avons pas encore abordée.

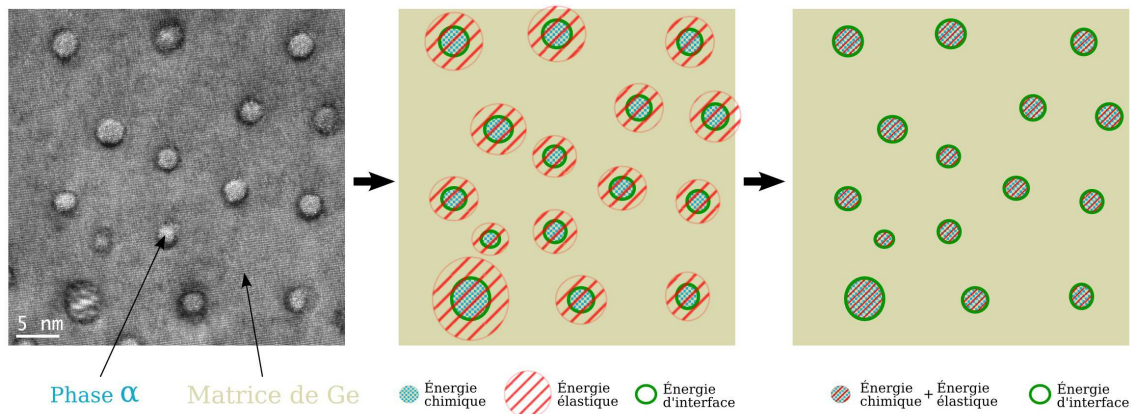


FIG. VI.15 – Le modèle énergétique utilisé dans cette étude. Les trois contributions à l'énergie totale sont les énergies chimique, élastique et d'interface. Nous avons simplifié le problème de l'énergie élastique en la concentrant à l'intérieur des nanocolonnes, ce qui a pour conséquence de la majorer.

Nous avons de plus simplifié le problème pour ne pas calculer l'énergie élastique répartie dans la matrice de germanium. La contrainte a été concentrée dans la phase $\text{MnGe}_2 \alpha$ (illustré sur la figure VI.15) en calculant son énergie de formation sur le paramètre de maille expérimental du germanium. Nous avons donc une énergie élastique qui est majorée, et qui vaut environ 20 meV/atome.

Nous allons donc dans cette partie calculer l'énergie d'interface, ce qui nous permettra d'étudier le système global formé de nanocolonnes de $\text{MnGe}_2 \alpha$ dans une matrice de germanium diamant.

VI 2.1) Calcul des énergies d'interface

Pour estimer cette énergie, nous allons simplement calculer l'énergie totale de cellules contenant deux phases dont on souhaite étudier l'interface (voir Fig. VI.16). En retranchant l'énergie chimique et élastique à l'énergie totale, on va naturellement retomber sur l'énergie d'interface, qu'il faudra alors simplement diviser par la surface totale des deux interfaces (par périodicité).

⁶Application numérique sur une couche de GeMn de 50 nm d'épaisseur.

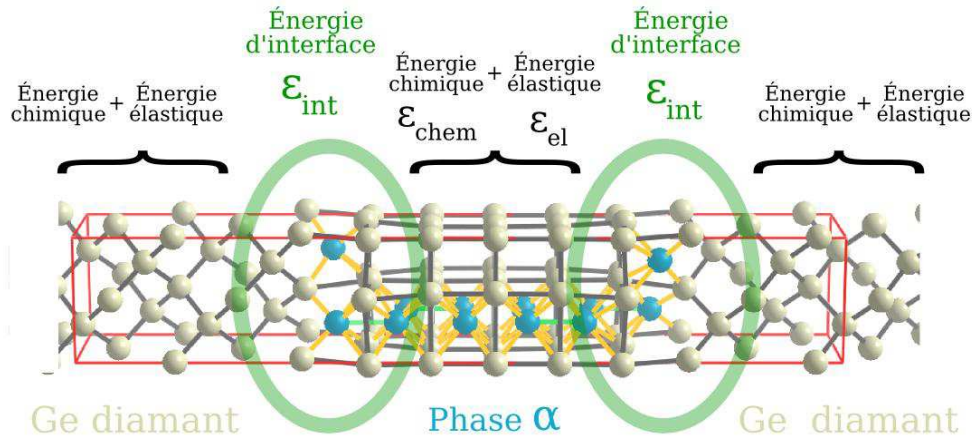


FIG. VI.16 – Le principe de calcul de l'énergie d'interface, avec les trois contributions chimique (ϵ_{chem}), élastique (ϵ_{el}) et d'interface (ϵ_{int}).

Nous avons étudié les interfaces de 4 systèmes (voir Fig. VI.17) :

1. MnGe₂ C16 sur germanium diamant, dans la direction de croissance [001] ;
2. MnGe₂ α sur germanium diamant, dans les trois directions [100], [110] et [001] ;
3. Mn₅Ge₃ sur germanium diamant, dans plusieurs directions et pour plusieurs orientations de Mn₅Ge₃, et notamment Mn₅Ge₃ [001] sur germanium diamant [001] comme cela semble être le cas expérimentalement [26] ;
4. MnGe₂ α sur MnGe₂ α , c'est-à-dire une interface à l'intérieur de la phase α , qui permet de changer de variant (paroi d'antiphase).

Nous n'avons pas étudié l'interface Mn₁₁Ge₈ sur germanium diamant car le calcul le plus petit nécessite l'utilisation d'une cellule de plusieurs centaines d'atomes.

Plusieurs détails doivent cependant être précisés :

- les différentes phases dont nous étudions l'interface avec le diamant n'ont pas la même maille que ce dernier. Or, il faut les faire "rentrez" dans la même cellule pour effectuer la simulation. L'un des deux matériaux va inévitablement devoir "s'adapter" à la cellule de l'autre, et sera donc sous contrainte. Nous avons décidé de ne pas contraindre le germanium diamant afin de simuler le plus correctement possible la matrice. Le paramètre de maille utilisé est donc 5.767Å. De plus, s'il est facile de trouver une cellule commune pour mettre ensemble le germanium diamant avec la phase α ou la phase C16, cela s'avère beaucoup plus difficile dans le cas du Mn₅Ge₃. Surtout, cela implique d'utiliser des cellules beaucoup plus grande afin de trouver une périodicité commune avec le germanium. Ce dernier point nous a empêché de mener une exploration aussi complète que nous l'aurions souhaité de l'interface entre Mn₅Ge₃ et germanium diamant. Quoiqu'il en soit, lors de la minimisation de géométrie, les paramètres de maille dans le plan de l'interface sont fixés, mais la taille de la cellule dans la direction perpendiculaire à l'interface est laissée libre, ce qui permet de relaxer les contraintes au niveau de l'interface, mais aussi une partie des contraintes dans le composé GeMn.
- puisque les phases ne sont pas toutes simulées sur leur paramètre de maille d'équilibre, et que la direction perpendiculaire à l'interface est laissée libre, il faut utiliser une référence différente pour chaque calcul. La référence utilisée pour la phase GeMn est celle de la phase contrainte dans le plan de l'interface et libre dans la direction perpendiculaire. Elle comporte donc une part d'énergie élastique. L'obtention des potentiels chimiques nécessaires au calcul

de l'énergie d'interface passe par une simple résolution de système comme expliqué dans le partie IV 4.3), où les deux composés sont à l'équilibre thermodynamique. Dans le cas particulier de l'interface à l'intérieur de $\text{MnGe}_2 \alpha$, la deuxième équation a été donnée en fixant $\Delta\mu_{\text{Mn-Ge}}$ à sa valeur pour l'équilibre $\text{Ge}_{\text{diam}} \rightleftharpoons \text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$.

- il faut que la taille des phases simulées soit suffisamment grande pour que leurs propriétés soient identiques à celles du matériau massif, au moins pour le germanium. Nous avons donc étudié la variabilité des résultats avec la taille de chaque phase, et avons obtenu une convergence meilleurs que $2 \text{ meV}/\text{Å}^2$ (sauf pour les deux calculs les plus long mettant en jeu Mn_5Ge_3 , que nous n'avons pas pu vérifier). De plus, dans nos calculs, l'épaisseur de chaque composé est supérieure à 1.5 nm, ce qui est proche des 2 nm des nanocolonnes.
- dans le même souci de simuler des phases au comportement massif, le maillage en point-k est relativement dense dans les directions de l'interface, mais nul dans la direction perpendiculaire, afin de limiter au maximum les interactions entre surfaces images.
- il y a plusieurs arrangements atomiques possibles à l'interface entre deux phases, et nous avons essayé de les tester tous dans le cas du composé $\text{MnGe}_2 \alpha$. En ce qui concerne le Mn_5Ge_3 au contraire, nous avons dû limiter notre recherche à cause des temps de calculs prohibitif de nombreuses interfaces.

Examinons de plus près les résultats présentés sur la figure VI.17. Les énergies d'interface sont toutes inférieures à $100 \text{ meV}/\text{Å}^2$. Nous n'avons étudié l'interface $\text{MnGe}_2 \text{ C16} // \text{Ge}$ que dans la direction [001], puisque les paramètres de mailles sont trop différents dans les autres directions. Nous trouvons une énergie minimum de $60 \text{ meV}/\text{Å}^2$, qui correspond à l'interface représentée.

En ce qui concerne l'interface entre $\text{MnGe}_2 \alpha$ et la matrice de germanium diamant, il apparaît que les interfaces perpendiculaires aux plans de manganèse (directions [100] et [110]) sont de plus basse énergie, atteignant environ $35 \text{ meV}/\text{Å}^2$, que les interfaces parallèles (direction [001]) qui sont à plus de $60 \text{ meV}/\text{Å}^2$. Si on s'attarde sur le détail de ces interfaces (la plus stable de chaque direction), on remarque qu'elles se font toujours grâce aux atomes de manganèse, et que les germanium des deux phases sont peu en contact direct. On peut interpréter cela comme une plus grande rigidité des liaisons du germanium due à son caractère covalent, et qui s'accommodent donc moins bien des environnements perturbés. Il apparaît aussi que les interfaces d'énergie minimales sont celles qui sont les plus fines, c'est à dire celles qui maximisent l'étendue de chaque phase. Au contraire, l'utilisation de manganèses en position substitutionnelle (de défaut ponctuel de plus basse énergie) pour faire la liaison n'est pas recommandée. Enfin, on remarque que les atomes des interfaces ont un moment magnétique plus fort que ceux de la phase α , autour de $3\mu_B$ pour les premiers contre $1\mu_B$ pour les seconds. Cela s'explique pas l'hybridation plus faible que subissent les atomes de l'interface.

Dans le cas du Mn_5Ge_3 , l'interface $\text{Mn}_5\text{Ge}_3 [0001] // \text{Ge} [111]$ est la plus basse de toutes les énergies que nous avons calculées, avec $33 \text{ meV}/\text{Å}^2$. Ceci est en accord avec les expériences de croissance du composé Mn_5Ge_3 sur un substrat $\text{Ge} [111]$. Cependant, elle présente une relation d'épitaxie particulièrement favorable, puisque la symétrie est la même entre les deux composés et la différence de paramètre de maille n'est que de quelques pour cent. Au contraire l'interface "de côté" a, dans cette même orientation des cristaux, une énergie beaucoup plus haute qui atteint $80 \text{ meV}/\text{Å}^2$. Quoiqu'il en soit, il est observé expérimentalement que l'axe c du Mn_5Ge_3 est orienté dans la direction [001] du germanium diamant lors des croissances sur substrat de germanium [001] [26, 12]. Or l'interface $\text{Mn}_5\text{Ge}_3 [0001] // \text{Ge} [001]$ montre une énergie importante de $89 \text{ meV}/\text{Å}^2$. Il semble donc difficile d'épitaxier directement du Mn_5Ge_3 sur du germanium [001]. Nous n'avons malheureusement pas pu étudier de manière plus exhaustive les détails de cette interface à cause de la grande taille requise pour les simulations. Le calcul de l'interface $\text{Mn}_5\text{Ge}_3 [0001] // \text{Ge} [001]$ présenté a par exemple nécessité plus de 5000 heures de calcul (162 atomes, aucune symétrie, longue convergence géométrique).

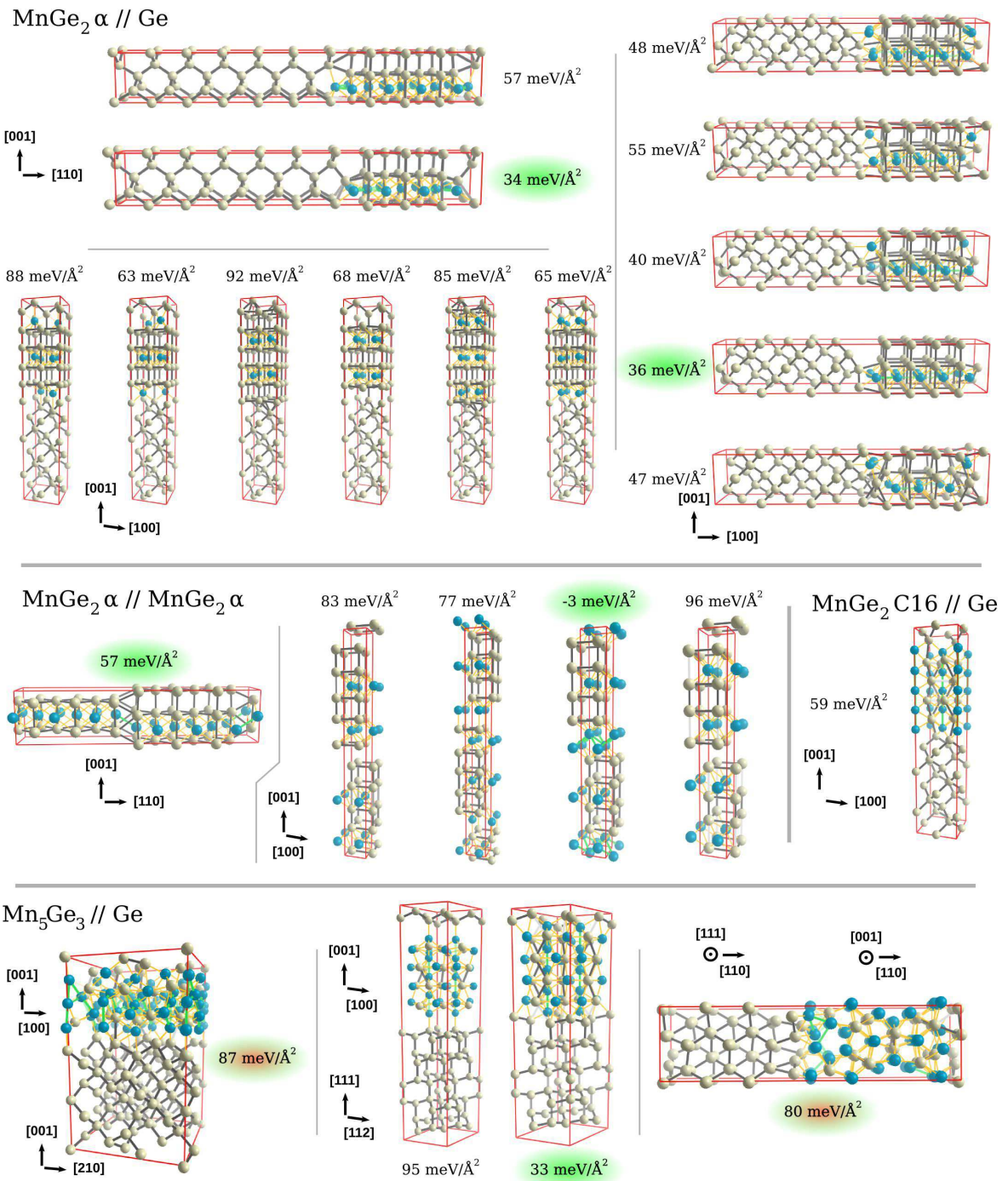


FIG. VI.17 – Visualisation des interfaces étudiées, dans la position relaxées, et les énergies associées. Les halos montrent les énergies importantes. Seules les cellules les plus petites sont présentes (afin de faciliter la visualisation), mais les énergies correspondent aux calculs convergés.

Enfin, une interface intéressante est la paroi d'antiphase qui peut exister à l'intérieur du composé $\text{MnGe}_2 \alpha$. Elle permet en effet de changer le variant de la phase, c'est-à-dire de permuter les colonnes de germanium et de manganèse lorsqu'on regarde dans la direction [001]. La paroi d'antiphase latérale a une énergie supérieure à l'interface entre $\text{MnGe}_2 \alpha$ et le germanium diamant, et n'est donc pas très probable. Au contraire, l'interface dans la direction [001] présente une configuration d'énergie très basse, trop basse même puisqu'elle est négative à $-3 \text{ meV}/\text{Å}^2$. Cela signifie que le composé $\text{MnGe}_2 \alpha$ ne serait pas le plus stable, et que l'introduction d'une double couche de manganèse à la place de la couche simple donnerait un composé à l'énergie de formation inférieure. Nous avons donc simulé un tel composé, et il est en effet $2.5 \text{ meV}/\text{atome}$ plus stable que le composé $\text{MnGe}_2 \alpha$. Cependant, l'ordre local des atomes à l'interface n'est pas sans rappeler celui du composé Mn_3Ge (ϵ_1), dont on sait que l'énergie est sous-estimée par la DFT, et particulièrement lorsque les électrons de semi-cœur ne sont pas utilisés. Nous avons donc refait le calcul avec ces derniers, et nous trouvons cette fois une énergie de formation supérieure de $0.05 \text{ meV}/\text{atome}$ au composé $\text{MnGe}_2 \alpha$. En extrapolant cette erreur à l'énergie de l'interface, nous trouvons alors $+0.06 \text{ meV}/\text{Å}^2$ pour cette interface $\alpha // \alpha$. En extrapolant à nouveau, mais à partir de l'erreur de la DFT (et non plus seulement des semi-cœur), nous l'estimons à une valeur positive inférieure à $10 \text{ meV}/\text{Å}^2$. Quoi qu'il en soit, le changement de variant est donc énergétiquement facile.

À retenir *Du fait de l'absence de relation d'épitaxie simple entre la maille du Mn_5Ge_3 et le germanium diamant, l'énergie de l'interface qu'ils forment expérimentalement est très haute ($87 \text{ meV}/\text{Å}^2$). Au contraire, l'interface entre $\text{MnGe}_2 \alpha$ est beaucoup plus basse ($35 \text{ meV}/\text{Å}^2$).*

L'énergie des interfaces entre le $\text{MnGe}_2 \alpha$ et germanium diamant, est assez différente selon leur direction : autour de $35 \text{ meV}/\text{Å}^2$ pour les interfaces verticales (direction [100] et [110]), contre plus de $60 \text{ meV}/\text{Å}^2$ pour l'interface horizontale.

La parois d'antiphase, qui permet de changer de variant dans le composé $\text{MnGe}_2 \alpha$, possède une énergie particulièrement faible dans la direction [100], comprise entre 0 et $10 \text{ meV}/\text{Å}^2$

VI 2.2) Conséquences

Grâce à la connaissance des énergies d'interface, nous allons pouvoir tirer quelques conclusions simples, puis voir l'impact de ces valeurs sur la forme des nanocolonnes, et enfin étudier l'énergie du système dans son ensemble.

Premières déductions directes L'énergie d'une interface peut être en partie anticipée simplement en étudiant la compatibilité cristalline des composés jointifs. Cependant, il s'avère que le détail des positions atomiques à l'interface est important. On constate en effet que les énergies de la même interface peuvent différer de plus de $60 \text{ meV}/\text{Å}^2$ simplement à cause de l'arrangement de atomes (Mn_5Ge_3 [0001] // Ge [111], $\alpha // \alpha$).

