

# Études théoriques de matériaux pour la spintronique

François Viot

*Thèse présentée le 13/07/2012 pour obtenir le grade de  
Docteur en physique de l'état solide.*

Jury :

Mr Roland Hayn *directeur de thèse*

Mr Alessandro Stroppa *rapporteur*

Mr Dietrich Foerster *rapporteur*

Mr Anatoli Stepanov *examineur*

Mr Guy Treglia *examineur*





# Table des matières

<b>Avant-propos</b>	<b>vi</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
Références bibliographiques .....	12
<b>1 Méthode ab-initio</b>	<b>15</b>
Références bibliographiques .....	20
<b>2 Les couches minces ferromagnétiques</b>	<b>21</b>
2.1 Généralités sur les domaines magnétiques.....	22
2.2 Les modèles de Kittel et Saito.....	28
2.2.1 Modèle de Kittel.....	28
2.2.2 Modèle de Saito.....	30
2.3 Formalisme du modèle CLW .....	33
2.4 Résultats ... ..	35
2.4.1 ... "analytiques" .....	35
2.4.2 ... "numériques".....	37
2.4.3 ... : Cobalt, $Mn_5Ge_3$ , FePd, FePt.....	39
2.5 Evaluation des constantes caractéristiques .....	47
2.6 Synthèse.....	49
Références bibliographiques .....	50

---

<b>3 Les semi-conducteurs magnétiques dilués</b>	<b>53</b>
3.1 La raison d'un engouement	54
3.2 L'effet Jahn-Teller	54
3.3 Calculs ab-initio	58
3.3.1 le nitrure de gallium dopé manganèse.	58
3.3.2 Série GaX dopé Mn (X = N, P, As).	67
3.3.3 Sulfure de zinc dopé chrome	69
3.4 Modélisations analytiques	70
3.4.1 Théorie du champ cristallin.	70
3.4.2 Théorie de Vallin	77
3.5 Discussions et synthèse	80
Références bibliographiques	82
<b>4 Les isolants topologiques</b>	<b>85</b>
4.1 Un nouvel état de la matière	86
4.2 Le métacinabre	91
4.2.1 Le bulk	92
4.2.2 La surface (001)	94
4.2.3 La surface (110)	100
4.3 HgTe et HgSe sous contrainte	103
4.3.1 Le bulk	103
4.3.2 La surface (001)	106
4.4 Surface (001) passivée	108
4.4.1 HgSe	108
4.4.2 $\beta$ -HgS	110
4.5 Synthèse	113
Références bibliographiques	114
<b>Conclusion générale</b>	<b>117</b>
<b>Post-propos</b>	<b>119</b>
<b>A Conversion SI-CGS.</b>	<b>121</b>

---

<b>B divers paramètres de maille.</b>	<b>123</b>
<b>C Publications propres.</b>	<b>125</b>
Références bibliographiques .....	125
<b>D données <i>fits</i> LFT</b>	<b>127</b>



# Avant-propos

Avant de rentrer dans le vif du sujet, il me semble nécessaire de replacer dans leurs contextes les trois études distinctes abordées dans ce manuscrit. En effet durant ces trois années, mon travail a tourné autour d'une question plutôt générale : *L'étude des propriétés magnétiques et électroniques de matériaux pour la spintronique*. Tout d'abord, le travail relatif aux couches minces ferromagnétiques s'est inscrit dans le cadre d'un projet ANR (MnGe-SPIN) dans lequel le but était de réaliser un dispositif de spintronique à base de  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$ . L'équipe du Cinam a réalisé toute l'étude expérimentale liée à la croissance de ce nouveau composé ferromagnétique. Ce travail de modélisation a permis d'apporter une interprétation aux mesures magnétiques et ainsi corroborer nos idées initiales. Le modèle, présenté dans ce chapitre apporte également des résultats intéressants pour la compréhension du comportement des domaines magnétiques dans les autres composés ferromagnétiques tel que le cobalt ou encore l'alliage de fer-palladium.

L'étude sur les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) II-VI et III-V a été motivée par le profond désaccord qui existait ces dernières années entre les mesures expérimentales et les calculs théoriques portant sur l'état du nitrure de gallium dopé au manganèse. Les calculs ab-initio ainsi que la modélisation du champ cristallin ont permis d'apporter une interprétation correcte des mesures expérimentales réalisées jusqu'à maintenant et ainsi lever l'ambiguïté présente jusqu'alors.

La conclusion du travail portant sur les DMS est plutôt "négative" car l'effet Jahn-Teller rend le matériau isolant avec des états du dopant magnétique très localisé n'induisant donc pas de porteurs de charges. C'est suite à ce travail que nous avons émis

---

l'idée d'étudier le magnétisme de surface. Partant de cette idée nous sommes tombés sur un article publié par Chan en 2010 dans la revue *Science* traitant expérimentalement du  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  dopé avec des métaux de transition. Cette article fort intéressant nous a mis sur la voie des isolants topologiques.

# Introduction générale

L'ère de l'électronique a réellement commencé en 1947 quand trois physiciens américains – Shockley, Bardeen et Brattain – ont découvert l'effet transistor. Ce premier transistor bipolaire était composé d'un cristal de germanium associé à deux contacts en or. Quelques années plus tard Shockley reprit la découverte de la jonction P-N faite par Ohl (1940) pour réaliser les transistors NPN et PNP tels qu'on les connaît aujourd'hui. Néanmoins, la quasi totalité des circuits intégrés existant n'utilise pas de transistors bipolaires, mais des transistors à effet de champ. Étonnamment, le transistor à effet de champ fut breveté en 1925 par Lilienfeld mais a été ignoré jusqu'en 1952. En 1956, Kahng et Atalla inventèrent le MOSFET (metal oxyde semiconductor field effect transistor). Ce dernier plus complexe à réaliser a l'énorme avantage de disposer d'une impédance d'entrée très élevée, de plus l'association d'un N-MOS et d'un P-MOS permet de réaliser la brique de base en microélectronique. Ces composants qui ont permis l'avancée de l'électronique que l'on connaît sont toujours basés sur les mêmes principes physiques depuis 1947, à savoir qu'ils utilisent la charge des porteurs (électron ou trou) pour coder l'information et la manipulation se fait toujours par un champ électrique. Tout comme le matériau utilisé qui, à quelques détails près, est toujours du silicium. Un des fondateurs d'Intel, Gordon Moore a exprimé en 1965 – ce que l'on appelle aujourd'hui la loi de Moore – que tous les dix huit mois, le nombre de transistors dans les microprocesseurs doublerait. Aussi étonnant que cela puisse paraître cette prédiction empirique est toujours vérifiée plus de quarante ans plus tard. Mais les limites physiques sont proches pour le MOSFET à base de silicium, les phénomènes quantiques étant de plus en plus problématiques pour les fabricants.

La limite ultime de cette miniaturisation est le transistor à un électron dans lequel les effets quantiques et les effets de spin seront prédominants. Cela nous amène directement au concept de spintronique que l'on peut simplement définir par l'utilisation et la manipulation du moment magnétique des électrons au lieu de leurs charges pour traiter les données. Elle aura comme avantage, une vitesse de traitement beaucoup plus rapide que l'électronique conventionnelle. Le moment magnétique d'un porteur de charge – par exemple l'électron – provient du moment cinétique intrinsèque de la particule élémentaire : c'est ce que l'on appelle le spin ( $\vec{S}$ ). Le moment cinétique et le moment magnétique sont étroitement liés ; en partant de la relation existante entre eux en physique classique, on obtient le moment magnétique  $\vec{M}_s = -ge\vec{S}/2m$ . Il existe une seconde source de moment magnétique, celle provenant du moment orbital. Si l'on fait la projection du moment magnétique sur un axe  $z$  arbitraire on obtient un moment magnétique de  $\pm 1/2$  pour un électron, la valeur positive est généralement appelée spin up et l'autre spin down. On peut donc imaginer qu'un courant soit modulé en utilisant le spin de ses électrons. Un métal ferromagnétique par définition n'a pas une popu-

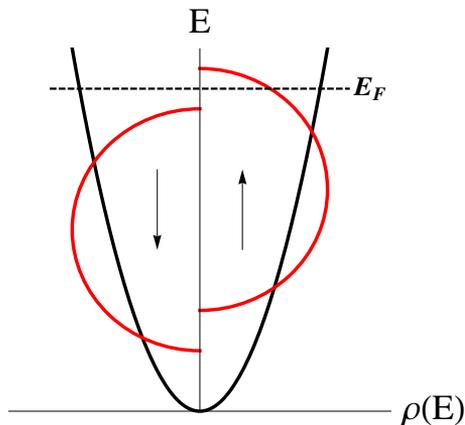


FIGURE 1 – Densité d'états typique d'un métal ferromagnétique. Bandes rouges (noires) : orbitales 3d (s).

---

lation égale de spin up et down, cette différence se traduit par un écart des énergies de ceux-ci dans une représentation classique de densité d'états (DOS), illustrée sur la figure 1. Dans cette configuration les états autour du niveau de Fermi – responsable de la conduction électrique – induisent une conductivité différente si l'on tient compte du spin ; on peut donc définir deux courants, un de spin up et l'autre de spin down. Cette idée a été mise en lumière en 1936 par Mott pour expliquer des anomalies de résistivité mesurées sur des métaux de transitions à la température de Curie [1].

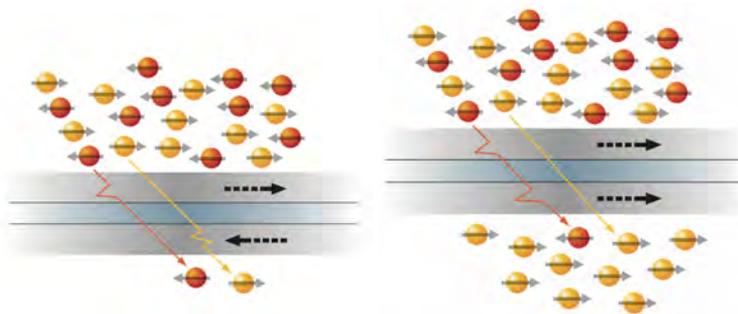


FIGURE 2 – *Illustration de l'effet de l'aimantation des couches magnétiques sur les porteurs de charge responsables du phénomène de magnétorésistance géante.*

Elle est à l'origine de la magnétorésistance géante, découverte bien plus tard en 1988 par Fert et Grünberg [2, 3], découverte qui leur a valu le prix Nobel en 2007 [4]. La magnétorésistance exploite l'influence du spin sur la mobilité des électrons dans un métal ferromagnétique. À l'origine, la forme "géante" apparaît dans une multi-couche de fer/chrome où les deux couches de fer séparées par une couche non magnétique très mince (de l'ordre du nanomètre) ont un couplage anti-ferromagnétique (aimantation anti-parallèle). Dans ce type de multi-couche le courant est appliqué dans le plan de celle-ci ; sans champ magnétique la résistance équivalente est élevée mais si un champ magnétique est appliqué dans le plan de la multi-couche, l'aimantation des couches de fer devient parallèle ; la résistance est donc dans ce cas beaucoup plus faible (voir figure 2). Cette configuration est appelée CIP-GMR (courant dans le plan) et le rapport des

---

résistances peut atteindre 80 % dans une multi-couche composée de soixante couches de Fe/Cr.

La magnétorésistance géante est réellement le point de départ de la spintronique et elle a été énormément étudiée depuis sa découverte. Plusieurs variantes existent : la CPP-GMR où le courant est perpendiculaire aux couches magnétiques, la spin-valve ou encore la TMR : pour magnétorésistance tunnel. Le dispositif de type spin-valve a permis à la fin des années 90 une révolution technologique, ce dispositif a remplacé les capteurs basés sur la magnétorésistance anisotrope (AMR) dans les têtes de lecture des disques durs et a augmenté la densité d'intégration d'au moins un facteur deux, permettant ainsi d'obtenir des capacités pouvant aller jusqu'à 1 Tbit ou de diminuer drastiquement la taille de ceux-ci. Depuis les capteurs basés sur l'effet de magnétorésistance géante sont utilisés dans un grand nombre de domaines : Système ABS, détection de position, mesure de courant, détection de faux billets, etc... L'avantage majeur du dispositif de spin-valve est sa sensibilité au faible champ ; en effet contrairement au multicouche Fe/Cr, la spin-valve est composée d'une couche ferromagnétique où l'aimantation y est ancrée (aimantation bloquée) par un couplage anti-ferromagnétique alors que la seconde couche de métal ferromagnétique possède une aimantation libre de tout couplage. Un faible champ magnétique permet donc d'aligner l'aimantation de cette seconde couche afin de retrouver une configuration parallèle (faible résistance) ou antiparallèle (forte résistance). Les couches ferromagnétiques sont généralement à base de nickel, fer ou cobalt tandis que la couche les séparant est souvent en cuivre.

La magnétorésistance tunnel est un effet physique visible dans certaines jonctions tunnel magnétique (MTJ). Mais ce type de jonction pourrait également servir à polariser un courant de spin ; nous pouvons donc faire le lien entre ce que l'on vient de décrire et le but ultime de la spintronique c'est-à-dire la polarisation et la manipulation d'un courant de spin pour réaliser des briques de base de la spintronique.

Une jonction magnétique tunnel est semblable à une spin-valve, elle possède une couche magnétique à aimantation fixée et une autre où l'aimantation est libre, mais ici elles sont séparées par un couche mince isolante (généralement de l'oxyde d'aluminium ou de magnésium). La densité de courant tunnel étant faible, la résistance est plus élevée qu'avec une spin-valve. La jonction magnétique tunnel est à l'origine d'un nouveau dispositif à base de spintronique : la MRAM pour mémoire magnétique à accès direct. Ce concept de mémoire, mis sur le marché en 2006 par Freescale, est en plein essor.

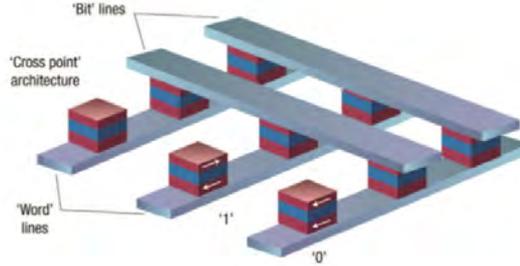


FIGURE 3 – *Représentation schématique d'une MRAM [4].*

Le principe est simple, il y a un maillage de lignes électriques (word line et bit line) où à chaque intersection se trouve une jonction magnétique tunnel qui forme un bit (voir figure 3), ce bit est lu en utilisant l'effet de TMR et il est écrit par le champ magnétique induit par un courant sur la "bit line". Les MRAM associent la rapidité d'accès des RAM avec la non-volatilité des informations par stockage magnétique.

L'effet magnétorésistance tunnel peut aussi être utilisé pour quantifier l'efficacité des jonctions magnétiques tunnels en terme de filtre de spin. En 2004, Parkin a obtenu 85 % d'efficacité à température ambiante avec une structure AlGaAs/MgO/CoFe [5]. Une évolution récente de l'architecture des MRAM consiste à remplacer le mode d'écriture par champ magnétique par l'utilisation de l'effet spin-torque (transfert de spin), qui consiste à changer le sens de l'aimantation de la couche libre par l'injection d'un courant polarisé dans celle-ci. Cet effet observé, par exemple, dans un pilier de Co/Cu/Co [6, 7] résulte du fait qu'un courant polarisé induit un couple sur les moments magnétiques de la couche libre et qui peut –avec une densité de courant suffisante – changer de manière irréversible l'aimantation de cette dernière, et cela peut être vérifié en utilisant l'effet GMR.

Les paragraphes précédents ont présenté les premiers dispositifs et phénomènes physiques de l'ère de la spintronique. Au jour d'aujourd'hui, il y a seulement des briques "mémoire" qui utilisent la spintronique. La réalisation de briques de base telles qu'un

---

transistor ou tout autre dispositif permettant le traitement de données n'existe pas. Pour cela l'étude de la matière condensée est primordiale. La prédiction ou la vérification des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de matériaux – ayant la vocation d'être utilisée pour la spintronique – de manière théorique est très importante. C'est ce qui a été fait dans ce mémoire dont le leitmotiv suit l'idée de la recherche de matériaux associant les propriétés d'un semi-conducteur et d'un courant polarisé en spin. Dans cette optique, il existe plusieurs solutions : l'utilisation de semi-conducteur magnétique dilué (DMS), de contact Schottky entre un semi-conducteur et un métal ferromagnétique ou alors une jonction tunnel tel que nous l'avons décrite précédemment. Nous allons décrire les deux premières solutions afin d'introduire le travail à proprement parler présenté dans les chapitres suivants. Un dispositif de spintronique avec des isolants topologiques n'en est qu'au stade de concept mais nous en parlerons brièvement à la fin de cette introduction. L'idée est de polariser les électrons de conduction en surface de ceux-ci sans champ magnétique avec des matériaux non-magnétiques.

La communauté scientifique a eu pendant cette dernière décennie beaucoup d'intérêt vis-à-vis des semi-conducteurs magnétiques dilués car elle leur a prêté de forts potentiels du fait qu'ils associent les propriétés usuelles d'un semi-conducteur avec des propriétés magnétiques. C'est la voie la plus évidente pour réaliser une polarisation et l'injection d'un courant polarisé dans un semi-conducteur car cette solution, DMS/semi-conducteur s'affranchit du problème fondamental de désaccord de conductivité qui existe entre une jonction métal ferromagnétique/semi-conducteur [8]. Les semi-conducteurs magnétiques dilués sont composés d'un réseau hôte semi-conducteur généralement de classes II-VI (ZnO, CdTe ...) ou III-V (GaAs, InAs ...) dans lequel est réalisé un dopage avec des ions portant un moment magnétique tel que les métaux de transition (Mn, Co, Cr ...). Ce dopage substitutionnel est très faible, au maximum quelques % et très souvent à base de manganèse ou de cobalt car ils possèdent un spin total élevé. Schématiquement, la polarisation d'un courant de charge serait réalisé via un couplage d'échange existant entre les électrons des niveaux  $3d$  des dopants avec les électrons responsables du flux de charge, c'est-à-dire ceux issus de la bande de valence. Pour espérer obtenir des propriétés magnétiques intéressantes dans un semi-conducteur magnétique dilué, le couplage d'échange entre deux impuretés magnétiques doit être ferromagnétique. La température de Curie de ces matériaux doit

---

être plus grande que la température d'utilisation : idéalement l'ambiante, c'est-à-dire 300 K. Tout l'enjeu est là car pour l'instant aucun DMS à base de semi-conducteurs usuels n'a atteint cette température. Le record – pouvant être obtenu de manière facilement reproductible – est pour l'instant détenu par l'arséniure de gallium dopé manganèse dont la température de Curie est de 190 K [9, 10]. Cela étant, il y a eu beaucoup de rapports depuis une décennie dans la littérature, de température de Curie supérieure à l'ambiante. Ils ont amené de grandes discussions, notamment sur la qualité des échantillons utilisés, par exemple c'était le cas pour le nitrure de gallium dopé au manganèse. Récemment, la température de Curie du dioxyde de titane dopé au cobalt semble être supérieure à 400 K [11]. La compréhension des mécanismes d'échanges intervenant dans les semi-conducteurs magnétiques dilués est donc primordiale et cela passe par des travaux théoriques tel que ceux présentés dans le chapitre 3. Il ne faut pas également perdre de vue que d'autres effets néfastes existent et peuvent altérer les propriétés magnétiques tels que le désordre, les défauts cristallins, la présence d'autres impuretés liées à la fabrication, etc ...

L'arséniure de gallium dopé manganèse étant le candidat le plus prometteur, sa température de Curie relativement haute vis-à-vis des autres candidats fait qu'il y a un certain nombre de "dispositifs" qui ont été réalisés. Nous allons présenter les deux qui nous semblent les plus intéressants : La spin-led (diode électroluminescente polarisée) et le SET (transistor à un électron). Le premier utilise le ZnSe dopé Mn et le second est à base de GaAs:Mn.

Commençons par le SET, dont une image faite par microscope électronique est montrée en figure 4. Ce dispositif exhibe un effet intéressant de par sa construction, nommé CB-AMR pour blocage de Coulomb et magnétorésistance anisotrope. La constriction présente entre la source et le drain induit une fluctuation de potentiel électrostatique qui crée un îlot isolé assimilable à une boîte quantique, induisant ainsi le phénomène de blocage de Coulomb (conduction électron par électron d'où le nom SET). Le phénomène de magnétorésistance anisotrope se manifeste quand l'aimantation de la constriction est parallèle (résistance faible) ou perpendiculaire (résistance élevée) au courant existant entre la source et le drain, ce courant étant régi par le blocage de Coulomb. Mais l'innovation de ce dispositif vient du fait que le potentiel chimique de l'îlot est lié indépendamment à la tension de grille et à l'orientation de l'aimantation de l'îlot (voir courbe polaire de la figure 4) du fait du couplage spin-orbite élevé dans le (Ga,Mn)As.

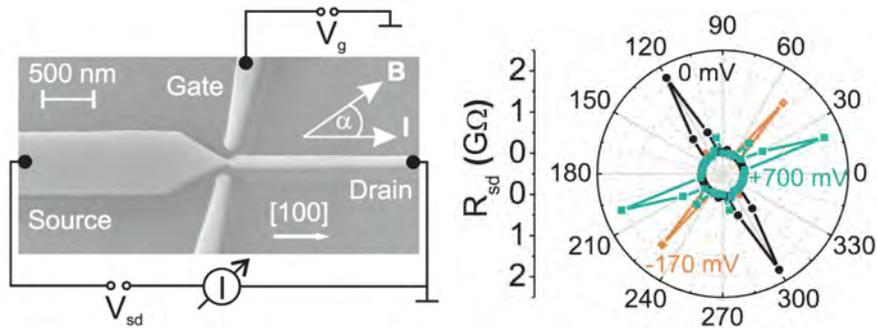


FIGURE 4 – Exemple d’un dispositif expérimental : SET à base de GaAs:Mn. La graphique polaire montre l’influence de l’orientation du champ magnétique sur la résistance du canal source / drain à une température de 1.5 K [12].

On peut donc contrôler la conductance du système en fonction de la tension de grille (blocage de Coulomb) et en fonction de l’orientation du champ magnétique (AMR), tout en sachant que la magnétorésistance est aussi fonction de la tension de grille.

Discutons maintenant de la spin-led. Ce dispositif permet de quantifier l’efficacité de polarisation d’un courant via la mesure de la circularité des photons émis par la spin-led. Le principe est similaire à une led classique, un puits (ou boîte) quantique est réalisé où la zone active est entre deux couches de semi-conducteurs. Le courant d’électron ou de trou est polarisé par une couche de semi-conducteur magnétique dilué qui est ensuite injectée dans le puits quantique. Les porteurs de même spin se re-combinent dans la zone active et émettent des photons portant une polarisation circulaire dépendante du spin des porteurs.

Un exemple de spin-led est montré sur la figure 5 où on la voit en coupe TEM, la boîte quantique est formée par empilement GaAs/InGaAs/GaAs et la couche de (Zn,Mn)Se polarise les électrons qui se re-combineront avec des trous dans la couche InGaAs. Ce système permet d’obtenir une polarisation d’environ 20 % avec une boîte quantique et 35 % avec une configuration en puits quantique. La comparaison faite sur

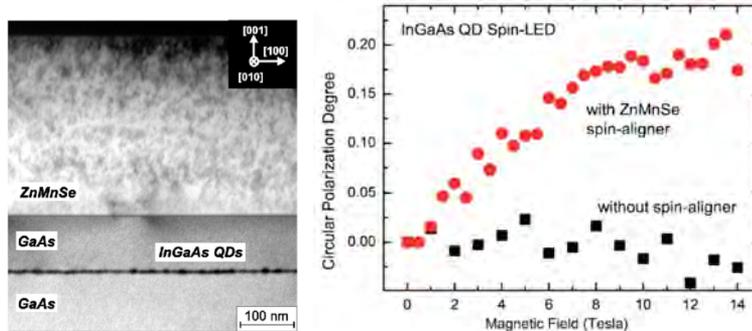


FIGURE 5 – Exemple d'une spin-led où le (Zn,Mn)Se sert de polariseur. Les courbes de droite montrent l'efficacité avec ou sans Mn. [13].

le graphique de la figure 5 est intéressante puisque qu'il compare la polarisation obtenue avec ou sans dopage au manganèse de la couche de ZnSe et l'on voit bien que sans impuretés magnétiques il n'y a pas de polarisation. Dans ce système le champ magnétique est nécessaire pour aligner les spin des manganèses. Évidemment, ce n'est pas le seul système existant, il y a eu beaucoup de publications liées aux spin-led utilisant d'autres semi-conducteurs magnétiques dilués. Par exemple Van Dorpe a obtenu 80 % d'efficacité en utilisant du (Ga,Mn)As à 4 K et sans champ magnétique [14].

Les paragraphes précédents ont introduit les semi-conducteurs magnétiques dilués en présentant les avantages qu'ils peuvent avoir vis-à-vis des autres solutions envisageables pour créer un courant de spin polarisé. Pour plus de détails sur les enjeux et l'état de l'art des DMS, plusieurs "reviews" existent : sur les DMS III-V [15], sur les calculs ab-initio [16] et de manière plus générale, sur les applications possibles [17] et sur les solutions liées à l'injection de spin [18].

---

Pour injecter efficacement un courant polarisé il existe d'autres solutions, comme par exemple une jonction métal ferromagnétique/semi-conducteur. Nous avons déjà dit que cette solution ne pouvait pas avoir une injection dépassant les quelques pour cent du fait du désaccord de conductivité entre le métal et le semi-conducteur [8]. Mais cela est vrai quand la jonction est de type ohmique. Pour pallier ce problème, une jonction métal ferromagnétique/semi-conducteur de type Schottky est peut être la solution. Une jonction Schottky s'obtient si le semi-conducteur est dopé ( $n$  ou  $p$ ), la différence d'énergie d'ionisation des deux matériaux crée une zone de déplétion à l'interface coté semi-conducteur, cette zone peut alors être vue comme une barrière tunnel. D'un point de vue technique, ce type de jonction a l'avantage vis-à-vis d'une jonction tunnel utilisant un film mince d'isolant (par exemple du MgO) d'être réalisée en déposant uniquement deux films minces de matériaux. Mais, en contrepartie, l'interface doit être la moins rugueuse possible.

Par exemple, une jonction Schottky Fe/AlGaAs associée à une structure spin-led AlGaAs/GaAs/AlGaAs permet d'obtenir une polarisation de 30 % à la température ambiante [19]. Les travaux récents portant sur le  $Mn_5Ge_3$  sont très prometteurs car ce matériau est un métal ferromagnétique dont la température de Curie est de 296 K, en sachant que celle-ci peut être facilement augmentée par dopage au carbone [20]. Il présente également comme avantage de croître facilement sur un substrat de germanium, ce qui le rend compatible avec les filières technologiques existantes. En 2005 Panguluri a fitté les courbes de conductance obtenues avec une structure  $Mn_5Ge_3/Ge(111)$  pour finalement faire une estimation de la polarisation qui serait de l'ordre de 40 % à 1.5 K [21]. Très récemment, une étude poussée sur la qualité de l'interface et de la hauteur de barrière dans le même système promet de très bons résultats avec une telle structure [22]. Les travaux qui seront présentés dans le chapitre 2 apporteront une compréhension de la structure magnétique de ce métal ferromagnétique qui aidera sûrement dans un futur très proche à la réalisation d'une jonction Schottky efficace en terme de polarisation.

Pour finir cette introduction, parlons brièvement des isolants topologiques. Un historique complet est présent dans l'introduction du chapitre 4. Les isolants topologiques 2D ou 3D ont comme particularité d'être isolants dans le bulk tout en possédant des états de bord (2D) ou de surface (3D) métalliques robustes, car protégés par une topolo-

---

gie non-triviale. Ces nouvelles propriétés – spectaculaires – sont très récentes, puisque c’est en 2005 que Kane et Mele ont prédit théoriquement l’existence des isolants topologiques 2D [23] dans lesquels l’effet hall quantique de spin serait présent. Cet effet crée des canaux de bord dans lesquels les spin up et down sont séparés, tout cela sans appliquer un champ magnétique. C’est ensuite en 2007 que Kane a généralisé cette effet au cristal tridimensionnel, découvrant ainsi les isolants topologiques 3D qui eux possèdent des états de surface qui sont caractérisés par une dispersion de type cône de Dirac où la direction du mouvement des porteurs de charge est intimement liée à la direction de leur spin [24, 25]. Ce nouvel état de la matière est très prometteur puisque les états de bord sont purement polarisés et protégés contre la rétro-diffusion par la topologie non-triviale ; on pourrait donc imaginer un dispositif de spintronique les utilisant.

Cette introduction a permis de replacer dans le contexte général de la spintronique, les travaux qui vont être présentés dans les chapitres suivants. Dans ces trois thèmes distincts, (c’est-à-dire : semi-conducteur magnétique dilué, métal ferromagnétique et isolant topologique), la compréhension des propriétés structurelles, électroniques et magnétiques est primordiale pour prédire, comprendre et interpréter les effets physiques présents.