Concernant les valeurs obtenues, l'interface $\text{MnGe}_2 \text{ C16} // \text{Ge}$ dans la direction [001] ($\sim 60 \text{ meV}/\text{Å}^2$) est plus basse que l'interface Mn_5Ge_3 [0001] // Ge [001] ($\sim 87 \text{ meV}/\text{Å}^2$). Notre méthode de stabilisation d'une couche de $\text{MnGe}_2 \text{ C16}$ sur un substrat dilaté (discuté dans la partie VI 1.2)) est donc validée.

Intéressons-nous maintenant plus en détail à la croissance couche par couche des échantillons de GeMn. On constate que le composé $\text{MnGe}_2 \alpha$ possède une interface avec le germanium diamant dont l'énergie est d'environ $35 \text{ meV}/\text{Å}^2$ dans les directions [100] et [110], et $60 \text{ meV}/\text{Å}^2$ dans la direction [001]. Au contraire, le composé Mn_5Ge_3 semble avoir avec le germanium diamant des

interfaces à l'énergie plus haute, autour de $80 \text{ meV}/\text{\AA}^2$. Ainsi, lors de la nucléation de précipités, alors que ces derniers sont de petite taille, l'énergie de formation supérieure du composé $\text{MnGe}_2 \alpha$ est compensé par son énergie d'interface inférieure. C'est ce qui explique la croissance des nanocolonnes plutôt que la précipitation sous forme de Mn_5Ge_3 .

On constate que l'énergie des interfaces entre le composé $\text{MnGe}_2 \alpha$ et le germanium diamant est différente selon leur direction. Elle est presque deux fois plus importante dans la direction $[001]$ que dans les autres. On s'attend donc à ce que l'axe c de la phase $\text{MnGe}_2 \alpha$ soit confondu avec l'axe de la nanocolonnes, ceci afin de minimiser l'énergie d'interface globale.

Enfin, la parois d'antiphase est importante puisqu'elle possède une énergie très basse, et est donc susceptible d'être assez fréquente dans les nanocolonnes. On ne doit cependant pas oublier que le coût total d'une telle interface dans une nanocolonne de 2nm de diamètre peut atteindre plusieurs eV⁷. Quoi qu'il en soit, elle provoque une permutation des sous-réseaux de la phase α , ce qui se traduit, pour la projection perpendiculaire à l'interface, par l'obtention d'un cristal moyen qui perd sa différence de période avec le germanium, et donc sa capacité à en être distingué

Forme des nanocolonnes En s'intéressant de plus près à l'énergie des interfaces entre le composé $\text{MnGe}_2 \alpha$ et le germanium diamant, on remarque que les deux interfaces qui doivent intervenir dans la surface des nanocolonnes (les interfaces selon les directions $[100]$ et $[110]$) ont une énergie légèrement différente, d'environ $2.7 \text{ meV}/\text{\AA}^2$. Même si cela est inférieur à l'erreur de nos calculs, nous allons néanmoins voir l'impact que peut avoir une telle différence sur la forme des colonnes.

Nous avons pour cela calculé l'énergie d'interface en fonction de la forme de la section d'une nanocolonne. Cette dernière est de forme octogonale, et la taille respective de chaque face ($[100]$ ou $[110]$) peut varier, comme illustré en abscisse de la figure VI.18. Nous avons fixé la surface de l'octogone, constante quelle que soit sa forme, égale à la surface d'un disque de diamètre 2 nm. La forme d'énergie minimale est alors le résultat d'une compétition entre la minimisation de la surface de la nanocolonne (le périmètre de l'octogone) et une maximisation de la surface de plus basse énergie. La première tend à créer un octogone régulier, et la seconde un carré orienté selon la surface de plus basse énergie.

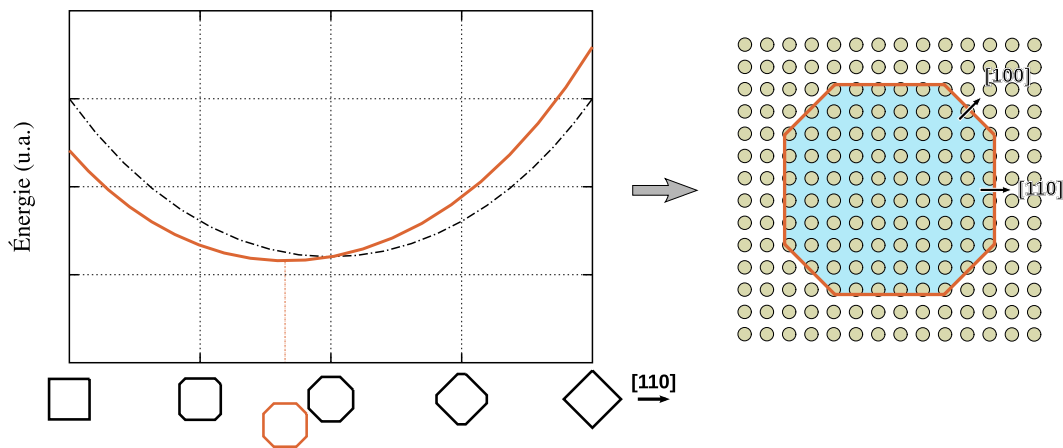


FIG. VI.18 – Impact de l'énergie des interfaces sur la forme des nanocolonnes. L'énergie de l'interface $[100]$ est 8% ($2.7 \text{ meV}/\text{\AA}^2$) supérieure à celle de l'interface $[110]$. En pointillé l'énergie totale pour une valeur égale des énergies $[100]$ et $[110]$.

⁷En prenant $5 \text{ meV}/\text{\AA}^2$, on obtient 3.1 eV sur l'interface complète.

Comme on le voit sur la figure VI.18, même une différence aussi faible (8%) entre l'énergie des deux interfaces a un impact visible sur la forme de la section. Or les images de microscopies ne montrent pas d'octogones très déformés. Il en résulte que la différence d'énergie entre les deux interfaces ne doit pas être plus importante que ce que nous avons calculé. De plus, le périmètre de l'octogone d'équilibre est seulement 3% plus grand que celui d'un disque de même surface. Nous ferons donc désormais l'approximation de nanocolonnes cylindriques, avec une énergie d'interface moyenne.

L'énergie totale du système Nous allons maintenant calculer l'énergie totale du système constitué des nanocolonnes et de la matrice de germanium, en fonction de la concentration totale en manganèse. Nous avons besoin pour cela de connaître le nombre d'atomes dans les nanocolonnes et la surface totale des interfaces entre nanocolonnes et matrice. La première information est accessible directement en utilisant la concentration globale de manganèse. La deuxième est plus complexe, puisqu'elle fait intervenir la compacité des deux phases, mais surtout le nombre de nanocolonnes. En effet, plus elles sont nombreuses (à concentration de manganèse égale), plus le rayon de chacune est petit et plus la surface des interfaces est grande. Or, la détermination par le calcul du nombre de nanocolonnes est inenvisageable à ce stade, car elle met en jeu des effets thermiques et dynamiques qui sont bien au-delà du sujet de cette étude. Nous avons donc utilisé les données expérimentales de densité de nanocolonnes, et nous avons fait le calcul pour deux cas extrêmes : 13000 et 36000 nanocolonnes/ μm^2 (voir figure I.13).

Notre modèle est le suivant :

- tout le manganèse est inclus dans les nanocolonnes ;
- les nanocolonnes sont constituées de phase α à 33% de manganèse ; dont la compacité est 1.5 fois celle du germanium ;
- le diamètre de toutes les nanocolonnes est identique ;
- le nombre de nanocolonnes est fixé par les expériences ;

Nous obtenons la formule suivante pour l'énergie totale du système :

$$E_{tot}(N_{Mn}, N_{NC}) = 3N_{Mn} \times (\epsilon_{chem} + \epsilon_{el}) + \frac{a^3}{4} \sqrt{2\pi N_{NC} N_{Mn} (1 - N_{Mn})} \times \epsilon_{int} \quad (\text{VI.4})$$

avec N_{Mn} la concentration totale en manganèse, a le paramètre de maille du germanium et N_{NC} la densité de nanocolonnes. Rappelons aussi que les énergies chimique (ϵ_{chem}), élastique (ϵ_{el}) et d'interface (ϵ_{int}) prennent les valeurs 60 meV/atome, 20 meV/atome et 35 meV/ \AA^2 respectivement. La première partie de l'équation VI.4 est la contribution des énergies chimique et élastique, et la deuxième est la contribution de l'énergie d'interface.

Les résultats sont exposés sur la figure VI.19. Trois modes de croissance y sont montrés : i) la dilution totale du manganèse sous forme de défauts simples (Mn_S en l'occurrence) dans la matrice diamant du germanium, ii) la formation de nanocolonnes de défauts assemblés (nTmS) où la concentration en manganèse est comprise entre 30% et 40% et pour lesquelles on considère une énergie d'interface nulle, et iii) la formation de nanocolonnes du composé MnGe_2 α , en tenant compte des énergies d'interface (ce qui implique la dépendance au nombre de nanocolonnes). On peut voir que, malgré l'énergie perdue aux interfaces, la formation de la phase α est favorable par rapport à la dilution dès les très faibles concentrations de manganèse, en accord avec les expériences. Elle apparaît aussi favorable à la formation de nanocolonnes de défauts assemblés (nTmS). Il apparaît donc clairement ici que l'hypothèse d'un rassemblement des défauts sous forme de nanocolonnes n'est pas viable du point de vue énergétique.

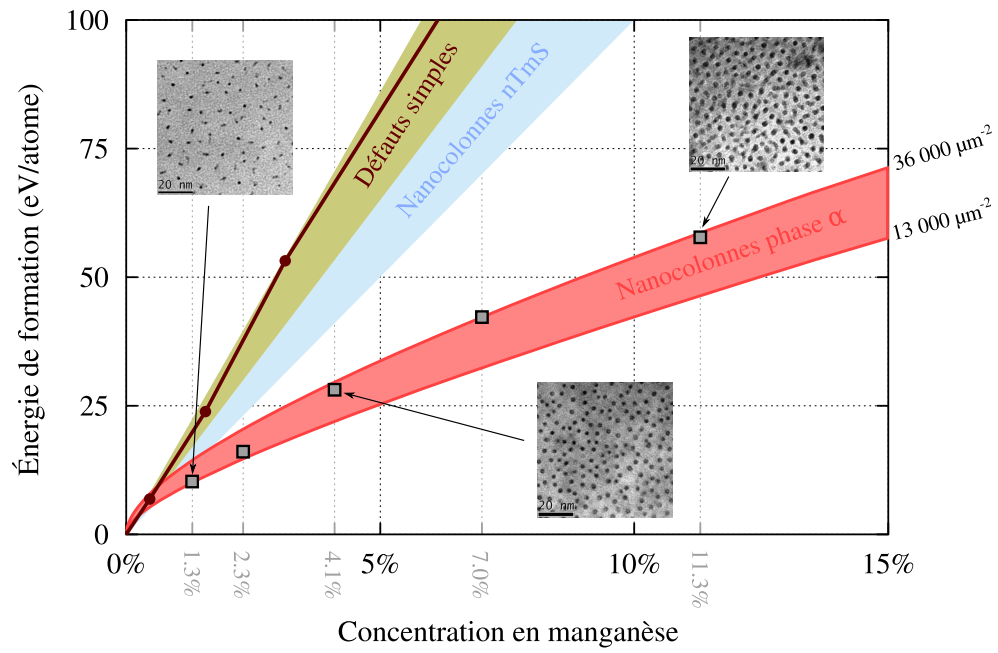


FIG. VI.19 – Énergie de formation par atome pour tout le système en fonction de la concentration globale en manganèse, pour différentes hypothèses : la dilution du manganèse sous forme de défauts ponctuels dans la matrice, la formation de nanocolonne de défauts assemblés (nTmS) de concentration en manganèse comprise entre 30% et 40%, et la formation de nanocolonne de phase α à 33%. Les points de données expérimentales sont placés grâce à leur concentration en manganèse et la densité de nanocolonnes.

Afin de mieux comprendre l'évolution de l'énergie, et par là même la mécanique du système, nous allons nous intéresser de plus près à la contribution de chaque terme (ϵ_{chem} , ϵ_{el} et ϵ_{int}) à l'énergie de formation totale du système (Fig. VI.20). On voit que toutes ces énergies n'ont pas le même comportement. En effet, les énergies chimique et élastique sont proportionnelles au volume, et donc au nombre de manganèse puisque la concentration en manganèse est fixe (33%). De fait, l'énergie par manganèse est constante. Au contraire, les énergies d'interface sont proportionnelle à la surface des colonnes, et donc à la racine carrée du nombre de manganèse. Il en découle que la contribution des interfaces est largement majoritaire aux faibles concentrations, et reste supérieure à la somme des deux autres jusqu'à environ 15% de manganèse (pour une densité de nanocolonnes de $36000 \mu\text{m}^{-2}$). L'énergie élastique est la plus faible, même si nous l'avons majorée en concentrant la contrainte dans les nanocolonnes. Il est donc normal que les nanocolonnes soient cohérentes avec la matrice diamant. L'énergie chimique est trois fois plus importante, mais reste de second plan jusqu'à 5% de manganèse. Ainsi, la métastabilité de la phase α ne commence à poser problème qu'aux plus fortes concentrations, pour lesquelles les nanocolonnes montrent un diamètre plus important. Et c'est en fait le diamètre des nanocolonnes qui est le vrai paramètre du système, comme nous le verrons plus loin.

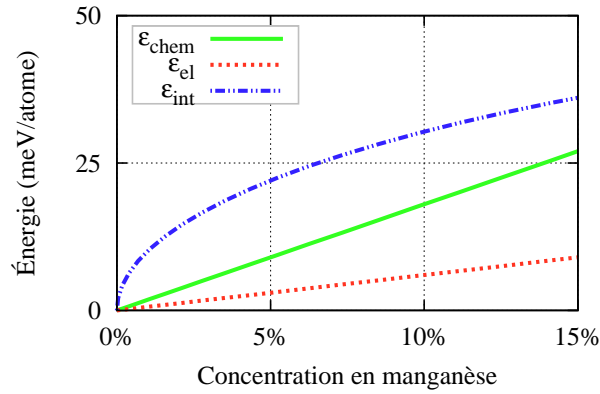


FIG. VI.20 – Répartition de l'énergie de formation par atome entre les énergies chimique (ϵ_{chem}), élastique (ϵ_{el}) et d'interface (ϵ_{int}), pour une densité de nanocolonnes de $36000 \mu\text{m}^{-2}$.

VI 2.3) Conclusion

Jusqu'à cette partie, nous avons considéré seulement l'énergie de formation, et nous avons montré dans cette optique en quoi les phases à base de défauts étaient beaucoup plus instables que beaucoup de composés définis. L'hypothèse des phases α a permis de diviser l'énergie de formation des phases de manganèse par 5, ce qui a relégué cette énergie de formation au second plan. Nous nous sommes donc intéressé à une autre contribution à l'énergie totale : l'énergie des interfaces. Le système des nanocolonnes présente en effet une grande quantité d'interfaces comme en témoigne son rapport surface sur volume important. Nous avons donc calculé ces énergies pour différentes interfaces, et avons montré que celles de la phase α avec le germanium diamant sont particulièrement basses par rapport au Mn_5Ge_3 . Nous avons expliqué que cela favorisait la nucléation de la phase α dans un processus de croissance couche par couche hors équilibre, l'énergie de formation étant compensée par l'énergie d'interface faible. Nous avons ensuite confirmé quantitativement que le modèle de nanocolonnes formées de phase α est énergétiquement favorable, d'une part à la dilution des atomes de manganèse sous forme de défauts, dès que la concentration de manganèse dépasse quelques dixièmes de pour cent, et d'autre part à la formation de nanocolonnes riches en défauts,

sur un modèle nTmS dont la concentration en manganèse est comprise entre 30% et 40%. Enfin, le détail de la contribution de chaque énergie à l'énergie de formation (dans l'hypothèse des phases α) a révélé que les interfaces sont quasiment l'unique pilote du système pour des concentrations globales inférieures à 5% (correspondant aux nanocolonnes de diamètre inférieur à 3 nm), ce qui explique la croissance d'une phase métastable, en l'occurrence les phases α .

VI 3 Retour sur les expériences

L'hypothèse que nous avons développée dans ce chapitre met en jeu la croissance d'une phase métastable riche en manganèse (la phase MnGe_2 α) sous forme de nanocolonnes. Nous l'avons étudiée sur le plan de l'énergie (de formation, élastique, d'interface avec le germanium), de la structure, du magnétisme, ... Nous avons fait les comparaisons à l'expérience indispensables à la progression de notre recherche, et nous avons trouvé des points d'accord, et d'autres de désaccord. Parmi ces derniers, on peut noter la gamme de concentration, la microscopie, la diffraction, une partie du XAS, la température de Curie. Nous allons donc maintenant revenir plus en détail sur chacune des données expérimentales, et montrer comment le changement d'hypothèse concernant la structure des nanocolonnes a en fait un effet sur l'interprétation des mesures, et même les mesures elles-mêmes, et comment les résultats expérimentaux apparaissent maintenant compatibles avec nos résultats.

VI 3.1) La concentration en manganèse dans les nanocolonnes

Nous avons reporté dans le premier chapitre l'estimation expérimentale de la concentration en manganèse, qui est comprise entre 30% et 50%. Or nos calculs montrent que la concentration ne peut pas dépasser 33% (dans l'hypothèse des phases α , voir Fig.VI.12). De deux choses l'une : ou bien notre modèle est faux, ou bien ce sont les concentrations trouvées expérimentalement.

Nous avons donc voulu comprendre comment était estimée expérimentalement la concentration en manganèse. Les valeurs fournies sont en fait calculées par un raisonnement géométrique. À partir de la taille des nanocolonnes et de leur nombre, les expérimentateurs ont pu remonter à la fraction volumique du composé riche en manganèse. En comparant cette valeur à la concentration totale en manganèse, ils ont pu déterminer la concentration de manganèse dans le composé GeMn par une simple règle de trois. Mais il y a là un problème, car ce n'est justement pas si simple ! Ce n'est pas la concentration de manganèse que l'on peut déterminer par les données géométriques, mais seulement le nombre de manganèse par unité de volume à l'intérieur des nanocolonnes. La concentration dépend aussi du nombre de germanium. Or en faisant cette règle de trois, on suppose implicitement que chaque atome de manganèse remplace un atome de germanium, c'est-à-dire que l'alliage GeMn a la compacité du germanium diamant. Mais nous l'avons vu, les alliages de type MnGe_2 sont entre 30% et 60% plus compacts que le germanium diamant (voir Fig.IV.4). En clair, dans les nanocolonnes, il y a autant de germanium que dans la matrice, mais avec du manganèse en plus. Ainsi, pour la même quantité de manganèse estimée, la seule prise en compte du germanium supplémentaire (dû à une compacité 50% supérieure) fait passer la concentration de 50% à 33%. Nous avons donc réévalué la concentration en prenant un modèle de compacité basé sur le germanium cubique simple contenant des interstitiels de manganèse, qui s'applique de fait à la phase α . Il s'avère compatible avec la tendance que nous avons extraite à la partie IV 1.3), comme le montre la figure VI.21.

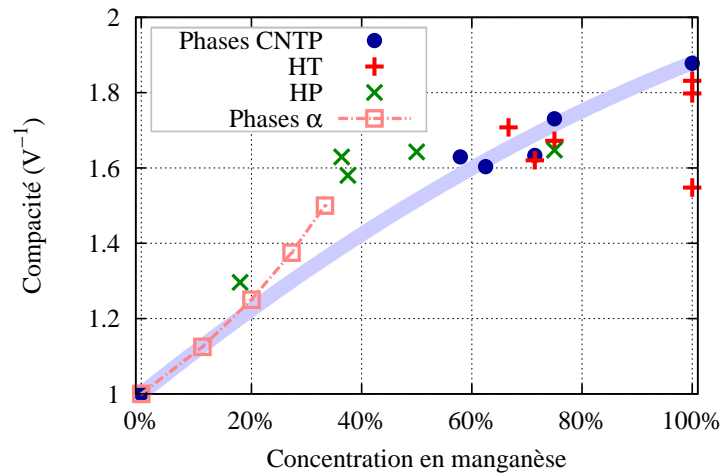


FIG. VI.21 – Évolution de la compacité (nombre d'atome par unité de volume, normalisé à 1 pour le germanium) en fonction de la concentration en manganèse. Les disques sont les composés présents dans les conditions normales de température de pression. Les croix représentent les autres composés, haute température ou haute pression. Les carrés sont la compacité dans le modèle de la phase α (valable pour tout germanium cubique simple avec interstitiels de manganèse). La courbe de tendance en bleu ciel est un ajustement "à la main" pour souligner la forte corrélation entre la compacité et concentration en manganèse. (Reprise de la figure IV.4)

Par ailleurs, une autre donnée importante est la concentration de manganèse dilué dans la matrice de germanium. Les mesures EELS montrent qu'il y en a moins de 1%, ce qui paraît négligeable. Mais entre 0% et 1% de manganèse dans la matrice, lorsque l'échantillon en contient 1.3% au total, cela fait une grande différence.

Nous avons donc refait les calculs à partir des données expérimentales (figure I.13), dans les deux hypothèses, et les résultats sont présentés sur la figure VI.22. On voit sur la figure de gauche (modèle où chaque nouvel atome de manganèse remplace un germanium) que la concentration est bien comprise entre 30% et 50%, à l'exception des échantillons à 11.3% dont la concentration est plus importante, mais qui correspondent a priori à une structure amorphe. Lorsqu'on considère un modèle de compacité basé sur la phase α au contraire, on obtient un résultat différent, à droite, dans lequel la concentration est estimée entre 15% et 35%, ce qui est cette fois tout à fait compatible avec notre modèle de phases α (voir Fig. VI.12). La barre d'erreur montre la grande variabilité du calcul de la concentration en fonction de la quantité de manganèse dans la matrice. Le bas de la barre est le cas où la concentration de manganèse dans la matrice est de 0.5%, et le haut est le cas où la matrice est purement germanium⁸.

On voit de plus que la concentration en manganèse dans les nanocolonnes augmente avec la quantité totale de manganèse, puis sature autour de 33%, ce qui est en total accord avec nos calculs. En effet, les phases α ont une énergie quasiment identique entre 20% et 33%. Cependant, la phase à 33% est favorisée car elle permet, à quantité identique de manganèse, de minimiser la taille de la nanocolonne, et donc l'énergie d'interface. On peut par ailleurs remarquer que la saturation à 33% est observée aussi bien pour les croissances à 100°C qu'à 150°C, ce qui semble montrer dans les deux cas une composition identique des nanocolonnes, malgré une morphologie très différente (voir partie I 3.1)).

⁸La Ref.[198] montre une dilution de 0.25% dans un échantillon de GeMn fait par MBE à basse température.

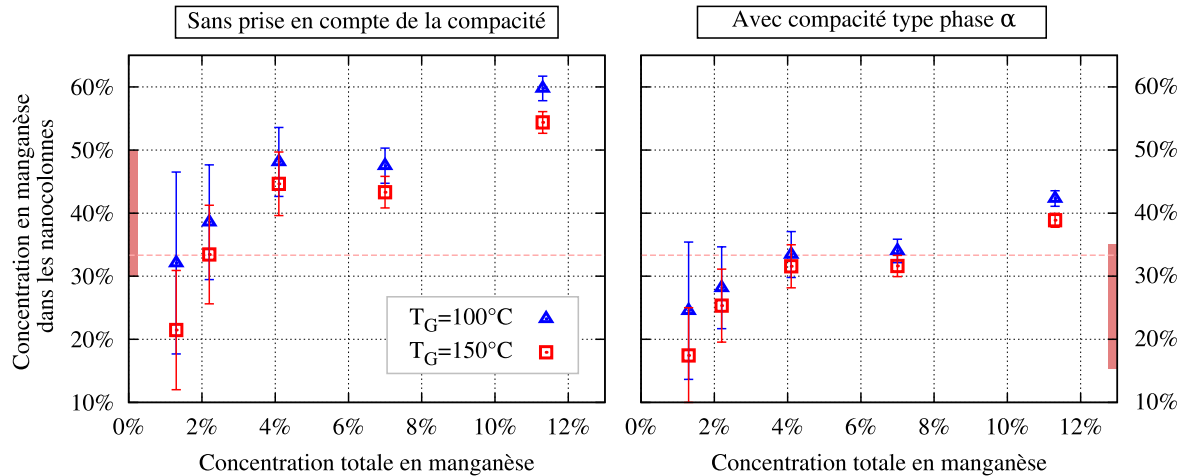


FIG. VI.22 – Estimation de la concentration en manganèse dans les nanocolonnes en fonction des échantillons, et selon le modèle de calcul utilisé. La barre d'erreur correspond à la différence de résultat entre 0% et 0.5% de manganèse dilué dans la matrice. Le trait gris pointillé représente la concentration 33%.

Enfin, la concentration en manganèse dans les nanocolonnes “amorphes” est révisée à un peu plus de 40%, en se basant cette fois sur une compacité fixe de 1.5. Cette valeur est intéressante, car le diagramme de phase GeMn (Fig.I.4) montre un point eutectique à 43%, ce qui est généralement le signe d'un amorphe particulièrement stable [77].

VI 3.2) Une phase invisible

Nous venons de montrer que la concentration en manganèse dans les nanocolonnes était en fait en parfait accord avec nos calculs. Cependant, la phase que nous envisageons n'étant pas identique au germanium diamant, il est étonnant qu'aucune expérience ne l'ait observée, que ce soit la microscopie, la diffraction ou même l'EXAFS. Nous allons donc montrer ce qui a empêché cette phase d'être détectée par les méthodes utilisées.

La microscopie Nous avons montré que la maille de la phase α était composée d'un réseau de germanium cubique simple dans lequel étaient insérés des atomes de manganèse en position interstitielle au centre de certains cubes. Nous avons de plus montré grâce au calcul des énergies d'interfaces (partie VI 2.1)) que l'axe c de la maille représentée sur la figure VI.9 devait être aligné avec l'axe des nanocolonnes pour minimiser l'énergie d'interface globale. Or, si on regarde cette phase α dans la direction [001], comme montré sur la figure VI.13, on voit que la moitié des colonnes atomiques sont composées uniquement de germanium, et les autres uniquement de manganèse, en quantité deux fois moindre. Ce genre de détail ne devrait pas manquer d'apparaître très clairement en microscopie. Cependant, nous avons vu en étudiant les interfaces que la paroi d'antiphase permet de changer de variant, c'est-à-dire de faire passer les atomes de germanium à la position des manganèses (et inversement), et que cette interface possède une énergie particulièrement faible. Nous pensons donc que de telles interfaces doivent être présentes en nombre non négligeable dans les nanocolonnes, et que la phase α à l'intérieur des nanocolonnes est interrompue régulièrement par une paroi d'antiphase, qui cause un changement de variant. Ceci est d'autant plus crédible

que si la phase α a un volume de maille plus grand de 1.7% et un rapport $\frac{c}{a}$ plus petit de 6.2% comparé au germanium, la phase constituée de ces interfaces montre des caractéristiques inverses, avec un volume de maille plus petit de 3.0% et un rapport $\frac{c}{a}$ plus grand de 0.9% comparé au germanium⁹. Un effet élastique est donc une cause envisageable à ce changement de variant régulier. Enfin, il est intéressant de constater que les analyses magnétiques, plus précisément les mesures de ZFC-FC (partie I 3.2)), montrent que les nanocolonnes ne sont pas constituées d'un seul bloc, mais sont coupées en 4 ou 5 parties magnétiquement séparées, ce qui va encore dans le sens de notre hypothèse.

Or, la microscopie TEM effectue une projection de tous les plans atomiques (voir partie I 3.1)) et ne permet de voir qu'une sorte de moyenne sur l'épaisseur du matériau, et donc une moyenne de chaque colonne atomique. Donc si plusieurs variants sont superposés comme nous l'imaginons, il est normal de ne rien voir de particulier, et cette phase semble alors "invisible" dans les vue "de dessus" [001] des échantillons.

Concernant les vue "de côté" [110], le problème vient cette fois-ci du ratio de matière entre le germanium diamant et la nanocolonne. En effet, pour faire une observation en TEM, il faut amincir les échantillons pour ne pas faire une moyenne sur "trop" de couches atomiques. Mais il est difficile d'amincir les échantillons en dessous de quelques dizaines de nm (20nm dans le meilleurs des cas). Or les nanocolonnes font typiquement 2 nm de diamètre. Ainsi, si en vue "de dessus", cela ne pose pas de problème puisque la nanocolonne s'étend sur toute l'épaisseur de l'échantillon, en vu "de côté" on va avoir dans le signal 90% qui vient du germanium diamant, et 10% qui vient de la colonne, avec dans cette dernière seulement la moitié des atomes qui ne se superposent pas au germanium diamant. On cherche donc, dans le meilleur cas, une contribution de 5% dans le signal. Au final, comme le montrent les simulations¹⁰ de la figure VI.23, il est très difficile de faire la distinction entre matrice et nanocolonne, et encore plus de repérer la surstructure causée par le germanium cubique simple.

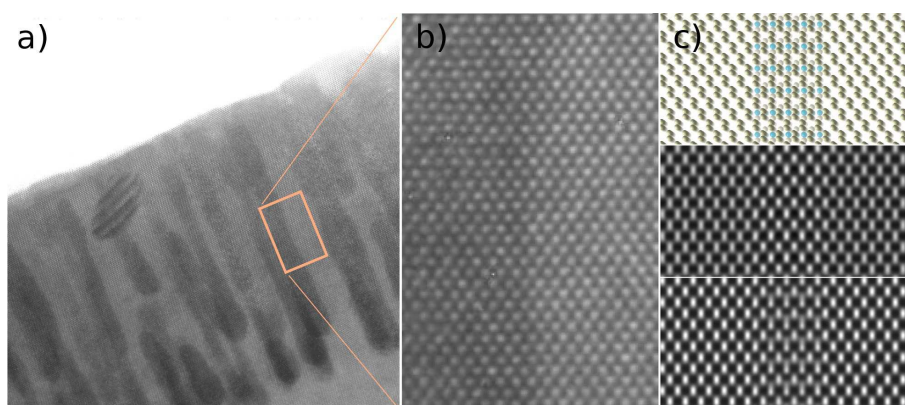


FIG. VI.23 – Vues TEM "de côté" (direction [110]) d'un échantillon contenant des nanocolonnes. a) Vue de toute la couche b) Zoom sur le bord d'une nanocolonne. c) En haut, les positions atomiques parfaites utilisées pour faire les simulations des deux images suivantes, qui utilisent des défocalisations différentes. (Simulations TEM réalisées par Eric PRESTAT)

Enfin, il y a un dernier détail d'importance dans les observations de microscopie. Nous avons mentionné la présence d'un plan manquant dans les nanocolonnes, visible sur la figure I.15. Or,

⁹Valeurs calculées avec prise en compte des électrons de semi-cœur

¹⁰Simulations réalisées par Eric PRESTAT sur une cellule contenant une nanocolonne de 2nm non relaxée, et 15 nm de matrice de germanium diamant.

enlever un tel plan dans la maille diamant est extrêmement difficile car la période réelle est quatre fois plus grande que celle des positions atomiques projetées. La conséquence est une déformation d'une demi-maille à l'endroit du plan manquant pour rattraper le défaut. Or une faute d'une telle amplitude devrait être visible en microscopie. La phase α au contraire possède une période seulement deux fois plus grande que celle des positions atomiques projetées, et le rattrapage du défaut ne provoque donc qu'une déformation d'un quart de maille, ce qui le rend beaucoup moins visible et coûteux en énergie.

Diffraction La diffraction montre deux résultats à des échelles différentes. D'une part, la position des pics de Bragg indique que le cristal est de type diamant, et ne contient pas de phases secondaires à la structure cristalline différente. D'autre part, en regardant plus en détail chaque pic, on peut constater la présence d'anneaux de corrélation. L'hypothèse du champ de déformation autour des nanocolonnes comme origine de ces anneaux a rapidement été émise, et afin de la vérifier, nous avons décidé de faire la simulation de plusieurs dizaines de nanocolonnes appliquant une contrainte sur la matrice, en utilisant des potentiels empiriques. La méthode a consisté à relaxer les positions atomiques d'un échantillon numérique, puis à en simuler la diffraction, et à comparer le résultat à l'expérience. Dans les faits, les calculs ont été faits sur 20 boîtes (pour la statistique) de 100 par 100 mailles de côté (160000 atomes), contenant une quarantaine de nanocolonnes (ce qui correspond à 13000 nanocolonnes/ μm^{-2}), comme illustré sur la figure VI.24a). Des potentiels empiriques ont été utilisés pour relaxer les positions atomiques : Stillinger-Weber[159] pour le germanium de la matrice, et différents potentiels ad-hoc pour la phase des nanocolonnes. Frédéric Lançon (potentiels empiriques) a effectué cette étude en collaboration avec Vincent Favre-Nicolin (simulation de la diffraction).

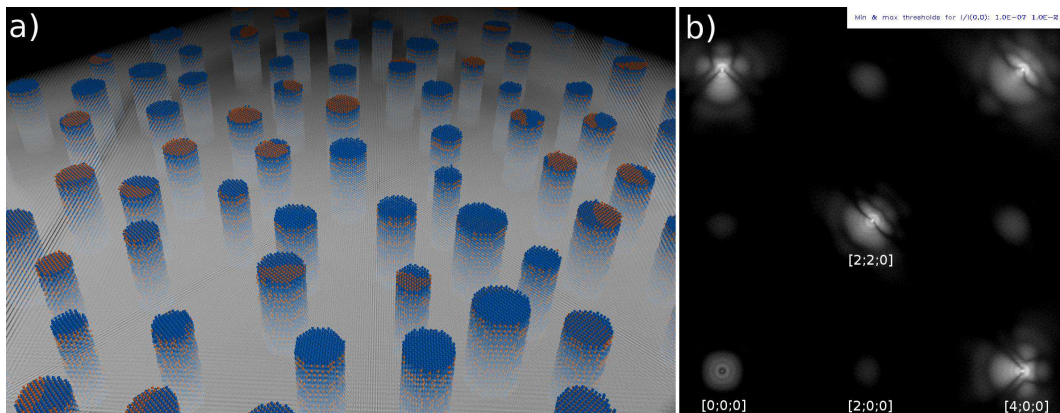


FIG. VI.24 – a) Une cellule de simulation type contenant 42 nanocolonnes. Les points bleus et rouges sont les atomes de germanium et manganèse des nanocolonnes. Le brouillard est la matrice de germanium. La relaxation des positions atomiques est effectuée à l'aide de potentiels empiriques. b) Simulation de la diffraction de 20 cellules contenant différents variants de la phase α . On ne voit pratiquement pas les taches de surstructure dues au germanium cubique simple. Elle disparaissent complètement si on réduit l'amplitude des détails à ce qui peut être vu expérimentalement. (Images réalisées par Frédéric Lançon)

Dans un premier temps, les colonnes ont été remplies simplement avec des potentiels de germanium arbitrairement “gonflés” de quelques pour cent. Cela a permis de montrer que les anneaux observés en diffraction étaient la conséquence de la corrélation des champs de déformation autour des nanocolonnes (voir Fig.VI.25b). Dans un second temps, grâce à notre modèle de la struc-

ture des nanocolonnes, de nouveaux potentiels empiriques permettant de mimer la phase α ont été réalisés. Différentes configurations ont été testées (voir Fig. VI.26), et nous avons pu montrer que :

- la présence de dislocations dans les nanocolonnes (Fig. VI.26b)) donne des caractéristiques supplémentaires qui permettent de s’approcher encore plus des données expérimentales (Fig. VI.25c et d)) ;
- la superposition des variants masque complètement les différences entre la maille diamant et les phases α (Fig. VI.24b)).
- la présence d’amorphe à l’intérieur des nanocolonnes (Fig. VI.26c)) permet de reproduire un anneau diffus présent dans certaines mesures.

Cette étude est toujours en cours.

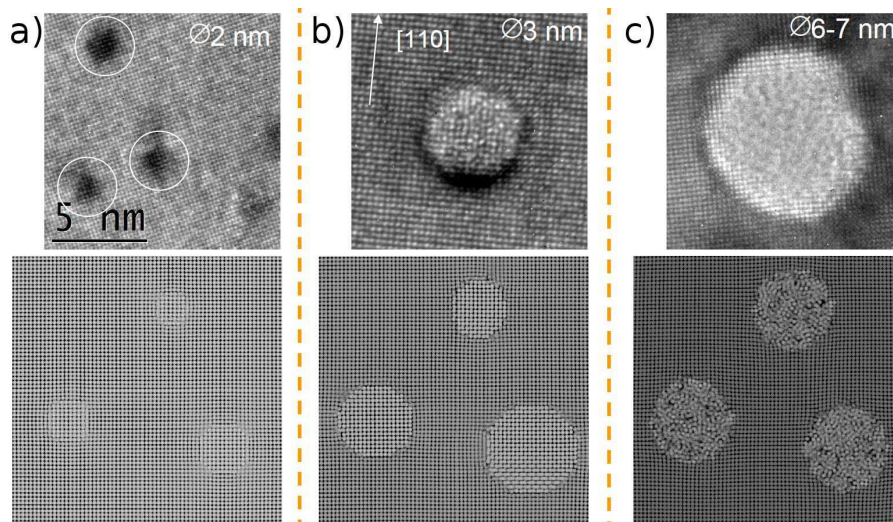


FIG. VI.25 – Comparaison des images de microscopie et des simulations de relaxation en utilisant des potentiels empiriques simulant la phase α (simple visualisation, et non pas simulation TEM). a) Nanocolonnes de 2.0 nm de diamètre sans dislocation. b) Nanocolonnes de 3.2 nm de diamètre avec dislocation. c) Nanocolonnes de 3.6 nm de diamètre remplies d’amorphe. (Images réalisées par Frédéric Lançon)

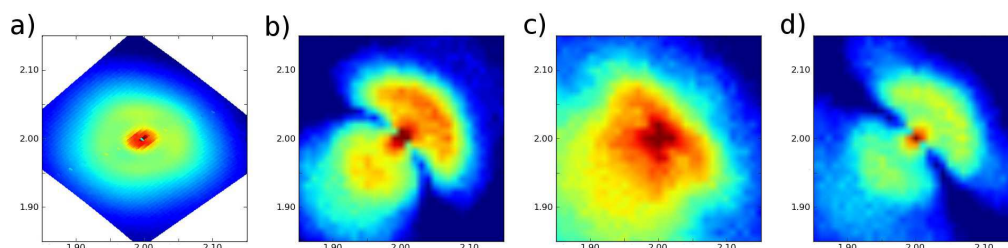


FIG. VI.26 – Zoom sur le pic (220) des clichés de diffraction. a) Mesure expérimentale. Les autres images sont le résultat de simulations de la diffraction sur 20 cellules de 42 nanocolonnes, d’une densité de $13000/\mu\text{m}^{-2}$ b) Diamètre de ~ 3.2 nm, remplies de germanium gonflé. c) Diamètre ~ 3.2 nm, remplies de phase α avec dislocation. d) Diamètre ~ 2.0 nm, remplies de phase α sans dislocation. (Images réalisées par Vincent Favre-Nicolin)

La spectroscopie d'absorption de rayon-X Concernant les spectres XAS, nous avons constaté dans la première partie de ce chapitre que les résultats de simulation d'un exemple de phase α collent assez bien aux mesures expérimentales (voir Fig.VI.14). Nous avons aussi vu que les distances et les types d'atomes trouvés grâce aux ajustements des mesures expérimentales (partie V 3.1)) sont compatibles avec la phase α , à l'exception des deux distances les plus lointaines. Cependant, le vrai problème vient du nombre de coordination de chaque couche, puisque l'expérience trouve 4 premiers voisins, et 1 à 2 second voisins, alors que la phase α en a 8 premiers, et 2 à 4 seconds. Nous expliquons cela par le fait que le matériau est partiellement désordonné, non pas comme un amorphe qui n'aurait pas d'ordre à longue distance, mais comme un matériau très fauté dont la distance premiers voisins est très variable selon les configurations locales. En effet, les phases α ont presque la même énergie, qu'elles contiennent 20% ou 33% de manganèse. Cela veut simplement dire que le défaut que constitue une lacune de manganèse a une énergie quasiment nulle, et doit donc être présent en relativement grand nombre. D'autre part, dans une colonne de 2 nm, on compte environ 40 atomes de manganèse par plan. Et sur ces 40 atomes de manganèse, il y en a environ 18 qui se situent en fait à l'interface avec le germanium diamant, ce qui représente 45% des manganèse. Ainsi, l'environnement local des atomes de manganèse n'est pas du tout identique pour tous, et les distances des voisins peuvent varier beaucoup. Ce grand étalement des distances ne peut cependant pas être reproduit par l'utilisation d'un facteur de Debye-Waller important (répartition gaussienne des distances), puisque pour de telles amplitudes, le potentiel devient fortement anharmonique. Le signal XAS est donc la somme de contributions relativement différentes qui interfèrent de manière plus ou moins destructives comme nous en avons donné un exemple dans la partie IV 3. Nous en déduisons donc que l'analyse par ajustement ne permet pas de remonter à une valeur correcte du nombre de voisins dans ce système complexe.