---

## Références bibliographiques

- [1] N. V. MOTT : The electrical conductivity of transition metals. *Proc. R. Soc. A*, **153**, 699, 1936.
- [2] M. N. BAIBICH, J. M. BROTO, A. FERT, F. Nguyen Van DAU et F. PETROFF : Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. *Phys. Rev. Letters*, **61**, 2473, 1988.
- [3] G. BINASCH, P. GÜNBERG, F. SAURENBACH et W. ZINN : Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Phys. Rev. B*, **39**, 4828, 1989.
- [4] A. FERT : Nobel lecture : development and future of spintronics. *Rev. Mod. Phys.*, **80**, 1517, 2008.
- [5] S. PARKIN, C. KAISER, A. PANCHULA, P. RICE, B. HUGHES et M. Samant S. YANG : Giant tunneling magnetoresistance at room temperature with MgO (001) tunnel barriers. *Nature Mat.*, **3**, 862, 2004.
- [6] J. A. Katine nad F.J. ALBERT, R. A. BUHRMAN, E. B. MYERS et D.C. RALPH : Current driven magnetization and spin-wave excitations in Co/Cu/Co pillars. *Phys. Rev. Letters*, **84**, 3149, 2000.
- [7] J. C. SLONCZEWSKI : Current driven excitation of magnetic multilayers. *J. Magn. Magn. Mat.*, **159**, L1, 1996.
- [8] G. SCHMIDT, D. FERRAND, L. W. MOLEMKAMP, A. T. FILIP et J. van WEES : Fundamental obstacle for electrical spin injection from a ferromagnetic metal into a diffusive semiconductor. *Phys. Rev. B*, **62**, 4790, 2000.
- [9] K. OLEJNIK, M. H. S. OWEN, V. NOVAK, J. MASEK, A. C. IRVINE, J. WUNDERLICH et T. JUNGWIRTH : Enhanced annealing high curie temperature and low voltage gating (Ga,Mn)As : A surface oxide control study. *Phys. Rev. B*, **78**, 054403, 2008.
- [10] T. DIETL : A ten year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides. *Nat. Mater.*, **9**, 965, 2010.
- [11] Y. YAMADA, K. UENO, T. FUKUMURA, H. T. YUAN, H. SHIMOTANI, Y. IWASA, L. GU, S. TSUKIMOTO, Y. IKUHARA et M. KAWASAKI : Electrically induced ferro-

- 
- magnetism at room temperature in cobalt doped titanium dioxide. *Science*, **332**, 1065, 2011.
- [12] M. SCHLAPPS, T. LERMER, S. GEISSLER, D. NEUMAIER, J. SADOWSKI, D. SCHUH, W. WEGSCHEIDER et D. WEISS : Transport through(Ga,Mn)As nanoisland : coulomb blockade and temperature dependance of the conductance. *Phys. Rev. B*, **80**, 125330, 2009.
- [13] W. LOFFLER, D. TRONDLE, J. FALLERT, H. KALT, D. LITVINOV, D. GERTHSEN, J. LUPACA-SCHOMBER, T. PASSOW, D. DANIEL, J. KVIETKOVA, M. GRUN C. KLINGSHIRN et M. HETTERICH : Electrical spin injection from ZnMnSe into In-GaAs quantum wells and quantum dots. *Appl. Phys. Letters*, **88**, 062105, 2006.
- [14] P. Van DORPE, Z. LIU, W. Van ROY, V. F. MOTSYNYI, M. SAWICKI, G. BORGHIS et J. De BOECK : Very high spin polarization in GaAs from (Ga,Mn)As zener diode. *Appl. Phys. Letters*, **84**, 3495, 2004.
- [15] T. JUNGWIRTH, J. SINOVA, J. MASEK, J. KUCERA et A. H. MACDONALD : Theory of ferromagnetic (III,M,V) semiconductors. *Rev. Mod. Phys.*, **78**, 810, 2006.
- [16] K. SATO, L. BERGQVIST, J. JUDMOVSKY, P. H. DEDERICHS, O. ERIKSSON, I. TUREK, B. SANYAL, G. BOUZERAR, H. HATAYAMA-YOSHIDA, V. A. DINH, T. FUKUSHIMA, H. KIZAKI et R. ZELLER : First-principles theory of dilute magnetic semiconductors. *Rev. Mod. Phys.*, **82**, 1633, 2007.
- [17] I. ZUTIC, J. FABIAN et S. Das SARMA : Spintronics ; fundamentals and applications. *Rev. Mod. Phys.*, **76**, 323, 2004.
- [18] M. HOLUB et P. BHATTACHARYA : Spin-polarization light emitting diodes and lasers. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **40**, 179, 2007.
- [19] A. T. HANBICKI, B. T. JONKER, G. ITSOS, G. KIOSEGLOU et A. PETROU : Efficient electrical spin injection from a magnetic metal/tunnel barrier contact into semiconductor. *Appl. Phys. Letters*, **80**, 1240, 2002.
- [20] A. SPIESSER, I. SLIPUKHINA, M. T. DAU, E. ARRAS, V. Le THANH, L. MICHEZ, P. POCHET, H. SAITO, S. YUASA, M. JANT et J. DERRIEN : Control of magnetic properties of epitaxial  $Mn_5Ge_3C_x$  films induced by carbon doping. *Phys Rev. B*, **84**, 165203, 2011.

- 
- [21] R. P. PANGULURI, C. ZING, H. H. WEITERING, J. M. SULLIVAN, S. C. ERWIN et B. NADGORNÝ : Spin polarization and electronic structure of ferromagnetic  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  epilayers. *Phys. Stat. Sol. b*, **8**, 67, 2005.
- [22] A. SELLAI, A. MESLI, M. PETIT, V. Le THANH, D. TAYLOR et M. HENINI : Barrier height and interface characteristics of  $\text{Au}/\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}$  (111) schottky contacts for spin injection. *Semicond. Sci. Technol.*, **27**, 035014, 2012.
- [23] C. L. KANE et E. J. MELE :  $\mathbb{Z}_2$  topological order and the quantum spin hall effect. *Phys. Rev. Letters*, **95**, 146802, 2005.
- [24] L. FU, C. L. KANE et E. J. MELE : Topological insulator in three dimensions. *Phys. Rev. Letters*, **98**, 106803, 2007.
- [25] L. FU et C. L. KANE : Topological insulator with inversion symmetry. *Phys. Rev. B*, **76**, 045302, 2007.

# **Chapitre 1**

## **Méthode ab-initio**

*Ce chapitre a pour vocation de présenter le formalisme constituant le code de calcul ab-initio FPLO. Il ne sera en aucun cas un cours formel mais il introduira les concepts qui sont utilisés via un texte explicatif simple.*

La définition de "ab-initio" est littéralement "à partir du début". Cela s'interprète dans le sens où l'on décrit un système en se basant sur les propriétés fondamentales de l'atome sans aucun paramètre empirique. De façon simple, la seule entrée est le nombre atomique  $Z$ . Si l'on veut décrire les propriétés électroniques d'un atome ou d'un réseau d'atomes composés de  $N$  électrons, cela revient à résoudre via l'équation de Schrödinger la fonction d'onde comptant  $3N$  variables. L'équation de Schrödinger – équation fondamentale de la mécanique quantique – indépendante du temps et non-relativiste est définie par :

$$H\Psi = E\Psi \quad ; \quad H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{nn} + V_{en}, \quad (1.1)$$

où  $\Psi$  est la fonction d'onde,  $E$  l'énergie totale du système et  $H$ , l'hamiltonien. Ce dernier contient les opérateurs des moments cinétiques du noyau et des électrons,  $T_n$  et  $T_e$ , ainsi que les énergies potentielles représentant les interactions électrostatiques entre électron-électron  $V_{ee}$ , électron-noyau  $V_{en}$  et noyau-noyau  $V_{nn}$ . En considérant cette hamiltonien exact, il est uniquement résoluble pour l'atome d'hydrogène. Dans le cas d'un système plus grand comportant  $N$  électrons et  $M$  noyaux interagissant ensemble, nous avons recours à des approximations. La première consiste à découpler le mouvement des électrons et des noyaux, c'est l'approximation de Bohr-Oppenheimer. Elle considère la position des noyaux comme fixe car leur masse est environ 2000 fois plus grande que celle de l'électron. Pour le calcul des fonctions d'ondes électroniques du fait de ce postulat, l'énergie cinétique est considérée comme nulle et l'interaction  $V_{nn}$  est prise comme constant,  $C$ . Le système passe donc de  $N + M$  particules en interaction à  $N$  particules en interaction avec un potentiel généré par les noyaux. L'équation de Schrödinger devient :

$$[T_e + V_{ee} + V_{en} + C] \psi = E_0 \psi, \quad (1.2)$$

où  $\psi$  est la fonction d'onde électronique. Les potentiels  $V_{en}$  et  $C$  peuvent se regrouper dans un terme de potentiel externe  $V_{ext}$ . Il va de soi que pour calculer l'énergie totale d'un réseau d'atomes on doit prendre en compte la fonction d'onde des noyaux décrite par  $[T_n + E_0] \phi = E\phi$  avec comme définition  $\Psi = \phi\psi$ .

Même si cette approximation simplifie grandement l'équation 1.1, l'équation 1.2 ne peut toujours pas être résolue de manière exacte, il faut donc appliquer d'autres sim-

plications. Deux méthodes existent, la première basée sur la fonction d'onde  $\Psi$  appelée méthode de Hartree-Fock et la seconde utilisant la densité électronique  $\rho$  nommée DFT pour théorie de la fonctionnelle densité. Cette dernière est la plus utilisée dans le monde de l'ab-initio.

La fonctionnelle densité capable de décrire plusieurs particules sous l'influence d'un potentiel externe, repose sur deux théorèmes dictés par Hohenberg et Kohn [1]. Tout d'abord : *Dans le cas d'un système d'électrons en interaction avec un potentiel externe  $V_{ext}$ , ce même potentiel est déterminé (à une constante près) par la densité électronique de l'état fondamental  $\rho(r)$ .* Le second théorème indique quant à lui que *la fonctionnelle de l'énergie en fonction de la densité électronique est minimisée pour une densité électronique correspondant à celle de l'état fondamental.* On peut ainsi écrire l'énergie comme une fonctionnelle de la densité :

$$E[\rho] = F[\rho] + \int V_{en}(r)\rho(r)dr \quad ; \quad F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (1.3)$$

La fonctionnelle  $F[\rho]$  est composée de l'énergie cinétique  $T[\rho]$  et de l'interaction électron-électron  $V_{ee}[\rho]$ . Étant donné qu'il n'y a pas d'expression de ces deux dernières fonctionnelles, Kohn et Sham ont émis l'idée de transformer le système décrivant  $N$  électrons inter-agissant entre eux en un système fictif de  $N$  électrons indépendants de même densité électronique [2]. Ce qui revient à passer d'un problème contenant une fonction d'onde de  $N$  électrons à  $N$  fonctions d'ondes mono-électroniques. Le système d'équations qui en découle est le suivant :

$$\left[ -\frac{\Delta}{2} + V_H + V_{en} + V_{XC} \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad ; \quad V_{ext} = V_H + V_{en} + V_{XC} \quad (1.4)$$

$$\rho = \sum_i^N |\phi_i(r)|^2 \quad ; \quad V_{XC} = \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho} \quad ; \quad V_H = \int \frac{\rho(r')dr'}{|r - r'|},$$

où  $V_H$  est le potentiel de Hartree correspondant à l'interaction coulombienne,  $V_{XC}$  est le potentiel d'échange corrélation, c'est maintenant le seul inconnu dans le système d'équations de Kohn-Sham. Les équations 1.4 se résolvent de manière auto-cohérente, on choisit une densité électronique  $\rho(r)$  avec laquelle on calcule le potentiel, qui lui,

permet de trouver les états de Kohn-Sham  $\phi_i$  et ses énergies propres  $\epsilon_i$  qui finalement donnent une nouvelle densité électronique qui est de nouveau injectée dans le potentiel, etc ... Jusqu'à ce que la densité de charge (ou l'énergie) converge. Il faut noter que les états de Kohn Sham n'ont pas de sens physique, la théorie de la fonctionnelle densité permet d'obtenir uniquement la densité électronique et l'énergie totale.

Le système d'équations de Kohn-Sham serait exact si le terme d'échange-corrélation était connu. Ce terme peut être décrit par l'approximation de la densité locale ou LDA (fonctionnelle utilisée ici). L'énergie d'échange-corrélation est, dans le cas de la LDA, décrite par celle d'un gaz d'électron homogène qui est connu précisément [3]. Cette approximation marche très bien pour des systèmes dont la densité électronique ne varie que très lentement, c'est le cas des métaux par exemple. En revanche pour des systèmes isolants ou fortement corrélés, la LDA n'est pas suffisante. Pour corriger cela, la LSDA+U apporte une amélioration via l'ajout d'un terme d'interaction coulombienne [4]. À noter que ces fonctionnelles peuvent prendre en compte le spin, dans ce cas il y a deux systèmes d'équations de Kohn-Sham, un traitant du spin up et l'autre du spin down. Les densités électroniques finales donnent l'aimantation en tous points du réseau,  $M(r) = \rho_{\uparrow}(r) - \rho_{\downarrow}(r)$ . La fonctionnelle LSDA+U permet de mieux prendre en compte les effets de corrélations dans les orbitales très localisées partiellement remplies telles que les orbitales  $d$  ou  $f$ . Cette correction, de type Hubbard est ajoutée dans la fonctionnelle  $E_{XC}[\rho]$ , dans laquelle la contribution LSDA est conservée, mais avec l'énergie d'échange-corrélation en moins. Ce traitement de la corrélation amène en revanche deux paramètres ajustables qui sont l'interaction intra-site notée  $U$  et l'échange de Hund appelé  $J^H$ . Généralement,  $U$  est obtenu grâce à un calcul dans lequel on contraint l'occupation de quelques orbitales. Cependant, pour réduire les complications de calcul, il est souvent pris comme paramètre libre. Le paramètre  $J^H$  correspond à la valeur moyenne de l'intégrale d'échange intra-atomique que l'on peut exprimer grâce aux paramètres de Slater, par  $J^H = (F^2 + F^4)/14$ .

Jusqu'à maintenant, la présentation du formalisme utilisé par le code FPLO [5] n'a pas tenu compte du couplage spin-orbite. La prise en compte des effets relativistes se base sur l'équation de Kohn-Sham-Dirac [6]. L'équation 1.4 reformulée par Dirac est donnée ci-dessous :

$$\left[ -i\alpha \cdot \nabla + \beta c^2 + V_{ext} + \beta \Sigma_z B_{eff} \right] \Psi = E \Psi \quad (1.5)$$

---

Dans l'hamiltonien précédent, les termes  $\alpha$  et  $\beta$  sont les matrices de Dirac,  $c$  est la célérité,  $\Sigma_z$  est une matrice  $2 \times 2$  diagonale contenant les matrices usuelles de Pauli. Le champ magnétique effectif,  $B_{eff}$  contient quant à lui le champ d'échange-corrélation et le champ externe. Dans les systèmes magnétiques, le moment orbital peut avoir une influence importante même si dans la plupart des métaux ferromagnétiques le moment magnétique est principalement dû au spin. L'estimation de l'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline n'est pas évidente du fait de son ordre de grandeur, souvent de l'ordre du meV. Cette énergie est fortement liée au moment orbital et avec le formalisme précédent elle est très souvent sous-estimée. Pour palier cela, la méthode la plus utilisée consiste à faire une correction de la polarisation orbitale (OPC) en ajoutant un terme proportionnel au carré du moment angulaire  $-c \cdot \vec{L}^2$  dans l'énergie d'échange-corrélation pour chaque atome ayant une orbitale  $d$  ou  $f$  partiellement remplie [7]. L'équation 1.5 est résolue de la même manière que celle de Kohn-Sham, c'est-à-dire de manière auto-cohérente. FPLO est un des rares codes qui résout l'équation de Dirac dans le cas où le couplage spin-orbite est pris en compte. La solution qui consiste à traiter les effets du couplage spin-orbite comme une perturbation du second ordre dans l'équation de Kohn-Sham est la plus utilisée mais elle est moins précise, le code FPLO est donc la meilleure solution pour étudier les systèmes où le couplage spin-orbite a une influence importante.

La résolution numérique de l'équation 1.5 ou 1.4 se base sur la méthode LCAO (combinaison linéaire d'orbitale atomique) [8]. Les orbitales de Kohn-Sham  $\Psi$  ou  $\phi_i$  sont donc écrites comme une combinaison de fonctions d'ondes de coeur, de semi-coeur et de valence formant ainsi des bases d'états. Ces dernières sont optimisées avant le calcul auto-cohérent. Comme son nom l'indique, FPLO (full potential local orbital) est un code ne faisant aucune approximation sur les potentiels atomiques, le potentiel induit par les électrons de coeur sont donc explicitement pris en compte, ce qui n'est pas le cas par exemple des codes utilisant les pseudo-potentiels.

Ces quelques paragraphes ont eu pour vocation de présenter les principes utilisés par FPLO. Ce code a été utilisé dans les trois thèmes de recherche qui sont présentés dans les chapitres suivants. Le traitement particulier, du couplage spin-orbite et des potentiels atomiques, fait par ce code, le rend très approprié pour l'étude des propriétés électroniques et magnétiques des matériaux pour la spintronique.

## Références bibliographiques

- [1] P. HOHENBERG et W. KOHN : Inhomogenous electron gas. *Phys. Rev.*, **136**, B864, 1964.
- [2] W. KOHN et L. J. SHAM : Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, **140**, A1133, 1965.
- [3] D. M. CEPERLEY et B. J. ALDER : Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. letters*, **45**, 566, 1980.
- [4] V. I. ANISIMOB, J. ZAAENEN et O. K. ANDERSEN : Band theory and Mott insulators : Hubbard U instead of Stoner. *Phys. Rev. B*, **44**, 943, 1991.
- [5] K. KOEPERNIK et H. ESCHRIG : Full-potential nonorthogonal local-orbital minimum-basis band-structure scheme. *Phys. Rev. B*, **59**, 1743, 1999.
- [6] H. ESCHRIG, G. SEIFERT et P. ZIESCHE : Current density functionnal theory of quantum electrodynamics. *Sol. Stat. Commun.*, **56**, 777, 1985.
- [7] M. S. S. BROOKS et P. J. KELLY : Large orbital-moment contribution to 5f band magnetism. *Phys. Rev. Letters*, **51**, 1708, 1983.
- [8] H. ESCHRIG : *Optimized LCAO method and the electronic structure of extended systems*. Springer Verlag, 1989.

# Chapitre 2

## Les couches minces ferromagnétiques

*Cette étude s'inscrit dans la recherche des matériaux pour la spintronique. Un des enjeux essentiels dans ce domaine est l'injection d'un courant de spin polarisé. Au jour d'aujourd'hui deux solutions sont possibles, les semi-conducteurs magnétiques dilués ou alors, les couches minces ferromagnétiques associées à une barrière d'oxyde ou Schottky. La première solution se heurte pour l'instant à des problèmes fondamentaux ; l'utilisation de couches ferromagnétiques est donc une solution plus qu'intéressante.*

*Dans cette optique le  $Mn_5Ge_3$  pourrait être une bonne solution car ce matériau, complètement compatible avec la filière silicium, a une température de Curie supérieure à l'ambiante. Le travail présenté dans ce chapitre porte sur l'évolution des domaines magnétiques en fonction de l'épaisseur des couches minces. La modélisation proposée ici s'efforce d'apporter des solutions de caractérisations pour les expérimentateurs, notamment sur l'estimation de l'épaisseur critique ou sur l'évolution des largeurs de domaine et de paroi.*

## 2.1 Généralités sur les domaines magnétiques

Un atome isolé est magnétique s'il est porteur d'un moment magnétique permanent représenté par un vecteur d'aimantation de module constant. Qu'en est-il d'un cristal contenant plusieurs atomes magnétiques? S'il n'existe pas d'interaction magnétique entre eux, les moments magnétiques seraient thermiquement désordonnés à toute température (ordre paramagnétique). En revanche, si interaction il y a, en dessous d'une température critique appelé  $T_C$ , le cristal sera magnétiquement ordonné. Ce cristal, d'un point de vue microscopique peut avoir une aimantation spontanée non-nul, il se trouve dans ce qu'on appelle un état ferromagnétique (ou ferrimagnétique). Cependant les moments magnétiques peuvent s'additionner pour donner aussi dans ce cas ordonné une aimantation globale nulle, l'ordre microscopique est alors dit anti-ferromagnétique.

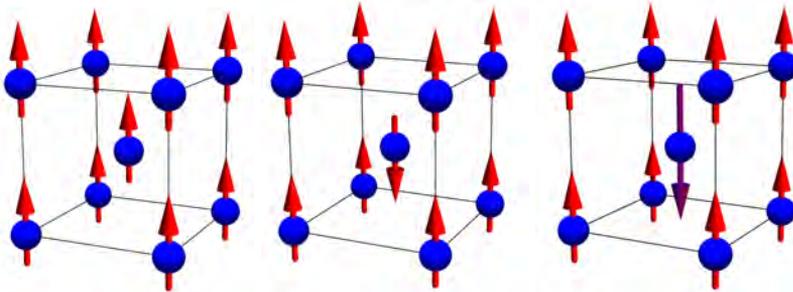


FIGURE 2.1 – *Illustration de l'ordre magnétique dans une maille primitive cubique centrée. De gauche à droite : Ferro, anti-ferro et ferri-magnétique.*

L'ordre ferromagnétique vu de manière stricte serait défini par un ensemble de moments magnétiques ayant tous la même amplitude et la même direction. Si les moments locaux ne sont pas tous orientés dans la même direction que celle de l'aimantation spontanée, on parle d'ordre ferrimagnétique. Très souvent le comportement ferri est englobé dans l'ordre ferromagnétique. Ces trois ordres dits magnétiquement ordonnés le sont uniquement si la température du système est inférieure à une température

critique. En effet, au-dessus de celle-ci, l'énergie thermique rend le cristal magnétique désordonné, il se trouvera dans un régime paramagnétique. Cette température critique est appelée température de Curie pour les ordres ferri/ferromagnétiques et de Néel pour l'ordre anti-ferromagnétique. La nature de l'ordre d'un matériau magnétiquement ordonné peut être déduite de l'allure de la susceptibilité magnétique ( $\chi$ ) en fonction de la température.

Concentrons-nous maintenant sur l'ordre qui nous intéresse, le ferromagnétisme. Dans un corps ferromagnétique à une température bien inférieure au point de Curie les moments magnétiques sont parfaitement alignés ; cependant, à une échelle macroscopique, il se peut que l'aimantation globale soit inférieure au moment total à saturation, voir nulle. Ce phénomène s'explique par un découpage régulier de zones ayant chacune une direction d'aimantation différente dans lesquelles elle y est homogène (comme à l'échelle microscopique) ; on les appelle *domaines*. Cette hypothèse, sur la configuration en domaines a été avancée en 1907 par Pierre Weiss [1], ils portent maintenant son nom.

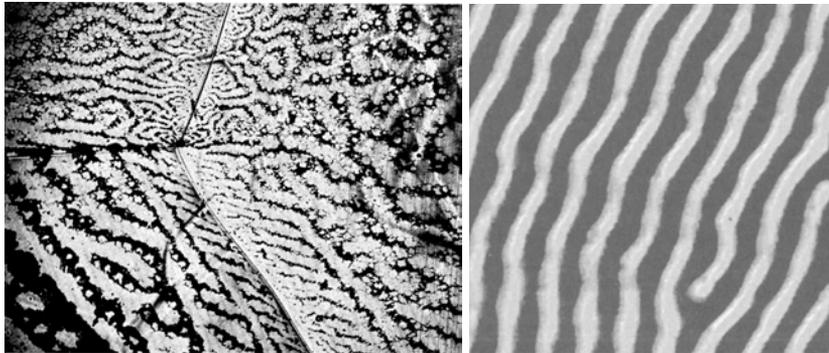


FIGURE 2.2 – Images de domaines magnétiques du cobalt. À gauche, première image d'un domaine réalisée par Bitter [2]. À droite, image récente obtenue par MFM [3].

C'est seulement en 1931 que la première preuve expérimentale de ce phénomène de découpage en domaines des composés ferromagnétiques fut observé par F. Bitter [2]. En déposant une poudre magnétique en suspension dans un liquide colloïdal sur la surface d'un matériau ferromagnétique on peut visualiser les zones où le champ magnétique local y est maximal. Cette technique met donc en évidence les zones séparant deux domaines de Weiss. La photographie de gauche de la figure 2.2 illustre cette technique. Bien évidemment cette technique n'est pas applicable au film mince car sa résolution est de 100 nm [4]. En revanche des techniques modernes le peuvent, comme par exemple les mesures faites par un MFM (microscope à force magnétique); appareil identique au AFM (microscope à force atomique) mais possédant une pointe magnétique. La seconde image illustre cette technique en montrant les domaines magnétiques d'un film mince de cobalt.

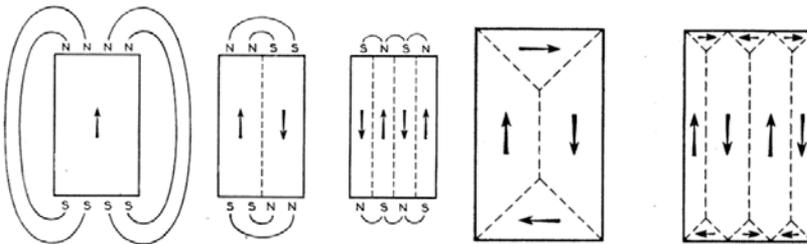


FIGURE 2.3 – Illustrations de l'origine des domaines [5].

Les illustrations présentées sur la figure 2.3 expliquent clairement l'origine des domaines. Dans le cas d'une aimantation dite mono-domaine (illustration de gauche) l'énergie magnétique est environ égale à  $M_0^2$ , elle est divisée par deux si le cristal se subdivise en deux. Pour  $X$  domaines, l'énergie magnétique sera approximativement proportionnelle à  $1/X$ . Cette énergie magnétique peut même devenir nulle dans le dernier cas de la figure 2.3, où la présence de domaines de fermeture inhibe les lignes de champ. Cette phrase de Charles Kittel (traduite) résume bien les choses [6] :

*“La structure en domaines a toujours son origine dans la possibilité d’abaisser l’énergie d’un système en passant d’une configuration saturée magnétique élevée à une configuration en domaines de plus faible énergie.”*

Il est donc clair que la division en une infinité de zones aimantées anti-parallèlement diminue fortement l’énergie magnétique, cependant cette division introduit de nouvelles contributions qui augmentent l’énergie du système. Finalement, la configuration en domaines est le résultat d’un compromis entre l’ensemble des énergies qui régissent le système, elles sont au nombre de trois : l’énergie dipolaire (due aux pôles magnétiques des domaines) que l’on appellera par la suite énergie magnétostatique, l’énergie d’échange qui résulte de l’interaction entre des moments magnétiques voisins et l’énergie d’anisotropie magnéto-cristalline qui est liée à la structure même du matériau. On ne parlera pas ici de l’énergie magnéto-élastique car nous considérerons par la suite uniquement des systèmes relaxés et de l’énergie Zeeman qui n’existe qu’en présence d’un champ magnétique extérieur.

L’arrangement et l’orientation des domaines dépendent pour beaucoup de l’énergie d’échange et d’anisotropie magnéto-cristalline. Cette dernière favorise une direction d’aimantation, elle est due à l’interaction du champ cristallin sur les orbitales magnétiques, elle est donc fondamentalement liée à la symétrie du cristal. Elle indique donc une direction ou un plan facile d’aimantation selon l’ordre de symétrie. Dans le cas d’une symétrie cubique, comme par exemple le fer, le cristal aura quatre directions faciles d’aimantation. En revanche dans le cas d’une symétrie uniaxiale (système hexagonal ou quadratique), il y a un seul axe facile. Ces énergies magnéto-cristallines peuvent être calculées à partir des densités d’énergies ci-dessous :

$$\begin{aligned}
 U_{cubique} &= K_1 (\alpha_x^2 \alpha_y^2 + \alpha_y^2 \alpha_z^2 + \alpha_z^2 \alpha_x^2) + K_2 \alpha_x^2 \alpha_y^2 \alpha_z^2 \\
 U_{uniaxial} &= -K_1 \alpha_z^2 = K_1 \sin^2 \theta \\
 \alpha_i &= \cos \theta_i \text{ avec } i = x, y, z .
 \end{aligned}
 \tag{2.1}$$

Le terme d’échange favorise quant à lui une aimantation homogène. Il augmente dès que le parallélisme entre deux moments n’existe plus, il interdit donc toute variation brutale d’orientation entre deux moments magnétiques. C’est ce terme qui crée ce que l’on appelle une paroi, séparant deux domaines de Weiss. Il existe plusieurs types

de parois, dont l'allure peut être très différente. D'une manière générale la densité d'échange est définie comme suit :

$$U_{\text{échange}} = A \left( (\nabla\alpha_x)^2 + (\nabla\alpha_y)^2 + (\nabla\alpha_z)^2 \right) \text{ où } A = \frac{2JS^2}{a}. \quad (2.2)$$

Le compromis entre ces trois énergies amène donc à une configuration en domaines de Weiss séparés par une paroi ; nous décrirons uniquement les plus connues, de façon schématique : les parois de Bloch [7] et de Néel [8, 9].

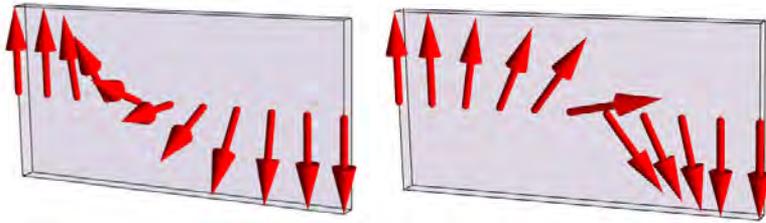


FIGURE 2.4 – Les différents types de parois. De gauche à droite : Bloch, Néel.

La figure 2.4 les présente ; la paroi de Bloch se caractérise par une rotation autour de l'axe perpendiculaire aux domaines, si les domaines sont orientés anti-parallèlement entre eux ils seront séparés par une paroi dite à 180°, c'est le cas des cristaux possédant une anisotropie magnéto-cristalline uniaxiale. Ces parois existent aussi avec d'autres angles de rotation, comme par exemple un cristal cubique peut posséder des parois à 90° ou 70.53°. Dans les matériaux uniaxiaux il y a uniquement ce type de paroi si l'aimantation est parallèle à l'axe facile. Généralement les parois de type Néel sont présentes dans des couches minces ou des composés ayant un plan facile d'aimantation. Si les domaines de Weiss ont une aimantation planaire, une paroi de Bloch ajoutera obligatoirement une contribution magnétostatique sur la surface car la rotation se fait dans ce cas hors-plan, ce terme peut devenir prohibitif si le film est très mince. Une rotation dans le plan n'apporte pas cette contribution magnétostatique, c'est pour cela que ce type de paroi se trouve généralement dans les films très minces. L'épaisseur

influençant l'énergie magnétostatique, il existe une épaisseur critique où dans les films minces à domaines de Weiss planaires le type de paroi change. Cela a été montré pour la première fois par Néel [9]. Dans la réalité cette transition abrupte entre paroi de Bloch et Néel n'existe pas, il y a un autre type de paroi que l'on appelle "cross-tie" (échelle de perroquet) qui est un mélange des deux types de parois.

Pour finir, il est important de noter que dans le cas des matériaux uniaxiaux, la définition d'axe facile d'aimantation correspondra toujours à l'axe facile défini intrinsèquement par la symétrie même des matériaux et non pas par l'orientation de l'aimantation dans un contexte donné.

## 2.2 Les modèles de Kittel et Saito

La suite de ce chapitre, consacrée aux domaines magnétiques, se limitera uniquement à la modélisation des domaines magnétiques dans les cristaux uniaxiaux. Avant de présenter notre modèle, nous reviendrons brièvement sur les modèles déjà existants, essentiellement sur deux de ceux-ci : le modèle de Kittel et celui de Saito. Ces deux modèles comportent un certain nombre d'approximations qui les rendent plus "lisibles". Mais il existe des calculs numériques exacts des arrangements magnétiques dans les cristaux uniaxiaux, le premier ayant été fait par M. W. Muller [10, 4]. Il ressort de ce travail un phénomène toujours négligé dans la plupart des modèles : l'aimantation des domaines magnétiques n'est pas homogène dans le sens de l'épaisseur de la couche considérée. Notre but étant d'apporter une contribution plus orientée vers les expérimentateurs, nous ne parlerons pas ici des calculs exacts de micro-magnétisme.