Pour montrer qu'il ne peut pas n'y avoir que 4 premiers voisins autour des atomes de manganèse dans les nanocolonnes, nous allons faire un raisonnement par l'absurde, seulement sur les valeurs expérimentales. L'idée est de s'intéresser à l'évolution du nombre de voisins dans la première couche (à 2.5Å) en fonction de la température de croissance. L'analyse des données expérimentales montre en effet toujours 4 voisins germaniums autour de chaque manganèse, et ce quelle que soit la température de croissance. Or, quand cette température augmente, deux phénomènes interviennent qui devraient modifier le nombre de voisins mesuré :

- les nanocolonnes augmentent en taille, donc le poids des interface (où les atomes de manganèse sont dans des environnement moins ordonnés) diminue.
- il y a apparition de précipités de Mn_5Ge_3 , dans lesquels les atomes de manganèse sont parfaitement ordonnés, et qui ont plus de 6 premiers voisins.

Donc s'il y a en effet 4 premiers voisins autour des atomes de manganèse dans les nanocolonnes, les deux mécanismes présentés tendent à faire augmenter sensiblement le nombre de voisins mesuré. Or ce n'est pas le cas. Et dans l'hypothèse au contraire où il y a 8 premiers voisins dans la phase des nanocolonnes, le deuxième mécanisme tend à faire baisser la coordination apparente, et vient contrebalancer le premier, ce qui expliquerait la constance du nombre de voisins observé expérimentalement

Nous avons donc un doute sur la fiabilité de l'information qui donne 4 premiers voisins dans la phase des nanocolonnes. Nous pensons qu'il faut se contenter de comparaisons qualitatives à des modèles, telles que présentées dans ce travail.

VI 3.3) Le magnétisme

Nous avons vu que le moment magnétique des phases α était en bon accord avec les estimations expérimentales, autour de $1\mu_B$. Le problème se situe en fait au niveau de la température de Curie, qui

atteint 200K expérimentalement, contre moins de 70K dans nos simulations. Cependant, du fait de la grande variabilité des phases α (concentration en manganèse, remplissage des sites interstitiels, distances interatomiques, paramètre de maille, influence des interfaces, ...), il s'avère extrêmement difficile d'en étudier le magnétisme de manière réaliste. Cependant, en nous basant sur le composé MnGe_4 qui exhibe expérimentalement une T_C de 340K, et qui est constitué de manière similaire à la phase α , nous pensons que les phases α ont des T_C très variables en fonction des environnements, comme observé expérimentalement.

Par ailleurs, concernant les nanocolonnes à haute T_C (>400K) dont le moment magnétique atteint $5\mu_B$, nous ne voyons pas d'explication aux mesures expérimentales. Nous avons en effet constaté que le moment magnétique moyen des composés GeMn ne dépassait jamais $3\mu_B/\text{Mn}$. Il est cependant possible qu'une phase particulière de la famille α , un dérivé de MnGe_4 (qui est stabilisé par la pression, et dont la T_C atteint 340K avec un moment magnétique de $1.2\mu_B$), ou un composé tel que Mn_3Ge_5 , soient à l'origine de ces propriétés remarquables, mais nous n'en savons pas assez à ce stade pour nous prononcer.

VI 4 Synthèse

L'hypothèse que nous avons présentée tout au long de ce chapitre est non seulement la plus crédible sur le plan de la simulation, mais semble aussi pouvoir expliquer toutes les observations expérimentales. L'analyse numérique complète du système, que nous avons réalisée, nous permet par ailleurs de comprendre les mécanismes qui mènent à la formation de nanocolonnes. Nous allons maintenant les décrire plus en détail.

VI 4.1) Le scénario de croissance proposé

Nous allons maintenant décrire notre scénario de croissance et d'évolution des nanocolonnes, des premiers stades de nucléation de la phase α à l'amorphisation des nanocolonnes.

Nucléation de la phase α Lors du processus de croissance par MBE, des atomes de manganèse tombent sur la surface [001] du germanium. Or, il a été montré dès 2004 par Zhu *et al.* [200] que le métal de transition se positionnait préférentiellement en position interstitielle dite de "subsurface". Ces prédictions théoriques ont par ailleurs été confirmées expérimentalement en 2008[198]. Or, il est possible de former très simplement la phase α à partir du germanium diamant et d'interstitiels de manganèse. Nous montrons un exemple simple sur la figure VI.27, dans lequel on part d'une configuration à 2 manganèses interstitiels dans une cellule de 8 germaniums diamant, qui se transforme en phase α par des déplacements continus d'atomes, en passant dans les "trous" de la maille diamant. Le gain total d'énergie entre la première et la seconde configuration est de 4.5 eV. Cette valeur est bien sûr à relativiser par la non prise en compte de la surface, puisque c'est là que les manganèses interstitiels se trouvent. Par ailleurs, nous n'avons pas étudié l'énergie de col de cette transformation (par NEB par exemple), et le mécanisme concerté à 4 atomes semble difficile.

Croissance sous forme de nanocolonnes Une fois le premier germe de nanocolonne créé, il y a compétition entre trois actions :

- créer un nouveau germe de colonne ;
- s'incorporer aux germes de colonne existants ;
- s'incorporer sous forme de défaut ponctuel (Mn_5) dans la matrice diamant de germanium.

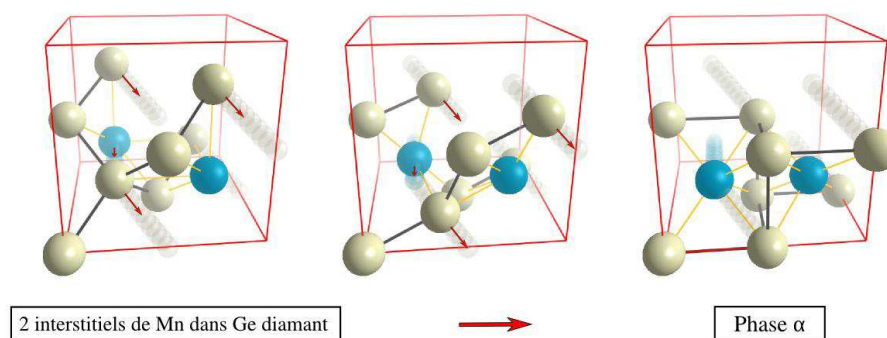


FIG. VI.27 – Transformation du germanium diamant en phase α . Dans l'état initial, il y a deux atomes de manganèse en position interstitielle. Dans l'état final, on obtient la phase de la famille α la moins concentrée en manganèse, à 20%.

La compétition entre les deux premières solutions est dirigée par deux facteurs : (i) le coût de la création d'une nouvelle colonne (5 eV en énergie d'interface pour une colonne de 1 nm de diamètre), et (ii) le libre parcours moyen des atomes de manganèse à la surface. On comprend donc bien que la température ait tendance à diminuer le nombre de colonne au profit de leur taille (Fig.I.13).

Pour comparer les deux dernières possibilités, nous avons reporté sur la figure VI.28 l'énergie de cohésion du manganèse en fonction de l'environnement dans lequel il se trouve. On constate que la phase α est un environnement beaucoup plus favorable au manganèse, avec une énergie de cohésion de 3.81 eV, contre 2.38 eV pour le défaut le plus stable (Mn_5), soit une différence de plus de 1.4 eV. Les nanocolonnes constituent donc des pièges pour les atomes de manganèse qui migrent sur la surface.

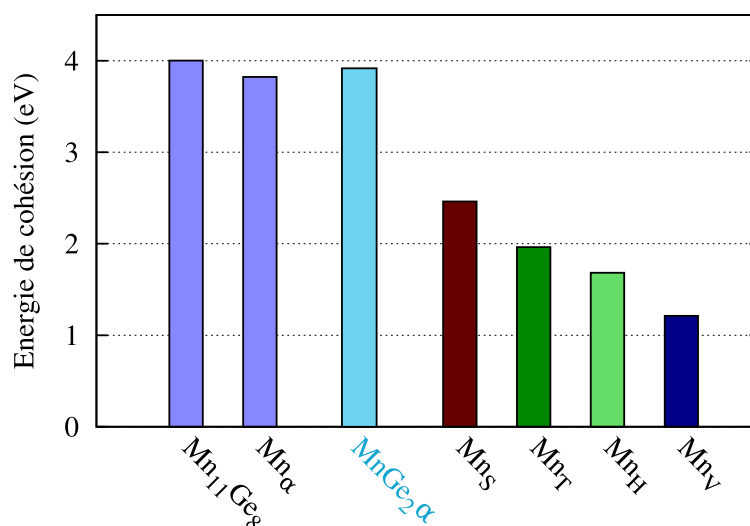


FIG. VI.28 – Énergies de cohésion du manganèse en fonction de son environnement. L'incorporation du manganèse en phase α est très favorable par rapport à la formation de défauts ponctuels.

Enfin, pour étudier la compétition entre le premier mécanisme et le troisième, il faudrait évaluer l'énergie de germes de phases α en surface, et la comparer à l'incorporation de manganèse en substitution. Nous n'avons pas fait cette étude, mais les résultats expérimentaux semblent montrer que la création de germe est favorable.

La structure interne des nanocolonnes Comme nous l'avons déjà expliqué, la concentration en manganèse dans les nanocolonnes tend vers 33% afin de minimiser la taille de la nanocolonne, et donc l'énergie d'interface. Cependant les observations de microscopie montrent trois types de phases à l'intérieur des nanocolonnes (voir Fig.I.14) : (i) une phase parfaitement contrainte, (ii) une phase présentant des dislocations à l'interface, et (iii) une phase amorphe. Nous allons expliquer cette évolution simplement en étudiant les différentes contributions à l'énergie de formation totale en fonction du diamètre d'une nanocolonne constituée de phase α . Nous avons tracé sur la figure VI.29 l'évolution de :

- ϵ_{chem}^V : l'énergie chimique par rapport aux composés plus stables comme $Mn_{11}Ge_8$: 60 meV/atome ;
- ϵ_{el}^V : l'énergie élastique de la contrainte provoquée par le germanium diamant : 20 meV/atome ;
- $\epsilon_{\alpha-Ge}^S$: l'énergie d'interface entre la phase α et le germanium diamant : 36 meV/Å² ;
- ϵ_{V-Ge}^S : l'énergie d'interface entre un composé quelconque et le germanium diamant : fixée arbitrairement à 80 meV/Å², c'est-à-dire proche d'une interface pas du tout optimale comme Mn_5Ge_3 // germanium diamant.

Ces énergies sont qualifiées de volumique (ϵ^V) ou surfacique (ϵ^S), ce qui va déterminer leur évolution en fonction du diamètre de la colonne : constantes pour les premières, décroissantes pour les secondes.

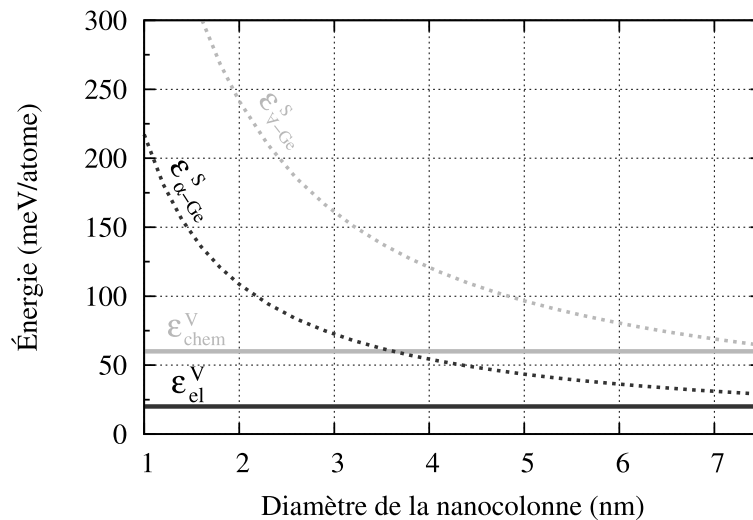


FIG. VI.29 – Évolution des différentes contributions à l'énergie de formation, en fonction du diamètre d'une nanocolonne constituée de phase α .

Regardons tout d'abord les énergies élastique ϵ_{el}^V et d'interface $\epsilon_{\alpha-Ge}^S$. Pour les petites nanocolonnes, l'énergie d'interface $\epsilon_{\alpha-Ge}^S$ est la plus grande, mais au fur et à mesure que la colonne grossit, elle devient de moins en moins importante. Ainsi, il arrive un certain diamètre où il devient intéressant de relaxer la contrainte afin de gagner sur l'énergie élastique ϵ_{el}^V , quitte à perdre un peu sur l'énergie d'interface $\epsilon_{\alpha-Ge}^S$. C'est à ce moment là qu'apparaissent les dislocations.

Il en va de même pour les énergies chimiques ϵ_{chem}^V et d'interface quelconque ϵ_{V-Ge}^S . Si pour les faibles diamètres de nanocolonne il est favorable de former une phase métastable pour s'assurer des interfaces à basse énergie, il vient une taille de colonne où il est préférable de former une phase plus stable (comme $MnGe_2^{C16}$, ou Mn_3Ge_5 ou $MnGe^{B20}$) quitte à payer en énergie d'interface. Si on compare $\epsilon_{chem}^V + \epsilon_{\alpha-Ge}^S$ à ϵ_{V-Ge}^S , le diamètre du changement se situe autour de 6 nm.

Enfin, nous expliquons la formation d'un amorphe plutôt que d'une phase définie (comme $MnGe_2^{C16}$, ou Mn_3Ge_5 ou $MnGe^{B20}$) par la basse température de croissance. En effet, nous pensons que l'amorphisation des nanocolonnes passe par la phase C16 qui se crée localement à partir de la base de germanium cubique simple. Les germes de C16 créent alors des défauts à cause de leur paramètre de maille trop différent (-13% selon c comparé au germanium diamant), et brisent l'équilibre entre énergie chimique forte et énergie d'interface faible. La nanocolonne n'est alors plus cohérente avec la matrice de germanium, et les différents germes locaux de phases GeMn ne peuvent pas s'unifier. Cette compétition entre énergie d'interface, énergie élastique et énergie chimique mène à une impasse cristallographique. Devant les hautes énergies de barrière permettant de former un composé défini, les atomes qui sont déposés par la suite forment un amorphe relativement stable¹¹, comme en témoigne l'eutectique présent à 43% sur le diagramme de phase (Fig.I.4).

On voit donc que les interfaces sont la clef du système, et que le diamètre des nanocolonnes, via le rapport surface sur volume, détermine leur composition. On comprend aussi que les grosses nanocolonnes sont forcément amorphes, et que la formation de la phase α en "pleine plaque" apparaît difficile.

Recuit et formation de précipités Grace aux données que nous avons calculées, nous nous proposons d'évaluer l'énergie totale d'une nanocolonne au cours d'un recuit, et d'en valider le mécanisme associé. Dans l'état initial, les atomes de manganèse sont inclus dans une nanocolonne de phase α , de diamètre 2 nm et de hauteur 80 nm. Après recuit, nous considérons que les mêmes manganèses sont cette fois répartis dans 4 amas sphériques de Mn_5Ge_3 . Il y a donc deux transformations qui s'opposent pour passer de l'un à l'autre : un changement de forme, et un changement de phase. Selon l'ordre de ses changements, l'étape intermédiaire entre état initial et état final va être différent. Nous avons donc considéré les deux mécanismes suivants :

1. avec l'augmentation de la température, la diffusion en volume des atomes devient possible. Ainsi, les nanocolonnes se scindent pour former des précipités moins allongés (idéalement sphériques), au rapport surface sur volume plus faible, pour minimiser leur énergie d'interface. Lorsque ces sphéroïdes sont formés, il y a transformation de phase du composé α métastable, en composé Mn_5Ge_3 , accompagné d'une diminution du volume des sphères (densité de manganèse supérieure dans Mn_5Ge_3 comparé à la phase α). L'étape intermédiaire est donc composée de 4 précipités sphériques de phase α .
2. avec l'augmentation de la température, la phase alpha se transforme en Mn_5Ge_3 en gardant sa forme nanocolonnaire, puis se scinde en 4 précipités sphériques. L'étape intermédiaire est donc ici une seule nanocolonne de Mn_5Ge_3 .

Nous avons reproduit dans le tableau VI.1 l'évolution de différentes grandeurs physiques au cours de la transformation. Il s'agit du volume totale de la phase GeMn, de la surface de son interface avec le germanium, ainsi que les énergies d'interface (E_{int}), chimique (E_{chem}) et totale (E_{tot}). Pour l'énergie d'interface, nous avons pris $36 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ pour germanium et phase α , et $80 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ pour germanium et Mn_5Ge_3 . L'énergie chimique est de $60 \text{ meV}/\text{atome}$ pour la phase α , et nulle pour

¹¹Un comportement similaire est observé pour la croissance de Mn_5Ge_3 sur germanium [111], qui forme un amorphe pour des températures de croissance inférieures à 500°C (100°C pour les nanocolonnes contrainte).

le Mn_5Ge_3 . Nous avons négligé l'énergie élastique car elle est faible devant l'énergie chimique et se comporte par ailleurs de manière quasiment identique.

État	Forme du précipité	Phase GeMn	V_{tot} (nm ³)	S_{tot} (nm ²)	E_{chem} (eV)	E_{int} (eV)	E_{tot} (eV)
Initial	1 nanocolonne	phase α	251	503	1000	1810	2809
Intermédiaire 1	4 sphères	phase α	251	306	1000	1101	2100
Intermédiaire 2	1 nanocolonne	Mn_5Ge_3	125	355	0	2841	2841
Final	4 sphères	Mn_5Ge_3	125	192	0	1539	1539

TAB. VI.1 – Evolution de différents paramètres au cours du recuit d'une nanocolonne de phase α , selon le scénario.

On constate que l'énergie de l'étape intermédiaire 1 (2100 eV) est inférieure à celle de l'état initial (2809 eV), mais supérieure à celle de l'état final (1539 eV). L'étape intermédiaire 2 au contraire ne semble pas être un chemin de transformation viable à cause de son énergie (2841 eV) supérieure à celle de l'état initial (2809 eV). On en conclut donc que le changement de forme doit précéder la transformation de phase, ce que l'on comprend bien par la simple considération des différentes énergies d'interfaces. Cependant, nous tenons à tempérer cette conclusion, en rappelant que les deux étapes de transformation ne sont sans doute pas aussi séparées dans le temps, et qu'elles doivent se chevaucher largement.

À retenir En résumé, le scénario de croissance est le suivant : Mn interstitiels en subsurface \rightarrow $GeMn_{2T} \rightarrow MnGe_2 \alpha$.

A partir du moment où suffisamment de germes de nanocolonne ont été créés (ceci est fixé par le libre parcours moyen des atomes de manganèse à la surface, donc par la température du substrat), les atomes de manganèse se font piéger sur les nanocolonnes.

La concentration en manganèse dans les nanocolonnes augmente jusqu'à 33% afin de minimiser l'énergie d'interface.

Lorsque les nanocolonnes deviennent trop grosses (en diamètre), il devient énergétiquement favorable de relaxer l'intérieur pour gagner en énergie chimique et élastique, quitte à perdre en énergie d'interface. Le désordre ainsi créé couplé à la basse température de la croissance fait pousser un amorphe relativement stable.

En ce qui concerne le recuit, nos calculs semblent montrer que l'étape de changement de forme (de nanocolonnes en précipités sphériques) précède le changement de phase (passage de la phase α au composé Mn_5Ge_3).

VI 4.2) Des expériences pour révéler la phase α

Nous avons montré pourquoi les techniques expérimentales utilisées avaient échoué dans l'identification de la phase α , et nous n'avons donc pas à l'heure actuelle de preuve directe qui confirme notre hypothèse. Or sa confirmation ne pourra venir que de l'expérience. Il faut donc, maintenant que l'on sait ce que l'on doit chercher, trouver un moyen de détecter cette phase. Nous en proposons ici deux : la microscopie en champ sombre et la canalisation.

Afin d'optimiser les chances de réussite et la clarté des résultats, nous pensons qu'il faut faire les expériences sur les petites nanocolonnes parfaitement cristallines, et dans les échantillons où

elles sont en grand nombre, ceci afin de maximiser la force du signal recherché. Nous proposons un échantillon de concentration totale en manganèse de 7% et de température de croissance de 100°C. Les nanocolonnes y occuperaient une fraction volumique de 14%, ce qui reste faible mais détectable.

Microscopie en champ sombre L'idée est ici de repérer dans les nanocolonnes le réseau cubique simple du germanium qui forme la phase α . Il a en effet un paramètre de maille deux fois plus grand que le germanium diamant en projection. Comme nous l'avons dit, la diffraction ne montre rien car l'échantillon est observé dans son ensemble, avec tous les variants de la phase α superposés. La microscopie électronique en transmission (TEM) au contraire permet de cibler une zone particulière. Or de par le principe du (TEM), le faisceau d'électrons forme à la sortie de l'échantillon un diagramme de diffraction, avant d'être focalisé pour former une image dans l'espace réel. La technique du champ sombre consiste à ne laisser passer qu'un pic du diagramme de diffraction, et à observer l'image réelle formée. On voit alors la contribution de chaque pic de diffraction à l'image réelle. Par exemple la sélection d'un pic du réseau cubique simple va montrer en clair les cubiques, et les zones non cubiques seront sombres.

Une telle expérience a déjà été effectuée par Ahlers *et al.* [30, 12] sur un échantillon GeMn réalisé par MBE à basse température, et contenant 5% de manganèse. Il est observé dans cet échantillon la formation de précipités s'approchant des nanocolonnes, mais qui ne sont pas jointifs de bout en bout de la croissance (voir Fig. VI.30(a)). La technique de microscopie en champ sombre montre la présence de précipités de Mn_5Ge_3 (Fig. VI.30(b)) en sélectionnant une raie de diffraction caractéristique du Mn_5Ge_3 . Lorsque c'est la raie (002) qui est choisie, les précipités riches en manganèse apparaissent plus clairs que le germanium diamant (Fig. VI.30(d)). Or la raie (002) est interdite en diffraction dans le diamant, mais elle est présente en microscopie à cause des diffusions multiples. Cependant, les zones riches en manganèse sont plus claires. Cela signifie donc ou bien qu'il y a plus de matière dans les précipités, ou bien que la (002) n'est pas une raie de diffusion multiple dans les nanocolonnes (d'où sa plus forte intensité), ce qui prouverait la présence d'une structure cubique simple de paramètre de maille deux fois plus grand que celui du germanium diamant.

Les résultats de Ahlers ne semblent pas avoir été interprétés dans ce sens, probablement parce que les auteurs n'envisageaient pas à un tel résultat. Il n'en sont pas moins encourageants, même si une étude plus complète ayant pour but de trouver la phase α semble indispensable.

La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford, ou RBS Un tout autre type d'expérience serait intéressant pour confirmer la présence de phase α et par là même invalider l'hypothèse des phases de défauts. Il s'agit de la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS pour *Rutherford backscattering spectrometry*). L'expérience consiste à projeter un faisceau parallèle de noyaux d'hélium sur un cristal, et à étudier la rétrodiffusion de ces derniers par les atomes du cristal en fonction de l'orientation du faisceau. En effet, lorsque le faisceau d'ions est désorienté par rapport au cristal, tous les ions projetés finissent par rencontrer un noyau du cristal, et sont rétrodiffusés. On a alors un signal de rétrodiffusion maximal. Au contraire, lorsque le faisceau d'ions est aligné avec une direction cristallographique, les atomes du cristal sont alignés les uns derrière les autres, ce qui réduit leur section efficace globale, et la rétrodiffusion diminue fortement. On parle alors de canalisation, comme montré sur la figure VI.31.

Le but est de détecter les atomes qui ne sont pas alignés sur le réseau cristallin, donc notamment les interstitiels. En étudiant la canalisation dans plusieurs directions cristallographiques bien choisies, on peut remonter à la position des impuretés dans la maille. En effet, dans la maille diamant par exemple, l'interstitiel tétraédrique est visible dans la direction [110] mais pas dans la direction

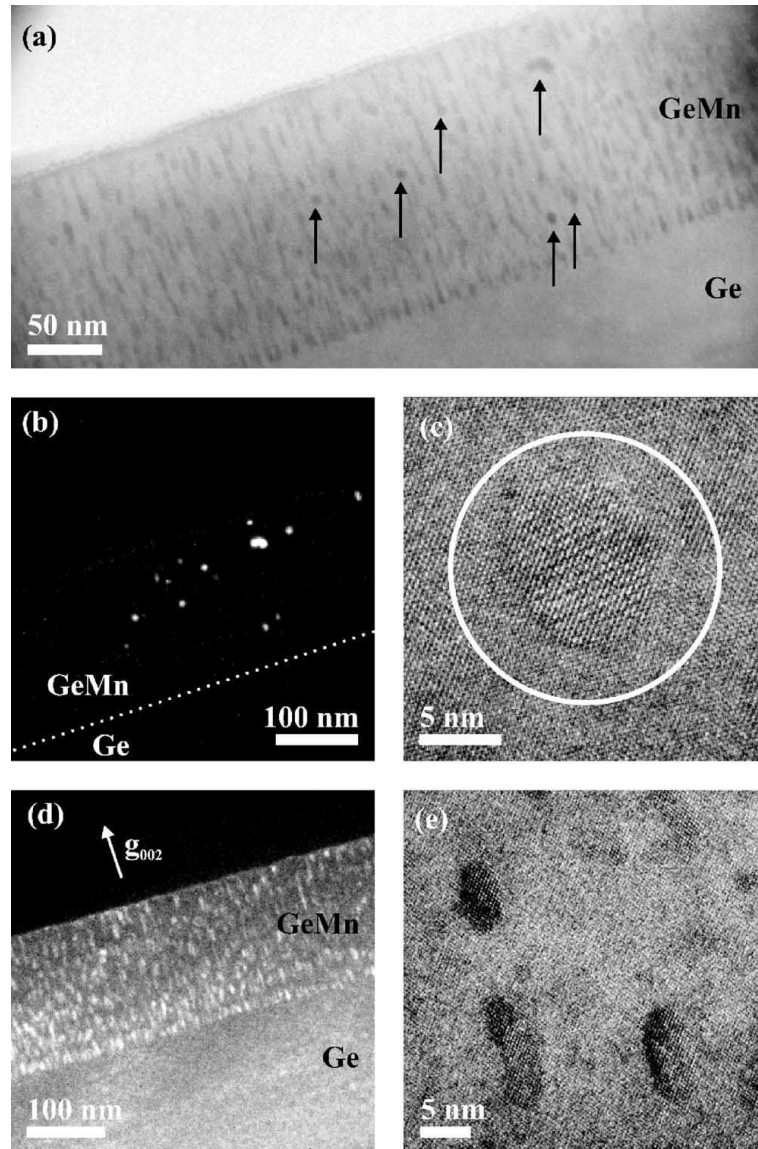


FIG. VI.30 – Images TEM dans la direction $[110]$ d'un échantillon réalisé par MBE à basse température, et contenant 5% de manganèse. (a) Image TEM d'ensemble. Les flèches montent les précipités de Mn_5Ge_3 . (b) Image en champ sombre en sélectionnant une raie de diffraction caractéristique du Mn_5Ge_3 . (c) Image HR-TEM d'un précipité de Mn_5Ge_3 . (d) Image en champ sombre en sélectionnant la raie (002) interdite du germanium diamant. (e) Image HR-TEM des précipité riches en manganèse. Figure tirée de [12].

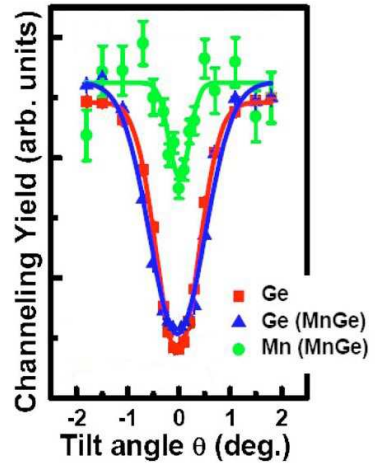


FIG. VI.31 – Mesure de canalisation dans la direction $[100]$ d'un échantillon contenant 10% de manganèse, réalisé par MBE à basse température. Figure tirée de [111].

$[100]$. Au contraire, un interstitiel hexagonal est visible dans les deux directions, et un substitutionnel n'est visible dans aucune. De plus, en mesurant l'énergie des ions rétrodiffusés, on a accès à la masse des noyaux diffuseurs, et donc à leur espèce chimique.

Dans le cas de la maille α , une signature caractéristique est la présence d'atomes de germanium en position interstitielle tétraédrique (voir la figure VI.23). Il faudrait donc pour les voir effectuer plusieurs mesures, dans les directions $[100]$, $[110]$ voire même si possible $[112]$. Or, des mesures présentées par Li *et al.* [111] ont été réalisées sur un système qui semble similaire : une couche de GeMn contenant 10% de manganèse, réalisé par MBE à basse température, avec présence de précipités cohérents sur la matrice. Malheureusement, ces mesures ont été faites dans l'idée de démontrer la présence d'un DMS inhomogène, et les paramètres expérimentaux choisis ne permettent pas de tirer de conclusion concernant notre hypothèse. La figure VI.31 ne montre par ailleurs la canalisation que dans la direction $[100]$. Quoiqu'il en soit, les résultats qu'ils présentent ne valident pas l'hypothèse d'un DMS inhomogène.

De plus, dans la phase α , les atomes de germanium ne sont pas exactement positionnés sur le réseau diamant, mais sont décalés de 0.25 Å vers le haut (paramètre z sur la figure VI.9). Il sera donc nécessaire de coupler les mesures expérimentales avec des simulations de canalisation (de type Monte Carlo) pour s'assurer une bonne interprétation des résultats, à la manière de ce que nous avons fait pour la spectroscopie d'absorption de rayon-X

VI 5 Conclusion

Ce dernier chapitre était consacré à la présentation de notre hypothèse de la structure interne des nanocolonnes. Nous l'avons débuté avec une exploration sélective de différentes structure cristallines guidée par des considérations à la fois chimiques et structurales. Cela nous a permis de mettre à jour deux nouveaux composés GeMn métastables riches en germanium, à des énergies de formation relativement faibles. Le composé le plus stable, MnGe_2 C16 (isostructural à FeGe_2), ne semble pas compatible avec les données expérimentales de par sa structure. Sa maille cristalline présente en effet un désaccord de paramètre de maille de -13% avec le germanium diamant. Ses

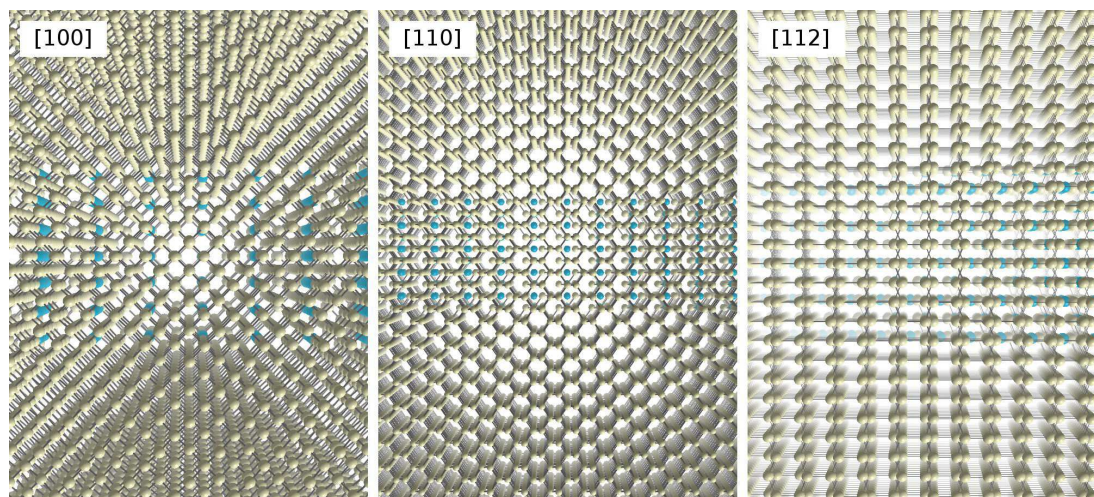


FIG. VI.32 – Vue du cristal diamant contenant une nanocolonne horizontale de phase α selon trois orientations cristallines différentes. On voit que dans la direction $[100]$, les atomes de la nanocolonne sont cachés par les atomes du réseau, contrairement aux deux autres orientations, où des atomes de germanium et de manganèse apparaissent. Une expérience de spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) devrait permettre de retrouver ces caractéristiques dans les échantillons, et donc de valider la phase α .

propriétés magnétiques sont cependant intéressantes, puisque sa température de Curie simulée est comprise entre 200K et 320K. Le second composé, MnGe_2 α (isostructural à FeSi_2), est plus pertinent pour les nanocolonnes puisqu'il présente un désaccord de maille inférieur à quelque pour cent dans toutes les directions, et un volume de maille seulement 1.7% supérieur au germanium diamant. Il fait partie d'une famille de composés basée sur le germanium en maille cubique simple, dans lequel les atomes de manganèse se placent en position interstitielle au centre de certains cubes. L'exploration de différentes occupations des cubes de germanium nous a montré qu'ils devaient se ranger par plan, en occupant un sur deux. De plus, le peuplement de chacun de ces plans pouvait varier de 50% à 100% tout en conservant la même énergie de formation, conférant aux phases α un domaine de stabilité pratiquement uniforme entre 20% et 33% de manganèse. Enfin, une étude des propriétés de spectroscopie d'absorption de rayon-X montre le bon accord avec les mesures expérimentales, tant simulées qu'ajustées.

L'étape suivante a naturellement consisté à étudier en détail l'interface de cette phase MnGe_2 α avec le germanium diamant, et ses conséquences sur le système. Nous avons pu montrer que le composé forme avec le germanium diamant une interface d'énergie relativement faible ($35 \text{ meV}/\text{\AA}^2$) contrairement au Mn_5Ge_3 (plus de $80 \text{ meV}/\text{\AA}^2$). Nous en avons conclu que cela favorisait la formation du composé riche en germanium dans les précipités de petite taille. De plus, la différence d'énergie selon l'orientation de l'interface nous permet de supposer que l'axe c de la phase α est aligné avec l'axe des nanocolonnes, et la direction de croissance. Nous avons enfin trouvé une interface à énergie quasi nulle qui permet de changer le variant de la phase α par rapport au germanium diamant.

Nous sommes ensuite revenu sur les résultats expérimentaux, et avons montré que le changement de modèle influait sur les résultats de mesure. La concentration en manganèse dans les nanocolonnes a ainsi été ramenée à l'intervalle 15% – 35%, c'est-à-dire en parfait accord avec les phases α . Puis nous avons proposé une explication à l'échec des mesures expérimentales à détecter

cette phase, en faisant intervenir une parois d'antiphase à faible énergie dans la phase α . Enfin, nous avons proposé un scénario de croissance des nanocolonnes, qui est cohérent à la fois avec les calculs et les données expérimentales.

Nous avons conclu par la proposition de deux nouvelles expériences qui devraient permettre de mettre à jour expérimentalement la phase α : la microscopie en champ sombre et la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford, ou RBS. Elles ont toute deux déjà été réalisées sur des systèmes proches. Le résultat de l'une d'elles semble confirmer notre hypothèse, alors que les paramètres non adaptés de l'autre ne permettent pas de tirer de conclusion, et nous encouragent à refaire l'expérience.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Cette thèse a porté sur l'étude de semiconducteurs magnétiques dilués à base de germanium et de manganèse, dans lesquels sont observées de fortes inhomogénéités de la concentration du métal de transition. En effet, des expériences de croissance de couches $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ réalisées en 2006 ont mis en évidence la formation de nanocolonnes riches en manganèse (entre 30% et 50%) entourées d'une matrice de germanium diamant, dont les propriétés magnétiques semblaient pour certaines remarquables. Cependant, malgré de nombreuses caractérisations effectuées, les propriétés structurales de ces nanocolonnes n'ont pu être révélées par des méthodes purement expérimentales. En effet, le paradoxe de ce système vient du caractère très ordonné observé en microscopie, qui s'oppose au désordre évident constaté en spectroscopie d'absorption de rayon-X et en diffraction. Il a ainsi été fait appel à la simulation pour apporter un éclairage nouveau sur le système. Du fait de la grande complexité du problème, nous avons donc dès le départ pris le parti d'une approche extrêmement multicritère dans notre recherche, en nous basant sur plusieurs méthodes de simulation pour multiplier les points de comparaison à l'expérience. Nous avons ainsi travaillé en collaboration étroite avec les équipes de croissance¹², de mesures de XAS¹³, de mesures de XMCD et de diffraction¹⁴, et des expériences de microscopie¹⁵.