### 2.2.1 Modèle de Kittel

Le modèle de Kittel [11] est applicable au film épais (quelques centaines de nanomètres au  $\mu\text{m}$ ) de composés ferromagnétiques possédant une anisotropie uniaxiale. C'est-à-dire des films ayant un axe facile d'aimantation parallèle à un axe de haute symétrie cristalline. Ce modèle considère une suite périodique de domaines magnétiques orientés anti-parallèlement et séparés par des parois de Bloch (illustré dans la figure 2.5). L'énergie de ces parois est négligée dans l'énergie magnétostatique, en revanche, elles sont prises en compte dans un terme d'énergie de paroi où l'échange et l'anisotropie magnéto-cristalline rentrent en considération (terme  $\sigma$ ). La densité d'énergie par unité de volume d'un tel système est décrit par l'équation suivante :

$$E_{\text{total}} = \frac{1}{e} 0.136 \mu_0 M_0^2 d + \frac{\sigma}{d}. \quad (2.3)$$

Le premier terme correspond à l'énergie magnétostatique induite par les domaines de Weiss, elle est calculée grâce à une méthode qui fait une analogie entre ces domaines et le champ électrostatique créé par une accumulation de charges sur les surfaces de chaque domaine. Cette méthode est décrite dans le tome VIII du traité d'*électrodynamique des milieux continus* [12]. L'énergie totale dépend seulement de deux para-

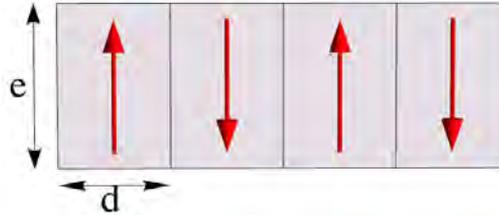


FIGURE 2.5 – Dessin schématique des domaines magnétiques dans la théorie de Kittel.

mètres, l'aimantation des domaines de Weiss notée  $M_0$  et l'énergie surfacique de paroi appelée  $\sigma$ , qui est égale à  $4\sqrt{AK}$ . Cette dernière est le résultat d'un calcul utilisant la méthode variationnelle qui tend à minimiser les énergies d'échange et d'anisotropie présentes dans une paroi de Bloch. Ce modèle étant applicable uniquement aux couches épaisses, il néglige deux aspects essentiels que sont l'énergie magnétostatique des parois et surtout l'interaction entre les deux surfaces d'un domaine de Weiss. En réalité, il est applicable pour des épaisseurs très supérieures vis-à-vis de la largeur de domaines. Néanmoins, comme nous le verrons plus tard, l'influence de l'interaction entre les deux surfaces est proportionnelle à une décroissance exponentielle de l'épaisseur, ce qui le rend "rapidement" applicable. Ces deux approximations faites par Kittel rendant ce modèle analytique ne seront pas faites dans le modèle CLW. La minimisation de l'énergie 2.3 se fait de façon analytique, en égalant à zéro la dérivée par rapport à  $d$  de l'énergie totale on obtient la largeur des domaines de Weiss ainsi que l'énergie totale optimale en fonction de l'épaisseur de la couche ferromagnétique.

$$d_{\text{opt}} = \sqrt{\frac{\sigma e}{0.136\mu_0 M_0^2}} \quad \text{et} \quad E_{\text{total}} = 2\sqrt{\frac{0.136\mu_0 M_0^2 \sigma}{e}}. \quad (2.4)$$

Les deux équations ci-dessus permettent de visualiser le comportement de la largeur des domaines en fonction de l'épaisseur. Cette largeur,  $d$ , est proportionnelle à la racine de l'épaisseur, elle tend donc vers zéro quand l'épaisseur tend elle aussi vers zéro. L'énergie est quant à elle proportionnelle à l'inverse de la racine de l'épaisseur.

Comme dit plus haut, le système stable est un compromis entre l'énergie magnéto-statique, d'échange et magnéto-cristalline. L'énergie d'échange tend à augmenter la largeur de paroi. L'énergie magnéto-cristalline favorise la configuration en domaine perpendiculaire à la couche ferromagnétique tandis que l'énergie magnétostatique favorise une aimantation planaire. Cette compétition entre ces trois énergies peut dans certaines conditions amener à un changement de configuration magnétique. Supposons une couche mince ayant une aimantation planaire uniforme, dans ce cas l'énergie d'échange et magnétostatique sont nulles alors que l'énergie magnéto-cristalline y est maximale; on peut donc définir une épaisseur critique à partir de laquelle la configuration d'aimantation planaire uniforme est plus favorable qu'une configuration en domaine de Weiss perpendiculaire. Ceci s'obtient en égalant l'équation 2.4 de l'énergie totale à la constante magnéto-cristalline  $K$ .

$$e_c = 2.176\mu_0 M_0^2 \frac{\sqrt{A}}{K^{\frac{3}{2}}} \quad ; \quad L_c = 16\sqrt{\frac{A}{K}}. \quad (2.5)$$

En associant l'équation de l'épaisseur critique avec celle de la largeur de domaines (2.4) nous pouvons également exprimer la période critique, c'est-à-dire la taille minimale des domaines avant basculement de l'aimantation. Après ce basculement, l'aimantation y est planaire, et donc perpendiculaire à l'axe facile d'aimantation. À partir des deux équations ci-dessus (2.5), il est également possible d'estimer les constantes  $K$  et  $A$  si l'épaisseur ainsi que la largeur des domaines au point critique sont connues.

$$K = 0.272\mu_0 M_0^2 \frac{d_c}{e_c} \quad ; \quad A = \frac{d_c^2 K}{64}. \quad (2.6)$$

Ce premier modèle permet uniquement de faire une estimation du comportement magnétique d'un matériau donné du fait de ses deux approximations qui deviennent plus ou moins mauvaises pour des couches minces.

### 2.2.2 Modèle de Saito

Le modèle de Saito [13] est différent de celui de Kittel, en effet il prend le problème dans l'autre sens. Ce modèle se base sur une couche possédant une aimantation planaire dans laquelle il y a une petite déflexion de l'aimantation de manière périodique

vers l'axe facile (axe  $z$ ). En réalité cette configuration est un état transitoire entre l'aimantation planaire homogène et la configuration en domaines de Weiss, il représente la nucléation des domaines. Ces domaines, dans ce régime, sont appelés "weak stripe".

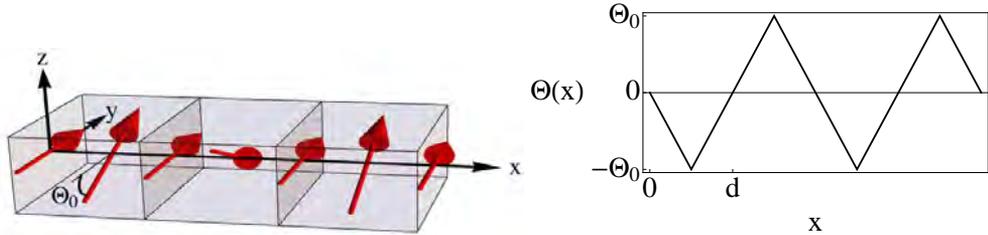


FIGURE 2.6 – Définition du modèle de Saito : illustration et variation de l'angle de déflexion associé.

En partant de la définition de la variation de l'angle défini par la seconde figure 2.6, nous pouvons exprimer l'énergie totale de ce système.

$$E_{\text{total}} = \frac{\mu_0 d}{4\pi e} \sum_{n=0}^{\infty} \left( \frac{|A_n|^2}{2n+1} \times \left( 1 - e^{-\frac{\pi(2n+1)e}{d}} \right) \right) + \frac{4\theta_0^2 e}{d} + \frac{K}{2} \left( 1 + \frac{\sin 2\theta_0}{2\theta_0} \right) \quad (2.7)$$

$$A_n = \frac{-1^n 2\theta_0 M_0 \cos \theta_0}{\left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \pi^2 - \theta_0^2}$$

La dépendance due à  $\theta_0$  est intéressante et nécessaire dans ce cas ; intéressante car en ajoutant un terme de champ externe il peut modéliser les courbes d'hystérésis. En partant de l'équation 2.7 dans laquelle on négligera encore une fois le terme exponentiel ainsi que les harmoniques de la série de Fourier, nous obtenons une équation de l'énergie totale que l'on peut résoudre de manière analytique si l'angle de déflexion est faible :

$$E_{\text{total}} = \frac{\mu_0 M_0^2 d}{\pi e} \left( \frac{\theta_0 \cos \theta_0}{\frac{\pi^2}{4} - \theta_0^2} \right)^2 + \frac{4\theta_0^2 e}{d} + \frac{K}{2} \left( 1 + \frac{\sin 2\theta_0}{2\theta_0} \right). \quad (2.8)$$

Cette énergie est minimisée pour une demi-période égale à :

$$d_{\text{opt}} = 2 \left( \frac{\pi^2}{8} \right)^{2/3} \left( \frac{4\pi e A}{\mu_0 M_0^2} \right)^{1/3} \quad (2.9)$$

Nous obtenons donc grâce à ces simplifications, les expressions de l'épaisseur critique ainsi que de la période critique à partir de laquelle l'aimantation planaire homogène n'est plus la solution stable.

$$e_c = \frac{432}{\pi^5} \mu_0 M_0^2 \frac{\sqrt{A}}{K^{3/2}} \quad ; \quad L_c = 12 \sqrt{\frac{A}{K}}. \quad (2.10)$$

Nous pouvons également vérifier à partir du formalisme du modèle de Saito, un des postulats importants lié à l'estimation de l'épaisseur critique. En effet nous avons supposé pour le modèle de Kittel ainsi que pour le modèle CLW que l'énergie de la configuration homogène planaire était égale à  $K$ . Ce critère a été introduit de manière explicite puisque dans les deux cas l'énergie totale est égalée à  $K$  pour obtenir l'équation de l'épaisseur critique. Néanmoins avec le formalisme de Saito, ceci peut être vérifié de manière mathématique car si l'angle de déflexion ( $\theta_0$ ) tend vers zéro, l'énergie magnétostatique ainsi que l'énergie d'échange tendent elles aussi vers zéro alors que le terme d'énergie magnéto-cristalline tend quant à lui vers  $K$  ; c'est donc aussi le cas de l'énergie totale.

## 2.3 Formalisme du modèle CLW

Après avoir présenté les deux modèles qui se rapprochent le plus du modèle que nous avons développé, nous allons maintenant le détailler. Contrairement au modèle de Kittel, nous ne faisons pas les deux approximations drastiques que Kittel a réalisé. Néanmoins, ce modèle se base sur une vision purement théorique de l'arrangement magnétique des domaines. En effet, comme le montre la figure 2.7, nous avons considéré des domaines de Weiss périodiques dans la direction  $x$ , infini et parallèle dans la direction  $y$ . Les domaines sont séparés par une paroi de Bloch dite "à 180°". La variation de l'angle entre deux moments magnétiques dans ces parois est considérée comme linéaire, ce qui donne par projection sur la surface une aimantation qui varie de manière sinusoïdale ; d'où le nom donné au modèle. Nous avons nommé la largeur de paroi  $\delta$ , la demi période  $d$  et l'épaisseur  $e$ .

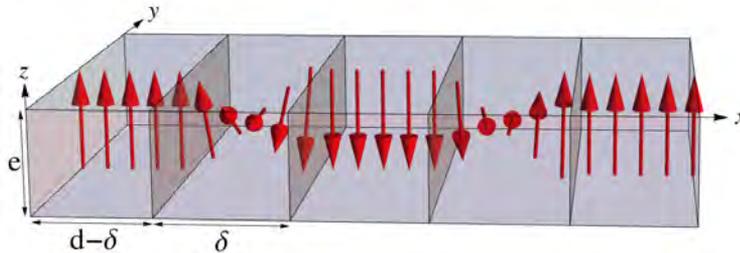


FIGURE 2.7 – Illustration de la structure en domaines décrite par le modèle CLW.

Afin de déterminer l'énergie magnétostatique, nous avons repris le calcul réalisé par Landau [12] tout en utilisant un autre profil d'aimantation représentatif de l'illustration de la figure 2.7. Ce potentiel pour une surface est montré dans la figure 2.8. L'énergie totale, composée de l'énergie magnétostatique, d'échange et magnéto-cristalline est exprimée par les équations ci-dessous :

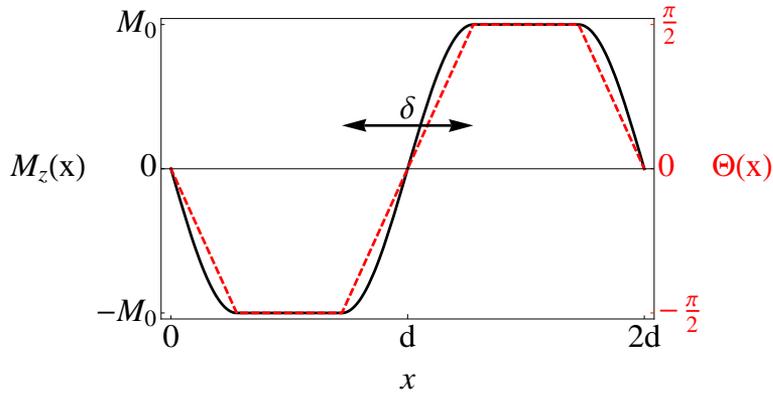


FIGURE 2.8 – Projection de l'aimantation sur la surface d'un film mince,  $M_z(x)$  (ligne continue).  $\Theta(x)$  est l'angle de l'aimantation par rapport à la surface (ligne discontinue).

$$E_{\text{mag}} = \frac{\mu_0 d}{\pi e} \sum_{k=1}^{\infty} \left( \frac{|C_k|^2}{k} * \left( 1 - e^{-\frac{\pi k e}{d}} \right) \right) \quad (2.11)$$

$$C_k = \frac{2M_0}{k\pi \left( 1 - k^2 \left( \frac{\delta}{d} \right)^2 \right)} \cos \left[ k\pi \frac{\delta}{2d} \right]$$

$$E_{\text{ech}} = \frac{1}{2d} \int_0^{2d} A \left( \frac{d\Theta}{dx} \right)^2 dx \quad (2.12)$$

$$= \frac{\pi^2}{d\delta} A$$

$$\begin{aligned}
 E_{\text{aniso}} &= \frac{1}{2d} \int_0^{2d} K \cos^2[\Theta] dx \\
 &= \frac{\delta}{2d} K
 \end{aligned}
 \tag{2.13}$$

$$E_{\text{total}} = E_{\text{mag}} + E_{\text{ech}} + E_{\text{aniso}} + (E_{\text{zeeman}}).
 \tag{2.14}$$

Le terme  $C_k$  correspond aux coefficients de Fourier de  $M_z(\mathbf{x})$  (figure 2.8) avec  $k$  un nombre entier impair. Cette équation, plus complexe que celle de Kittel, n'est pas soluble de manière analytique dans le cas général. Certaines simplifications permettent d'obtenir des résultats analytiques, ceux-ci seront présentés dans la partie suivante. Pour un composé quelconque l'équation 2.14 est résolue, pour chaque épaisseur, de manière numérique.

Le fait de prendre en compte explicitement les parois dans l'énergie magnétostatique permet de déduire l'expression du champ rémanent planaire. Si on regarde une section de film ferromagnétique composé de domaines de Weiss et de parois de Bloch, on s'aperçoit que l'aimantation planaire est seulement induite par les parois. La projection dans le plan de l'aimantation d'une paroi nous donne :

$$\frac{M_r}{M_0} = \frac{1}{d} \int_0^\delta \sin \frac{\pi x}{\delta} dx = \frac{2\delta}{\pi d}.
 \tag{2.15}$$

Cette équation est très intéressante car la rémanence est une mesure facilement réalisable par les expérimentateurs. Il est bien plus facile de réaliser une mesure de champ rémanent que d'obtenir une image réelle des domaines magnétiques.

## 2.4 Résultats ...

### 2.4.1 ... "analytiques"

Avant de parler des résultats généraux, il est intéressant de regarder quelques limites analytiques. Dans le cas de films épais, l'épaisseur est très supérieure à la largeur

de domaine ainsi qu'à la largeur de paroi. On se retrouve donc dans le cas de Kittel ; grâce à cette simplification nous obtenons les équations ci-dessous :

$$E_{\text{mag}} = \frac{4\mu_0 M_0^2 d}{e\pi^3} \sum_{k=1}^{\infty} k^{-3} ; E_{\text{total}} = \frac{1}{e} 0.136\mu_0 M_0^2 d + \left( \frac{1}{d} \left( \frac{\pi^2 A}{\delta} + \frac{\delta K}{2} \right) \right) \quad (2.16)$$

$$d = \sqrt{\frac{\pi\sqrt{2}\sqrt{AK}e}{0.136\mu_0 M_0^2}}. \quad (2.17)$$

Elle sont quasiment identiques à celles de Kittel, la seule différence vient du fait que le profil d'aimantation dans les parois de Bloch est différent. L'énergie de surface,  $\sigma$  dans cette limite est égale à  $\pi\sqrt{2}\sqrt{AK} \simeq 4.44\sqrt{AK}$ , alors que le calcul variationnel donne une énergie de paroi de  $4\sqrt{AK}$ . Ce qui fait un écart de 11%.

Une autre limite intéressante est celle où l'épaisseur critique tend vers zéro. Elle permet de vérifier les relations liées au facteur de qualité,  $Q$ . Si l'épaisseur de film diminue, la largeur de paroi augmente et celle des domaines diminue ; au point critique les domaines de Weiss n'existent plus, l'aimantation à la surface a donc une forme de sinusoïde qui peut être interprétée comme une situation instable. Dans cette limite, la somme présente dans l'équation 2.11 n'est plus utile puisque l'allure de l'aimantation correspond au fondamental de la série de Fourier. L'énergie totale devient donc :

$$E_{\text{total}} = \frac{\delta\mu_0 M_0^2}{4\pi e_c} \left( 1 - e^{-\frac{\pi e_c}{\delta}} \right) + \frac{K}{2} + \frac{\pi^2 A}{\delta^2}. \quad (2.18)$$

Néanmoins, cette équation n'a toujours pas de solution analytique du fait de la présence de l'exponentiel. Cependant, dans le cas où l'épaisseur critique tend vers zéro, nous pouvons, de manière mathématiquement juste, développer le terme exponentiel en une série jusqu'au deuxième ordre. Grâce à cela nous obtenons une expression d'aimantation critique :

$$M_0^{\text{crit}} = \sqrt{\frac{2K}{\mu_0}}. \quad (2.19)$$

Cette aimantation critique permet de distinguer deux régimes, le premier dit d'anisotropie faible ( $M_0 > M_0^{\text{crit}}$ ) dans lequel il existe une épaisseur critique où l'aimantation

change d'orientation, et le second dit d'anisotropie forte ( $M_0 < M_0^{\text{crit}}$ ) où l'anisotropie magnéto-cristalline est suffisamment importante pour que la configuration en domaine de Weiss existe pour toutes les épaisseurs (même très faibles). Dans la littérature on parle généralement de facteur de qualité,  $Q$ , le lien entre  $Q$  et  $M_0^{\text{crit}}$  est le suivant :  $Q = (M_0^{\text{crit}}/M_0)^2$ . Ce phénomène de transition lié à l'anisotropie a été mis en évidence pour la première fois par Kaczér [14]. Ce comportement sera très clairement visible avec les résultats numériques qui sont présentés dans la partie suivante.

La dernière limite qu'il est possible d'étudier avec ce modèle est celle où l'aimantation est très supérieure à sa valeur critique, ce qui implique également que l'épaisseur critique est très grande devant la période des domaines. Dans ce cas, le terme exponentiel peut être négligé, ce qui nous permet de donner de manière explicite les équations de l'épaisseur et de la période critique.

$$e_c = \left(\frac{3}{2}\right)^{3/2} \mu_0 M_0^2 \frac{\sqrt{A}}{K^{3/2}} \quad ; \quad d_c = \delta_c = \pi\sqrt{6} \sqrt{\frac{A}{K}}. \quad (2.20)$$

La forme des deux équations ci-dessus montre aisément qu'il est possible de les exprimer avec une unité sans dimension. Ainsi on peut définir, une unité de longueur,  $l$  égale à  $\sqrt{A/K}$  et une unité de rapport d'aimantation donnée par,  $Q$ . Tout cela donne :

$$\tilde{\delta} = \frac{\delta}{l} \quad ; \quad \tilde{d} = \frac{d}{l} \quad \text{et} \quad \tilde{e} = \frac{Q}{l} e. \quad (2.21)$$

L'expression des différentes "longueurs" ( $d$ ,  $\delta$  et  $e$ ) de cette manière est intéressante pour présenter les résultats numériques de manière générale en s'affranchissant de l'influence des trois paramètres qui caractérisent un matériau donné.

### 2.4.2 ... "numériques"

Le passage des résultats obtenus pour un matériau (dans ce cas le  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$ ) en unités réduites permet de généraliser les résultats, la figure 2.9 les présente. L'influence de  $Q$  est bien visible, quand il est supérieur à 1, la solution d'aimantation homogène planaire n'est jamais favorable, la configuration en domaines magnétiques perpendiculaires à la surface est toujours stable ; c'est le régime dit d'anisotropie forte. Dans ce régime, la largeur de domaine présente, pour une épaisseur donnée, un minimum. Il

est difficile de l'expliciter avec le modèle CLW sans faire de grosse approximation, c'est pour cela que nous ne développerons pas plus ce point ; néanmoins cela a été montré numériquement par Malek [15]. En deçà de ce minimum la largeur de domaine croît très rapidement, ce qui donne pour de faibles épaisseurs une configuration de domaine magnétique très étendue.

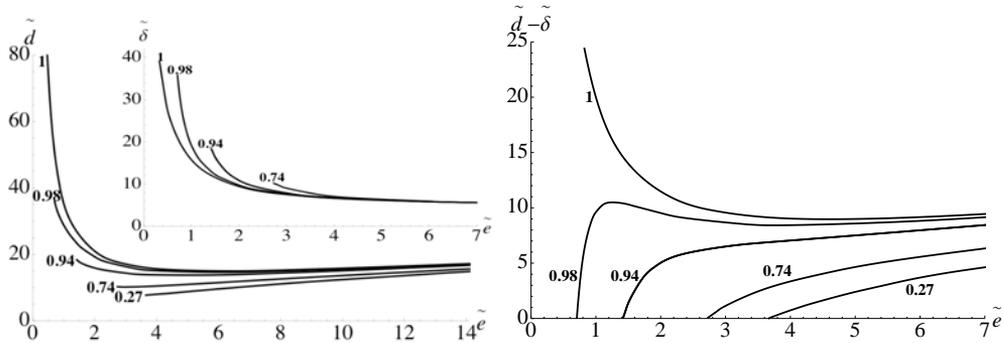


FIGURE 2.9 – Résultats numériques : Influence du paramètre  $Q$  sur l'épaisseur critique, la demi période et les largeurs de parois et de domaines.

Quand le système se trouve dans le régime d'anisotropie faible, c'est-à-dire  $Q$  inférieure à 1, le comportement des domaines de Weiss est différent, ils décroissent de manière continue jusqu'à devenir nuls quand l'épaisseur tend vers sa valeur critique. Dans le même temps la largeur de paroi augmente ; à la transition elle est d'autant plus grande que la valeur de  $Q$  tend vers 1. L'influence de  $Q$  est réellement importante vis-à-vis de la validité des équations analytiques, car le dernier raisonnement de la partie 2.4.1 fait appel au fait que l'aimantation doit être très supérieure à sa valeur critique afin d'obtenir une expression analytique de l'épaisseur critique. Le dernier résultat numérique, présenté en figure 2.10, montre l'évolution de l'épaisseur critique en fonction de  $Q$ , ces mêmes valeurs sont visibles sur la figure 2.9. Nous retiendrons de cette dernière figure que l'épaisseur critique (en unité réduite) atteint sa valeur asymptotique pour un  $Q$  égale à 0.35. Cela veut donc dire que pour les matériaux dont les constantes

caractéristiques donnent une valeur de  $Q$  inférieure à cette dernière, pourront être décrits de manière très correcte avec les équations analytiques 2.20.

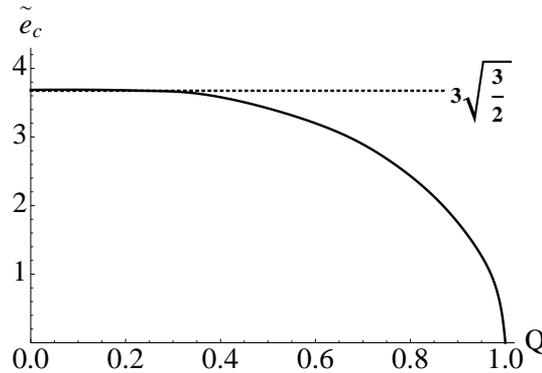


FIGURE 2.10 – Variation de l'épaisseur critique en unité réduite en fonction de  $Q$ .

### 2.4.3 ... : Cobalt, $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$ , FePd, FePt

Suite à la présentation du formalisme du modèle CLW, nous allons voir dans cette partie les résultats que donne ce modèle sur les composés ferromagnétiques présentant une anisotropie uniaxiale. Plus spécialement sur le cobalt hexagonal qui est un matériau qui dispose d'un grand nombre de publications expérimentales et qui doit faire partie des composés ferromagnétiques les plus étudiés. Les récents travaux de Brandenburg [16] sont les plus complets, notamment sur la mesure de l'évolution des largeurs caractéristiques des domaines magnétiques en fonction de l'épaisseur des couches de cobalt. Ses mesures, visibles sur la figure 2.11, vont servir de référence pour *fit*ter notre modèle. Il existe aussi d'autres travaux récents, mais moins complets, qui ont obtenu les mêmes conclusions que Brandenburg, pour n'en citer qu'un ; voir ceux de Donzelli [17]. Les équations complètes (2.14), résolubles uniquement de manière numérique donnent l'évolution la plus précise des largeurs caractéristiques ; cependant afin de

confronter notre modèle aux autres, nous discuterons aussi en détail des résultats que l'on obtient par exemple avec le modèle de Kittel.

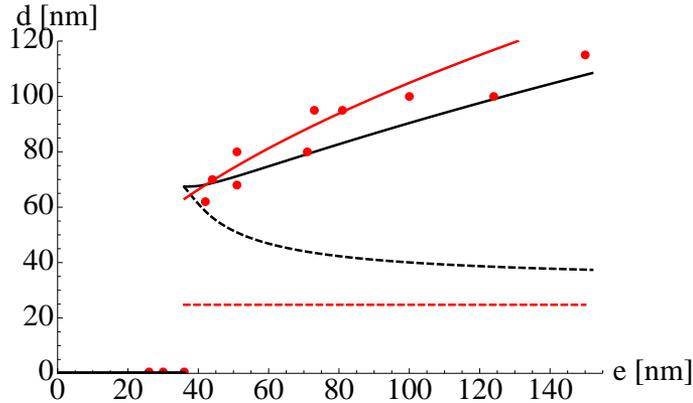


FIGURE 2.11 – Résultats : fits du modèle CLW (courbes noires) et de Kittel (courbes rouges) sur les données expérimentales du cobalt (points rouges).

Les résultats obtenus pour le cobalt sont présentés sur la figure 2.11 ainsi que dans le tableau 2.1. Les mesures réalisées par Brandenburg montrent clairement une transition autour de 36 nm. Pour des épaisseurs plus fines l'aimantation est clairement planaire alors que pour des épaisseurs plus élevées, les images MFM montrent un arrangement magnétique perpendiculaire à la surface des échantillons, c'est-à-dire des domaines de Weiss. Étant donné la qualité de ces mesures nous avons pris comme condition de vérification, l'épaisseur critique ainsi que la tendance de l'évolution de la largeur de domaine. Notre modèle se caractérise par trois constantes,  $M_0$ ,  $A$  et  $K$ . Sur ces trois, la plus difficile à exprimer de manière théorique est la constante d'échange, elle est donc prise comme variable d'ajustement. Elle est difficilement évaluable du fait de la structure même des matériaux uniaxiaux qui sont généralement de symétrie hexagonale. Pour les deux autres constantes, nous avons choisi de distinguer deux cas. Le premier où l'on fixe la valeur de  $K$  à sa valeur expérimentale mesurée à 300 K (550

$\text{kJ/m}^3$ ) et on prend  $M_0$  comme seconde variable et vice versa pour le second cas.

	Kittel, Eq. 2.6	Eq. 2.20	modèle CLW		Expériences
K [ $\text{kJ/m}^3$ ]	1200	820*	550*	820	550[16] ; 820[18], 980[19]
A [ $\text{pJ/m}$ ]	75.8	28.1*	30	45	28.1[20]
$M_0$ [ $\text{MA/m}$ ]	1.43*	1.43*	1.18	1.43*	1.43[21]
$e_c$ [nm]	36	33.7	36	36	36[16]
$2 d_c$ [nm]	126	90	134	134	126[16]
Q [ss u.]	0.93	0.64	0.64	0.64	0.428 ; 0.64 ; 0.76

TABLE 2.1 – Synthèse des différents calculs réalisables sur le cobalt. \* : valeur fixée.

Les deux *fits* obtenus avec le modèle complet donnent les mêmes résultats sur l'évolution des largeurs de domaines pour une épaisseur critique identique. Cependant le *fit* dans lequel l'aimantation a été fixée à sa valeur expérimentale donne de meilleur résultat pour l'estimation des deux autres constantes, en effet l'anisotropie magnéto-cristalline obtenue vaut  $820 \text{ kJ/m}^3$  ce qui correspond à la valeur mesurée à basse température (15 K) par Paige [18]. En ce qui concerne la constante d'échange, la valeur obtenue est légèrement supérieure par rapport aux données expérimentales. En comparaison, le modèle de Kittel, via les équations 2.6, permet également de réaliser un *fit* visuellement correct. Mais les valeurs des constantes qui ont été ajustées sont trop sur-évaluées par rapport aux données expérimentales, Cela permet de montrer que le modèle CLW apporte des améliorations non négligeables à l'évaluation et à la prédiction du comportement des domaines de Weiss en fonction de l'épaisseur des couches ferromagnétiques. Afin d'illustrer la section 2.4.1, regardons maintenant ce que donnent les équations analytiques qui découlent du modèle CLW. La majorité du développement analytique est valable uniquement si le facteur de qualité est inférieur à 0.35 (illustré sur la Fig. 2.10) ; en se basant uniquement sur les mesures expérimentales on peut déduire la valeur de ce rapport ; il est de 0.64, le cobalt n'a donc pas un comportement proche de celui asymptotique. Néanmoins l'application de ces équations donne

une épaisseur critique tout à fait raisonnable (33 nm), il y a juste une sous-estimation de la période critique.

Comparons maintenant le modèle CLW à celui de Saito. En prenant le modèle de nucléation complet de Saito on peut faire une comparaison directe des énergies totales car les deux modèles ont le même formalisme de départ. Ces deux énergies décrites par les équations 2.14 et 2.7 donnent l'évolution présentée sur la figure 2.12.

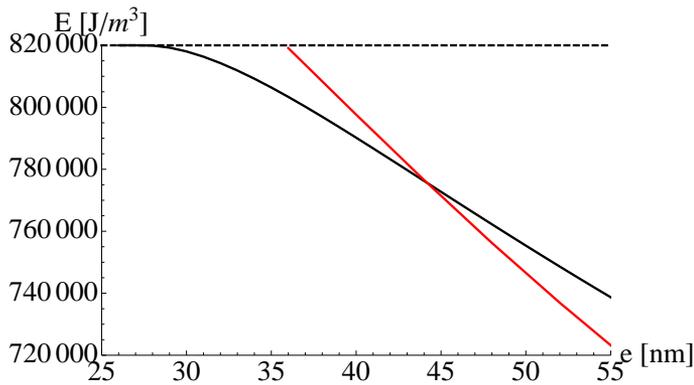


FIGURE 2.12 – Comparaison des énergies entre le modèle CLW (Eq. 2.14, courbe rouge) et celui de Saito (Eq. 2.7, courbe noire) en fonction de l'épaisseur.