Nous avons dans ce manuscrit commencé par mettre en place les outils de simulation, puis continué par une étude approfondie du système afin de mieux l'appréhender, qui nous a aussi permis de tester nos méthodes, et nous avons terminé avec la recherche à proprement parler de la structure cristalline des nanocolonnes, en étroite collaboration avec la recherche expérimentale.

Une étude complète Grâce à une description précise de toutes les méthodes numériques à notre disposition, nous montrons que l'utilisation du formalisme PAW est un atout majeur dans l'étude du système GeMn. Nous expliquons ensuite comment générer des pseudopotentiels efficaces pour le germanium et le manganèse, puis nous montrons que le choix de la GGA comme fonctionnelle d'échange-corrélation est le plus indiqué pour le système GeMn. Nous mettons enfin à jour un comportement non physique des pseudopotentiels HGH ([74, 100]) du manganèse sans les électrons de semi-cœur.

Une fois les outils de simulation mis en place, nous pouvons procéder à une première exploration du système avec nos outils numériques. L'identification et l'analyse préalables des composés GeMn connus nous permettent de montrer une corrélation directe entre la compacité et la concentration en manganèse, que nous attribuons au comportement chimique différent des deux espèces.

¹²T. Devillers et M. Jamet (DSM/INAC/SP2M/NM), C. Porret, A. Jain et A. Barski (DSM/INAC/SP2M/SINAPS)

¹³M. Rovezzi et F. d'Acapito (BM08/ESRF)

¹⁴S. Tardif (Institut Néel), V. Favre-Nicolin (UJF), S. Cherifi, J. Cibert (Institut Néel)

¹⁵E. Prestat, P. Bayle-Guillemaud (DSM/INAC/SP2M/LEMMA)

L'utilisation de la DFT sur ce système pathologique se révèle efficace, puisqu'elle décrit correctement les données structurales, magnétiques et énergétiques des composés connus. On observe toutefois une erreur engendrée par la méthode sur les paramètres physiques : $\pm 3\%$ sur le paramètre de maille moyen, $\pm 0.5\mu_B/\text{Mn}$ sur les moments magnétiques et 40 meV/atome sur l'énergie. De plus, les calculs montrent que l'utilisation des électrons de semi-cœur n'est pas indispensable, et n'a de sens que si elle est appliquée aux deux espèces chimiques. Nous présentons un modèle thermodynamique simple qui permet de comparer l'énergie de n'importe quelle phase GeMn, et ainsi d'étudier la stabilité. Il permet par ailleurs de donner une réponse naturelle à la question de l'énergie de référence du manganèse pour le calcul de défauts ponctuels : il faut prendre les composés $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ et germanium diamant comme référence. Enfin, dans le système ternaire $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$, ce modèle autorise une comparaison de l'énergie de formation de n'importe quel défaut, qui montre finalement que la saturation de la T_C a une origine énergétique, avec une augmentation de l'énergie de formation des interstitiels de carbone.

Concernant la problématique principale de la thèse, c'est-à-dire la détermination de la structure atomique des nanocolonnes, nous étudions dans un premier temps l'hypothèse expérimentale. Elle repose sur les observations de microscopie et de diffraction, et consiste simplement à considérer la maille diamant du germanium, présentant localement une agglomération de défauts ponctuels. Nous montrons tout d'abord que les défauts isolés de manganèse ont une énergie de formation supérieure à 1.5 eV/Mn. Ensuite, grâce à une exploration exhaustive des arrangements atomiques, nous proposons une phase à base de défauts interstitiels tétraédriques et substitutionnels (que nous nommons nTmS), qui est particulièrement basse en énergie parmi tous nos calculs. En effet, les défauts se combinent et font baisser l'énergie de formation moyenne jusqu'à 1eV/Mn. Cela reste élevé, puisque certaines simulations de grande taille montrent un effondrement de la structure. Le plus problématique pour cette hypothèse vient de l'évolution de l'énergie de formation en fonction de la température qui ne présente pas de minimum autour de 30% – 50%, alors que cette caractéristique est indispensable à toute décomposition spinodale.

D'un autre côté, nous proposons une nouvelle hypothèse selon laquelle les nanocolonnes sont constituées d'un composé métastable MnGe_2 , non basé sur le germanium diamant. Il est isostructural à $\text{FeSi}_2 \alpha$, et sa maille est très proche de celle du diamant. Nous montrons qu'il existe en fait toute une famille de composés basés sur le germanium cubique simple, dans lesquels les atomes de manganèse occupent partiellement les sites interstitiels au centre des cubes. Leur énergie de formation est par ailleurs constante autour de 60 meV/atome sur une gamme de concentration allant de 20% à 33%, ce qui satisfait aux hypothèses d'une décomposition spinodale. Grâce à une étude systématique, nous trouvons une énergie d'interface avec le germanium diamant de $35 \text{ meV}/\text{Å}^2$, à comparer avec les $80 \text{ meV}/\text{Å}^2$ dans le cas du Mn_5Ge_3 . Nous en déduisons tout d'abord que des nanocolonnes de MnGe_2 sont beaucoup plus stables qu'un semiconducteur magnétique dilué, dès que les concentrations en manganèse dépassent quelques dixièmes de pour cent. Ces précipités de MnGe_2 s'avèrent par ailleurs bien plus stables que de simples assemblages de défauts. Nous montrons enfin que les nanocolonnes de MnGe_2 sont favorisées par rapport aux composés connus ($\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ ou Mn_5Ge_3) à cause de leur fort rapport surface sur volume ($\sim 2\text{nm}^{-1}$), qui compense leur caractère métastable par une énergie d'interface avec le germanium bien inférieure.

Concernant les propriétés magnétiques des matériaux, nous obtenons de bons résultats avec notre méthode d'évaluation de la température de Curie, puisque nous arrivons à reproduire l'augmentation de la T_C du composé $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$. Nous constatons cependant que l'erreur sur les coordonnées atomiques induite par les calculs DFT est incompatible avec l'extrême sensibilité aux distances des interactions magnétiques. Nous estimons néanmoins la température de Curie du composé ferrimagnétique nTmS à quelques centaines de K, et celle du composé ferromagnétique MnGe_2 à moins d'une centaine de K, avec des moments magnétiques moyens proches dans les deux cas

de $1\mu_B/\text{Mn}$. Ces résultats sont compatibles avec les valeurs expérimentales des nanocolonnes dites “basse- T_C ”. Concernant les nanocolonnes “haute- T_C ”, nous ne parvenons pas à expliquer leur comportement, dans la mesure où le moment de $5\mu_B/\text{Mn}$ mesuré (valeur maximale pour le manganèse) n’est observé dans aucun des composés GeMn que nous avons étudiés.

Enfin, nous montrons que la spectroscopie d’absorption de rayons X (XAS) au seuil K du manganèse est très perturbée par la présence de nombreux défauts et interfaces (dans certains échantillons, jusqu’à 50% des atomes de manganèse se situent à la surface d’une nanocolonne). Cependant, malgré ces difficultés, l’analyse directe des mesures expérimentales, ainsi que la comparaison des simulations aux données brutes semblent confirmer la présence de la phase $\text{MnGe}_2 \alpha$ et infirmer celle d’un composé de défaut, notamment dans la partie XANES.

À la lumière de ces différents résultats, nous pouvons réinterpréter certaines données expérimentales, telles que la concentration en manganèse dans les nanocolonnes. Elle est en effet réévaluée en tenant compte de la compacité, et tombe à 15%–35%, soit en parfait accord avec la gamme de stabilité des phases de type $\text{MnGe}_2 \alpha$. De même, en faisant intervenir une interface qui joue le rôle de paroi d’antiphase dans le composé $\text{MnGe}_2 \alpha$, il devient possible d’expliquer la non-détection de la phase malgré les multiples expériences de caractérisation effectuées.

Nous montrons donc que l’hypothèse expérimentale originale de concentration de défauts sur le réseau diamant est peu probable, et que la présence de la phase $\text{MnGe}_2 \alpha$ semble au contraire cohérente avec les résultats expérimentaux. Cependant, nous n’avons pas de preuve positive de la présence du composé $\text{MnGe}_2 \alpha$ dans les échantillons, et une confirmation expérimentale reste à trouver. Nous proposons pour cela deux voies, que sont la microscopie en champ sombre et la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS). Dans le premier cas, il faudrait être en vue 110, et se placer sur la raie [002], interdite dans le diamant, mais pas dans le germanium cubique simple. Cette expérience a déjà été effectuée par un autre groupe [12] et semble confirmer nos résultats, bien que cela n’ait pas été remarqué par les auteurs. L’autre voie a aussi été explorée [111], mais seul le résultat de canalisation dans une direction a été publié, ce qui empêche toute application à notre cas. Une étude plus approfondie reste donc nécessaire dans les deux cas.

Perspectives Nous avons mentionné dans le dernier chapitre une étude en cours¹⁶ concernant la simulation de grandes cellules, contenant plusieurs dizaines de nanocolonnes, et des centaines de milliers d’atomes. En effet, un certain nombre d’expériences sont couplées à des méthodes de simulation qui nécessitent comme donnée d’entrée la position des atomes, et des cellules de simulation aussi grosses que possible. Or, nos méthodes *ab initio* se limitent à la centaine d’atomes. La possibilité de relaxer la structure d’une ou plusieurs nanocolonnes pourrait notamment permettre de réaliser des simulations de TEM et de diffraction en prenant en compte l’effet des contraintes, des simulations de spectre XAS d’une nanocolonne entière, de canalisation RBS... Cela sera possible puisque nous avons un modèle de la structure atomique des nanocolonnes, et que des potentiels empiriques ont été créés pour mimer son comportement. Ce travail va être poursuivi afin de raffiner encore les potentiels, pour pouvoir fournir des coordonnées atomiques plus fidèles à la réalité, ou du moins aux calculs *ab initio*, et ainsi améliorer la qualité des comparaisons théorie – expérience.

En ce qui concerne les suites à donner à la thématique de cette thèse, nous voyons encore plusieurs axes à explorer en utilisant les mêmes outils. En premier lieu, il semble indispensable de procéder à une étude plus complète de la température de Curie des phases α , avec prise en compte du désordre et des variants. Nous pensons aussi à l’étude de la nucléation des germes de phases α , à l’exploration de défauts nouveaux mettant en jeux des interstitiels de germanium et au calcul d’énergie des barrières à l’aide d’outils type NEB. Cela pourrait permettre de comprendre

¹⁶Étude menée par F. Lançon (CEA/INAC/SP2M/L_Sim).

pourquoi certaines expériences font état de nanocolonnes [88, 48] quand d'autres n'obtiennent que des précipités de forme allongée non continus [30, 12, 111].

On peut aussi penser à la simulation directe d'une nanocolonne en *ab initio*, puisqu'un calcul en prenant un diamètre de 1nm avec une distance de 2.3 nm entre nanocolonnes peut être réalisé avec seulement 108 atomes. Cela permettrait notamment de vérifier le modèle de l'énergie chimique (ϵ_{chem}) et de l'énergie d'interface (ϵ_{int}).

Enfin, il semble indispensable de vérifier l'applicabilité de nos découvertes aux autres métaux de transition, ainsi qu'au silicium. En effet, deux études expérimentales du système SiMn montrant des précipités riches en manganèse donnent des caractéristiques qui ne sont pas sans rappeler les phases α : 8 premiers voisins autour des atomes de manganèse et une forme de seuil remarquable dans une étude seulement XAS [186], une quantité de silicium constante et un surplus de manganèse dans les précipités (par EELS et ADF) ainsi qu'une canalisation parfaite dans la direction [100] dans une étude plus complète [199]. Le système SiMn est d'autant plus intéressant que le composé $FeSi_2$ est stable et que les interstitiels sont les défauts de plus basse énergie.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Abinit website, documentation / tutorial / paw2, http://www.abinit.org/documentation/helpfiles/for-v5.8/tutorial/lesson_paw2.html.
- [2] Abinit website, ultrasoft pseudopotential section, <http://www.abinit.org/downloads/paw/uspp/pawtable.html>.
- [3] Forschungszentrum dresden-rossendorf (fzd) website, <http://www.fzd.de/db/cms>.
- [4] Hasylab website, <http://hasylab.desy.de/>.
- [5] Pwscf pseudopotential download page, <http://www.pwscf.org/pseudo.htm>.
- [6] Rutgers state university website, <http://www.physics.rutgers.edu/dhv/uspp/>.
- [7] Web site of goodfellow cambridge limited, <http://www.goodfellow.com/e/germanium.html>.
- [8] Web site of ioffe institute, <http://www.ioffe.rssi.ru/sva/nsm/semicond/ge/mechanic.html>.
- [9] Wikimedia commons, <http://commons.wikimedia.org/>.
- [10] *Magnetism and the Chemical Bond*. Interscience, New York, 1963.
- [11] ADAMO, C., AND BARONE, V. Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters : The mpw and mpw1pw models. *Journam of Chemical Physics* 108 (1998), 664.
- [12] AHLERS, S., BOUGEARD, D., SIRCAR, N., ABSTREITER, G., TRAMPERT, A., OPEL, M., AND GROSS, R. Magnetic and structural properties of gexmn1-x films : Precipitation of intermetallic nanomagnets. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 74, 21 (2006), 214411.
- [13] ANISIMOV, V. I., ARYASETIAWAN, F., AND LICHTENSTEIN, A. I. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems : the lda+u method. *Journal of Physics : Condensed Matter* 9, 4 (1997), 767–808.
- [14] ANKUDINOV, A. L. *Relativistic Spin-dependent X-ray Absorption Theory*. PhD thesis, University of Washington, 1996.
- [15] ANKUDINOV, A. L., RAVEL, B., REHR, J. J., AND CONRADSON, S. D. Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure. *Phys. Rev. B* 58, 12 (Sep 1998), 7565–7576.
- [16] APPELBAUM, I., HUANG, B., AND MONSMA, D. J. Electronic measurement and control of spin transport in silicon. *Nature* 447 (2007), 295–298.
- [17] ARANTES, J. T., DA SILVA, A. J. R., FAZZIO, A., AND ANTONELLI, A. Theoretical investigation of a mn-doped si/ge heterostructure. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 75, 7 (2007), 075316.
- [18] ASHCROFT, N. W., AND MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, Florida, 1976.

- [19] BAIBICH, M. N., BROTO, J. M., FERT, A., VAN DAU, F. N., PETROFF, F., ETIENNE, P., CREUZET, G., FRIEDERICH, A., AND CHAZELAS, J. Giant magnetoresistance of (001)fe/(001)cr magnetic superlattices. *Phys. Rev. Lett.* 61, 21 (Nov 1988), 2472–2475.
- [20] BECHMANN, R., AND HEARMON, R. *LANDOLT-BÖRNSTEIN, Numerical data and functional relationships in science and technology*, vol. 1 of *Group III : crystal and solid state physics*. SPRINGLER-VERLAG, 1966.
- [21] BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A* 38 (1988), 3098.
- [22] BERNARDINI, F., PICOZZI, S., AND CONTINENZA, A. Energetic stability and magnetic properties of mn dimers in silicon. *Applied Physics Letters* 84, 13 (2004), 2289–2291.
- [23] BERNASCONI, M., AND ET AL. The parameters a and σ for the penalty function in this reference are equal to 80 and 2 ry, respectively. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (1995).
- [24] BIEGGER, E., STÄHELI, L., FONIN, M., RÜDIGER, U., AND DEDKOV, Y. S. Intrinsic ferromagnetism versus phase segregation in mn-doped ge. *Journal of Applied Physics* 101, 10 (2007), 103912.
- [25] BIHLER, C., CIATTO, G., HUEBL, H., MARTINEZ-CRIADO, G., KLAR, P. J., VOLZ, K., STOLZ, W., SCHOCH, W., LIMMER, W., FILIPPONE, F., BONAPASTA, A. A., AND BRANDT, M. S. Local structure of Mn in hydrogenated Ga_{1-x}Mn_xAs. *Phys. Rev. B* 78, 23 (December 2008), 235208.
- [26] BIHLER, C., JAEGER, C., VALLAITIS, T., GJUKIC, M., BRANDT, M. S., PIPPEL, E., WOLTERS DORF, J., AND GÖSELE, U. Structural and magnetic properties of mn₅ge₃ clusters in a dilute magnetic germanium matrix. *Applied Physics Letters* 88, 11 (2006), 112506.
- [27] BINASCH, G., GRÜNBERG, P., SAURENBACH, F., AND ZINN, W. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Phys. Rev. B* 39, 7 (Mar 1989), 4828–4830.
- [28] BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* 50, 24 (Dec 1994), 17953–17979.
- [29] BOTTIN, F., LEROUX, S., KNYAZEVA, A., AND ZERAH, G. Large scale ab initio calculations based on three levels of parallelization. *Comput. Mat. Science* 42 (2008), 329.
- [30] BOUGEARD, D., AHLERS, S., TRAMPERT, A., SIRCAR, N., AND ABSTREITER, G. Clustering in a precipitate-free gemn magnetic semiconductor. *Physical Review Letters* 97, 23 (2006), 237202.
- [31] BURKHANOV, A., NOVOGRUDSKIY, V., AND FAKIDOV, I. Thermal expansion of textured specimens of mn₃ge₂. *Fiz. Met. Metalloved* 42, 4 (1976), 889–891.
- [32] CALISTE, D. *Simulation multi-échelle de la diffusion des défauts dans les semi-conducteurs Si et SiGe*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, 2005.
- [33] CASTELLIZ, L. Kristallstruktur von mn₅ge₃ und einiger ternärer phasen mit zwei Übergangselementen. *Monatshefte für Chemie* 84 (1953), 765–776.
- [34] CHEN, H., ZHU, W., KAXIRAS, E., AND ZHANG, Z. Optimization of mn doping in group-iv-based dilute magnetic semiconductors by electronic codopants. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 79, 23 (2009), 235202.
- [35] CHEN, H., ZHU, W., KAXIRAS, E., AND ZHANG, Z. Optimization of mn doping in group-iv-based dilute magnetic semiconductors by electronic codopants. *Physical Review B* 79, 23 (2009), 235202.