La configuration dite de "weak stripe" décrite par le modèle de Saito est énergétiquement plus favorable sur un intervalle compris entre 27 et 44 nm, au-delà, notre configuration est favorable. Sur cet intervalle l'angle de l'aimantation par rapport à la surface du film varie de 0 jusqu'à 79 degrés ; cela montre déjà que notre modèle ne décrit pas exactement le profil d'aimantation des domaines autour de l'épaisseur critique. Néanmoins, à la vue des courbes de la figure 2.12, la description faite par le modèle CLW est admissible car la configuration "weak stripe" n'est effective que sur un intervalle faible pour la valeur de  $Q$  considérée.

Comme mentionné dans l'introduction de la partie 2.2, les travaux de Muller donnent

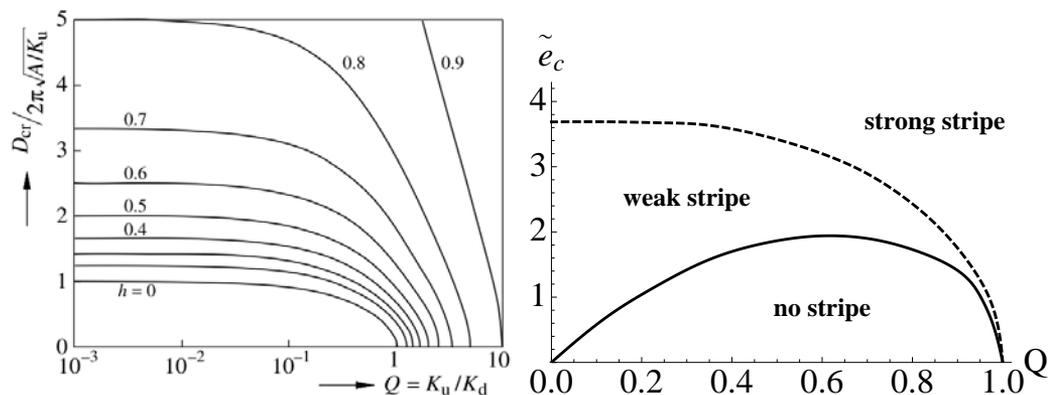


FIGURE 2.13 – À gauche : Courbe extraite du livre de Hubert [4]. le cas qui nous intéresse correspond à  $h = 0$ . À droite : Association de notre courbe (figure 2.10) avec celle de Muller re-normalisée ( $h = 0$ ).

les solutions d'un calcul de micromagnétisme exact, dans lesquelles il y établit l'épaisseur critique de nucléation, c'est-à-dire l'épaisseur où la configuration magnétique passe d'une aimantation homogène planaire à une configuration de "weak stripe". En partant de la figure 2.13 extraite du livre de Hubert [4] et des jeux de paramètres disponibles dans le Tableau 2.1 on peut estimer l'épaisseur critique de nucléation. À partir du jeu de paramètres expérimentaux obtenus à basse température, le modèle de Muller indique une épaisseur critique de 18.4 nm et donne pour les autres jeux de paramètres (colonnes 4 et 5 du tableau 2.1) une épaisseur critique autour de 23.3 nm. Ces valeurs sont bien entendu plus faibles que celles obtenues avec notre modélisation car elle ne rend compte finalement que de la configuration dite de "strong stripe". Le second graphique de la figure 2.13 est très intéressant, car il synthétise de façon très claire les différents régimes visibles autour de l'épaisseur critique en fonction des constantes caractéristiques. On voit bien par exemple que plus le facteur de qualité est faible plus la zone de "weak stripe" est importante. Cette zone devient vraiment un état transi-

toire si  $Q$  se rapproche de 1. Finalement pour le cobalt, en considérant un facteur de qualité de 0.64, la zone de "weak stripe" s'étendrait de 23.3 nm à 36 nm. Même si la réelle épaisseur critique est d'environ 13 nm de moins, il faut se rappeler que dans le cas de la configuration "weak stripe" il n'existe pas de zone où l'aimantation y est homogène, elle reste majoritairement dans le plan du film, notre estimation de l'épaisseur critique n'est donc pas irrationnelle. De plus notre modélisation a pour vocation d'apporter une aide aux expérimentateurs et dans le cas de mesures MFM, la visualisation de la nucléation est très compliquée pour des raisons de résolution et de contraste d'aimantation. Ce qui veut dire que notre fit sur les données de Brandenburg est justifié, l'épaisseur critique obtenue correspond donc de manière plus exacte à la transition entre la configuration "strong stripe" vers "weak stripe". Il faut tout de même noter que Hehn, dans un de ses articles [22] constate qu'à 25 nm il visualise une structure magnétique correspondant à celle de "weak stripe". Le modèle CLW est donc très bien adapté aux expérimentateurs pour l'interprétation de leurs mesures, ce qui n'est pas le cas de la modélisation de Muller.

L'application de notre modèle sur le cobalt nous a permis de le valider. Afin de compléter cette étude nous allons maintenant regarder d'autres composés présentant une anisotropie uniaxiale, et plus spécialement le  $Mn_5Ge_3$  qui est à l'origine de ce travail. Ce composé ferromagnétique est très prometteur pour la spintronique car il a l'énorme avantage d'être complètement compatible avec la filière silicium, il possède également une température de Curie de 304 K qui peut être augmentée par dopage au carbone. L'essentiel des travaux expérimentaux a été réalisé par l'équipe du Cinam [23, 24, 25, 26, 27], l'ensemble des mesures magnétiques qui ont été réalisées indique la présence de domaines magnétiques mais au jour d'aujourd'hui aucune image MFM ne les a montrés. Contrairement au cobalt, notre modèle ne peut donc pas être *fitté* sur l'évolution de la largeur de domaine. Nous nous sommes donc basés sur les mesures de rémanence planaire (à très faible champ) que nous avons *fitté* avec l'équation 2.15. Le meilleur résultat est présenté sur la figure 2.14 ainsi que dans le tableau 2.2. La valeur obtenue pour l'aimantation est très correcte, puisqu'elle correspond à la valeur expérimentale du bulk, quant à la constante d'échange, son ordre de grandeur est réaliste, mais il n'existe aucune publication de travaux expérimentaux pour la confirmer. Ce *fit* sur la rémanence prédit une épaisseur critique égale à 8 nm. Cette valeur est relativement plus faible que celle des autres matériaux ferromagnétiques classiques,

puisque pour le cobalt elle est de 36 nm et entre 27 et 30 nm pour le Fe-Pd/Pt. C'est peut-être grâce à cet avantage, que le  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  pourra être utilisé dans l'industrie de la microélectronique. En effet, dans le cas des mémoires à aimantation perpendiculaire, la zone de transition entre deux domaines magnétiques doit être la plus petite possible [4, 28]; dans nos calculs, il y a un facteur cinq entre le cobalt et le  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$ .

		FePd <sub>I</sub>	FePd <sub>II</sub>	Mn <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub>	FePt
théorie	K [kJ/m <sup>3</sup> ]	420*	1500*	430*	154*
	A [pJ/m]	8.5	24	1	4
	M <sub>0</sub> [MA/m]	1.1	1.4	1.07	0.65
	e <sub>c</sub> [nm]	27	n. p.	8	30
	2 d <sub>c</sub> [nm]	78	n. p.	30	84
	Q [ss u.]	0.56	1.21	0.6	0.58
données expérimentales	K [kJ/m <sup>3</sup> ]	420[29]	1500[30]	430[31]	154[32]
	A [pJ/m]	19.1[33]	/	/	/
	M <sub>0</sub> [MA/m]	1.03[29]	1.2[34]	1.07[23]	0.866[32]
	e <sub>c</sub> [nm]	27[29]	n. p.	10-25[24]	30[32]
	2 d <sub>c</sub> [nm]	74[29]	n. p.	/	/

TABLE 2.2 – Récapitulatif des paramètres obtenus pour les trois autres composés étudiés ici avec le modèle CLW. \* : valeur fixée ; n. p. : n'existe pas.

Le dernier matériau détaillé ici est l'alliage de fer-palladium, il peut être déposé de deux manières : la première de façon ordonnée, qui consiste en une alternance de couche de chaque composé avec une structure CFC légèrement déformée. Elle porte le nom de structure quadratique L1<sub>0</sub>, on le dénotera ici par FePd<sub>II</sub>. La seconde, de structure CFC (appelée A1) est chimiquement désordonnée, c'est-à-dire que les atomes de fer et de palladium s'organisent de manière aléatoire sur structure CFC. Cette dernière que l'on appellera FePd<sub>I</sub> est moins anisotrope que la structure ordonnée. L'application du modèle CLW sur ce composé est intéressante puisque selon son mode de croissance

il présente deux comportements magnétiques très différents. Les deux *fits* réalisés, visibles sur la figure 2.14, les illustrent parfaitement. Pour le  $\text{FePd}_I$ , d'anisotropie équivalente au  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$ , le modèle s'ajuste correctement sur les données expérimentales avec cependant une constante d'échange plus faible d'un facteur deux par rapport à sa valeur mesurée (voir tableau 2.2). Dans le cas de l'alliage ordonné, où le comportement  $y$  est différent, du fait de son anisotropie magnéto-cristalline élevée, le facteur de qualité,  $Q$ , est supérieur à 1. Il n'y a donc pas de changement d'orientation magnétique, l'arrangement en domaine de Weiss perpendiculaire  $y$  est toujours énergiquement favorable. Notre modèle s'ajuste également de belle manière aux points expérimentaux, ce qui montre le caractère universel de ce modèle pour l'étude des couches ferromagnétiques uniaxiales. Dans le tableau 2.2, les données pour l'alliage fer-platine sont présentes, cependant, étant donné que les caractéristiques cristallographiques et le comportement magnétique sont très similaires au  $\text{FePd}_I$  nous n'en dirons pas plus ici.

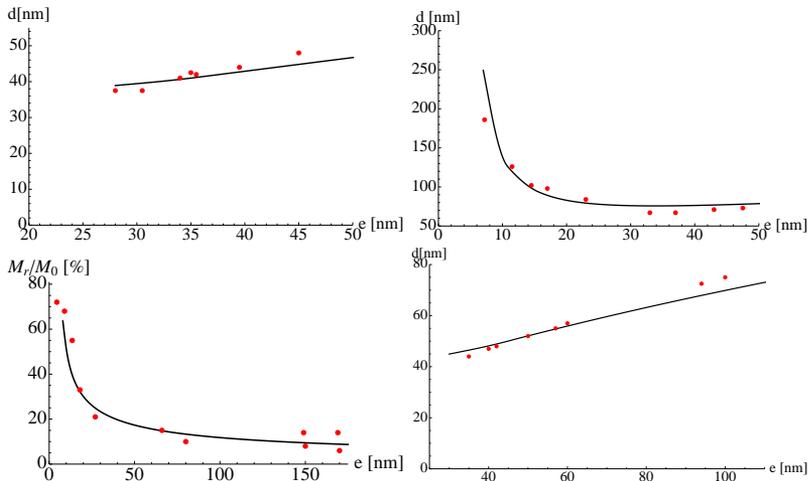


FIGURE 2.14 – Résultats : fits du modèle sur les données expérimentales disponibles. En haut à gauche :  $\text{FePd}_I$ , à droite  $\text{FePd}_{II}$ , en bas à droite :  $\text{FePt}$  et à gauche :  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$ .

## 2.5 Evaluation des constantes caractéristiques

Cette partie fait un peu office d'annexe au travail de modélisation présenté dans ce chapitre, car nous avons finalement fait le choix de passer en variable une ou plusieurs constantes caractéristiques pour décrire le comportement magnétique des composés étudiés ici. Nous aurions pu appliquer notre modèle sans avoir à ajuster des paramètres. En effet il est tout à fait possible de calculer ou d'estimer les valeurs de  $M$ ,  $K$ , et  $A$  de manière ab-initio. Même si ces estimations n'ont pas été utilisées dans la finalité de ce travail, il semble tout de même intéressant de présenter la méthodologie que l'on aurait pu utiliser. Nous regarderons uniquement le cas du  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$ . Ces calculs ab-initio qui suivent ont été réalisés avec le code FPLO associé à l'approximation LDA prenant en compte le couplage spin-orbite (détails au chapitre 1).

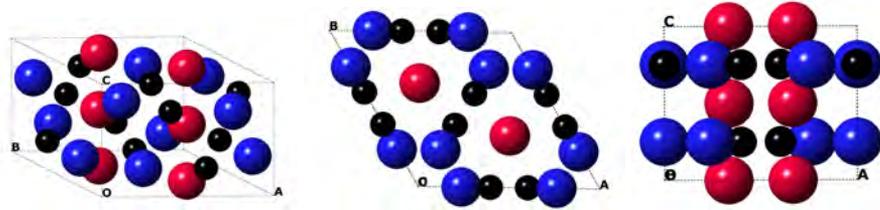


FIGURE 2.15 – Maille primitive du  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$ , de gauche à droite : Perspective, vue de dessus et de face. Sphères bleues :  $\text{Mn}_{\text{II}}$ , rouges :  $\text{Mn}_{\text{I}}$ , noires : Ge.

Le  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  a une structure hexagonale décrite par le groupe de symétrie 193 dans laquelle existe trois atomes inéquivalents ; deux manganèses ( $\text{Mn}_{\text{I}}$  :  $1/3; 2/3; 0$  et  $\text{Mn}_{\text{II}}$  :  $0.239; 0; 1/4$ ) et un germanium ( $0.603; 0; 1/4$ ), ces paramètres de mailles ont été fixés aux valeurs expérimentales,  $a = 7.18\text{\AA}$  et  $c = 5.05\text{\AA}$  [23]. La maille primitive (figure 2.15) contient 10 Mn ainsi que 6 Ge. La température de Curie pour le  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  massif est de 304 K [31]. L'estimation des trois constantes se fait grâce aux formules présentes ci-dessous, les paramètres,  $S$ ,  $d$ ,  $z$ ,  $E_{\perp}$  et  $E_{\parallel}$  sont extraits des calculs ab-initio.

$$M_0 = \frac{-g_s 2SN}{\sqrt{3}a^2c} \quad ; \quad A = \frac{S}{S+1} \frac{3K_B T_C}{zd} \quad ; \quad K = \frac{2(E_{\perp} - E_{\parallel})}{\sqrt{3}a^2c} \quad (2.22)$$

L'aimantation est la constante la plus fiable à calculer, nos calculs nous donnent un spin moyen par manganèse,  $S$ , égal à 1.31, elle vaut donc 1.07 MA/m. Cette valeur est identique à celle mesurée expérimentalement. La deuxième équation est celle de l'échange, elle se base sur l'approximation du champ moyen, comme nous l'avons déjà dit plusieurs fois, elle ne peut être évaluée que de façon très empirique car la structure hexagonale ne permet pas de distinguer clairement les premiers voisins de chaque atome. Le nombre de premiers voisins,  $z$ , ainsi que la distance les séparant,  $d$ , sont calculés en faisant des moyennes pondérées. Nous obtenons  $z = 9.2$  et  $a = 2.99 \text{ \AA}$  ; ce qui donne une constante d'échange égale à 2.55 pJ/m.

	sans OPC	avec OPC
$E_{\perp} - E_{\parallel} \text{ [meV]}$	0.3598	1.4476
$K \text{ [kJ/m}^3\text{]}$	255	1026

TABLE 2.3 – *Estimation de l'anisotropie.*

L'évaluation de l'énergie d'anisotropie n'est pas non plus évidente, en effet un calcul prenant uniquement en compte le couplage spin orbite sous-estime celle-ci car il évalue mal le moment orbital du manganèse, cela peut se corriger en appliquant une correction sur la polarisation orbitale (OPC). En revanche une fois la correction apportée, l'anisotropie magnéto-cristalline est sur-estimée. Cela a été étudié en détail par Neise [35]. Nous obtenons donc uniquement un intervalle pour cette constante ; les mesures expérimentales quant à elles rentrent dans celui-ci, *i.e.* 430 kJ/m<sup>3</sup>.

Cette partie, très succincte, montre qu'il est possible d'estimer les trois constantes caractéristiques. Elles ont toutes un ordre de grandeur acceptable pour le Mn<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>, mais cela n'est pas forcément vrai pour tous les matériaux ferromagnétiques.

## 2.6 Synthèse

Ce travail de modélisation, dont le point de départ a été les mesures magnétiques réalisées par le Cinam, a permis d'apporter, enfin je le pense, à la communauté du micromagnétisme un nouveau modèle plus polyvalent que ceux existant jusqu'à maintenant. Néanmoins il apporte uniquement un raffinement des prédictions car l'ensemble des travaux publiés depuis ceux de Charles Kittel en 1946 apportent déjà et depuis longtemps, de quoi interpréter correctement le comportement magnétique des composés ferromagnétiques. Cependant le modèle CLW permet une bonne description des matériaux possédant une anisotropie uniaxiale, qu'elle soit faible ( $Q < 1$ ) ou importante ( $Q > 1$ ). l'application de celui-ci sur le cobalt, le  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  et le Fer-palladium a permis de montrer son aptitude à décrire correctement les variations des largeurs caractéristiques des couches minces et surtout d'obtenir une estimation correcte d'une ou plusieurs constantes caractérisant les matériaux, comme par exemple la constante d'échange. C'est sur ce dernier point que le modèle CLW apporte le plus par rapport aux autres modèles existants. Ensuite le développement des limites analytiques possibles avec ce formalisme donne également une vision analytique précise du problème dans le cas d'une anisotropie *moyenne* avec les équations 2.20 qui sont valables pour un  $Q < 0.35$ .

Les résultats obtenus pour le  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  ont finalement permis de donner une interprétation des mesures aux expérimentateurs du Cinam et ainsi palier à la non-faisabilité des mesures MFM. L'évaluation de l'épaisseur critique, qui est de 8 nm, ainsi que l'évolution des largeurs de domaines en fonction de l'épaisseur apporteront sûrement une aide précieuse pour la réalisation de l'objectif que s'était fixé l'ANR MnGe-spin, c'est-à-dire la réalisation d'un dispositif de spintronique.

Pour clore ce chapitre, voici une citation extraite d'une préface écrite par G. Friedel [36] en 1926, qui illustre bien ma démarche de travail lors de ces travaux.

*"... Trop souvent on enseigne aux jeunes gens ... que lorsqu'ils veulent entreprendre une recherche, leur premier et d'abord unique soin doit être d'en réunir et d'en compiler la "littérature". Ce n'est que lorsqu'ils se seront farcis la tête de tout ce qui a été écrit sur le sujet, et par conséquent de dix erreurs pour une vérité ... qu'ils seront admis à regarder les faits par eux mêmes. ... L'essentiel avant de lire est de se mettre en face des faits, d'observer, d'expérimenter et réfléchir sans subir a priori l'influence de ce qu'ont pu dire X ou Y. C'est ensuite au cours du travail et plutôt après qu'avant que viendra la lecture. ..."*

## Références bibliographiques

- [1] P. WEISS : L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété du champ moléculaire. *J. Phys. Theor. Appl.*, **6**, 661, 1907.
- [2] F. BITTER : Experiment on the nature of ferromagnetism. *Phys. Rev.*, **41**, 507, 1932.
- [3] M. HEHN, K. CHERIFI-KHODJAOUI, K. OUNADJELA, J.P. BUCHER et J. ARABSKI : Engineering magnetic responses in hcp cobalt thin film. *J. Magn. and Magn. Mat.*, **172**, 26, 1997.
- [4] A. HUBERT et R. SCHÄFER : *Magnetic domains : the analysis of magnetic microstructures*. Springer, 1998.
- [5] C. KITTEL : Physical theory of ferromagnetic domains. *Rev. Mod. Phys.*, **21**, 541, 1949.
- [6] C. KITTEL : *Physique de l'état solide*. éditions Dunod, 2005.
- [7] F. BLOCH : Zur Theorie des Austauschproblems und der Remanenzerscheinung der Ferromagnetika. *Z. Physik*, **74**, 295, 1932.
- [8] L. NÉEL : Énergie des parois de bloch dans les couches minces. *C. R. Acad. Sc.*, **241**, 533, 1955.
- [9] L. NÉEL : Parois dans les films minces. *J. de Phys.*, **29**, 87, 1968.
- [10] M. W. MULLER : Distribution of the magnetization in a ferromagnet. *Phys. Rev.*, **122**, 1485, 1961.
- [11] C. KITTEL : Theory of the structure of ferromagnetic domains in films and small particles. *Phys. Rev.*, **70**, 965, 1946.
- [12] L. LANDAU et E. LIFCHITZ : *Électrodynamisme des milieux continus, tome VIII*. éditions MIR, Moscou, 1969.
- [13] N SAITO, H FUGIWARA et Y SUGITA : A new type of magnetic domain structure in negative magnetostriction Ni-Fe films. *J. Phys. Soc. Jpn*, **19**, 1116, 1964.
- [14] J. KACZÉR, M. ZELENÝ et P. SUDA : Transitional periodic domain structure in thin films of magnetically uniaxial materials. *Czech. J. Phys. B*, **13**, 579, 1963.

- [15] Z MALEK et V KAMBERSKÝ : On the theory of the domain structure of thin films of magnetically uni-axial materials. *Czech. J. Phys.*, **8**, 416, 1958.
- [16] J. BRANDENBURG, R. HÜHNE, L. SHULTZ et N. NEU : Domain structure of epitaxial Co films with perpendicular anisotropy. *Phys. Rev. B*, **79**, 054429, 2009.
- [17] O. DONZELLI, M. BASSANI, F. SPIZZO et D. PALMERI : Reorientational transition and stripe domains in Co films. *J. Magn. and Magn. Mat.*, **320**, e261, 2008.
- [18] D. M. PAIGE, B. SZPUNAR et B. K. TANNER : The magnetocrystalline anisotropy of cobalt. *J. Magn. and Magn. Mat.*, **44**, 239, 1984.
- [19] M. HEHN : *Elaboration, étude des propriétés structurales et magnétiques de couches et réseaux de plots sub-microniques à base de cobalt*. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 1997.
- [20] C. A. F. VAZ, J. A. C. BLAND et G. LAUHOFF : Magnetism in ultrathin film structures. *Rep. Prog. Phys.*, **71**, 056501, 2008.
- [21] D. M. DONNET, M. KRISHNAN et Y. YAJIMA : Domain structures in epitaxially grown cobalt thin films. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **28**, 1942, 1995.
- [22] M. HEHN, S. PADOVINI, K. OUNADJELA et P. BUCHERL : Nanoscale magnetic domain structures in epitaxial cobalt films. *Phys. Rev. B*, **54**, 3428, 1996.
- [23] A. SPIESSER, S. F. MENDEZ, M. T. DAU, L. MICHEZ, A. WATANABE, V. Le THANH, A. GLACHANT, J. DERRIEN, A. BARSKI et M. JAMET : Effect of thickness on structural and magnetic properties of  $Mn_5Ge_3$  films grown on Ge(111) by solid epitaxy. *Thin Solid Films*, **518**, 113, 2010.
- [24] A. SPIESSER, F. VIROT, L. MICHEZ, R. HAYN, S. BERTAINA, L. FAVRE, M. PETIT et V. Le THANH : Magnetic anisotropy in epitaxial  $Mn_5Ge_3$  films. 2012. Article soumis.
- [25] M. T. DAU, A. SPIESSER, T. LEGIANG, L. MICHEZ, S. F. MENDEZ, V. Le THANH, M. PETIT, J. M. RAIMUNDO, A. GLACHANT et J. DERRIEN : Long range Mn segregation and intermixing during subsequent deposition of Ge capping layers on  $Mn_5Ge_3/Ge(111)$  heterostructure. *Thin Solid Films*, **518**, S266, 2010.
- [26] A. SPIESSER, V. Le THANH, S. BERTAINA et L. MICHEZ : Thermal stability of epitaxial  $Mn_5Ge_3$  and carbon-doped  $Mn_5Ge_3$  films. *App. Phys. Letters*, **99**, 121904, 2011.

- [27] A. SPIESSER, I. SLIPUKHINA, M. T. DAU, E. ARRAS, V. Le THANH, L. MICHEZ, P. POCHET, H. SAITO, S. YUASA, M. JANT et J. DERRIEN : Control of magnetic properties of epitaxial  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$  films induced by carbon doping. *Phys Rev. B*, **84**, 165203, 2011.
- [28] W. ANDRÀ, H. DANAN et R. MATTHEIS : Theoretical aspects of perpendicular magnetic recording media. *Phys. Stat. Sol. b*, **125**, 9, 1991.
- [29] V. GEHANNON, R. HOFFMANN, Y. SAMSON, A. MARTY et S. AUFFRET : In plane to out of plane magnetic reorientation transition in partially ordered FePd thin films. *Eur. J. B*, **10**, 457, 1999.
- [30] V. GEHANO, Y. SAMSON, A. MARTY, B. GILLES et A. CHAMBEROD : Magnetic susceptibility and magnetic domain configuration as a function of the layer thickness in epitaxial FePd(001) thin films ordered in the  $\text{L1}_0$  structure. *J. Magn. and Magn. Mat.*, **172**, 26, 1997.
- [31] Y. TAWARA et K. SATO : On the magnetic anisotropy of single crystal of  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$ . *J. Phys. Soc. Jpn*, **6**, 773, 1963.
- [32] E. Sallica LEVA, R. C. VALENTE, F. Martinez TABARES et M. Vasquez MANSILLA : Magnetic domain crossover in FePt thin films. *Phys. Rev. B*, **82**, 144410, 2010.
- [33] G. ASTI, M. GHIDINI, M. MULAZZI, R. PELLICELLI, M. SOLZI, K. CHESNEL et A. MARTY : Nucleation of weak stripe domains : Determination of exchange and anisotropy thermal variation. *Phys. Rev. B*, **76**, 094414, 2007.
- [34] V. GEHANNON, A. MARTY, B. GILLES et Y. SAMSON : Magnetic domains in epitaxial ordered FePd(001) thin films with perpendicular magnetic anisotropy. *Phys. Rev. B*, **55**, 12552, 1997.
- [35] C. NEISE : *Magnetic properties studied by density functional calculations including orbital polarization corrections*. Thèse de doctorat, IFW dresden, 2010.
- [36] G. FRIEDEL : *Leçons de cristallographie*. librairie scientifique Albert Blanchard, 1964.

# Chapitre 3

## Les semi-conducteurs magnétiques dilués

*Ce chapitre traite des effets de corrélation forte et de Jahn-Teller dans les semi-conducteurs magnétiques dilués. Deux composés sont étudiés ici, le nitrure de gallium dopé manganèse et le sulfure de zinc dopé chrome. Nous avons montré que le fait de prendre en compte l'effet Jahn-Teller en l'associant à la corrélation forte des électrons des orbitales 3d améliore de manière drastique la description théorique de la structure électronique de ces deux matériaux : ils deviennent isolants au lieu d'être semi-métalliques. Cela a permis, dans le cas du nitrure de gallium, d'apporter une nouvelle interprétation des mesures réalisées sur ce matériau.*

### 3.1 La raison d'un engouement

Nous ne reviendrons pas ici sur les possibles applications des semi-conducteurs magnétiques dilués pour la spintronique ainsi que les nombreux avantages qu'ils amèneront, cela a déjà été dit dans l'introduction générale. Il y a eu ces dernières années un engouement phénoménal pour ces matériaux. Ils sont le plus souvent basés sur des semi-conducteurs hôtes de type II-VI (ex : ZnO) ou III-V (GaAs) dans lesquels un dopage par substitution est réalisé avec des ions de métaux de transitions, typiquement du manganèse ou du cobalt.

Le point de départ est sans aucun doute la découverte de l'effet de magnétorésistance géante par A. Fert et P. Grünberg en 1988, mais le boum des études scientifiques portant sur les semi-conducteurs magnétiques dilués commence réellement après la publication des articles de T. Dietl [1, 2], cités au jour d'aujourd'hui près de 5200 fois ; dans lesquels des prédictions de température de Curie très prometteuses ont été faites. Notamment pour l'oxyde de zinc et le nitrure de gallium dopé avec 5% de manganèse qui dans ces articles sont les deux composés qui posséderaient une température de Curie supérieure à l'ambiante. Mais pour le moment aucun semi-conducteur magnétique dilué n'a dépassé cette barrière de 300 K, le record étant de 190 K, obtenu avec l'arséniure de gallium dopé manganèse [3]. Voilà pourquoi un certain nombre d'articles "ab-initio" sur le nitrure de gallium dopé manganèse ont vu le jour (une cinquantaine de papiers) qui du fait de l'omission de l'effet Jahn-Teller confirmaient les prédictions de Dietl ...

### 3.2 L'effet Jahn-Teller

L'effet Jahn-Teller a été formulé par E. Teller et H. Jahn en 1937 [4]. Le postulat historique dicté par ces deux scientifiques est le suivant :

*Toute molécule non-linéaire possédant un niveau fondamental dégénéré subira une distorsion géométrique qui lèvera cette dégénérescence, ce qui diminuera l'énergie totale de cette dite molécule.*

Il est on ne peut plus clair que tout niveau d'énergie partiellement rempli provoquera l'apparition d'une distorsion pour lever cette instabilité. Cette définition s'applique aussi aux atomes de métaux de transition isolés dans un semi-conducteur quel-

conque. Il est important de savoir qu'il existe plusieurs modes d'effet Jahn-Teller : pseudo, dynamique et statique. Le dernier est le plus courant et celui modélisé dans ce travail. Il est l'exacte application du postulat cité ci-dessus, il se manifeste donc par une déformation permanente de l'environnement proche de l'impureté. L'effet dynamique apparaît quant à lui, si le gain en énergie apporté par une déformation statique est de l'ordre de grandeur de l'énergie due à la vibration des atomes (phonon). Ce mode où le cristal vibre entre une situation déformée et celle non déformée induit d'un point de vue global une structure sans effet Jahn-Teller. Le dernier cas, l'effet pseudo Jahn-Teller, semblable à l'effet statique, existe si l'écart entre l'état fondamental et excité est faible au point où les niveaux seraient quasi dégénérés.

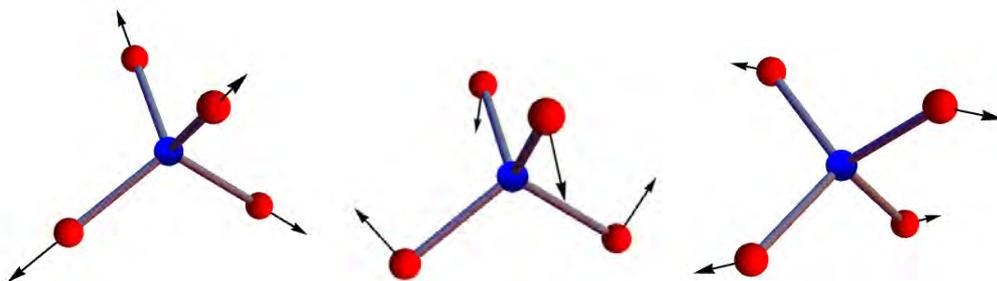


FIGURE 3.1 – Illustration des déplacements envisagés symbolisés par les flèches noires. De gauche à droite : Aucune brisure de symétrie (breathing mode),  $T_d \rightarrow D_{2d}$  et  $T_d \rightarrow C_{2v}$  (déformations tétraogonales).

Bien que l'effet Jahn-Teller ait été initialement formulé pour les complexes octaédriques en chimie moléculaire on n'en parlera pas ici, on se limitera à l'introduction et la description de l'effet Jahn-Teller dans les semi-conducteurs possédant des environnements tétraédriques. Dans cette situation, l'ion de métaux de transition est entouré d'un tétraèdre formé par quatre anions, que l'on appelle aussi ligands. Prenons l'exemple d'un réseau zinc-blende, la distorsion de Jahn-Teller brise la symétrie cubique  $T_d$  pour une symétrie plus basse provoquant la levée de dégénérescence des

niveaux. Dans ce cas les réductions  $T_d \rightarrow D_{2d}$  et  $T_d \rightarrow C_{2v}$  correspondent aux deux déformations apportant un gain d'énergie maximum, mais d'autres déformations sont possibles, voir l'article de M. D. Sturge qui les détaille [5]. Ces deux déformations sont illustrées sur la figure 3.1, il y est également illustré la déformation dite de "breathing mode" qui ne brise pas la symétrie cubique.

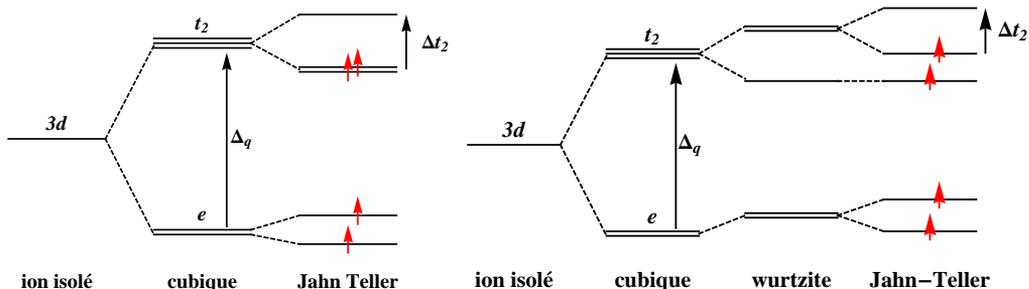


FIGURE 3.2 – Représentation du spectre mono-électronique des niveaux d'énergie des orbitales 3d sous l'influence des différents champs cristallins. À gauche : réseau zinc-blende, à droite réseau wurtzite.

L'influence de ces déformations sur les niveaux d'énergie des orbitales 3d des ions de métaux de transitions est illustrée sur la figure 3.2 en prenant comme exemple la configuration  $3d^4$ , ces spectres montrent les niveaux d'énergie dans l'approche mono-électronique, le lien avec le spectre du multiplet est donné plus loin. Tout d'abord l'ion libre a ces cinq niveaux 3d dégénérés dont l'organisation des électrons est régie par les règles de Hund ; si cet ion est introduit dans un cristal hôte, le champ cristallin de celui-ci lève une première dégénérescence composée d'un doublet et d'un triplet si le tétraèdre de ligands est parfait. Maintenant cette configuration remplit parfaitement le postulat de Jahn et Teller, le triplet  $t_2$  est partiellement rempli, ce qui provoquera l'apparition de la distorsion de Jahn-Teller. Ce niveau se scinde donc en un doublet complètement rempli et un singulet vide.

Regardons maintenant le cas où le semi-conducteur hôte a une structure cristalline de type wurtzite. Dans ce type de réseau l'ion magnétique s'il substitue un cation sera également entouré d'un tétraèdre formé par les ligands, sauf que celui-ci sera déformé. Le raisonnement précédent s'applique aussi dans ce cas, le tétraèdre est déformé par la structure wurtzite, le triplet se scinde aussi en un doublet et un singulet mais l'ordre de ces niveaux est inversé, il y a donc toujours un niveau doublement dégénéré partiellement rempli ; de ce fait l'effet Jahn-Teller s'applique et lève cette dernière dégénérescence. On peut même remarquer sur les illustrations de la figure 3.2 que l'effet Jahn-Teller dans un cristal wurtzite tend vers la même configuration que de la structure zinc-blende comme si cet effet compensait la déformation trigonale.

	dopant groupe III-V	dopant groupe II-VI
$3d^1 : e^1 t_2^0$	$Ti^{3+}$	$Sc^{2+}$
$3d^3 : e^2 t_2^1$	$Cr^{3+}$	$V^{2+}$
$3d^4 : e^2 t_2^2$	$Mn^{3+}$	$Cr^{2+}$
$3d^6 : e^3 t_2^3$	$Co^{3+}$	$Fe^{2+}$
$3d^8 : e^4 t_2^4$	$Cu^{3+}$	$Ni^{2+}$
$3d^9 : e^4 t_2^5$	$Zn^{3+}$	$Cu^{2+}$

TABLE 3.1 – Récapitulatif des configurations donnant lieu à l'effet Jahn-Teller.

Cette introduction non-exhaustive de l'effet Jahn-Teller dans les semi-conducteurs apporte uniquement les éléments aidant à la compréhension des calculs réalisés par la suite. Mais avant de passer à ceux-ci, le tableau ci-dessus liste l'ensemble des semi-conducteurs magnétiques dilués, dans lesquels cet effet pourrait être rencontré, tout en sachant que même si cet effet est présent, il peut aussi n'y avoir aucun changement visible de la structure électronique.

### 3.3 Calculs ab-initio

Les résultats présentés dans ce chapitre concernent deux matériaux, le nitrure de gallium dopé au manganèse dans ces deux phases possibles (zinc-blende et wurtzite) et le sulfure de zinc dopé au chrome. Ces deux composés ont comme points communs, une configuration  $3d^4$  de l'ion magnétique ainsi que des états, essentiellement composés d'orbitales  $3d$ , localisés dans le gap du semi-conducteur hôte.

L'ensemble des calculs ont été réalisés avec le code FPLO [6] dans lequel nous avons utilisé l'approximation LSDA+ $U$  [7]. Pour la structure zinc-blende, la super-cellule est construite à partir de  $2 \times 2 \times 2$  mailles primitives. L'ion de métaux de transition est placé en substitution d'un cation (Ga ou Zn) au centre de la super-cellule, le dopage  $y$  est donc de 3.14 %. Dans le cas de la structure wurtzite afin de garder un dopage identique, la super-cellule est construite à partir de  $4 \times 2 \times 2$  mailles primitives. La maille zinc-blende est faite à partir d'un réseau CFC d'anion imbriqué avec un décalage de  $(1/4, 1/4, 1/4)$  dans un réseau identique de cation. La structure wurtzite idéale est quant à elle construite avec deux sous-réseaux hexagonaux compacts, un d'anion et l'autre de cation décalé de  $(0, 0, 3/8)$ . Toujours dans les généralités de calculs, le paramètre ajustable  $U$  correspondant à l'interaction coulombienne sur les orbitales  $3d$  des métaux de transition, a été fixé à 4 eV. Cette valeur, choisie car elle donne dans le cas du GaN dopé Mn la levée de dégénérescence maximum (voir figure 3.3), est comprise dans l'intervalle standard en ce qui concerne les métaux de transition (entre 3 et 8 eV). La prise en compte de l'effet Jahn-Teller a été introduite manuellement, des séries de calculs avec des déformations différentes ont été réalisées afin de pouvoir interpoler l'énergie totale du système et ainsi trouver la déformation qui la minimise.

#### 3.3.1 le nitrure de gallium dopé manganèse.

Le nitrure de gallium peut croître de deux manières ; la plus simple à mettre en oeuvre est la phase wurtzite, néanmoins la phase zinc-blende est également possible. Commençons par cette dernière, le paramètre de maille a été optimisé en LDA en utilisant une maille élémentaire de huit atomes, il vaut dans ce cas 4.48 Å, cette valeur est proche de celle communément estimée expérimentalement : 4.52 Å [8]. Le GaN pur est un semi-conducteur à gap direct valant 3.3 eV. Avec notre méthode, du fait du pro-

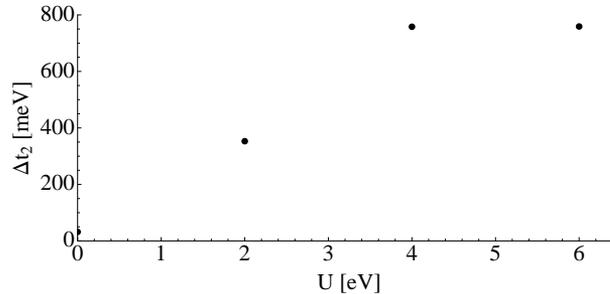


FIGURE 3.3 – Variation de la levée de dégénérescence  $\Delta t_2$  en fonction de  $U$  pour un déplacement faible en symétrie  $D_{2d}$ .

blème récurrent de la LDA, il est de 2.37 eV. Néanmoins ce désaccord d'un électron-volt de la bande interdite n'influencera pas de manière significative nos interprétations et conclusions faites ici.

Le traitement du nitrure de gallium dopé manganèse utilise une super cellule de soixante quatre atomes dans laquelle il y a un atome de manganèse. Comme cela a été dit dans l'introduction de ce chapitre, la corrélation forte des électrons présents sur les orbitales  $3d$  du manganèse doit être prise en compte, elle est introduite via les paramètres de Slater, qui valent pour cet ion :  $F^2=7.41$  eV,  $F^4=4.63$  eV et  $F^0=U=4$  eV.

Regardons maintenant ce que donne la prise en compte de l'effet Jahn-Teller. Le résultat de l'interpolation de l'énergie totale est présenté dans la figure 3.4. Sur ce graphique, la diagonale de points noirs correspond au mode tétragonal  $D_{2d}$ , alors que l'ensemble de points pour un  $\delta_z$  nul illustre le mode  $C_{2v}$ . Il montre que la réduction de symétrie de  $T_d$  vers  $D_{2d}$  induit un gain en énergie plus élevé, ce qui est en accord avec une des conclusions des travaux de Luo [9] portant sur le même matériau mais étudié avec une fonctionnelle différente. La déformation optimale, dont le déplacement correspondant est repéré sur le graphique 3.4 par un point rouge, apporte un gain en énergie de 38.13 meV. Le déplacement des ligands par rapport aux coordonnées en symétrie cubique est de :  $\delta_x=1.68$  pm et  $\delta_z=1.76$  pm, la distance séparant les ligands

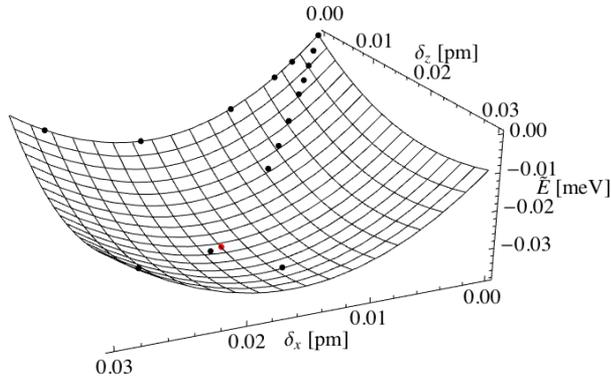


FIGURE 3.4 – Variation de l'énergie relative en fonction de différents déplacements en  $LSDA+U$ ,  $U=4$  eV (points noirs). Le point rouge correspond à la position optimale.

(azote) du manganèse est alors de  $1.948 \text{ \AA}$  contre  $1.938 \text{ \AA}$  sans déformation de Jahn-Teller. À noter que dans le cas où la corrélation forte (paramètre  $U$ ) n'est pas prise en compte, le gain en énergie est très faible, environ  $0.7 \text{ meV}$ . Vis-à-vis de l'influence sur les propriétés électroniques ; la représentation schématique des niveaux d'énergie des orbitales  $3d$  de la figure 3.2 montre bien que si l'effet Jahn-Teller est suffisamment important, un matériau peut passer de l'état métallique à l'état isolant si la levée de dégénérescence  $\Delta t_2$  est suffisante. Dans notre cas, en  $LSDA+U$ , elle est de  $0.81 \text{ eV}$  alors que sans la corrélation le GaN dopé Mn reste semi-métallique.

La densité d'états de la figure 3.5 permet de bien visualiser les états localisés dans le gap, la bande interdite induite par l'effet Jahn-Teller est de  $0.6 \text{ eV}$ . Le premier état non-occupé est principalement de caractère  $3d$  alors que le doublet situé juste en dessous du niveau de Fermi est plutôt composé des orbitales  $2p$  des ligands. Cette première constatation a son importance car dans ce cas le premier état excité aurait alors un fort caractère  $p-d$  et serait vu comme une transition optique inter-bandes. Cette interprétation se distingue de celle faite jusqu'à maintenant qui considérerait la transition optique

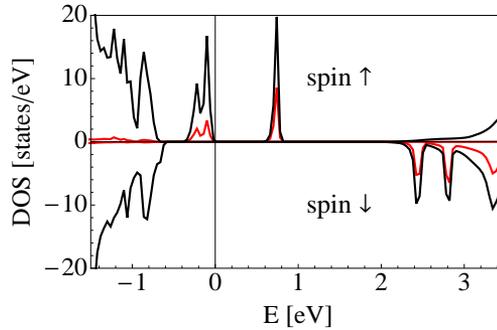


FIGURE 3.5 – Densité d'état du GaN dopé Mn en prenant en compte l'effet Jahn-Teller et la corrélation. Courbe noire (rouge) : DOS totale (3d Mn).

à 1.4 eV comme purement de caractère  $d-d$  [10]. De plus cette interprétation s'accorde avec l'idée proposé par Dietl où elle serait plutôt une transition de l'état  $d^4$  vers  $d^5$  plus un trou localisé sur les ligands [11, 12, 13].

Toujours sur la même densité d'état, il y a deux états non-occupés de spin minoritaire situés aux énergies 2.4 et 2.8 eV au dessus du niveau de Fermi. Ces deux pics, provenant de l'éclatement des niveaux  $3d$  par le champ cristallin peuvent être visibles via la spectroscopie au rayon X. En effet les mesures réalisées par Titov [14] montrent un premier pic, qu'il note  $A_2$ , à 6539 eV qui correspond à la transition entre un état de coeur ( $1s$ ) et le premier état non-occupé ; singulet de spin up. Le second pic se trouvant à l'énergie 6541 eV, noté  $A_3$ , serait la transition entre un état de coeur et les premiers niveaux  $3d$  de spin down. La différence d'énergie entre  $A_3$  et  $A_2$ , qui est d'environ 2 eV correspond donc à l'écart entre le singulet de spin up localisé dans le gap et les premiers états de spin down du manganèse non-occupé. Cet écart, visible sur les figures 3.5 et 3.6 est d'environ 1.8 eV, ce qui est relativement proche de la valeur expérimentale.

À noter que le moment magnétique total obtenu pour le GaN dopé Mn est de 4  $\mu_B$  ce qui correspond à un spin total égal à 2. Cette donnée est intéressante car elle correspond parfaitement à une ionicité  $3+$  de l'ion magnétique.

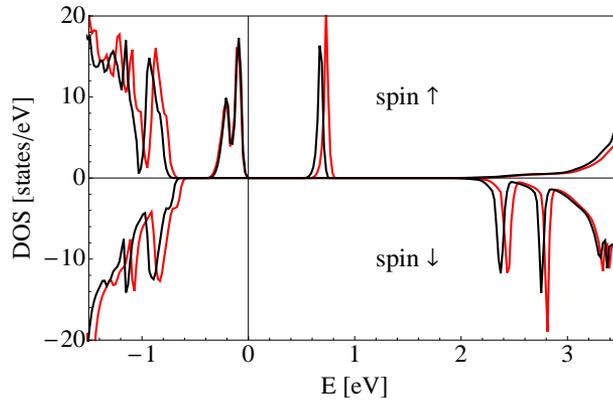


FIGURE 3.6 – Comparaison des densités d'états avec (rouge) et sans (noir) l'effet Jahn-Teller.

Dans ce premier résultat, il y a l'effet Jahn-Teller et la corrélation qui sont pris en compte. L'effet Jahn-Teller se manifeste par une déformation de l'environnement local autour de l'impureté magnétique ; cela étant il est possible grâce au code ab-initio de briser la symétrie mais sans introduire la distorsion de Jahn-Teller, ce qui revient à dire que c'est la corrélation forte qui la brise. Le résultat de ce calcul est comparé sur la figure 3.6 au précédent. Cette densité d'état montre clairement que la levée de dégénérescence est essentiellement due à la corrélation dans le cas où la symétrie est brisée. Finalement la distorsion de Jahn-Teller en elle-même introduit un écart entre le doublet et le singulet de seulement 60 meV. Cette levée de dégénérescence se retrouve dans les résultats de LSDA pour une déformation similaire. Cela étant, la distorsion de Jahn-Teller est intrinsèque au matériau tout comme la corrélation, la dissociation de ces deux phénomènes apporte donc uniquement une évaluation de l'influence de ceux-ci sur la levée de dégénérescence de l'orbitale  $t_2$ .

En synthèse de ces premiers résultats, la figure 3.7 montre les quatre diagrammes de bandes du GaN dopé au Mn en fonction des phénomènes pris en compte. Les dia-

grammes en haut illustrent bien l'état métallique dans le cas où le cristal garde sa symétrie cubique que ce soit en LDA ou LSDA+ $U$ . Les deux du bas, sont pour une symétrie tétragonale, le matériau est devenu isolant avec un état non-occupé dans le gap extrêmement localisé.

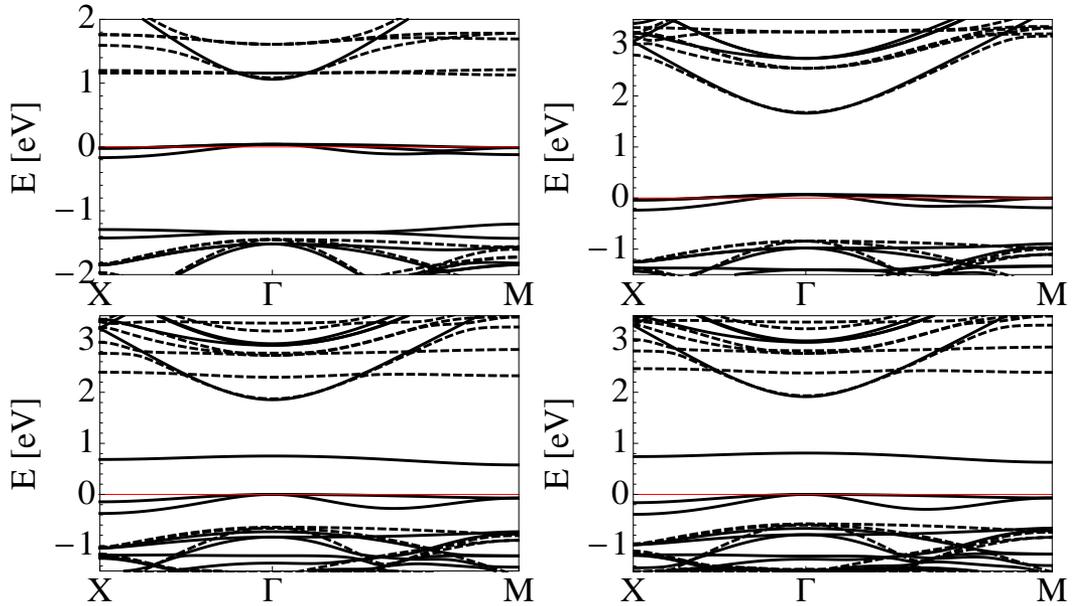


FIGURE 3.7 – Diagrammes de bandes du nitrure de gallium dopé manganèse. Traits continus (discontinus) : Spin up (down). Ligne rouge : Niveau de Fermi. En haut à gauche (droite) : LSDA (LSDA+ $U$ ) symétrie cubique. En bas à gauche (droite) : LSDA+ $U$  (LSDA+ $U$  et  $JT$ ) en symétrie tétragonale.

Passons maintenant à l'étude de la phase wurtzite pour le GaN dopé Mn. Tout comme la structure zinc-blende cette seconde phase a été optimisée, il en résulte :  $a=3.162 \text{ \AA}$   $c=5.179 \text{ \AA}$  et  $u=0.375$ . Avec ce jeu de paramètres optimisés, l'environnement autour de l'impureté magnétique n'est pas formé par un tétraèdre parfait. Même sans distorsion de Jahn-Teller la symétrie du cristal est plus basse que dans le cas zinc-blende. L'illustration présente en 3.8 montre cet environnement de symétrie trigonale où il y a un axe d'ordre 3 selon la direction  $c$ , groupe d'espace  $C_{3v}$ . L'effet Jahn-Teller, aura dans ce cas comme effet de briser cette symétrie en introduisant une déformation représentée par les flèches présentes sur la figure 3.8. Cette déformation s'inspire des déformations possibles rencontrées avec la structure zinc-blende, puisque que si on supprime la distorsion trigonale, on retrouve un déplacement correspondant à la symétrie locale  $C_{2v}$ .

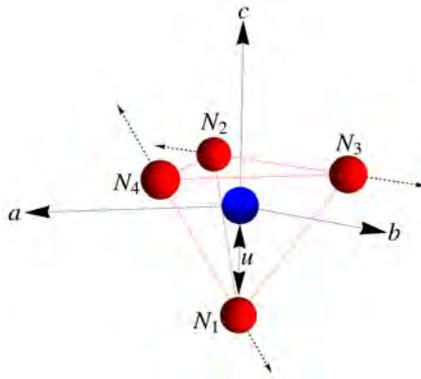


FIGURE 3.8 – Cas particulier de la structure wurtzite. L'effet Jahn-Teller brise la quasi totalité des symétries.

En introduisant cette déformation, il ne reste quasiment plus aucun axe de symétrie, plus précisément, il n'y a plus qu'une symétrie miroir entre les ligands notés  $N_2$  et  $N_3$ . Des essais ont été réalisés afin de voir si la suppression de ce dernier axe de

symétrie apporte un gain d'énergie supplémentaire. Le gain étant relativement faible, de l'ordre du meV, nous ne l'avons pas supprimé afin de limiter le degré de liberté des ligands et ainsi faciliter la minimisation en énergie de la structure.

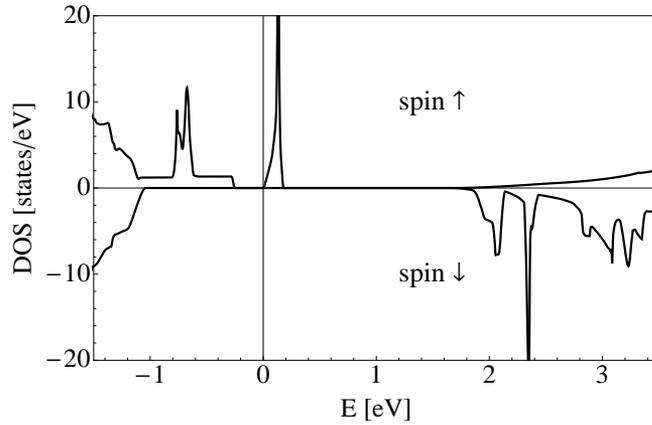


FIGURE 3.9 – Densité d'états du GaN dopé Mn en structure wurtzite.

Le résultat de la minimisation (toujours manuelle) donne un déplacement des ligands de 2.53 pm pour un gain en énergie de 27.1 meV. La représentation du spectre mono-électronique avec la structure wurtzite de la figure 3.2 représente qualitativement le phénomène de levée de dégénérescence des niveaux 3d visible dans nos résultats obtenus ici. On constate que le doublet partiellement rempli issu de la déformation wurtzite se scinde en deux singulets grâce à l'effet Jahn-Teller, au point de retrouver quasiment le même spectre mono-électronique obtenu avec la structure zinc-blende. Il va de soi que la densité d'état obtenu, figure 3.9, est très proche de celle correspondant à la structure zinc-blende, la levée de dégénérescence est aussi d'environ 0.8 eV. Néanmoins le gap ouvert est plus faible (0.3 eV); en effet, juste en dessous du niveau de Fermi, la densité d'états est constante et essentiellement de caractère  $p$  provenant des ligands d'azote. Ce profil 2D provient des orbitales  $p_x$  et  $p_y$  dans le plan  $a - b$  (voir

figure 3.8). À noter que comme dans le premier cas, la levée de dégénérescence due uniquement à l'effet Jahn-Teller est faible, dans ce cas elle est même négative (-40 meV) car le tétraèdre est étiré alors qu'avec la structure zinc-blende il était comprimé.

Il est intéressant de faire une comparaison plus détaillée de l'influence de la distorsion de Jahn-Teller entre la structure wurtzite et zinc-blende. Le tableau 3.2 synthétise l'influence des distorsions trigonales et tétraogonales sur les distances entre le manganèse et les ligands d'azote formant le tétraèdre. La première remarque est juste une confirmation des constatations précédentes, l'effet Jahn-Teller compense totalement d'un point de vue géométrique la déformation trigonale due à la structure wurtzite. Cela nous a permis, dans la suite de cette étude, de développer un modèle analytique basé sur la géométrie tétraogonale qui pourra interpréter les données expérimentales faites sur des couches du GaN dopé Mn qui pour la plupart ont été cristallisées sous la forme wurtzite.

structures	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>3</sub>	N <sub>4</sub>
$d_{ZB\&JT} - d_{ZB}$	0.95	0.95	0.95	0.95
$d_{WZ} - d_{ZB}$	0.35	-0.16	-0.16	-0.16
$d_{WZ\&JT} - d_{WZ}$	2.08	2.06	2.06	2.09

TABLE 3.2 – *Variation des distances entre le manganèse et ses atomes premiers voisins (en pm) ; comparaison de l'influence des distorsions wurtzite et Jahn-Teller. Distance de référence :  $d_{ZB}=1.948 \text{ \AA}$ .*

Deuxièmement, ces distances changent plus avec la structure wurtzite qu'avec la zinc-blende en tenant compte de la déformation de Jahn-Teller, cependant le déplacement relatif (norme du vecteur  $\vec{\delta}$ ) est quant à lui presque identique ;  $\|\vec{\delta}\|=2.53 \text{ pm}$  en wurtzite et  $2.96 \text{ pm}$  dans le cas zinc-blende.

Cette étude ab-initio du nitrure de gallium dopé manganèse a permis d'éclaircir le rôle de la corrélation ainsi que de l'effet Jahn-Teller sur la structure électronique. Avant de comparer et de discuter ces résultats avec l'ensemble des données expérimentales, regardons rapidement la série GaX (X=N, P, As) ainsi que le sulfure de zinc dopé au chrome, composé plus connu et surtout moins "polémique".

### 3.3.2 Série GaX dopé Mn (X = N, P, As).

La méthodologie précédente a été appliquée à la série GaX dopé Mn. La principale différence entre le GaP, GaAs et le GaN vient de l'hybridation des orbitales  $3d$  du manganèse. En effet, les orbitales  $3d$  ne sont plus localisées dans le gap, mais très largement hybridées dans la bande de valence. Cela n'exclut pas l'effet Jahn-Teller ni celui de la corrélation forte mais leur influence sur la densité d'états est beaucoup moins visible. Le tableau 3.3 reprend quelques données du GaN pour faire une comparaison avec les deux autres composés formant la série. La levée de dégénérescence n'est plus présente du fait de l'hybridation : le GaP et GaAs restent semi-métalliques (voir figure 3.10). Le gain en énergie pour ces deux matériaux est faible, la question de la présence de l'effet Jahn-Teller statique peut être discutée pour un gain de l'ordre de la dizaine de meV.

	$E_{JT}$ [meV]	$\Delta_{t2}$ [eV]	$\delta_x$ [pm]	$\delta_z$ [pm]	$\mu_{Mn}$ [ $\mu_B$ ]	$\mu_{total}$ [ $\mu_B$ ]
GaN	38.13	0.81	1.68	1.76	4.04	4
GaP	15.8	n.v.	1.48	-1.54	4.63	4
GaAs	10.6	n.v.	1.35	-1.24	4.73	4.02

TABLE 3.3 – *Comparaison de quelques données pour la série GaX dopé au Mn.*

De plus les moments magnétiques du manganèse sont plus proches de  $5 \mu_B$  pour le GaP et GaAs, ce qui correspond à une ionicité  $2+$  du manganèse au lieu de  $3+$  ce qui est généralement le cas dans les semi-conducteurs appartenant au groupe III-V. Le moment magnétique total est quant à lui toujours égale à  $4 \mu_B$ , il y a donc un trou délocalisé provenant des ligands, qui "masque" le moment magnétique du manganèse. Cette différence entre GaN et les deux autres alliages a son importance car dans ce cas, le GaAs et le GaP sont bien plus intéressants pour la spintronique que le GaN.

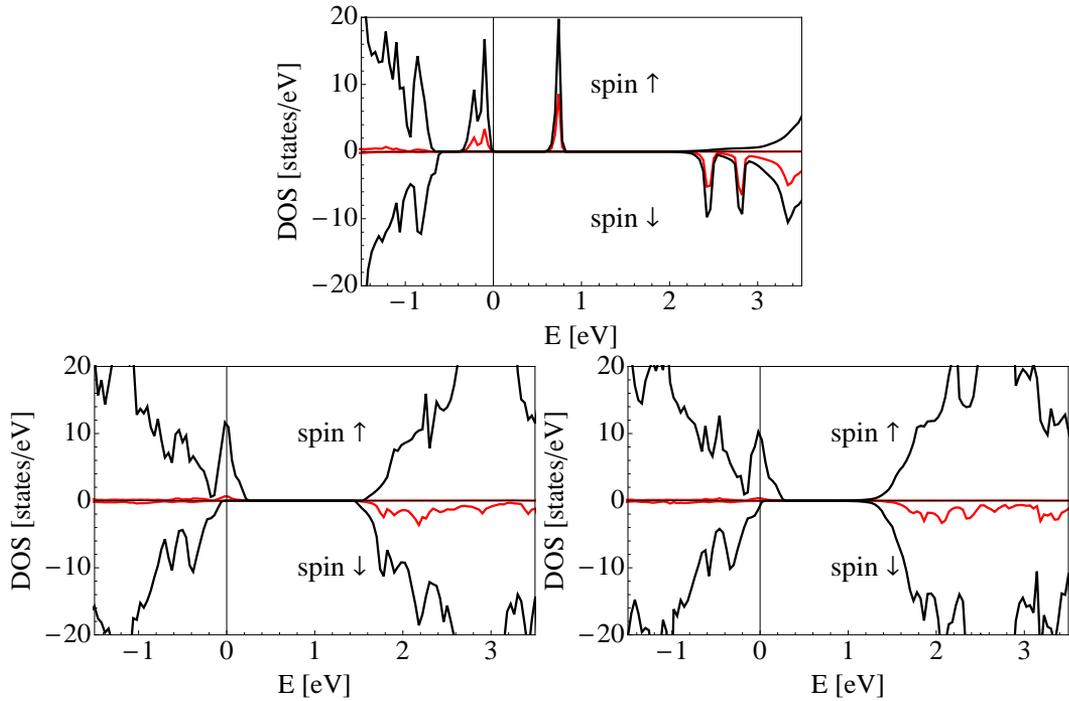


FIGURE 3.10 – Densité d'états de : GaN, GaP et GaAs dopé Mn, avec la LSDA+U et l'effet Jahn-Teller. DOS totale : courbe noire, DOS partielle, 3d du Mn : courbe rouge.

### 3.3.3 Sulfure de zinc dopé chrome

Le sulfure de zinc dopé chrome est dans le cadre de cette étude un système modèle, car il y a eu beaucoup d'études expérimentales et de modèles traitant de l'effet Jahn-Teller sur ce composé. Il cristallise uniquement sous la forme zinc-blende, son paramètre de réseau est de 5.32 Å. L'étude de l'effet de la corrélation forte des électrons 3d du chrome ainsi que de l'effet Jahn-Teller est identique à celle présentée précédemment tout comme les résultats et les constatations, de manière qualitative évidemment.