- [36] CHO, S., CHOI, S., HONG, S. C., KIM, Y., KETTERSON, J. B., KIM, B.-J., KIM, Y. C., AND JUNG, J.-H. Ferromagnetism in mn-doped ge. *Phys. Rev. B* 66, 3 (Jul 2002), 033303.
- [37] CHO, Y. J., KIM, C. H., KIM, H. S., LEE, W. S., PARK, S.-H., PARK, J., BAE, S. Y., KIM, B., LEE, H., AND KIM, J.-Y. Ferromagnetic ge_{1-x}mx (m = mn, fe, and co) nanowires. *Chemistry of Materials* 20, 14 (2008), 4694–4702.
- [38] COHEN, M. L., AND HEINE, V. *Solid State Physics*, vol. 24. Academic, New York, 1970.
- [39] CONTINENZA, A., PROFETA, G., AND PICOZZI, S. Transition metal doping and clustering in ge. *Applied Physics Letters* 89, 20 (2006), 202510.
- [40] CONTINENZA, A., PROFETA, G., AND PICOZZI, S. Transition metal impurities in ge : Chemical trends and codoping studied by electronic structure calculations. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 73, 3 (2006), 035212.
- [41] CONTINENZA, A., PROFETA, G., AND PICOZZI, S. Transition metal doping in ge. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 310, 2, Part 3 (2007), 2147 – 2149. Proceedings of the 17th International Conference on Magnetism, The International Conference on Magnetism.
- [42] CUBIOTTI, G., KUCHERENKO, Y., YARESKO, A., PERLOV, A., AND ANTONOV, A. The effect of the atomic relaxation around defects on the electronic structure and optical properties of β -sic. *Journal of Physics : Condensed Matter* 11, 10 (1999), 2265–2278.
- [43] DA SILVA, A. J. R., FAZZIO, A., AND ANTONELLI, A. Stabilization of substitutional mn in silicon-based semiconductors. *Phys. Rev. B* 70, 19 (Nov 2004), 193205.
- [44] DARUKA, I., AND TERSOFF, J. Self-assembled superlattice by spinodal decomposition during growth. *Phys. Rev. Lett.* 95, 7 (Aug 2005), 076102.
- [45] DATTA, S., AND DAS, B. Electronic analog of the electro-optic modulator. *Applied Physics Letters* 56, 7 (1990), 665–667.
- [46] DE PADOVA, P., AYOUB, J.-P., BERBEZIER, I., PERFETTI, P., QUARESIMA, C., TESTA, A. M., FIORANI, D., OLIVIERI, B., MARIOT, J.-M., TALEB-IBRAHIMI, A., RICHTER, M. C., HECKMANN, O., AND HRICOVINI, K. Mn_{0.06}ge_{0.94} diluted magnetic semiconductor epitaxially grown on ge(001) : Influence of mn₅ge₃ nanoscopic clusters on the electronic and magnetic properties. *Physical Review B* (2008).
- [47] DEVILLERS, T. *Etude des propriétés physiques des phases de Ge_{1-x}Mnx ferromagnétiques pour l'électronique de spin*. PhD thesis, Université Joseph Fourier - Grenoble, 2008.
- [48] DEVILLERS, T., JAMET, M., BARSKI, A., POYDENOT, V., BAYLE-GUILLEMAUD, P., BELLET-AMALRIC, E., CHERIFI, S., AND CIBERT, J. Structure and magnetism of self-organized ge_{1-x}mnx nanocolumns on ge(001). *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 76, 20 (2007), 205306.
- [49] DIETL, T., OHNO, H., AND MATSUKURA, F. Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors. *Phys. Rev. B* 63, 19 (Apr 2001), 195205.
- [50] EBERT, H., AND ZELLER, R. The spr-tb-kkr package, <http://olymp.cup.uni-muenchen.de/ak/ebert/spr-tb-kkr>.
- [51] ECKERLIN, P., AND KANDLER, H. *LANDOLT-BÖRNSTEIN, Numerical data and functional relationships in science and technology*, p 15. SPRINGLER-VERLAG, 1971.
- [52] ECKERLIN, P., AND KANDLER, H. *LANDOLT-BÖRNSTEIN, Numerical data and functional relationships in science and technology*, p 6. SPRINGLER-VERLAG, 1971.
- [53] ECKERLIN, P., AND KANDLER, H. *LANDOLT-BÖRNSTEIN, Numerical data and functional relationships in science and technology*, p 626-627. SPRINGLER-VERLAG, 1971.
- [54] ELLNER, M. Kristallstrukturdaten von Mn₂Ge. *Journal of Applied Crystallography* 13, 1 (Feb 1980), 99–100.

- [55] FANGET, S. *Matériaux et hétérostructures à base de nitrures d'éléments III en phase cubique et hexagonale pour l'optoélectronique*. PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2002.
- [56] FERT, A., AND JAFFRÈS, H. Conditions for efficient spin injection from a ferromagnetic metal into a semiconductor. *Phys. Rev. B* 64, 18 (Oct 2001), 184420.
- [57] FORSYTH, J. B., AND BROWN, P. J. The spatial distribution of magnetisation density in mn₅ge₃. *Journal of Physics : Condensed Matter* 2, 11 (1990), 2713.
- [58] FUJII, S., ISHIDA, S., AND ASANO, S. Band calculations for non-collinear spin arrangements in gamma-phase manganese-iron alloys. *Journal of the Physical Society of Japan* 60, 12 (1991), 4300–4310.
- [59] FUKUSHIMA, T., SATO, K., KATAYAMA-YOSHIDA, H., AND DEDERICHS, P. H. Ab initio study of spinodal decomposition in (zn, cr)te. *physica status solidi (a)* 203, 11 (2006), 2751–2755.
- [60] FURDYNA, J. K. Diluted magnetic semiconductors. *Journal of Applied Physics* 64, 4 (1988), R29–R64.
- [61] GAJDZIK, M., SÜRGER, C., KELEMEN, M. T., AND V. LÖHNEYSSEN, H. Strongly enhanced curie temperature in carbon-doped mn₅ge₃ films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 221, 3 (2000), 248 – 254.
- [62] GARCÍA, A., ELSÄSSER, C., ZHU, J., LOUIE, S. G., AND COHEN, M. L. Use of gradient-corrected functionals in total-energy calculations for solids. *Phys. Rev. B* 46, 15 (Oct 1992), 9829–9832.
- [63] GLASS, C. W., OGANOV, A. R., AND HANSEN, N. Uspex—evolutionary crystal structure prediction. *Computer Physics Communications* 175, 11-12 (2006), 713 – 720.
- [64] GOEDECKER, S., DEUTSCH, T., AND BILLARD, L. A fourfold coordinated point defect in silicon. *Phys. Rev. Lett.* 88, 23 (May 2002), 235501.
- [65] GOKHALE, A., AND ABBASCHIAN, R. The ge-mn (germanium-manganese) system. *Journal of Phase Equilibria - Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 11, 5 (1990).
- [66] GONZE, X., BEUKEN, J.-M., CARACAS, R., DETRAUX, F., FUCHS, M., RIGNANESE, G.-M., SINDIC, L., VERSTRAETE, M., ZERAH, G., JOLLET, F., TORRENT, M., ROY, A., MIKAMI, M., GHOSEZ, P., RATY, J.-Y., AND ALLAN, D. First-principles computation of material properties : the abinit software project. *Comp. Mater. Science* 25 (2002).
- [67] GONZE, X., RIGNANESE, G.-M., VERSTRAETE, M., BEUKEN, J.-M., POUILLON, Y., CARACAS, R., JOLLET, F., TORRENT, M., ZERAH, G., MIKAMI, M., GHOSEZ, P., VEITHEN, M., RATY, J.-Y., OLEVANO, V., BRUNEVALL, F., REINING, L., GODBY, R., ONIDA, G., HAMANN, D., ALLAN, D., ZERAH, G., JOLLET, F., TORRENT, M., ROY, A., MIKAMI, M., GHOSEZ, P., RATY, J.-Y., AND ALLAN, D. A brief introduction to the abinit software package. *Zeit. Kristallogr.* 220 (2005).
- [68] GOODENOUGH, J. B. Band structure of transition metals and their alloys. *Phys. Rev.* 120, 1 (Oct 1960), 67–83.
- [69] GUNNARSSON, O., AND LUNDQVIST, B. Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by spin-density functional formalism. *Physical Review B* 13, 4174 (1976).
- [70] GUTSEV, G. L., MOCHENA, M. D., BAUSCHLICHER, C. W., ZHENG, W.-J., THOMAS, O. C., AND BOWEN, K. H. Electronic and geometrical structure of mn₁₃ anions, cations, and neutrals. *The Journal of Chemical Physics* 129, 4 (2008), 044310.
- [71] HAFNER, J., AND HOBBS, D. Understanding the complex metallic element mn. ii. geometric frustration in β_{Mn} , phase stability, and phase transitions. *Phys. Rev. B* 68, 1 (Jul 2003), 014408.

- [72] HAMANN, D., SCHLÖTTER, M., AND CHIANG, C. Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letter* 43, 20 (1979), 1494–1497.
- [73] HARRIS, J., AND JONES, R. Surface-energy of a bounded electron-gas. *Journal of Physics F* 4, 1170 (1974).
- [74] HARTWIGSEN, C., GOEDECKER, S., AND HUTTER, J. Relativistic separable dual-space gaussian pseudopotentials from h to rn. *Phys. Rev. B* 58, 7 (Aug 1998), 3641–3662.
- [75] HEDIN, L., AND S., L. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *J. Physique C3*, 33 (1972), 73–81.
- [76] HELLMANN, H. A new approximation method in the problem of many electrons. *Journal of Chemical Physics* 3, 61 (1935).
- [77] HIGHMORE, R. J., AND GREER, A. L. Eutectics and the formation of amorphous alloys. *Nature* 339, 6223 (06 1989), 363–365.
- [78] HOBBS, D., HAFNER, J., AND SPIŠÁK, D. Understanding the complex metallic element mn. i. crystalline and noncollinear magnetic structure of α_{Mn} . *Phys. Rev. B* 68, 1 (Jul 2003), 014407.
- [79] HOHENBERG, P., AND KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review* 136, 864B (1964).
- [80] HOLZWARTH, N. Notes for revised form of atompaw code. <http://www.wfu.edu/~natalie/papers/pwpaw/notes/atompaw/atompawEqns.pdf>, 2008.
- [81] HOLZWARTH, N., TACKETT, A., AND MATTHEWS, G. A projector augmented wave (paw) code for electronic structure calculations, part i : atompaw for generating atom-centered functions. *Computer Physics Communications* 135 (2001), 329–347.
- [82] HORTAMANI, M. *Theory of Adsorption, Diffusion and Spinpolarization of Mn on Si(001) and Si(111) Substrates*. PhD thesis, Faculty of Physics at the Freie Universität Berlin, 2006.
- [83] HUANG, B., ZHAO, L., MONSMA, D. J., AND APPELBAUM, I. Electrical and computer engineering department. *Appl. Phys. Lett.* 91, 052501 (2007), 052501.
- [84] HWANG, I., KIM, H., KIM, J.-E., PARK, H. Y., AND LIM, H. Solid solubilities of magnetic ions in diluted magnetic semiconductors grown under equilibrium conditions. *Phys. Rev. B* 50, 12 (Sep 1994), 8849–8852.
- [85] ISRAILOFF, P., VÖLLENKLE, H., AND WITTMANN, A. Die kristallstruktur der verbindungen v11ge8, cr11ge8 und mn11ge8. *Monatshefte für Chemie* 105 (1974), 1387–1404.
- [86] IWANOWSKI, R. J., LAWNICZAK-JABLONSKA, K., GOLACKI, Z., AND TRAVERSE, A. Tetrahedral covalent radii of mn, fe, co and ni estimated from extended x-ray absorption fine structure studies. *Chemical Physics Letters* 283, 5-6 (1998), 313 – 318.
- [87] JAEGER, C., BIHLER, C., VALLAITIS, T., GOENNENWEIN, S. T. B., OPEL, M., GROSS, R., AND BRANDT, M. S. Spin-glass-like behavior of ge :mn. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 74, 4 (2006), 045330.
- [88] JAMET, M., BARSKI, A., DEVILLERS, T., POYDENOT, V., DUJARDIN, R., BAYLE-GUILLEMAUD, P., ROTHMAN, J., BELLET-AMALRIC, E., MARTY, A., CIBERT, J., MAT-TANA, R., AND TATARENKO, S. High-curie-temperature ferromagnetism in self-organized ge1-xmnx nanocolumns. *Nat. Mater.* 5 (Aug 2006), 653–659.
- [89] JANOTTI, A., WEI, S.-H., AND SINGH, D. J. First-principles study of the stability of bn and c. *Phys. Rev. B* 64, 17 (Oct 2001), 174107.
- [90] JOLY, Y. X-ray absorption near-edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation. *Phys. Rev. B* 63, 12 (Mar 2001), 125120.

- [91] JONES, W., AND MARCH, N. H. *Theoretical Solid Stat Physics, Volume 1 : Perfect Lattices in Equilibrium*, vol. 1. 1973.
- [92] KADAR, G., AND KREN, E. Neutron diffraction study of mn₃ge. *International Journal of Magnetism* (1971).
- [93] KERKER, J. Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications. *Journal of Physics C : Solid State Phys* 13, 9 (1980).
- [94] KITTEL, C. *Quantum Theory of Solids*. 1963.
- [95] KOHN, W., AND ROSTOKER, N. Solution of the schrödinger equation in periodic lattices with an application to metallic lithium. *Phys. Rev.* 94, 5 (Jun 1954), 1111–1120.
- [96] KOHN, W., AND SHAM, L. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review* 140, 1133A (1965).
- [97] KOMURA, Y., AND HIRAYAMA, H. The crystal structure of ζ -mn_{2,6}ge. *Acta Crystallographica Section A* 37 (suppl.) (1981), C184–C185.
- [98] KOMURA, Y., OHBA, T., KIFUNE, K., HIRAYAMA, H., TAGAI, T., YAMADA, N., AND OHYAMA, T. Structure of ζ_1 -mn_{5,11}ge₂. *Acta Crystallographica Section C* (1987).
- [99] KORRINGA. On the calculation of the energy of a bloch wave in a metal. *Physica* 13, 6-7 (1947), 392 – 400.
- [100] KRACK, M. Pseudopotentials for h to kr optimized for gradient-corrected exchange-correlation functionals. *Theoretical Chemistry Accounts : Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)* 114, 1-3 (09 2005), 145–152.
- [101] KRESSE, G., AND JOUBERT, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* 59, 3 (Jan 1999), 1758–1775.
- [102] KUDRNOVSKÝ, J., TUREK, I., DRCHAL, V., MÁČA, F., WEINBERGER, P., AND BRUNO, P. Exchange interactions in iii-v and group-iv diluted magnetic semiconductors. *Phys. Rev. B* 69, 11 (Mar 2004), 115208.
- [103] KURZ, P., FÖRSTER, F., NORDSTRÖM, L., BIHLMAYER, G., AND BLÜGEL, S. Ab initio treatment of noncollinear magnets with the full-potential linearized augmented plane wave method. *Phys. Rev. B* 69, 2 (Jan 2004), 024415.
- [104] LAMPEL, G. Nuclear dynamic polarization by optical electronic saturation and optical pumping in semiconductors. *Phys. Rev. Lett.* 20, 10 (Mar 1968), 491–493.
- [105] LANDAU, D. P., AND BINDER, K. *A guide to Monte Carlo Simulation in Statistical Physics*. Cambridge University Press, 2000.
- [106] LANGRETH, D., AND PERDEW, J. Exchange-correlation energy of a metallic surface - wave-vector analysis. *Physical Review B* 15, 2884 (1977).
- [107] LAWSON, A. C., LARSON, A. C., ARONSON, M. C., JOHNSON, S., FISK, Z., CANFIELD, P. C., THOMPSON, J. D., AND DREELE, R. B. V. Magnetic and crystallographic order in alpha-manganese. vol. 76, AIP, pp. 7049–7051.
- [108] LECHNER, R. T., HOLÝ, V., AHLERS, S., BOUGEARD, D., STANGL, J., TRAMPERT, A., NAVARRO-QUEZADA, A., AND BAUER, G. Self-assembled mn₅ge₃ nanomagnets close to the surface and deep inside a ge_{1-x}mn_x epilayer. *Applied Physics Letters* 95, 2 (2009), 023102.
- [109] LEE, C., AND GONZE, X. Ab-initio calculation of the thermodynamic properties and atomic temperature factors of sio₂ alpha-quartz and stishovite. *Phys. Rev. B* 51 (1995), 8610.
- [110] LEZAIC, M. *Spin-gap Materials from First Principles : Properties and Applications of Half-metallic Ferromagnets*. PhD thesis, Von der Fakultat für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 2005.

- [111] LI, A. P., ZENG, C., VAN BENTHEM, K., CHISHOLM, M. F., SHEN, J., RAO, S. V. S. N., DIXIT, S. K., FELDMAN, L. C., PETUKHOV, A. G., FOYCEL, M., AND WEITERING, H. H. Dopant segregation and giant magnetoresistance in manganese-doped germanium. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 75, 20 (2007), 201201.
- [112] LIECHTENSTEIN, A. I., KATSNELSON, M. I., AND GUBANOV, V. A. Exchange interactions and spin-wave stiffness in ferromagnetic metals. *Journal of Physics F : Metal Physics* 14, 7 (1984), L125.
- [113] LIU, Q., YAN, W., WEI, H., SUN, Z., PAN, Z., SOLDATOV, A. V., MAI, C., PEI, C., ZHANG, X., JIANG, Y., AND WEI, S. Energetic stability, electronic structure, and magnetism in mn-doped silicon dilute magnetic semiconductors. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 77, 24 (2008), 245211.
- [114] LONGO, R. C., ALEMANY, M. M. G., FERRER, J., VEGA, A., AND GALLEGRO, L. J. A density-functional study of the possibility of noncollinear magnetism in small mn clusters using siesta and the generalized gradient approximation to exchange and correlation. *The Journal of Chemical Physics* 128, 11 (2008), 114315.
- [115] LONGO, R. C., NOYA, E. G., AND GALLEGRO, L. J. Fully unconstrained density-functional study of the structures and magnetic moments of small mn_n clusters ($n = 2\sim 7$). *Phys. Rev. B* 72, 17 (Nov 2005), 174409.
- [116] LOUIE, S. G., FROYEN, S., AND COHEN, M. L. Nonlinear ionic pseudopotentials in spin-density-functional calculations. *Phys. Rev. B* 26 (1982), 1738–1742.
- [117] LUO, X., ZHANG, S. B., AND WEI, S.-H. Theory of mn supersaturation in si and ge. *Phys. Rev. B* 70, 3 (Jul 2004), 033308.
- [118] MAKOV, G., SHAH, R., AND PAYNE, M. C. Periodic boundary conditions in ab initio calculations. ii. brillouin-zone sampling for aperiodic systems. *Phys. Rev. B* 53, 23 (Jun 1996), 15513–15517.
- [119] MARSMAN, M., AND KRESSE, G. Relaxed core projector-augmented-wave method. *The Journal of Chemical Physics* 125, 10 (2006), 104101.
- [120] MASSALSKI, T. B., Ed. *Binary Alloy Phase Diagrams*, vol. 2. American Society for Metals International, 1986.
- [121] MASSALSKI, T. B. *Binary Alloy Phase Diagrams*, vol. 2. American Society for Metals, 1990.
- [122] MAZIN, I. I. How to define and calculate the degree of spin polarization in ferromagnets. *Phys. Rev. Lett.* 83, 7 (Aug 1999), 1427–1430.
- [123] MEJÍA-LÓPEZ, J., ROMERO, A. H., GARCIA, M. E., AND MORÁN-LÓPEZ, J. L. Noncollinear magnetism, spin frustration, and magnetic nanodomains in small mn_n clusters. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 74, 14 (2006), 140405.
- [124] MONKHORST, H. J., AND PACK, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* 13, 12 (Jun 1976), 5188–5192.
- [125] MORRESI, L., AYOUB, J., PINTO, N., FICCADENTI, M., MURRI, R., RONDA, A., AND BERBEZIER, I. Formation of mn_5ge_3 nanoclusters in highly diluted $mnxge_{1-x}$ alloys. *Mat. Sci. Semicond. Process* 9 (2006), 836.
- [126] MURNAGHAN, F. D. The compressibility of media under extreme pressures. In *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*.
- [127] NAKAMURA, H., YOSHIMOTO, K., SHIGA, M., NISHI, M., AND KAKURAI, K. Strong antiferromagnetic spin fluctuations and the quantum spin-liquid state in geometrically frustrated beta-mn, and the transition to a spin-glass state caused by non-magnetic impurity. *Journal of Physics : Condensed Matter* 9, 22 (1997), 4701.