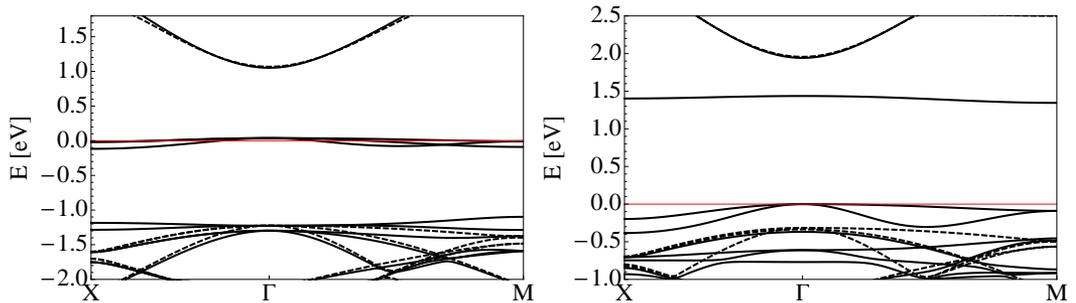


FIGURE 3.11 – Diagrammes de bandes du ZnS dopé Cr, à gauche : LSDA, à droite : LSDA+U et JT. Traits continus (discontinus) : Spin up (down). Ligne rouge : Niveau de Fermi

Les diagrammes présents en figure 3.11 correspondent aux résultats obtenus, en LDA à gauche et en tenant compte de la corrélation et de la distorsion de l'effet Jahn-Teller, à droite. Logiquement, en LDA le ZnS dopé Cr est aussi semi-métallique. La corrélation a un effet plus important sur la levée de dégénérescence du triplet  $t_2$  puisque elle est de 1.44 eV. Le gain d'énergie est de 58.1 meV pour un déplacement optimum défini par ;  $\delta_x=3.36$  pm et  $\delta_z=-0.32$  pm. Cela donne une distance chrome-soufre de 2.314 Å contre 2.304 Å sans distorsion. Le tétraèdre étant étiré comme dans le cas wurtzite, la distorsion de Jahn-Teller diminue de 11.4 meV l'écart entre le doublet occupé et le singlet non-occupé.

### 3.4 Modélisations analytiques

Dans cette section nous nous sommes attachés à développer une modélisation différente de celle généralement utilisée pour la description des mesures optiques expérimentales. En effet comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre, les paramètres de l'hamiltonien décrivant le champ cristallin sont habituellement ajustés de manière phénoménologique pour que le spectre optique soit "identique" à celui obtenu expérimentalement. Ici nous avons repris le formalisme décrit par Kuzian [15] pour calculer ces paramètres de manière quasi microscopique, ce qui pourrait permettre de réaliser des prédictions basées sur les calculs ab-initio associés à la théorie du champ cristallin sans passer par des données expérimentales. Cette approche prend comme postulat le fait que l'influence des ligands sur l'ion magnétique se manifeste uniquement via l'hybridation entre les orbitales  $p$  et  $d$ ; la composante due à l'électrostatique est négligée.

La description du spectre des états d'une impureté peut être représentée de deux façons. Tout d'abord, la représentation mono-électronique qui montre l'occupation des orbitales par les électrons en les traitant de manière indépendante. Cette représentation est assimilable aux états obtenus par calculs ab-initio au point  $\Gamma$ . La seconde est dite du multiplet, celle-ci représente non pas chaque électron mais l'état fondamental ou excité de l'atome considéré.

Afin de clarifier la description du modèle, les parties suivantes traiteront uniquement de la modélisation du champ cristallin induit par un environnement tétraédrique sur un ion magnétique ayant une configuration électronique  $3d^4$ .

#### 3.4.1 Théorie du champ cristallin.

L'hamiltonien du champ cristallin peut s'exprimer de plusieurs façons. La manière la plus lisible est celle présentée ci-dessous ; elle utilise la description de Stevens [16]. Cette représentation a un avantage, l'hamiltonien décrit le potentiel pour une symétrie donnée et non pas pour un matériau. De plus le cas présenté ci-dessous est également vrai pour toute configuration ayant un moment orbital total égale à 2, c'est-à-dire un état fondamental  $D$ .

$$H_{CF} = H_{\text{cub}} + H_{\text{tetra}} = B_4(O_4^0 + 5O_4^4) + (B_2^0O_2^0 + B_4^0O_4^0) \quad (3.1)$$

Le premier terme de cet hamiltonien décrit le champ cristallin cubique d'ordre 4 et le second la déformation de symétrie tétragonale modélisant l'effet Jahn-Teller. Les opérateurs de Stevens,  $O_k^q$  (donnés en 3.2), propres à chaque type de symétrie dépendent des opérateurs du moment orbital,  $L_z$  et  $L_{\pm}$  ainsi que du moment orbital total,  $L$ . Les relations concernant les opérateurs du moment cinétique sont données en 3.3.

$$\begin{aligned}
 O_4^0 &= 35L_z^2 - 30L(L+1)L_z^2 + 25L_z^2 - 6L(L+1) + 3L^2(L+1)^2 \\
 O_2^0 &= 3L_z^2 - L(L+1) \\
 O_4^4 &= (L_+^4 - L_-^4)
 \end{aligned}
 \tag{3.2}$$

$$\begin{aligned}
 L_z|\psi_m\rangle &= m|\psi_m\rangle \\
 L_{\pm}|\psi_m\rangle &= \sqrt{L(L+1) - m(m \pm 1)}|\psi_{m \pm 1}\rangle
 \end{aligned}
 \tag{3.3}$$

Le fait que l'environnement conserve autour de l'ion magnétique un ordre de symétrie élevée, cela rend l'hamiltonien facilement diagonalisable. Les valeurs propres représentant les niveaux d'énergie du spectre sont énumérées en 3.4. Elles montrent bien que dans le cas où la distorsion de Jahn-Teller n'est pas prise en compte, c'est-à-dire que  $B_4^0$  et  $B_2^0$  sont nuls, on retrouve le spectre de la symétrie cubique composé d'un doublet et d'un triplet. De plus, l'écart entre ces niveaux, que l'on appelle  $\Delta_q$ , vaut alors  $120B_4$ . Dans la représentation mono-électronique (comparable au calcul ab-initio)  $B_4$  serait négatif, alors qu'à l'inverse, il serait positif dans la représentation du multiplet. Généralement ce sont ces valeurs propres qui sont fittées sur les données expérimentales en ajustant les paramètres de Stevens. Cette description phénoménologique ne donnant pas l'accès à une véritable interprétation du spectre, nous avons choisi d'exprimer ces paramètres de Stevens avec une expression physique de l'hybridation entre les orbitales  $3d$  de l'ion magnétique et les orbitales  $p$  des ligands formant l'environne-

ment tétraédrique.

$$\begin{aligned}
 72B_4 - 6B_2^0 + 72B_4^0 & : |\varphi_{-2}\rangle \\
 72B_4 + 6B_2^0 + 12B_4^0 & : |\varphi_0\rangle \\
 -48B_4 + 6B_2^0 + 12B_4^0 & : |\varphi_{-1}\rangle \\
 -48B_4 - 3B_2^0 - 48B_4^0 & : |\varphi_1\rangle \\
 -48B_4 - 3B_2^0 - 48B_4^0 & : |\varphi_2\rangle
 \end{aligned} \tag{3.4}$$

L'expression des paramètres de Stevens prend comme point de départ une autre approche, le potentiel des ligands est exprimé en utilisant le modèle de *superposition*, où le potentiel global correspond à la somme du potentiel induit par chaque ligand ce qui est justifié dans l'approximation des charges ponctuelles et pour les faibles hybridations. L'expression 3.5 est ce potentiel exprimé en coordonnées sphériques [15]. Le repère choisi est illustré sur les deux illustrations de la figure 3.12. Les harmoniques sphériques,  $Y$ , servant à décrire le potentiel peuvent se simplifier considérablement puisque dans notre contexte l'angle  $\phi$  est constant quelque soit la distorsion appliquée, et égale à  $\pi/4$ .

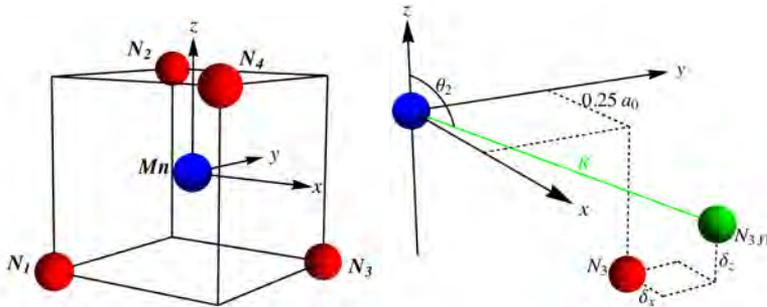


FIGURE 3.12 – définition du système dans le cas d'une structure zinc-blende localement déformée, exemple du  $MnN_4$ .

$$\begin{aligned}
 V_{mm'} &= \sum_i \left[ A_{mm'} b_4(R_i) Y_4^{m-m'}(\theta_i, \phi_i) + B_{mm'} b_2(R_i) Y_2^{m-m'}(\theta_i, \phi_i) + b_0(R_i) \delta_{mm'} \right] \\
 A_{mm'} &= \frac{(-1)^{m'} 5\sqrt{4\pi}}{27} C_{-m'm}^{224} C_0^{224} \quad ; \quad B_{mm'} = \frac{(-1)^{m'} \sqrt{4\pi}}{\sqrt{5}} C_{-m'm}^{222} C_0^{222}
 \end{aligned} \tag{3.5}$$

Outre les harmoniques sphériques, ce potentiel contient les coefficients de Clebsch-Gordan ( $C_{m_1, m_2}^{j_1, j_2, J}$ ) et la partie radiale de celui-ci est décrite par les fonctions  $b_k(R_i)$  qui dépendent de la nature des atomes considérés ainsi que de la distance ( $R_i$ ) séparant l'ion magnétique de ses ligands. Dans notre approche on calcule uniquement le champ cristallin provenant de l'hybridation et on néglige la contribution électrostatique. La formule générale de ces coefficients est donnée par :

$$b_k(R_i) = \frac{2k+1}{5} \left( \frac{t_{pd\sigma}^2}{\Delta_{pd}} + \left( 2 - \frac{k(k+1)}{6} \right) \frac{t_{pd\pi}^2}{\Delta_{pd}} \right). \tag{3.6}$$

La dépendance en  $R$  est incluse dans les intégrales d'échanges  $t_{pd\pi}$  et  $t_{pd\sigma}$ . Elles ont été décrites en utilisant la paramétrisation de Harrison [17] qui exprime ces intégrales de sauts entre les orbitales  $p$  et  $d$  par :

$$t_{pdX}(R_i) = \eta_{pdX} \frac{\hbar^2 r_d^{3/2}}{m R_i^{7/2}} \quad \text{où } X = \pi, \sigma \tag{3.7}$$

À partir de l'expression 3.7, les équations  $b_2(R)$  et  $b_4(R)$  issues de 3.6 peuvent s'écrire comme :

$$\begin{aligned}
 b_2(R) &= \frac{\hbar^4 R_d^3}{\Delta_{pd} m_0^2 R^7} (\eta_{pd\sigma}^2 + \eta_{pd\pi}^2), \\
 b_4(R) &= \frac{9\hbar^4 R_d^3}{5\Delta_{pd} m_0^2 R^7} \left( \eta_{pd\sigma}^2 - \frac{4}{3} \eta_{pd\pi}^2 \right),
 \end{aligned} \tag{3.8}$$

tout en sachant que la déformation tétragonale impose un déplacement identique dans les directions  $x$  et  $y$  (voir 3.12), cela implique que les distances entre chaque ligand et

l'ion magnétique sont toutes égales. Le paramètre  $\Delta_{pd}$  correspond à l'énergie de transfert de charge d'un électron d'une orbitale  $p$  vers  $d$ , c'est le seul paramètre ajustable de ce modèle ; il sera fitté afin que la valeur de  $\Delta_q$  corresponde à celle mesurée expérimentalement. Les valeurs de  $\eta_{pdX}$  ont été fixées aux valeurs données par Harrison dans la première édition de son livre [17],  $\eta_{pd\pi} = 1.36$  et  $\eta_{pd\sigma} = -2.95$ . La constante  $R_d$ , correspond au rayon de l'orbitale  $3d$ , vaut  $0.86 \text{ \AA}$  pour le manganèse et  $0.90 \text{ \AA}$  pour le chrome ; ces valeurs proviennent toujours du livre de Harrison. Les formules de  $b_2$  et  $b_4$  prennent en compte uniquement l'hybridation entre les orbitales  $p$  et  $d$  donc si l'électrostatique devient plus importante, il est nécessaire d'ajouter d'autres contributions. C'est le cas du ZnS:Cr où l'hybridation est plus faible, pour ce composé,  $b_2$  et  $b_4$  ne seront pas introduits de manière explicite.

Afin d'exprimer les paramètres de Stevens de manière explicite, nous avons égalé chaque terme de la matrice décrite par 3.1 avec les termes correspondants issus de l'expression du potentiel en 3.5. Il faut remarquer que l'hamiltonien du champ cristallin décrit avec le formalisme de Stevens, a la même forme pour une description mono-électronique que pour une représentation du multiplet ; la distinction se fait via les paramètres de Stevens, avec un changement de signe ainsi que dans certains cas un pré-facteur différent. Dans notre situation,  $3d^4$ , l'état fondamental est  ${}^5D$  ( $L = 2$  et  $S = 2$ ). Le moment orbital pour un électron,  $l = 2$ , est donc égal au moment orbital total. Ce cas particulier implique que le spectre du multiplet est simplement l'inverse du spectre mono-électronique. Les paramètres de Stevens pour le multiplet  $3d^4$ , noté  $\tilde{B}$ , sont simplement l'inverse de ceux décrivant le spectre mono-électronique.

$$\begin{aligned} \tilde{B}_4 &= \frac{-b_4(R)\tilde{Y}_4^4(\theta_2, \theta_3)}{120} & \tilde{B}_2^0 &= \frac{-2b_2(R)\tilde{Y}_2^0(\theta_2, \theta_3)}{49} \\ \tilde{B}_4^0 &= \frac{b_4(R)}{84} \left( \frac{\tilde{Y}_4^0(\theta_2, \theta_3)}{12} + \frac{7\tilde{Y}_4^4(\theta_2, \theta_3)}{12} \right) \end{aligned} \quad (3.9)$$

La résolution du jeu d'équations décrit précédemment donne les trois expressions présentes en 3.9 dans lesquelles les harmoniques sphériques simplifiées sont données ci-dessous.

$$\begin{aligned}
 \tilde{Y}_4^0(\theta_2, \theta_3) &= 6 - 30(\cos^2 \theta_2 + \cos^2 \theta_3) + 35(\cos^4 \theta_2 + \cos^4 \theta_3) \\
 \tilde{Y}_4^4(\theta_2, \theta_3) &= \sin^4 \theta_2 + \sin^4 \theta_3 \\
 \tilde{Y}_2^0(\theta_2, \theta_3) &= -2 + 3 \cos^2 \theta_2 + 3 \cos^2 \theta_3
 \end{aligned}
 \tag{3.10}$$

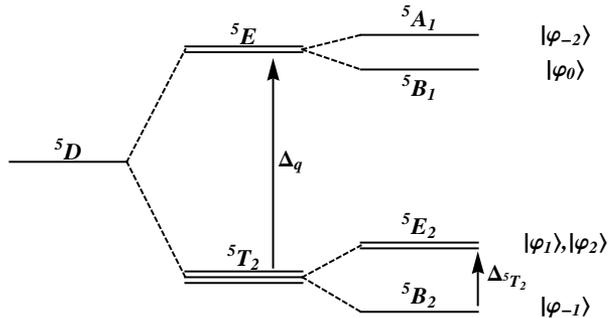


FIGURE 3.13 – Représentation schématique du spectre multiplet pour un ion de métaux de transition en configuration  $d^4$ . De gauche à droite,  $5D$  : ion isolé, champ cristallin cubique et déformation de Jahn-Teller.

Le système complet décrivant le spectre du multiplet basé sur les valeurs propres 3.4 dans lequel on a introduit les expressions 3.9 permet maintenant de réaliser une description quasi-microscopique des spectres optiques dont la représentation schématique est montrée en figure 3.13. Néanmoins l'évolution des niveaux d'énergies est linéaire en fonction du déplacement des ligands, déplacement qui est défini par  $R$ ,  $\theta_2$  et  $\theta_3$ . Pour palier ce problème nous avons ajouté au système un terme quadratique qui décrit la vibration du tétraèdre de ligands due au phonon. Ce terme est extrait des calculs ab-initio dans lesquels nous avons minimisé l'énergie du système sans briser la symétrie cubique. Ce mode s'appelle généralement "breathing mode". De ces calculs est extraite la valeur de  $\kappa$ , qui correspond comme nous le verrons plus tard à la raideur du

réseau. Cette caractéristique pourrait être également extraite directement des calculs ab-initio incluant la distorsion de Jahn-Teller. Pour le GaN:Mn,  $\kappa = 73.54 \text{ eV/\AA}$  et pour le ZnS:Cr,  $\kappa = 60.98 \text{ eV/\AA}$ .

	GaN dopé Mn		ZnS dopé Cr	
	Nos calculs	Expériences	Nos calculs	Expériences
$\Delta_{^5T_2}$ [meV]	187	111	167.1	213.9 [18]; 111.6 [19]
$E_{JT}$ [meV]	59.9	37	58.4	71.3 [18]; 37.2 [19]
$B_4^0$ [meV]	-1.88	-1.05 [10]; -1.02 [20]	-1.26	
$B_2^0$ [meV]	-8.24	-3.98 [10]; -5.1 [20]	-10.15	
$\Delta_q$ [meV]	1.4	1.37	0.57	0.58 [18]; 0.59 [19]
R [Å]	1.932		2.303	
$\delta_x$ [pm]	1.28		1.65	
$\delta_z$ [pm]	3.79		3.46	
$\Delta_{pd}$ [eV]	2.31			
$b_2/b_4$			3.3	

TABLE 3.4 – Synthèse des paramètres obtenus avec le modèle du champ cristallin comparé aux données expérimentales disponibles.

$$\Delta_{\text{total}} = \frac{2}{3} (E(^5B_2) - E(^5E_2)) + E_{\text{vib.}} \quad \text{avec} \quad E_{\text{vib.}} = \frac{\kappa}{2} \|\vec{\delta}\|^2 \quad (3.11)$$

Le système est finalement minimisé grâce à l'équation 3.11 où le premier terme, linéaire, correspond à la moyenne pondérée des positions des niveaux d'énergie  $^5E_2$  et  $^5B_2$  par rapport au multiplet  $^5T_2$ . Le gain d'énergie apporté par l'effet Jahn-Teller, noté  $E_{JT}$ , correspond au minima de l'expression 3.11.

Les résultats de l'application de ces équations aux deux composés sont présentés dans le tableau 3.4. Pour le GaN:Mn, le fit en utilisant explicitement les valeurs de  $b_2$

et  $b_4$  est très convaincant au regard des écarts entre nos valeurs obtenues et celles extraites de la littérature expérimentale. Cela confirme que l'écart  $\Delta_q$  est principalement dû à l'hybridation. En revanche dans le cas du ZnS:Cr, l'électrostatique est prédominante, il faudrait donc prendre en compte la contribution de celle-ci dans l'évaluation de  $b_2$  et  $b_4$ . Cette description plus complète a été réalisée par A. Savoyant [21], cela étant, on peut se passer de l'estimation de ces paramètres en utilisant comme variable d'ajustement le rapport  $b_2/b_4$ ; de cette manière "l'ensemble" des contributions, hybridation et électrostatique, sont cachées dans ce rapport. Il est introduit par l'équation suivante :

$$b_2 = 0.94b_4 = 0.94 \frac{144B_4}{\tilde{Y}_4^4(\theta_2, \theta_3)}. \quad (3.12)$$

Comme pour le GaN:Mn, les résultats du modèle appliqué au ZnS:Cr sont satisfaisants. Avant de discuter en détail des résultats de ce modèle, il semble judicieux de faire le parallèle entre cette modélisation et "l'ancienne" théorie développée par Vallin, que l'on nommera théorie classique.

### 3.4.2 Théorie de Vallin

Cette autre modélisation a été utilisée par Vallin pour analyser les mesures optiques et les données obtenues par EPR (electron paramagnetic resonance) des composés II-VI dopé au chrome [22, 18, 19]. L'hamiltonien utilisé dans ces travaux est le suivant :

$$H_D = VQ_\theta\epsilon_\theta + \frac{\kappa}{2}Q_\theta^2, \quad (3.13)$$

où,  $V$  est le coefficient de couplage de Jahn-Teller,  $\epsilon_\theta$  une matrice  $3 \times 3$  diagonale représentant les niveaux  ${}^5T_2$ ; c'est-à-dire, l'élément diagonal valant -1 correspond à  ${}^5B_2$  et ceux valant 1/2 à  ${}^5E_2$ . À la différence de notre hamiltonien, celui-ci utilise le système de coordonnées collectives (ou normales), défini par des modes de vibrations dénotés par la lettre  $Q$ . Dans le cas d'un environnement tétraogonal, les repères sont définis par l'illustration de la figure 3.14. La distorsion de Jahn-Teller avec une déformation purement tétraogonale correspond au mode  $Q_3$  défini par  $(x_1 - x_2 - x_3 + x_4)/2$  [5]. La déformation du complexe tétraédrique sans brisure de symétrie est décrite par  $Q_1 = (z_1 + z_2 + z_3 + z_4)/2$ .

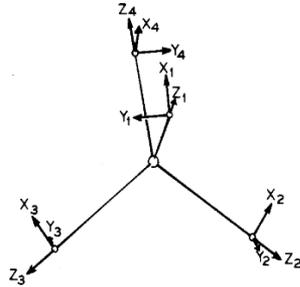


FIGURE 3.14 – Définition des coordonnées normales, À partir de l'ouvrage de Sturge [5].

Afin de faire le lien direct avec notre représentation illustrée en figure 3.12, il est intéressant de changer la formulation de ces modes de vibration, ils deviennent :

$$Q_\theta = Q_3 = -2\sqrt{\frac{2}{3}}(\delta_x + \delta_z) \quad \text{et} \quad Q_b = Q_1 = \frac{2}{\sqrt{3}}(2\delta_x - \delta_z). \quad (3.14)$$

Ces définitions montrent que le mode purement tétraédrique se manifeste par une déformation respectant :  $\delta_x = \delta_y = 1/2\delta_z$ . La raideur du tétraèdre,  $\kappa$ , déjà introduite dans nos équations est directement connectée à la fréquence des phonons par  $\omega = \sqrt{\kappa/m}$  où  $m$  est la masse d'un atome formant le tétraèdre. En minimisant l'énergie 3.13, on trouve les relations suivantes :

$$V = \kappa Q_\theta \quad \text{et} \quad E_{JT} = \frac{V}{2} Q_\theta. \quad (3.15)$$

Le développement du modèle de Vallin dans notre repère permet de réaliser une comparaison directe des résultats obtenus à partir des calculs ab-initio et de la théorie du champ cristallin avec la littérature, notamment celles traitant du sulfure de zinc dopé au chrome.

À noter que la comparaison n'est pas parfaite puisque les déformations de Jahn-Teller obtenues en LSDA+U contiennent celles dues au breathing mode. Ces comparaisons sont présentées dans le Tableau 3.5. Il y a un bon accord dans l'ensemble, surtout

	méthode	type	$E_{JT}$ [meV]	$Q_{\ominus}$ [Å]	$V$ [eV Å <sup>-1</sup> ]	$\hbar\omega$ [cm <sup>-1</sup> ]
nos calculs	LFT	ZB	59.9	-0.0828	-1.44	579
	LSDA+U	ZB	38.1	-0.0562	-1.35	680.5
		WZ	27.1			
littératures	GGA [9]	ZB	100	-0.01365	-1.46	545
	HSE [23]	ZB	184			
	optique [10]	WZ	37			

	méthode	$E_{JT}$ [meV]	$Q_{\ominus}$ [Å]	$V$ [eV Å <sup>-1</sup> ]	$\hbar\omega$ [cm <sup>-1</sup> ]
nos calculs	LFT	58.4	-0.0834	-1.4	375.8
	LSDA+U	58.4	-0.0496	-2.35	631.5
littératures	GFC [24]	185.98	-0.16	-2.32	349.4
	optique [19]	37.2	-0.279	-0.266	90

TABLE 3.5 – Synthèse des paramètres comparatifs entre nouvelle et ancienne théorie. Tableau du haut : GaN:Mn, du bas : ZnS:Cr. LFT : ligand field theory, GFC : Green function calculation.

pour le ZnS dopé chrome ; ce qui est une bonne confirmation puisque ce matériau est très bien connu. En revanche nos calculs sur-estiment la fréquence des phonons (mesurée optiquement pour le ZnS:Cr), une valeur importante de celle-ci peut s'interpréter comme la présence de l'effet Jahn-Teller dynamique. En effet si le gain en énergie  $E_{JT}$  est inférieur ou de l'ordre de grandeur de  $\hbar\omega/2$ , l'effet est dit dynamique ; cela se traduit par un rétablissement apparent de la symétrie originelle du cristal. En ce qui concerne le GaN dopé Mn, la discussion est ouverte, quelques mesures expérimentales ont été interprétées comme montrant l'effet Jahn-Teller statique [10] ou dynamique [25]. En revanche cette discussion n'a pas lieu d'être pour le ZnS dopé Cr.

### 3.5 Discussions et synthèse

Commençons par approfondir la discussion sur les résultats du modèle basé sur le champ cristallin. Le fait d'avoir supposé que l'hybridation  $p - d$  est la principale responsable de la levée de dégénérescence des niveaux d'énergies donne une très bonne interprétation pour le nitrure de gallium dopé manganèse, ce qui était prévisible au vu des résultats ab-initio. Toutefois cette approche s'est révélée limite pour le sulfure de zinc dopé chrome ; en effet si l'on applique la première méthode, l'ordre de grandeur de  $\Delta_{pd}$  est trop faible alors que ce matériau a une hybridation moins dominante :  $\Delta_{pd}$  devrait être relativement élevé. C'est tout le paradoxe de cette approche tenant compte uniquement de l'hybridation. Mais l'astuce introduite via la variable  $b_2/b_4$  nous a permis de contourner le problème et ainsi d'obtenir des valeurs raisonnables, notamment pour la levée de dégénérescence du triplet, *i.e.*  $\Delta_{sT_2}$ . Le lien entre notre théorie et celle plus ancienne est pertinent car il permet une comparaison directe des mesures optiques réalisées dans les années 70 sur le sulfure de zinc dopé chrome. Ces modélisations permettent également de déterminer l'ensemble des paramètres du champ cristallin qui ne sont pas accessibles avec les méthodes ab-initio. En annexe D, il y est présenté l'ensemble des fits réalisables avec notre modèle car il en existe une multitude de manières différentes. Les deux méthodes présentées ci-dessus sont celles qui nous semblent les plus pertinentes. De façon plus générale, rappelons qu'il y a eu ces dernières années une multitude (la bibliographie présentée ici montre seulement un échantillon représentatif) de calculs utilisant la LSDA ou encore la GGA qui montraient à chaque fois un comportement semi-métallique avec un niveau de Fermi localisé dans une bande de caractère  $3d$  de spin up. Que ce soit pour le GaN:Mn [26, 27, 28, 29] ou le ZnS:Cr [30, 31, 32]. Il se trouve que cet état n'est pas compatible avec les conclusions expérimentales dans lesquelles les mesures optiques n'ont jamais montré la présence d'un pic de Drude indiquant un comportement métallique. Nous avons montré que le fait de prendre en compte l'effet de Jahn-Teller et la corrélation de l'ion magnétique permet de les expliquer. La prise en compte de ces deux phénomènes est essentielle car si la corrélation est négligée, le gap induit par la distorsion de Jahn-Teller est faible [9]. De même que si il y a uniquement la corrélation qui est prise en compte mais sans briser la symétrie du cristal, le matériau reste toujours semi-métallique. Tout cela est dû au fait que le niveau  $3d$  du dopant, partiellement rempli, se trouve localisé dans le gap du

semi-conducteur. Ce qui est remarquable dans les résultats ab-initio que nous avons obtenus c'est que le fait de simplement briser la symétrie cubique permet d'ouvrir un gap de l'ordre d'un eV. Au niveau de l'estimation du gain d'énergie apporté par l'effet Jahn-Teller ( $E_{JT}$ ) les calculs ab-initio ou le modèle du champ cristallin sont tous en bon accord avec les données expérimentales.

Discutons maintenant de l'importance de ce changement de structure électronique pour des applications à base de spintronique. Notons tout d'abord que nos calculs sur le GaAs dopé Mn n'influencent pas sa structure électronique, cela est important car ses caractéristiques particulières font de ce matériau le candidat le plus prometteur dans le groupe des semi-conducteurs magnétiques dilués car le dopage avec du manganèse introduit un spin de 5/2 ainsi que des porteurs de charge positifs. Jusqu'aux travaux de Stroppa [23], ces caractéristiques étaient également valables pour le GaN dopé Mn, mais l'introduction de l'effet Jahn-Teller associé à la corrélation le rend isolant avec des états  $3d$  très localisés dans le gap.

De plus il semble maintenant clair que contrairement au GaAs, le manganèse a clairement une ionicité de  $3+$  dans le GaN [20]. Cette ionicité est celle d'un ion neutre dans un semi-conducteur III-V, elle n'apporte donc pas de dopage intrinsèque en trou ; ce qui serait le cas si l'ion était  $2+$ .

*Ce travail a une conclusion négative car il prouve qu'il faudrait réaliser un dopage supplémentaire du GaN:Mn afin d'y apporter des porteurs de charge positifs. C'est à cause de ce caractère négatif que nous nous sommes ensuite dirigés vers le magnétisme de surface qui nous a conduit directement aux isolants topologiques ...*

## Références bibliographiques

- [1] T. DIETL, H. OHNO, F. MATSUKURA, J. CIBERT et D. FERRAND : Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. *Science*, **287**, 1019, 2000.
- [2] T. DIETL, H. OHNO et F. MATSUKURA : Hole-mediated in tetrahedrally coordinated semiconductors. *Phys. Rev. B*, **63**, 195205, 2001.
- [3] K. OLEJNIK, M. H. S. OWEN, V. NOVAK, J. MASEK, A. C. IRVINE, J. WUNDERLICH et T. JUNGWIRTH : Enhanced annealing high curie temperature and low voltage gating (Ga,Mn)As : A surface oxide control study. *Phys. Rev. B*, **78**, 054403, 2008.
- [4] H. A. JAHN et E. TELLER : Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I orbitale degeneracy. *Proc. R. Soc. Lond. A*, **161**, 220, 1937.
- [5] M. D. STURGE : The Jahn-Teller effect in solids. *Solid state phys.*, **20**, 1967.
- [6] K. KOEPERNICK et H. ESCHRIG : Full-potential nonorthogonal local-orbital minimum-basis band-structure scheme. *Phys. Rev. B*, **59**, 1743, 1999.
- [7] V. ANISIMOV, J. ZAAENEN et O. ANDERSON : Band theory and Mott insulator : Hubbard U instead of Stoner I. *Phys. Rev. B*, **44**, 943, 1991.
- [8] K. S. BURCH, D. D. AWSCHALOM et D. N. BASCOV : Optical properties of III-Mn-V ferromagnetic semiconductors. *J. Magn. Magn. Mat.*, **320**, 3207, 2008.
- [9] X. LUO et R. MARTIN : Jahn-Teller distortion and ferromagnetism in the dilute magnetic semiconductor GaAs :Mn and cubic GaN :Mn. *Phys. Rev. B*, **72**, 035212, 2005.
- [10] A. WOLOS, A. WYSMOLEK, M. KAMINSKA, A. TWADOWSKI, M. BOCKOWSKI, I. GRZEGORY, S. POROWSKI et M. POTEMSKI : Neutral Mn acceptor in bulk GaN in high magnetic fields. *Phys. Rev. B*, **70**, 245202, 2004.
- [11] T. DIETL : Hole states wide band-gap diluted magnetic semiconductors and oxides. *Phys. Rev. B*, **77**, 085208, 2008.
- [12] A. BOUKORTT, R. HAYN et F. VIROT : Optical properties of Mn-doped GaN. *Phys. Rev B*, **85**, 033302, 2012.

- [13] F. VIROT, R. HAYN et A. BOUKORTT : Electronic structure and Jahn-Teller effect in GaN :Mn and ZnS :Cr. *J. Phys. : Condens. Matter*, **23**, 025503, 2011.
- [14] A. TITOV, X. BIQUARD, D. HALLEY, S. KURODA, E. BELLET, H. MARIETTE, J. CIBERT, E. MERAD, G. MERAD, M. KANOUN, E. KULATOV et A. USPENSKII : X-ray absorption near-edge structure and valence state of Mn in (Ga,Mn)N. *Phys. Rev. B*, **72**, 115209, 2005.
- [15] R.O. KUZIAN, A.M. DARÉ, P. SATI et R. HAYN : Crystal-field theory of Co<sup>2+</sup> in doped ZnO. *Phys. Rev. B*, **74**, 155201, 2006.
- [16] A. ABRAGAM et B. BLEANEY : *Electron paramagnetic resonance of transition ions*. Oxford : Clarendon, 1970.
- [17] W. A. HARISSON : *Electronic structure and the properties of solids*. Freeman, San Francisco, 1980.
- [18] J.T. VALLIN et G.D. WATKINS : EPR of Cr<sup>2+</sup> in II-VI lattices. *Phys. Rev. B*, **9**, 2051, 1974.
- [19] M. KAMINSKA, J.M. BARANOWSKI, S.M. UBA et J.T. VALLIN : Absorption and luminescence of Cr<sup>2+</sup> (d<sup>4</sup>) in II-VI. *J. Phys. C : Solid State Phys.*, **12**, 2197, 1979.
- [20] W. STEFANOWICZ, D. SZTENKIEL, B. FAINA, A. GROIS, M. ROVEZZI, T. DEVILLIERS, F. D'ACAPITO, A. NAVARRO, T. LI, R. JAKIELA, M. SAWICKI, T. DIETL et A. BONANNI : Structural and paramagnetic properties of dilute Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>N. *Phys. Rev. B*, **81**, 235210, 2010.
- [21] A. SAVOYANT : *Anisotropie magnétique des semi-conducteurs II-VI dopés au manganèse*. Thèse de doctorat, Université Paul Cézanne, Marseille, 2010.
- [22] J.T. VALLIN, G. A. SLACK, S. ROBERT et A. E. HUGHES : Infrared absorption in some II-VI compounds doped with Cr. *Phys. Rev. B*, **2**, 4313, 1970.
- [23] A. STROPPA et G. KRESSE : Unraveling the Jahn-Teller effect in Mn-doped using the Heyd-Scuseria-Ernzerhof hybrid functional. *Phys. Rev. B*, **79**, 201201, 2009.
- [24] A. OSHIYAMA, N. HAMADA et Y. KATAYAMA : Spin-polarized electronic structure of Cr impurities in ZnS. *Phys. Rev. B*, **37**, 1395, 1988.
- [25] S. MARCET, D. FERRAND, D. HALLEY, S. KURODA, H. MARIETTE, E. GHEERAET, F. TERAN, M. L. SADOWSKI, R. M. GALERA et J. CIBERT : Magneto-optical spectroscopy of (Ga,Mn)N epilayers. *Phys. Rev. B*, **74**, 125201, 2006.

- [26] B. SANYAL, O. BENGONE et S. MIRBT : Electronic structure and magnetism of Mn-doped GaN. *Phys. Rev. B*, **68**, 205210, 2003.
- [27] L. M. SANDRATSKII, P. BRUNO et J. KUDRNOVSKY : On-site Coulomb interaction and the magnetism of (GaMn)N and (GaMn)As. *Phys. Rev. B*, **69**, 195203, 2004.
- [28] P. LARSON et S. SATPATHY : Effect of vacancies on ferromagnetism in GaN dilute magnetic semiconductors from first principles. *Phys. Rev. B*, **76**, 245205, 2007.
- [29] V. N. ANTONOV, A. N. YARESKO et O. JEPSEN : X-ray magnetic dichroism in II-V diluted magnetic semiconductors : First principles calculations. *Phys. Rev. B*, **81**, 075209, 2010.
- [30] R. D. MCNORTON, T. M. SCHULER et J. M. MACLAREN : Systematic trends of first principles electronic structure computations of  $Zn_{1-x}A_xB$  diluted magnetic semiconductors. *Phys. Rev. B*, **78**, 075209, 2008.
- [31] C. TABLERO : Electronic and magnetic properties of ZnS doped with Cr. *Phys. Rev. B*, **74**, 195203, 2006.
- [32] X. JIA, M. QIN et W. YANG : Magnetism in Cr-doped ZnS : density-functional theory studies. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **42**, 235001, 2009.

# Chapitre 4

## Les isolants topologiques

*Ce chapitre traite des isolants topologiques à base de mercure. La première partie présente les prédictions que nous avons faites sur le métacinabre ( $\beta$ -HgS), nos calculs ont montré que ce matériau est un isolant topologique tridimensionnel ayant comme particularité d'avoir des états de surface très anisotropes ; ce qui le distingue de tous les autres isolants topologiques découverts jusqu'à maintenant. Les propriétés électroniques des surfaces (001) et (110) ont été étudiées. La seconde partie parlera quant à elle du HgTe et HgSe. Le HgTe faisant partie des quelques isolants topologiques étudiés expérimentalement mais dans lequel l'anisotropie n'a jamais été observée.*

## 4.1 Un nouvel état de la matière

Généralement les propriétés électroniques d'un solide sont classifiées en deux groupes. Le premier, les solides isolants dans lesquels le niveau de Fermi se trouve localisé dans la bande interdite (gap), la densité d'états étant nulle autour du niveau de Fermi, les électrons ne se propagent pas, le matériau est isolant. Cela est également valable pour un semi-conducteur à une température nulle. Le second groupe, les solides métalliques ont quant à eux une forte densité d'états au niveau de Fermi, les électrons peuvent se propager librement, le solide est conducteur.

Cela étant, un nouveau groupe a été établi en 2005 : les isolants topologiques [1]. Les solides faisant partie de ce troisième groupe se distinguent par le fait qu'ils sont isolants dans le bulk tout en ayant des états – de bords ou de surfaces – métalliques protégés par une topologie non-triviale.

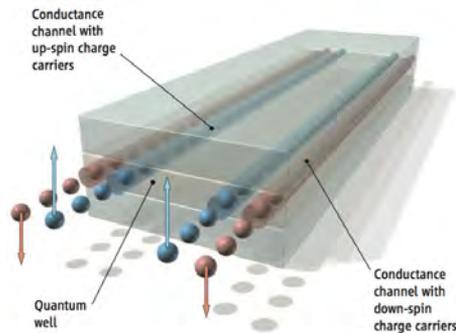


FIGURE 4.1 – *Vue d'artiste de l'effet hall quantique de spin dans un puits quantique [2].*

Les travaux de Kane et Mele en 2005 [1] ont mis en évidence que le couplage spin-orbite dans le graphène pourrait créer des états de bords semblables à ceux obtenus avec l'effet hall quantique (QHE) à la différence qu'il n'est pas nécessaire d'appliquer un champ magnétique ; c'est l'effet hall quantique de spin (QSHE). Ce phénomène visible dans des matériaux bi-dimensionnels induit une sous-classe ; les isolants topolo-

giques 2D ou encore appelés "quantum spin hall insulator". La mise en évidence expérimentale de l'effet hall quantique de spin a été faite deux ans plus tard par le groupe de Molekamp [2] où ils ont utilisé un puits quantique de HgTe encapsulé dans du CdTe, la prédiction théorique sur ce système (Hg,Cd)Te ayant été faite l'année précédente [3]. Dans ce puits quantique l'interaction des orbitales du HgTe et CdTe font que au delà d'une épaisseur critique (estimée à 6.3 nm) les niveaux d'énergie dans le puits quantique sont inversés par rapport à l'ordre classique obtenu dans un isolant. Nous reviendrons sur ce point plus tard.

Pour illustrer l'effet hall quantique de spin, nous allons présenter très rapidement un modèle à deux bandes extrait d'un article de S-C Zhang [4]. L'hamiltonien à deux bandes modélisant un puits quantique de HgTe est le suivant :

$$H = \begin{pmatrix} h(k) & 0 \\ 0 & h^*(-k) \end{pmatrix} \quad ; \quad h(k) = \sum_{a=1}^3 d_a(k) \sigma^a + \epsilon(k) I \quad (4.1)$$

$$M(k) = M - 2B(2 - \cos k_x - \cos k_y) \quad ; \quad d_a(k) = (A \sin k_x, A \sin k_y, M(k))$$

où  $d_a(k)$  s'exprime dans la représentation des liaisons fortes et  $\sigma^a$  correspond aux matrices de Pauli.  $A$ ,  $B$  et  $M$  sont des paramètres dépendant de la géométrie du puits quantique. Dans un puits quantique de HgTe l'ordre des bandes formant la bande de valence et de conduction dans celui-ci dépend de l'épaisseur de HgTe. Il existe une épaisseur critique où l'ordre s'inverse (environ 6.3 nm), la bande de valence devient de caractère  $s$  et la bande de conduction de caractère  $p$  (ordre inversé vis-à-vis de l'ordre usuel). Ce changement se manifeste sur le signe de  $M$ , en-dessous de l'épaisseur critique il est positif, et il devient négatif pour une épaisseur de HgTe supérieure à cette dernière. Sans rentrer dans les détails, on peut, en partant de l'hamiltonien 4.1 défini sur un demi espace  $x > 0$ , chercher la fonction d'onde qui serait localisée sur un bord du puits, c'est-à-dire :  $\Psi \propto e^{ik_y x + \lambda x}$ . Le système étant semi-infini,  $k_x$  est remplacé par l'opérateur  $-i\partial_x$ . Les solutions du système précédent à  $k_y = 0$  et  $E = 0$  montrent qu'il existe seulement des solutions si  $M < 0$ . Ceci permet de faire le lien entre l'inversion des bandes et la présence d'états de bord synonyme d'effet hall quantique de spin. Les deux diagrammes de bandes de la figure 4.2 illustrent l'influence du signe de  $M$ , quand il est positif, le système est un semi-conducteur de forme usuelle, mais quand il change

de signe, les états de bord apparaissent correspondant aux états de spin opposés se propageant en sens inverse l'un de l'autre. L'hamiltonien effectif des états de bord peut être obtenu en faisant la projection de l'hamiltonien 4.1 sur les fonctions d'ondes des états de bord, ce qui donne :  $H_{1D} = Ak_y\sigma^z$ .

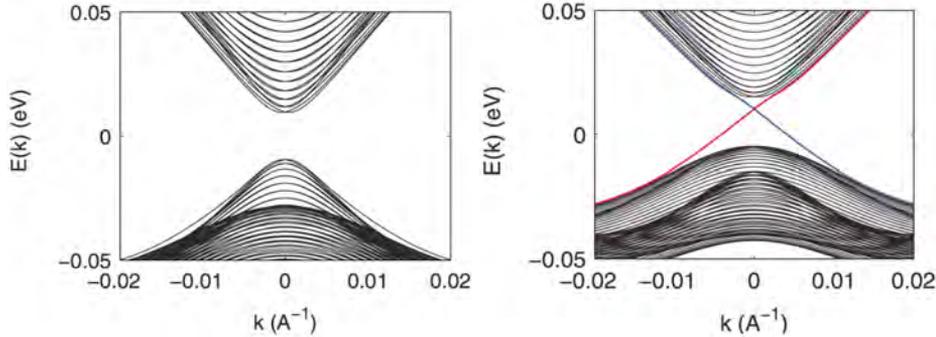


FIGURE 4.2 – Diagrammes de bandes issus du modèle à deux bandes, illustrant l'existence ( $M < 0$ ), ou non ( $M > 0$ ), d'états de bord [4].

Toujours en 2007, l'équipe de Kane a généralisé l'effet hall quantique de spin au cristal tridimensionnel ouvrant l'obtention d'états de surfaces protégées [5, 6]. Ces états de surfaces se caractérisent par une dispersion en forme de cône de Dirac dont le nombre doit obligatoirement être impair (topologie non-triviale), ce qui n'est pas le cas du graphène par exemple. Kane a alors établi une liste de candidats potentiels tel que le  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  ou encore le  $\text{HgTe}$  sous contrainte. La vérification expérimentale de l'existence de cet état de la matière dans un cristal 3D a été faite en 2008 par Hasan [7] en réalisant des mesures de photoémission résolues en spin (ARPES : angle resolved photoemission spectroscopy) sur un cristal de  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  avec un dopage de 10%.

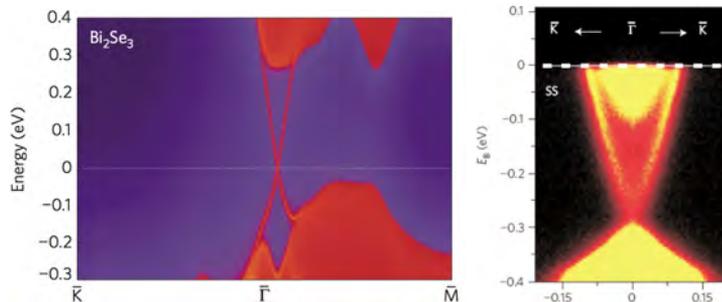


FIGURE 4.3 – À gauche prédiction théorique [8], à droite mesure ARPES [9], sur le  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

Récemment, depuis 2009, les isolants topologiques tridimensionnels dits de seconde génération présentant un certain nombre d'avantages vis-à-vis du  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ , ont très largement été étudiés théoriquement et expérimentalement. Ils ont deux avantages majeurs : une bande interdite relativement grande, quelques centaines de meV, et un unique cône de Dirac localisé dans ce gap. Les plus connus sont le  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [8, 9]. Grâce à cette nouvelle génération, possédant un gap plus grand, 0.3 eV pour le  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , cela permettrait de réaliser des dispositifs exhibant un comportement d'isolant topologique à température ambiante. Il s'en est suivi un très grand nombre de diverses études sur ce matériau notamment sur l'effet du dopage magnétique ; un peu dans l'esprit des semi-conducteurs magnétiques dilués. Des travaux expérimentaux fort intéressants ont été réalisés sur ce sujet en 2010 par l'équipe de Zhang [10], travaux qui nous ont d'ailleurs mis sur la voie des isolants topologiques. Ils ont dopé au manganèse un cristal de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  et ont ensuite fait des mesures ARPES qui ont montré un fort potentiel, le manganèse introduit ainsi du ferromagnétisme et un dopage en trou à température ambiante. Dans ce cas il est important de noter que les états de surface (cône de Dirac) dans les isolants topologiques tridimensionnels sont protégés par la topologie contre la diffusion d'atomes non-magnétiques ou contre le désordre par exemple.

Mais l'introduction d'ions magnétiques brise cette protection, ce qui scinde en deux le cône Dirac créant ainsi un gap.

Les composés du type  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , ne sont évidemment pas les seuls à être prédits comme étant des isolants topologiques ; il y a eu un énorme engouement pour trouver d'autres matériaux qui exhiberaient un comportement d'isolant topologique, plus d'une cinquantaine au jour d'aujourd'hui. Sachant que je ne vais pas me lancer dans un état de l'art complet sur ce sujet dans ce manuscrit, je ne citerai que les principaux. Commençons par les matériaux de la famille Heusler [11] ou half-Heusler [12] tel que  $\text{LuPtSb}$  ou  $\text{LaPtBi}$ , ensuite le  $\text{HgTe}$  [13, 14, 15] sous contrainte, qui nous intéresse plus particulièrement et pour finir le cristal de  $\beta\text{-Ag}_2\text{Te}$  qui se rapproche de nos travaux sur le métacinafre car il possède également un cône de Dirac anisotrope [16].

Pour conclure cette introduction, je rappellerai que pour être en présence d'un isolant topologique, il faut un cristal possédant des atomes lourds afin d'avoir un couplage spin-orbite important, un isolant et une structure électronique exhibant à  $\Gamma$  une structure de bande inversée.

## 4.2 Le métacinabre



FIGURE 4.4 – *Cristal de métacinabre (photo de Lou Perrloff, Photo-Atlas of Minerals).*

Le métacinabre est un composé minéral qui se trouve le plus souvent, de manière naturelle dans les mines de mercure ; d'une couleur noire profonde il est souvent associé à de gros cristaux de quartz (voir photo). Il a une structure zinc-blende composée d'un cation de mercure et d'un anion de soufre. Il fait partie du groupe des semi-conducteurs II-VI. Outre métacinabre, il est aussi désigné par  $\beta$ -HgS. Ce minéral est connu depuis l'antiquité, tout comme son homologue de structure hexagonale. Le  $\alpha$ -HgS a pendant très longtemps servi de pigment rouge pour l'encre et la peinture. L'étymologie de métacinabre, littéralement "après cinabre", peut se comprendre comme "issue de la détérioration du cinabre".

### 4.2.1 Le bulk

Tout comme les précédents calculs, nous avons utilisé le code FPLO. Le métacinnabre a donc une structure zinc-blende, le paramètre de réseau optimisé est identique à la valeur expérimentale et est égal à 5.85 Å. Le traitement en LDA sans prendre en compte le couplage spin-orbite dû à la présence des atomes de mercure rend ce cristal métallique ou plus précisément semi-conducteur à gap nul ; le niveau de Fermi est localisé dans les niveaux dégénérés provenant des orbitales  $3p$  du soufre. Généralement un semi-conducteur classique II-VI a sa bande de conduction présentant un caractère  $s$  provenant des cations et une bande de valence de caractère  $p$  issue des anions. Le couplage spin-orbite dans ces semi-conducteurs lève une dégénérescence des niveaux  $p$  qui deviennent au point  $\Gamma$ ,  $\Gamma_8$  et  $\Gamma_7$ . L'ordre usuel en partant des énergies les plus basses est donc  $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8 \rightarrow \text{gap} \rightarrow \Gamma_6$ . Quand on est en présence d'un semi-conducteur inversé,  $\Gamma_6$  et  $\Gamma_8$  s'inversent, la bande de valence devient de caractère  $s$  et la bande de conduction  $p$ . Le fait d'être en présence d'un semi-conducteur inversé possédant un gap non-nul est synonyme d'isolant topologique puisqu'il a été établi que c'est la condition sine qua non pour l'obtention d'états de surface robustes [4].

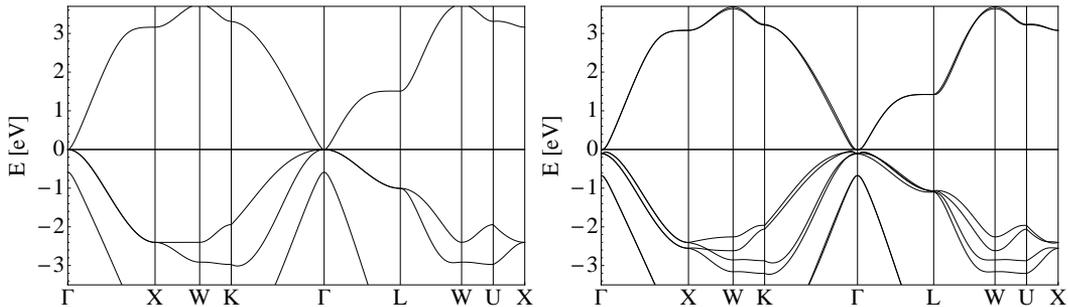


FIGURE 4.5 – Diagrammes de bandes complets du métacinnabre. À gauche (droite) : sans (avec) spin-orbite.

Avec le couplage spin-orbite, pour le métacinabre, un gap s'ouvre entre  $\Gamma_8$  et  $\Gamma_7$ , il devient isolant. L'ordre des niveaux est aussi différent, puisque nous avons  $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_8 \rightarrow \text{gap} \rightarrow \Gamma_7$ . Le métacinabre est donc un semi-conducteur doublement inversé. Les diagrammes de bandes présents dans les figures 4.5 et 4.6 présentent les premiers calculs réalisés sur ce composé. Nos résultats obtenus avec FPLO confirment que le métacinabre est isolant avec un gap à  $\Gamma$  de 109 meV et indirect de 42 meV. Le caractère des bandes extrait confirme que le métacinabre est bien un semi-conducteur inversé, puisqu'à  $\Gamma$  le niveau noté  $\Gamma_6$  est situé à -0.65 eV du niveau de Fermi. C'est également confirmé par la dispersion de type "électron" de la bande de valence autour de  $\Gamma$ .

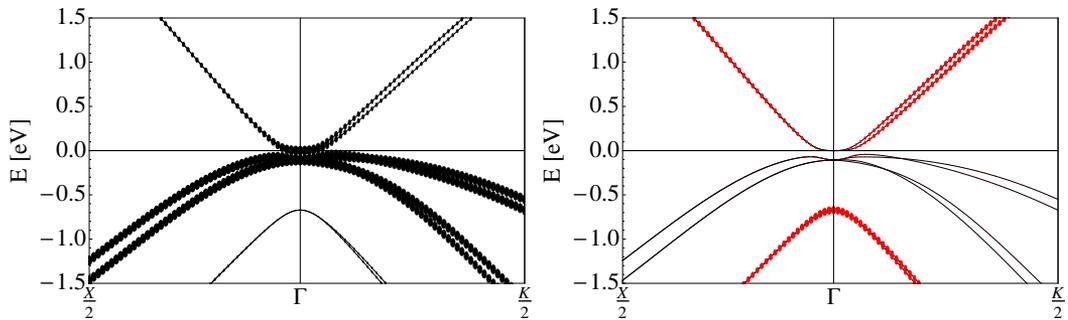


FIGURE 4.6 – *Caractères des bandes du métacinabre. Disques noirs : orbitales 3p du soufre, disques rouges : orbitales 6s du mercure.*

La comparaison de la structure électronique avec la littérature se révèle délicate, en effet, un certain nombre de publications parle du métacinabre comme un semi-conducteur classique [17, 18] ou comme inversé [19, 20, 21]. Cette variation d'états du métacinabre s'explique par l'utilisation de différentes méthodes de calculs ab-initio. De plus il y a très peu d'études expérimentales sur le métacinabre portant sur les propriétés électroniques qui pourraient aider à la comparaison ; néanmoins les deux connues au jour d'aujourd'hui confirment que le métacinabre est un semi-conducteur inversé [22, 23]. Les deux études publiées récemment par Sakuma [21] et Svane [18] utilisant le même formalisme (GW : "fonction de Green et interaction coulombienne écrantée")

ont des conclusions différentes pour le  $\beta$ -HgS. La méthode de Svane basée sur la méthode GW incorpore en plus une partie LDA (20%) afin de corriger les grandeurs des bandes interdites sur la série HgTe, HgSe, HgS; c'est une méthode dite hybride où le pourcentage de mixage est un paramètre libre. Cette méthode donne un gap de 0.16 eV séparant  $\Gamma_7$  et  $\Gamma_6$ , la bande  $\Gamma_6$  fait donc un shift de 0.81 eV entre la LDA et la méthode hybride, ce qui est relativement important. Même si la méthode que nous utilisons place certainement le niveau  $\Gamma_6$  trop bas par rapport à  $\Gamma_8$ , il semble évident qu'il est trop haut avec la fonctionnelle hybride car le reste des études théoriques et expérimentales vont dans notre sens, notamment celle de Sakuma. À noter que si les prédictions faites avec la méthode hybride s'avèrent dans le futur exactes, il est toujours possible de mettre sous contrainte le métacinabre, cela influençant l'ordre et les distances entre les niveaux d'énergies.

#### 4.2.2 La surface (001)

Le fait que nos calculs du bulk confirment que le métacinabre est un semi-conducteur inversé, nous nous sommes donc intéressés à la modélisation d'un film de métacinabre afin de montrer qu'il est un isolant topologique tridimensionnel. Généralement la prédiction exacte qu'un matériau donné est un isolant topologique est faite par un calcul de l'invariance topologique, mais ce calcul devient très complexe dans le cas où la structure cristalline ne possède pas de centre d'inversion, c'est pour cela que nous avons étudié en détail la structure électronique des surfaces de métacinabre par calculs ab-initio.

Le métacinabre peut croître dans plusieurs directions, du fait de sa structure zincblende les surfaces (001) et (110) sont les plus évidentes. Intéressons nous tout d'abord à la surface (001).

La construction de la couche de métacinabre est faite à partir de l'empilement de mailles élémentaires suivant la direction [001], le nombre de mailles définissant l'épaisseur de la couche de HgS. Du fait des conditions de périodicité imposées par la DFT, cet empilement contient également l'équivalent de deux mailles vides en-dessous et au-dessus de celles de métacinabre afin de réellement modéliser une couche isolée. La couche de HgS est donc centrée suivant la direction  $z$  dans la super-cellule, cela permet notamment de conserver quelques points de symétrie dans celle-ci. Dans ce cas, la super-cellule est tétragonale (groupe d'espace n°111). Les mailles élémentaires compo-

sant la super-cellule ont gardé le paramètre de mailles du bulk, c'est-à-dire  $5.85 \text{ \AA}$ , ce qui donne donc un vide au-dessus de la surface de  $23.4 \text{ \AA}$ ; ce qui est amplement suffisant pour supprimer toute interaction entre elles. Dans ce type d'empilement de maille zinc-blende l'électro-neutralité n'est pas respectée. En effet supposons que l'on ait la maille élémentaire cubique suivante : un cation en  $(0,0,0)$  et un anion en  $(1/4,1/4,1/4)$ , l'empilement d'une telle maille dans la direction  $z$  aura toujours deux cations en plus par rapport au nombre d'anions. Pour rendre cette structure stœchiométrique, il faut enlever un cation sur chaque surface (voir figure 4.7). Cela revient à faire de la reconstruction de surface, nous verrons par la suite que cette suppression d'atomes est visible expérimentalement.

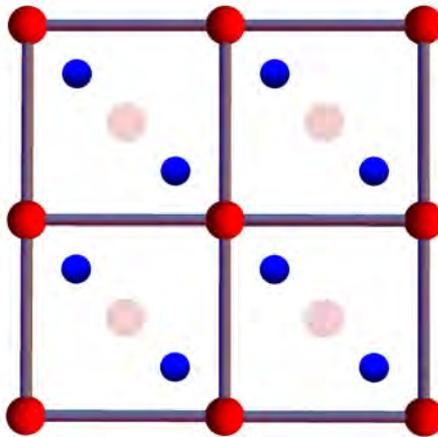


FIGURE 4.7 – Vue de dessus schématique de la surface  $(001)$  terminaison Hg. Sphère rouge (bleu) : Hg (S). Sphère translucide : Hg supprimé afin de respecter l'électro-neutralité.

Les calculs *self-consistent* ont été réalisés en utilisant l'approximation LDA sans prendre en compte le couplage spin-orbite. Celui-ci est introduit lors du calcul des diagrammes de bandes. La maille de point  $k$  a été choisie relativement dense,  $25 \times 25 \times 1$ ,

afin de s'assurer de la bonne position du niveau de Fermi dans la structure de bandes.

La figure 4.7 illustre l'allure de la surface avec une terminaison de mercure. Mais l'empilement de maille zinc-blende suivant la direction  $z$  peut aussi se terminer par une couche de soufre ; néanmoins cette terminaison augmente l'énergie de surface de 265 meV, la terminaison mercure est donc substantiellement plus stable.

Pour étudier la structure électronique de la surface (001) nous l'avons calculée pour plusieurs épaisseurs allant de 3 mailles élémentaires à 8. Pour de faibles épaisseurs l'interaction des surfaces ouvre un gap, qui diminue si l'épaisseur de la couche de métacinabre augmente. Le gap tend vers zéro pour une épaisseur correspondant à 8 mailles élémentaires, les bandes de surfaces se croisent et forment alors un cône de Dirac.

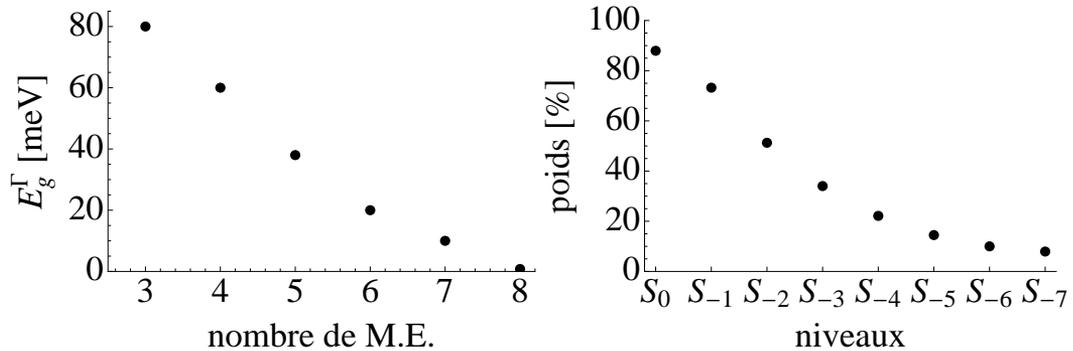


FIGURE 4.8 – À gauche : variation du gap à  $\Gamma$  en fonction de l'épaisseur de métacinabre. À droite : caractère  $3p$  des quatre bandes de surface en fonction de la couche de soufre considérée.

La structure de bandes obtenue pour cette épaisseur est présentée en figure 4.9. Sur cette figure les bandes obtenues par le calcul de couche sont superposées au diagramme de bandes du bulk projeté sur la surface (001), ce qui permet de bien distinguer les quatre bandes qui se croisent au niveau de Fermi. L'étude du caractère de ces quatre bandes a confirmé que ce sont bien des bandes de surfaces composées par les orbitales

$3p$  des atomes de soufre formant les couches atomiques proches des surfaces. Le poids de ces orbitales décroît pour chaque couche atomique se rapprochant du coeur de celle-ci. Ceci est illustré sur le graphique de la figure 4.8 où l'on voit bien que la couche de soufre située juste sous la surface que l'on appelle  $S_0$ , compose majoritairement ces bandes formant les cônes de Dirac. La couche atomique  $S_0$  est composée de quatre atomes de soufre, deux sont sous la surface du dessus et les deux autres sous la surface de dessous, en distinguant le poids des orbitales  $3p$  de ces deux paires de soufre, on confirme qu'il y a un cône de Dirac par surface. Les deux diagrammes de bandes de la figure 4.10 montrent le caractère de ces bandes en faisant la distinction entre les deux couches de soufre sub-surfacique. Ce qui amène à la première conclusion importante : le métacinabre est bien un isolant topologique avec des états de surface robustes.