- [128] OHBA, T., KIFUNE, K., AND KOMURA, Y. Structure determination of ζ_2 -mn₅ge₂ using a mixed crystal. *Acta Crystallographica Section B* (1987).
- [129] OHBA, T., UHEYAMA, K., KITANO, Y., AND KOMURA, Y. The structure of the κ phase, Mn₅Ge₂. *Acta Crystallographica Section C* 40, 4 (Apr 1984), 576–579.
- [130] OHBA, T., WATANABE, N., AND KOMURA, Y. Temperature dependence of the lattice constants and the structure of mn₁₁ge₈ at 295 and 116 k. *Acta. Cryst. B*40 (1984), 351–354.
- [131] OHNO, Y., YOUNG, D. K., BESCHOTEN, B., MATSUKURA, F., OHNO, H., AND AW-SCHALOM, D. D. Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductor heterostructure. *Nature* 402 (1999), 790–792.
- [132] OHYAMA, T. X-ray and magnetic studies of the manganese-germanium system. *Journal of the Physical Society of Japan* 16, 10 (1961), 1995–2002.
- [133] OTTAVIANO, L., PASSACANTANDO, M., VERNA, A., GUNNELLA, R., PRINCIPI, E., DI CICCO, A., IMPELLIZZERI, G., AND PRIOLO, F. Direct structural evidences of mn dilution in ge. *Journal of Applied Physics* 100, 6 (2006), 063528.
- [134] PADOVA, P. D., AYOUB, J.-P., BERBEZIER, I., MARIOT, J.-M., TALEB-IBRAHIMI, A., RICHTER, M., HECKMANN, O., TESTA, A., FIORANI, D., OLIVIERI, B., PICOZZI, S., AND HRICOVINI, K. Mnxge_{1-x} thin layers studied by tem, x-ray absorption spectroscopy and squid magnetometry.
- [135] PADOVA, P. D., AYOUB, J.-P., BERBEZIER, I., PERFETTI, P., QUARESIMA, C., TESTA, A. M., FIORANI, D., OLIVIERI, B., MARIOT, J.-M., TALEB-IBRAHIMI, A., RICHTER, M. C., HECKMANN, O., AND HRICOVINI, K. Mn_{0.06}ge_{0.94} diluted magnetic semiconductor epitaxially grown on ge(001) : Influence of mn₅ge₃ nanoscopic clusters on the electronic and magnetic properties. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 77, 4 (2008), 045203.
- [136] PARK, Y. D., HANBICKI, A. T., ERWIN, S. C., HELLBERG, C. S., SULLIVAN, J. M., MATTSON, J. E., AMBROSE, T. F., WILSON, A., SPANOS, G., AND JONKER, B. T. A Group-IV Ferromagnetic Semiconductor : MnxGe_{1-x}. *Science* 295, 5555 (2002), 651–654.
- [137] PARK, Y. D., WILSON, A., HANBICKI, A. T., MATTSON, J. E., AMBROSE, T., SPANOS, G., AND JONKER, B. T. Magnetoresistance of mn :ge ferromagnetic nanoclusters in a diluted magnetic semiconductor matrix. *Applied Physics Letters* 78, 18 (2001), 2739–2741.
- [138] PAUL, A., AND SANYAL, B. Chemical and magnetic interactions in mn- and fe-codoped ge diluted magnetic semiconductors. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 79, 21 (2009), 214438.
- [139] PAYNE, M., TETER, M., ALLAN, D., ARIAS, T., AND JOANNOPOULOS, J. Iterative minimization techniques for ab-initio total-energy calculations : molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics* 64, 4 (10 1992), 1045–1097.
- [140] PERDEW, J., BURKE, K., AND WANG, Y. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Physical Review B* 54 (1996), 16533–16539.
- [141] PERDEW, J. P., BURKE, K., AND ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 77, 18 (Oct 1996), 3865–3868.
- [142] PERDEW, J. P., AND WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B* 45, 23 (Jun 1992), 13244–13249.
- [143] PERDEW, J. P., AND ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B* 23 (1981), 5048–5079.

- [144] PICOZZI, S., ANTONIELLA, F., CONTINENZA, A., MOSCA CONTE, A., DEBERNARDI, A., AND PERESSI, M. Stabilization of half metallicity in mn-doped silicon upon ge alloying. *Phys. Rev. B* 70, 16 (Oct 2004), 165205.
- [145] PICOZZI, S., CONTINENZA, A., AND FREEMAN, A. J. First-principles characterization of ferromagnetic mn_5ge_3 for spintronic applications. *Phys. Rev. B* 70, 23 (Dec 2004), 235205.
- [146] RAPPE, A. M., RABE, K. M., KAXIRAS, E., AND JOANNOPOULOS, J. D. Optimized pseudopotentials. *Phys. Rev. B* 41, 2 (Jan 1990), 1227–1230.
- [147] REGAN, M. J., RICE, M., VAN RAAP, M. B. F., AND BIENENSTOCK, A. Anisotropic phase separation through the metal-insulator transition in amorphous alloys. *Phys. Rev. Lett.* 73, 8 (Aug 1994), 1118–1121.
- [148] REHR, J. J., AND ALBERS, R. C. Scattering-matrix formulation of curved-wave multiple-scattering theory : Application to x-ray-absorption fine structure. *Phys. Rev. B* 41, 12 (Apr 1990), 8139–8149.
- [149] REHR, J. J., AND ALBERS, R. C. Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. *Rev. Mod. Phys.* 72, 3 (Jul 2000), 621–654.
- [150] ROVEZZI, M. *Étude de l'ordre locale autour d'impuretés magnétiques dans les semiconducteurs pour l'électronique de spin*, <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00442852/en/>. PhD thesis, 2009.
- [151] ROVEZZI, M., DEVILLERS, T., ARRAS, E., D'ACAPITO, F., BARSKI, A., JAMET, M., AND POCHET, P. Atomic structure of mn-rich nanocolumns probed by x-ray absorption spectroscopy. *Applied Physics Letters* 92, 24 (2008), 242510.
- [152] SATO, K., KATAYAMA-YOSHIDA, H., AND DEDERICHS, P. H. High curie temperature and nano-scale spinodal decomposition phase in dilute magnetic semiconductors. *Japanese Journal of Applied Physics* 44, 30 (2005), L948–L951.
- [153] SCHULTHESS, T. C., AND BUTLER, W. H. Electronic structure and magnetic interactions in mn doped semiconductors. vol. 89, AIP, pp. 7021–7023.
- [154] SHANNO, D. F. Conditioning of quasi-newton methods for function minimization. *Mathematics of Computation* (1970).
- [155] SHIODA, R., ANDO, K., HAYASHI, T., AND TANAKA, M. Local structures of III-V diluted magnetic semiconductors $Ga_{1-x}Mn_xAs$ studied using extended x-ray-absorption fine structure. *Physical Review B* 58, 3 (1998), 1100–1102.
- [156] SHOEMAKER, C. B., SHOEMAKER, D. P., HOPKINS, T. E., AND YINDEPIT, S. Refinement of the structure of beta-manganese and of a related phase in the mn-ni-si system. *Acta Crystallographica Section B* 34, 12 (1978), 3573–3576.
- [157] SLATER, J. C. Wave functions in a periodic potential. *Phys. Rev.* 51, 10 (May 1937), 846–851.
- [158] SLIPUKHINA, I., ARRAS, E., MAVROPOULOS, P., AND POCHET, P. Simulation of the enhanced curie temperature in $mn_5ge_3c_x$ compounds. *Applied Physics Letters* 94, 19 (2009), 192505.
- [159] STILLINGER, F. H., AND WEBER, T. A. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Phys. Rev. B* 31, 8 (Apr 1985), 5262–5271.
- [160] STROPPA, A., KRESSE, G., AND CONTINENZA, A. Spin polarization tuning in $mn_{5-x}fe_xge_3$. *Applied Physics Letters* 93, 9 (2008), 092502.
- [161] STROPPA, A., AND PERESSI, M. Non-collinear magnetic states of mn_5ge_3 compound. *Materials science in semiconductor processing* 9, 4-5 (2006), 841–847.

- [162] STROPPIA, A., PICOZZI, S., CONTINENZA, A., AND FREEMAN, A. J. Electronic structure and ferromagnetism of mn-doped group-iv semiconductors. *Phys. Rev. B* 68, 15 (Oct 2003), 155203.
- [163] SUGAHARA, S., LEE, K. L., YADA, S., AND TANAKA, M. Precipitation of amorphous ferromagnetic semiconductor phase in epitaxially grown mn-doped ge thin films. *Japanese Journal of Applied Physics* 44, 48 (2005), L1426–L1429.
- [164] SÜRGER, C., POTZGER, K., STRACHE, T., MÖLLER, W., FISCHER, G., JOSHI, N., AND LÖHNEISEN, H. V. Magnetic order by c-ion implantation into mn_5si_3 and mn_5ge_3 and its lateral modification. *Applied Physics Letters* 93, 6 (2008), 062503.
- [165] TAKEDA, T. The scalar relativistic approximation. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* (1978).
- [166] TAKIZAWA, H., SATO, T., ENDO, T., AND SHIMADA, M.
- [167] TAKIZAWA, H., SATO, T., ENDO, T., AND SHIMADA, M.
- [168] TAKIZAWA, H., SATO, T., ENDO, T., AND SHIMADA, M.
- [169] TAKIZAWA, H., YAMASHITA, T., UHEDA, K., AND ENDO, T. High-pressure synthesis of ferromagnetic mn₃ge with the cu₃au-type structure. *Journal of Physics : Condensed Matter* 14, 44 (2002), 11147.
- [170] TEO, B. K. *EXAFS : Basic Principles and Data Analysis*. Springer-Verlag, Berlin, 1986.
- [171] TORRENT, M., JOLLET, F., BOTTIN, F., ZERAH, G., , AND GONZE, X. Implementation of the projector augmented-wave method in the abinit code : Application to the study of iron under pressure. *Computational Materials Science* 42, 337 (2008).
- [172] TSUI, F., HE, L., MA, L., TKACHUK, A., CHU, Y. S., NAKAJIMA, K., AND CHIKYOW, T. Novel germanium-based magnetic semiconductors. *Phys. Rev. Lett.* 91, 17 (Oct 2003), 177203.
- [173] TSUI, F., HE, L., TKACHUK, A., VOGT, S., AND CHU, Y. S. Evidence for strain compensation in stabilizing epitaxial growth of highly doped germanium. *Phys. Rev. B* 69, 8 (Feb 2004), 081304.
- [174] TUMBLESTON, J., DELLARIPA, N., HARRIS, D., XU, X., AND HOLZWARTH, N. Periodic table of the elements for paw functions. 2009.
- [175] TYLER, W. W., AND WOODBURY, H. H. Properties of germanium doped with iron. i. electrical conductivity. *Phys. Rev.* 96, 4 (Nov 1954), 874–882.
- [176] TYSON, T. A., HODGSON, K. O., NATOLI, C. R., AND BENFATTO, M. General multiple-scattering scheme for the computation and interpretation of x-ray-absorption fine structure in atomic clusters with applications to sf_6 , gec_{14} , and br_2 molecules. *Phys. Rev. B* 46, 10 (Sep 1992), 5997–6019.
- [177] VAN DER MEULEN, M. I., PETKOV, N., MORRIS, M. A., KAZAKOVA, O., HAN, X., WANG, K. L., JACOB, A. P., AND HOLMES, J. D. Single crystalline ge_{1-x}mn_x nanowires as building blocks for nanoelectronics. *Nano Letters* 9 (2009), 50–59.
- [178] VANDERBILT, D. Optimally smooth norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. B* 32, 12 (Dec 1985), 8412–8415.
- [179] VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B* 41, 11 (Apr 1990), 7892–7895.
- [180] VILLARS, P., CALVERT, L., AND PEARSON, W. *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases*. American Society for Metals, 1985.

- [181] VOSKO, S. H., WILK, L., AND NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis. *Canadian Journal of Physics* 58 (1980), 1200–1211.
- [182] ŽUTIĆ, I., FABIAN, J., AND ERWIN, S. C. Spin injection and detection in silicon. *Physical Review Letters* 97, 2 (2006), 026602.
- [183] WANG, J., MA, L., ZHAO, J., AND WANG, G. Structural growth sequences and electronic properties of manganese-doped germanium clusters : $MnGe_n$ (2-15). *Journal of Physics : Condensed Matter* 20, 33 (2008), 335223 (8pp).
- [184] WANG, M., CAMPION, R. P., RUSHFORTH, A. W., EDMONDS, K. W., FOXON, C. T., AND GALLAGHER, B. L. Achieving high curie temperature in (ga,mn)as. *Applied Physics Letters* 93, 13 (2008), 132103.
- [185] WANG, Y., ZOU, J., ZHAO, Z., HAN, X., ZHOU, X., AND WANG, K. L. Direct structural evidences of $mn_{11}ge_8$ and mn_5ge_2 clusters in $ge_{0.96}mn_{0.04}$ thin films. *Applied Physics Letters* 92, 10 (2008), 101913.
- [186] WOLSKA, A., LAWNICZAK-JABLONSKA, K., KLEPKA, M., WALCZAK, M. S., AND MI-SIUK, A. Local structure around mn atoms in si crystals implanted with mn^+ studied using x-ray absorption spectroscopy techniques. *Phys. Rev. B* 75, 11 (Mar 2007), 113201.
- [187] WOLVERTON, C., AND OZOLIŃŠ, V. *Phys. Rev. Lett.* 86, 24 (Jun 2001), 5518–5521.
- [188] WOODBURY, H. H., AND TYLER, W. W. Properties of germanium doped with manganese. *Phys. Rev.* 100, 2 (Oct 1955), 659–662.
- [189] WU, H., KRATZER, P., AND SCHEFFLER, M. Density-functional theory study of half-metallic heterostructures : Interstitial mn in si. *Physical Review Letters* 98, 11 (2007), 117202.
- [190] WYCKOFF, R. *Crystal Structure*, vol. 1. 1963.
- [191] YAMADA, N. Atomic magnetic moment and exchange interaction between mn atoms in intermetallic compounds in mn-ge system. *Journal of the Physical Society of Japan* 59, 1 (1990), 273–288.
- [192] YAMADA, N., FUNAHASHI, S., IZUMI, F., IKEGAME, M., AND OHYAMA, T. Magnetic structure of intermetallic compound κ - mn_5ge_2 . *Journal of the Physical Society of Japan* 56, 11 (1987), 4107–4112.
- [193] YAMADA, N., MAEDA, K., USAMI, Y., AND OHYAMA, T. Magnetic properties of intermetallic compound $mn_{11}ge_8$. *Journal of the Physical Society of Japan* 55, 11 (1986), 3721–3724.
- [194] YAMANAKA, S., UKAI, T., NAKATA, K., TAKEDA, R., SHOJI, M., KAWAKAMI, T., TAKADA, T., AND YAMAGUCHI, K. Density functional study of manganese dimer. *International Journal of Quantum Chemistry* (2007).
- [195] YANG, W., AND PARR, R. G. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, 1989.
- [196] YIN, M., AND COHEN, M. Theory of abinitio pseudopotential calculations. *Physical Review B* 25, 7403 (1982).
- [197] YUN, W. S., CHA, G.-B., CHO, S., AND HONG, S. C. First-principles calculations on electronic structure and magnetism of β -mn. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 304, 1 (2006), e477 – e479.
- [198] ZENG, C., ZHANG, Z., VAN BENTHEM, K., CHISHOLM, M. F., AND WEITERING, H. H. Optimal doping control of magnetic semiconductors via subsurfactant epitaxy. *Physical Review Letters* 100, 6 (2008), 066101.

- [199] ZHANG, Y., JIANG, Q., SMITH, D. J., AND DRUCKER, J. Growth and characterization of $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$ alloys on $\text{Si}(100)$. *Journal of Applied Physics* 98, 3 (2005), 033512.
- [200] ZHU, W., WEITERING, H. H., WANG, E. G., KAXIRAS, E., AND ZHANG, Z. Contrasting growth modes of Mn on $\text{Ge}(100)$ and $\text{Ge}(111)$ surfaces : Subsurface segregation versus intermixing. *Phys. Rev. Lett.* 93, 12 (Sep 2004), 126102.
- [201] ZHU, W., ZHANG, Z., AND KAXIRAS, E. Dopant-assisted concentration enhancement of substitutional Mn in Si and Ge. *Physical Review Letters* 100, 2 (2008), 027205.

RÉSUMÉ

Étude théorique de la structure et de la stabilité des alliages GeMn dans le cadre de la spintronique. Un prototype de semiconducteur magnétique confronté aux résultats expérimentaux.

Résumé La spintronique a déjà permis plusieurs avancées majeures mais le problème de l'injection de spin s'oppose encore à son utilisation généralisée en microélectronique. Le concept de semi-conducteur magnétique dilué (DMS) a été envisagé comme solution, mais s'avère difficile à appliquer aux semi-conducteurs de type IV, dans lesquels les atomes magnétiques sont très peu solubles et forment des précipités. Nous nous sommes intéressés dans ce travail au système germanium manganèse, et à la structure de certains précipités particuliers, qui semblent cohérents avec la matrice de Ge, et dont les caractéristiques magnétiques, chimiques et structurales ne correspondent à aucun composé connu.

Nous avons utilisé dans ce travail des outils de simulation de type *ab initio* par l'approche DFT avec utilisation de pseudopotentiels PAW. Nous générons dans un premier temps des pseudopotentiels nécessaires pour le Ge et le Mn. Puis nous montrons grâce à une étude thermodynamique que les méthodes premier principe permettent de reproduire le diagramme de phase ($x, T=0$) du système $\text{Ge}_x\text{Mn}_{1-x}$. Nous étudions ensuite les défauts ponctuels de Mn dans la matrice de Ge et leurs possibles agglomérations, et montrons qu'une "condensation" de défauts sur le réseau diamant ne peut pas expliquer les observations expérimentales. Enfin, nous montrons que certains composés ordonnés dérivés de systèmes proches sont métastables dans GeMn, et cette fois compatibles avec les mesures. Grâce à une étude complète des interfaces avec le Ge diamant, nous parvenons à expliquer la stabilité de nanocolonnes riches en Mn (33%) dans une matrice de Ge pur. Nous comparons par ailleurs les propriétés simulées de nos composés à l'expérience : température de Curie, spectre XAS, mais aussi diffraction de rayons X et microscopie électronique en transmission (TEM).

Mots clés Spintronique, *ab initio*, manganèse, germanium, alliage, métastabilité.

Theoretical study of the structure and stability of GeMn alloys in the context of spintronics. A prototype magnetic semiconductor confronted with experimental result.

Abstract Spintronics has allowed many major breakthroughs but the remaining issue of spin injection prevents its wider spread to microelectronics. Diluted Magnetic Semiconductors (DMS) have been suggested as a possible workaround, but it appears difficult to apply to IV-type Semiconductors, because of the low solubility of transition metals, that tend to clusterize. In this work, we concentrate on the germanium manganese system, and on the atomic structure of precipitates which seem coherent with the Ge matrix, and which magnetic, chemical and structural properties don't match those of any known compound.

We have used in this work *ab initio* simulation methods in the DFT approach, along with pseudopotential PAW formalism. First, we generate needed pseudopotentials for Ge and Mn. Then we show using a thermodynamic study that first principle methods are able to reproduce the ($x, T=0$) phase diagram of the $\text{Ge}_x\text{Mn}_{1-x}$ system. Next we study simple defects of Mn in the Ge matrix, along with their possible clusterisation, and show that a defect concentration on the diamond lattice cannot account for experimental observations. Finally, we show that some ordered compounds derived from neighbour systems are metastable in GeMn, and compatible with experimental observations. Thanks to a complete study of interfaces with diamond Ge, we can explain the stability of Mn-rich (33%) nanocolumns embedded in a pure Ge matrix. Besides, we compare the simulated properties of the proposed compounds with experimental measurements for : Curie temperature, XAS spectra, but also X-ray diffraction and transmission electron microscopy (TEM).

Keywords Spintronic, *ab initio*, manganese, germanium, alloy, metastability.