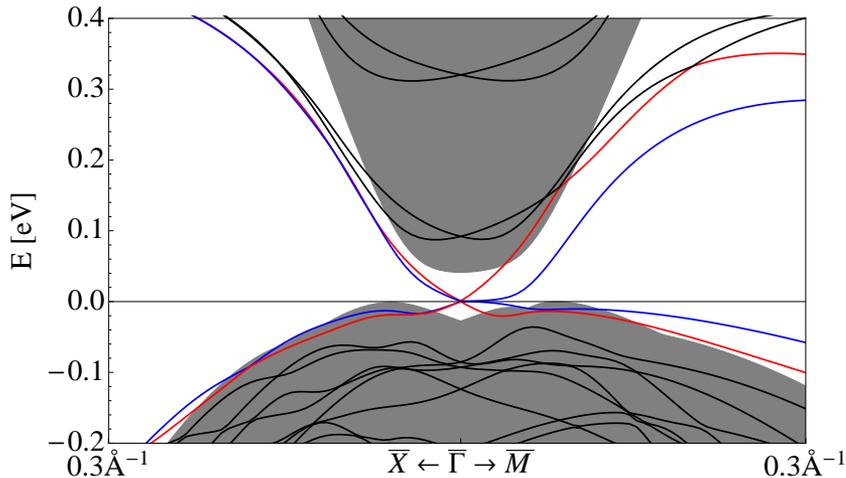


FIGURE 4.9 – Diagramme de bandes d'une couche de huit mailles élémentaires de métacinabre. Les bandes rouges (bleues) correspondent aux cônes de Dirac présents à la surface supérieure (inférieure). La zone grisée correspond au diagramme de bandes du bulk projeté sur la surface.

Cette prédiction montre tout d'abord que le métacinabre est un isolant topologique tridimensionnel mais il se distingue des autres isolants topologiques connus tel que le  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  par la présence d'un cône de Dirac extrêmement anisotrope.

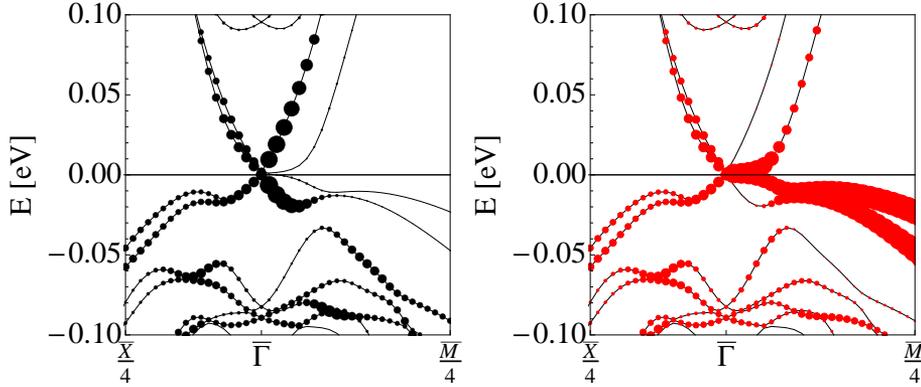


FIGURE 4.10 – Caractères  $3p$  des bandes formant les cônes de Dirac en tenant compte uniquement des orbitales du niveau  $S_0$ . Le diagramme de bande de gauche (droite) correspondant à la surface supérieure (inférieure).

Suivant la direction  $\bar{\Gamma} \rightarrow \bar{X}$  les cônes de Dirac tendent à être dégénérés alors que suivant la direction  $\bar{\Gamma} \rightarrow \bar{M}$  les bandes sont clairement différentes. Cela s'explique par le fait que l'axe de symétrie de roto-inversion (4) présent au sein de la couche est brisé à la surface de celle-ci. Cela se manifeste par le fait que les diagonales  $\bar{\Gamma} \rightarrow \bar{M}$  définies par  $(k_x + k_y)/2$  et  $(k_x - k_y)/2$  sont identiques dans le bulk mais pas sur les surfaces. Les deux croquis de la figure 4.11 illustrent ce phénomène ; sur ceux-ci, la couleur des couches de soufre correspond à celle utilisée sur la figure 4.10. Avec la symétrie tétragonale il n'y a pas de transformation directionnelle entre l'espace réel et l'espace réciproque. On constate donc que les atomes de soufre qui sont présents sur la même diagonale que celle définie par  $(k_x + k_y)/2$  ( $\bar{M}$ ) forment le cône de Dirac possédant la vitesse de Fermi la plus élevée. Les deux autres atomes de soufre de la surface opposée ne sont pas sur

cette même diagonale, ils forment alors le cône de Dirac étiré. Il va de soi que si nous avons défini la ligne de symétrie  $\bar{\Gamma} \rightarrow \bar{M}$  par  $(k_x - k_y)/2$ , les contributions visibles sur la figure 4.10, des couches de soufre seraient inversées ; les orbitales  $3p$  des atomes de soufre présents sous la surface supérieure contribueraient au cône anisotrope, et vice-versa.

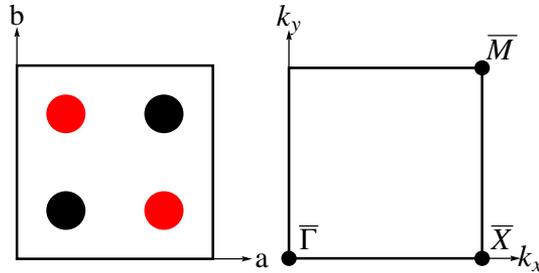


FIGURE 4.11 – Illustrations permettant de comprendre l'anisotropie. À gauche, les cercles noirs (rouges) représentent les atome de soufre du niveau  $S_0$  de la surface supérieure (inférieure). À droite, la zone de Brillouin correspondante.

Cette distinction par rapport à tous les autres isolants topologiques est fort intéressante car si on considère uniquement les atomes de mercure formant la surface et les atomes de soufre du niveau sub-surfacique, on constate que ces atomes forment une structure de chaîne (voir figure 4.7) où couplée au dernier raisonnement, crée des canaux conducteurs quasi-1D où la vitesse électronique est beaucoup plus importante.

Pour finir, rappelons que nous avons supprimé un atome de mercure sur chaque surface afin de rendre notre cristal stœchiométrique. Cette suppression crée une reconstruction de surface dite  $c(2 \times 2)$ , il se trouve que celle-ci a été confirmée expérimentalement pour un film de HgTe (001) [24]. Il semblerait donc que la surface (001) soit la plus intéressante d'un point de vue des phénomènes physiques nouveaux grâce à la présence de cette anisotropie. Mais regardons tout de même une autre surface : la surface (110) qui présente comme avantage non négligeable qu'elle correspond au plan de clivage le plus favorable pour les cristaux ayant une structure zinc-blende.

### 4.2.3 La surface (110)

De la même manière que la surface (001) la surface (110) est simulée par un empilement de mailles élémentaires. Celle-ci est différente pour cette surface. En partant de la représentation standard de la maille zinc-blende, on a redéfini une autre maille qui permet, lorsqu'on l'empile, d'avoir les faces supérieures et inférieures en contact avec le vide. Cette maille tétragonale (groupe d'espace n°82) est représentée sur le croquis de gauche de la figure 4.12 (parallélépipède noir). Afin de garder le maximum d'atomes équivalents lors de la construction de la couche de métacinabre, l'empilement se fait suivant la direction  $a'$ , ce qui permet en utilisant le groupe d'espace orthorhombique n°25 de diviser par deux le nombre d'atomes dans la super-cellule via un plan miroir suivant  $yz$ . Les paramètres de maille pour cette super-cellule sont dé-

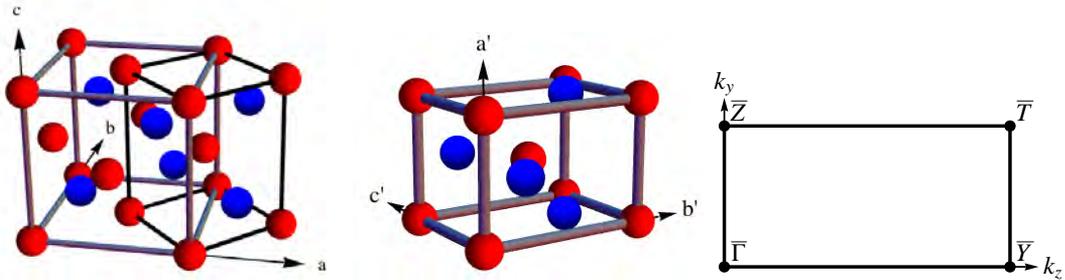


FIGURE 4.12 – Construction de la maille élémentaire (parallélépipède noir) pour la surface (110) à partir de la maille classique zinc-blende. À droite zone de Brillouin.

rivés de la maille conventionnelle zinc-blende optimisée précédemment. En partant du paramètre de maille initial,  $a_0 = 5.85 \text{ \AA}$ , nous obtenons le jeu suivant :  $b' = a_0$ ,  $a' = c' = a_0/\sqrt{2} = 4.136 \text{ \AA}$ . Tout comme la précédente super-cellule, l'empilement de mailles élémentaires est centré dans celle-ci suivant  $x$  où l'on a aussi ajouté l'équivalent de quatre mailles élémentaires vides, qui dans ce cas, correspond à  $16.54 \text{ \AA}$ . À noter enfin que la couche de métacinabre respecte l'électro-neutralité, une reconstruction de surface n'est donc pas nécessaire.

La même étude systématique a été faite afin de trouver l'épaisseur à partir de laquelle le gap entre les bandes de surfaces tend vers zéro. Nous avons obtenu un résultat convenable pour une épaisseur correspondant à 18 mailles élémentaires, le gap valant 2.7 meV. La convergence est beaucoup plus lente que dans le cas de la surface (001). Cela s'explique car contrairement à la surface (001), il y a un gap (pour les épaisseurs inférieure à 18 mailles élémentaires) même quand on ne prend pas en compte le couplage spin-orbite, ce qui est certainement dû à la présence de soufre sur la surface en elle-même qui aurait pour conséquence la levée de la dégénérescence des orbitales  $p$  qui sont normalement dégénérées à  $\Gamma$  si on néglige le couplage spin-orbite.

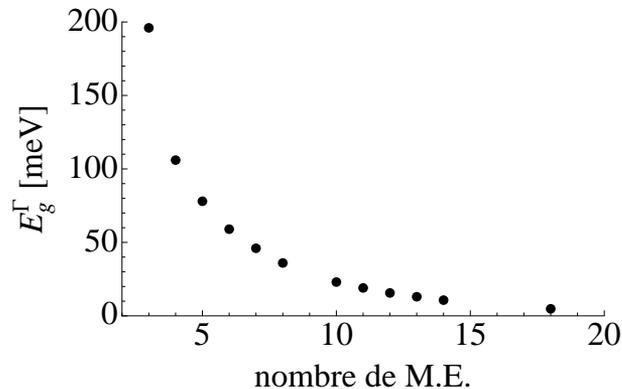


FIGURE 4.13 – Variation de la bande interdite en fonction de l'épaisseur du film.

Les diagrammes de bandes de la figure 4.14 montrent les bandes issues du calcul de la couche de 18 mailles élémentaires toujours superposées au diagramme de bande projeté sur la surface (110). On constate que les cônes de Dirac (un pour chaque surface) sont quasiment isotropes car le phénomène d'anisotropie observé pour la surface (001) due à la brisure de la symétrie de roto-inversion n'existe plus dans cette construction. En effet comme le montre le deuxième croquis de la figure 4.12 les deux surfaces sont équivalentes vis-à-vis de la zone de Brillouin.

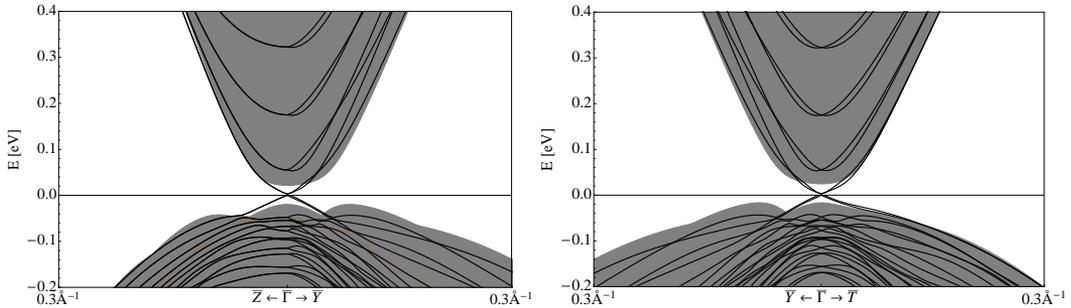


FIGURE 4.14 – Diagramme de bandes de la surface (110) pour une couche de 18 mailles élémentaires. La zone grisée correspond au diagramme de bandes du bulk projeté sur la surface.

Ces résultats re-confirment que le métacinnabre est un isolant topologique tridimensionnel puisqu’il présente sur chaque surface un cône de Dirac, quelle que soit la direction cristalline. Cette direction de croissance est peut-être moins évidente à mettre en oeuvre que la [001], néanmoins elle semble tout de même faisable, comme le montrent les travaux faits dans les années 70 par Debais [25]. Toutefois la direction [110] s’obtient aisément par clivage.

En revanche il faut reconnaître qu’il est aussi possible de faire croître le métacinnabre suivant la direction [111], mais cette étude s’est avérée quasiment infaisable car la super-cellule construite pour avoir un cristal stœchiométrique comptait trop d’atomes pour le code FPLO ainsi que pour le cluster de calcul utilisé.

L’étude de la structure électronique du métacinnabre se termine ici. La partie suivante traite des deux autres composés qui forment la série des semi-conducteurs II-VI à base de mercure : le HgTe et le HgSe.

## 4.3 HgTe et HgSe sous contrainte

Tout comme le métacinabre, le HgSe et HgTe sont des semi-conducteurs inversés. En revanche il y a, à priori, aucun doute sur le fait que ce sont des semi-conducteurs inversés car la bande de caractère  $s$  provenant des anions (Te ou Se) est suffisamment basse par rapport au niveau de caractère  $p$ . Cependant, à la différence du métacinabre, l'ordre des niveaux n'est pas doublement inversé, le couplage spin-orbite n'ouvre donc pas de gap à  $\Gamma$ . C'est pour cela qu'à la différence du métacinabre, il est nécessaire d'appliquer une contrainte sur le HgTe et HgSe.

### 4.3.1 Le bulk

Le HgTe est un matériau relativement bien connu et il fait partie de ces quelques matériaux identifiés de manière expérimentale comme étant un isolant topologique tridimensionnel [13, 14]. Sa structure cristalline et sa structure électronique sont quasiment identique entre le HgSe et HgTe. Pour des raisons que nous évoquerons plus tard, l'ensemble des calculs se feront sur le HgSe, néanmoins certaine conclusion seront transposables au HgTe. Le HgTe et HgSe ont aussi une structure zinc-blende, la différence vient essentiellement du fait qu'ils ont un couplage spin-orbite positif (il est négatif pour le métacinabre) qui induit un ordre à  $\Gamma$  des niveaux différents, il est dans ce cas :  $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8$ . Cela implique, comme le montre le diagramme de droite de la figure 4.15, que le HgSe (ou HgTe) est métallique, le niveau de Fermi la bande  $\Gamma_8$  partiellement rempli. Afin d'ouvrir un gap, il est nécessaire d'appliquer une contrainte qui brise la symétrie cubique ce qui aura pour effet de lever la dégénérescence du niveau  $\Gamma_8$ . Nous avons pris comme ligne de conduite les données expérimentales pour nos calculs notamment sur le choix des valeurs des paramètres de mailles du HgSe et HgTe ainsi que le choix du substrat qui déterminera la contrainte appliquée.

Dans cette optique la contrainte appliquée au HgTe sera dictée par la contrainte due à un substrat de CdTe en considérant que la croissance sera faite dans la direction [001]. Le HgSe sera contraint par un substrat de CdSe. Avec ces postulats la contrainte sera bi-axiale dans le plan (001), la déformation induite est considérée comme étant élastique, le film sera complètement contraint, le matériau déposé aura le même para-

	$a_0$ [Å]	$a_{//}$ [Å]	$\epsilon_{//}$ [%]	$\rho_{(001)}$	$a_{\perp}$ [Å]
HgTe/CdTe	6.46	6.48	0.31	1.3654	6.45
HgSe/CdSe	6.084	6.052	-0.52	1.5043	6.13

TABLE 4.1 – Valeurs des paramètres de maille pour HgTe et HgSe sous contrainte bi-axiale planaire. Les coefficients de Poisson proviennent de la Réf. [26].

mètre planaire que le substrat ; la contrainte planaire induite peut s'exprimer grâce à la loi de Hooke comme :

$$\epsilon_{\parallel} = \frac{a_{\text{sub}} - a_0}{a_0}, \quad (4.2)$$

où  $a_{\text{sub}}$  est le paramètre du substrat et  $a_0$  le paramètre du réseau relaxé du film à déposer. La déformation planaire ne déforme pas uniquement la structure dans le plan, elle a aussi un effet perpendiculairement, la contrainte perpendiculaire s'exprime par  $\epsilon_{\perp} = -\rho_{(001)}\epsilon_{\parallel}$  où  $\rho_{(001)}$  est le coefficient de Poisson du film à déposer. Les valeurs obtenues pour les deux matériaux sont synthétisées dans le tableau 4.1. Il est important de noter que les contraintes appliquées sont très faibles car c'est la condition nécessaire pour avoir un film complètement contraint d'une épaisseur relativement importante, car si la contrainte était plus importante, l'énergie emmagasinée, proportionnelle à l'épaisseur du film, serait telle que le cristal se relaxerait en créant des dislocations. Il existe donc une épaisseur critique à partir de laquelle le réseau se relaxe – nous n'en parlerons pas ici – mais dans le cas du HgTe/CdTe, l'épaisseur est d'environ 200 nm. À titre d'information la thèse de Tinjoux [26] dispose d'un bon état de l'art en matière de modèle estimant cette épaisseur critique.

En utilisant ces paramètres de maille définis dans le tableau 4.1, nous avons calculé les diagrammes de bandes de ces structures qui sont maintenant tétraogonales afin de voir l'influence de ces contraintes sur le gap. Le diagramme de bandes de gauche de la figure 4.15 ainsi que le tableau 4.2 présentent les résultats obtenus.

Dans le cas du HgSe, le gap ouvert est très faible en comparaison du gap du méta-cinabre, de plus si on augmente la contrainte (dans la limite du raisonnable) le gap à

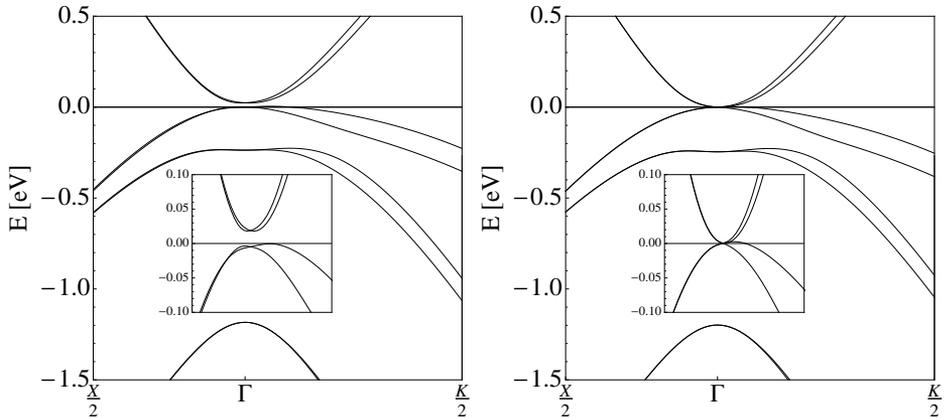


FIGURE 4.15 – Diagrammes de bandes du HgSe avec (gauche) et sans (droite) contrainte. Les inserts correspondent à un zoom autour de  $\Gamma$ .

	bulk		projection du bulk sur (001)	
	$E_g^\Gamma$ [meV]	$E_g^{\text{ID}}$ [meV]	$E_g^\Gamma$ [meV]	$E_g^{\text{ID}}$ [meV]
HgTe	9.9	$\approx 0$	9.9	$\approx 0$
HgSe	24	18	10	5

TABLE 4.2 – Bandes interdites obtenues pour le HgTe et HgSe sous contrainte.

$\Gamma$  augmente mais le gap indirect dans la direction  $\Gamma \rightarrow K$  reste presque constant. Pour le HgTe nos calculs ne donnent pas de résultat satisfaisant puisque le gap indirect est toujours nul, alors que les travaux récents sur ce matériau mesurent en général un gap direct d'environ 11 meV et indirect d'environ 6 meV [13]. Cela étant, il y a un très bon accord entre théorie et expérience vis-à-vis de la valeur du gap à  $\Gamma$ , en sachant que la

contrainte utilisée dans les calculs ab-initio correspond à celle réalisée expérimentalement. En perspective des calculs de diagrammes de bandes de surfaces, la projection des bandes du bulk sur la surface (001) est aussi présente dans le tableau 4.2. Pour le HgSe les valeurs des bandes interdites diminuent et tendent vers les valeurs mesurées sur le HgTe contraint. Le fait que ces grandeurs soient proches permet de contourner le problème récurrent lié à la LDA, à savoir la sous-estimation du gap, de manière à faire des prédictions qualitatives sur les états de surface du HgTe en passant par des calculs ab-initio de couches de HgSe.

### 4.3.2 La surface (001)

La même méthodologie que pour le métacinabre a été utilisée pour le HgSe et HgTe, c'est-à-dire un empilement de cellules élémentaires suivant la direction [001] encapsulées par quatre mailles vides ainsi qu'un atome de mercure par surface supprimé pour l'électro-neutralité. Tout comme le métacinabre la terminaison mercure est dans les deux cas plus basse en énergie que celle à base de soufre.

Nous avons constaté au début de l'étude, notamment en ce qui concerne le HgTe, un phénomène non visible avec le métacinabre : malgré le fait que la super-cellule soit neutre, le niveau de Fermi était toujours localisé dans la bande de valence. L'explication est visible sur les diagrammes de bandes complets (figure 4.16) : l'existence d'états de surface triviaux présents dans la zone interdite. Ces états sont dus aux liaisons pendantes induites par les atomes situés sur les surfaces. Comme le montre le premier diagramme de bandes de la figure 4.16, ces états bien que présents pour le métacinabre ne gênent pas car ces bandes sont suffisamment éloignées du niveau de Fermi et de la bande interdite à  $\Gamma$ , ce qui n'est plus du tout le cas pour le HgSe et le HgTe. Dans ces deux matériaux ces bandes sont très proches du niveau de Fermi, voire partiellement remplies pour le HgTe. Elles réalisent donc un dopage en trou dans ces deux matériaux, en revanche ce n'est pas le cas pour le métacinabre car ces bandes de surface sont suffisamment éloignées du niveau de Fermi. Les diagrammes de bandes présents sur la figure 4.16 ont été obtenus avec des couches composées de huit mailles élémentaires. Les liaisons pendantes proviennent des orbitales  $p$  des anions et leur influence est certainement augmentée par la suppression, sur la surface, d'un atome de mercure.

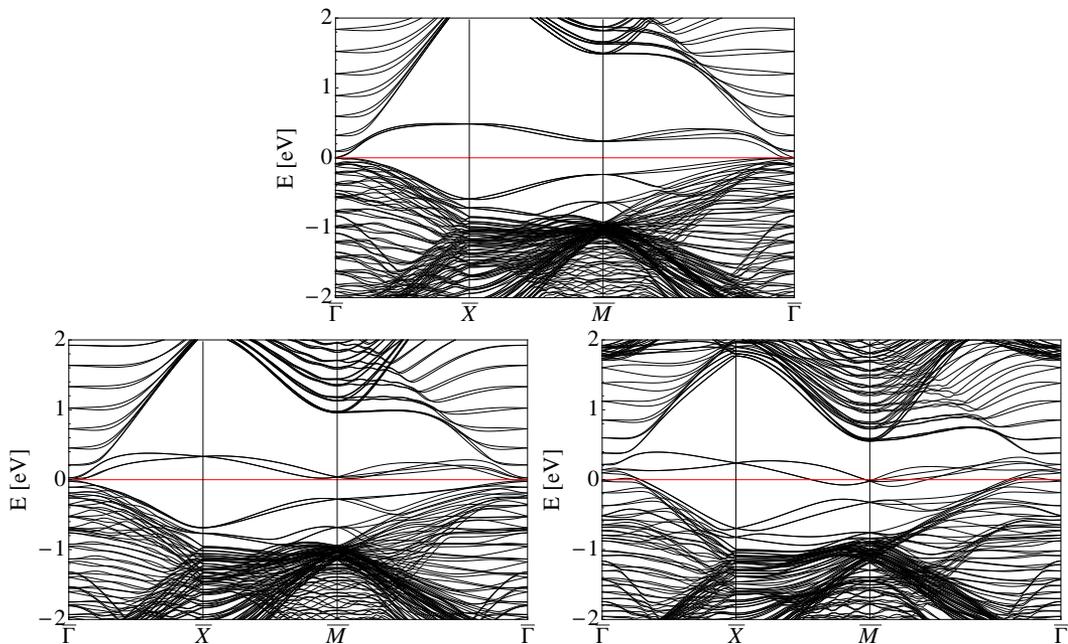


FIGURE 4.16 – Diagrammes de bandes sur la zone de Brillouin complète. Figure du haut : HgS, en bas à gauche HgSe et à droite HgTe. La ligne rouge est le niveau de Fermi.

Il y a quelques publications qui font référence à ces états de surface triviaux. Tout d'abord l'étude réalisée par Rodriguez [27] qui a montré par calcul de liaison forte l'existence de ces bandes de surfaces créées par les liaisons pendantes. Ensuite l'article de Dai [28], en 2008, montre toujours grâce à un modèle de liaisons fortes que le HgTe/CdTe est un isolant topologique tridimensionnel, ainsi que les liaisons pendantes du HgTe sont saturées grâce à l'interface avec le CdTe ; les états de surfaces triviaux

du HgTe disparaissent pour laisser place aux états de surfaces robustes (protégés par la topologie). Ce dernier article est important puisqu'il explique que l'interface avec le CdTe sature les liaisons pendantes, à la différence de nos calculs qui ont, eux, une surface et non une interface. Comme nous avons pris le parti de la précision, nous avons évité d'utiliser les calculs pseudo-potentiels, ainsi avec le code FPLO nous sommes limités à environ 40 atomes inéquivalents. Nous avons donc entrepris de saturer ces liaisons pendantes en réalisant une passivation avec des atomes d'hydrogène absorbés sur les deux surfaces présentes dans notre super-cellule.

## 4.4 Surface (001) passivée

### 4.4.1 HgSe

Pour réaliser cette passivation, nous avons tout d'abord réalisé, avec le code FPLO et la LDA, un calcul moléculaire composé d'un atome de mercure et d'un atome d'hydrogène. La position d'un des deux atomes est relaxée afin d'obtenir la longueur de la liaison Hg-H, qui est de 1.75 Å.

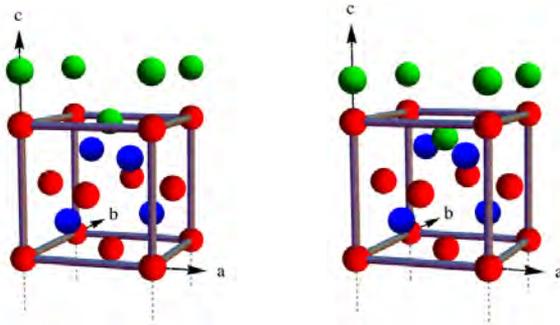


FIGURE 4.17 – Illustration schématique de la passivation d'une surface avec de l'hydrogène (sphère verte). À gauche (droite), allure initiale avant (après) relaxation.

Ensuite, en partant de la super-cellule composée de huit mailles, nous avons ajouté un atome d'hydrogène à la place de l'atome de mercure qui a été supprimé et un second hydrogène en (0,0), au-dessus de l'atome de mercure à la distance de 1.75 Å. Ce positionnement ne brise pas la symétrie tétragonale utilisée dans nos super-cellules et il est illustré sur le croquis de gauche de la figure 4.17.

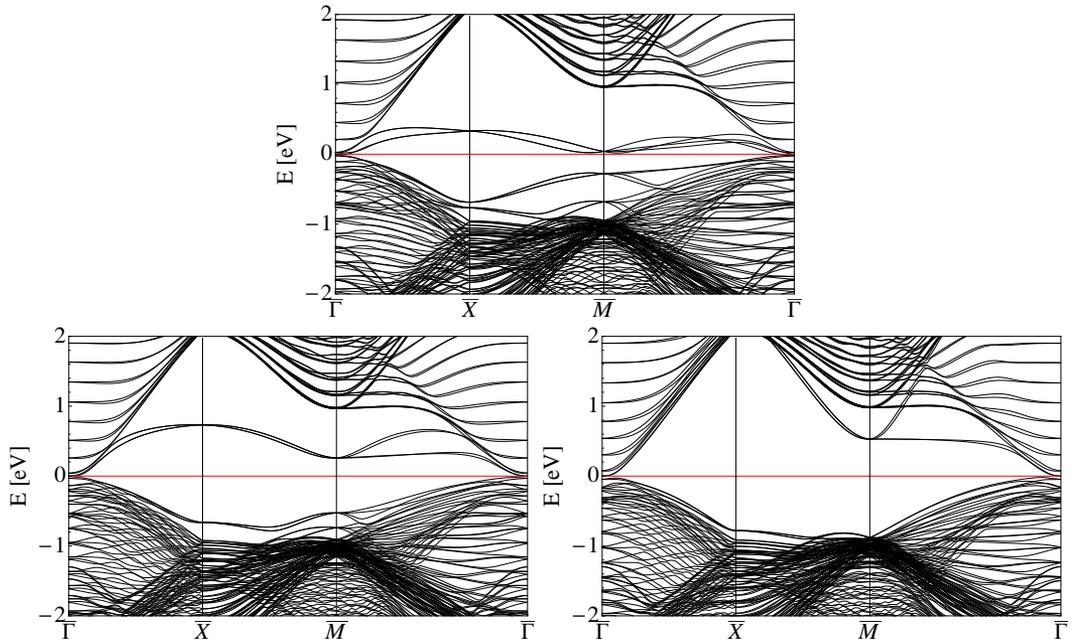


FIGURE 4.18 – Effet de la passivation sur les diagrammes de bandes. Figure du haut : HgSe sans hydrogènes, en bas à gauche (droite) HgSe passivé et hydrogène non-relaxés (relaxés). La ligne rouge est le niveau de Fermi.

La figure 4.18 reprend le diagramme de bandes du HgSe non passivé afin de pouvoir faire une comparaison directe de l'effet des atomes d'hydrogène ; la présence des hydrogènes sature partiellement les liaisons pendantes, mais les états triviaux ne sont pas encore complètement annihilés. En revanche, après avoir relaxé les positions des atomes d'hydrogène, tout en respectant la symétrie imposée par le groupe d'espace  $n^{\circ}111$ , les liaisons pendantes sont complètement saturées et les états de surface triviaux ont été supprimés ; ceci est illustré sur le dernier diagramme de bandes de la figure 4.18. La relaxation modifie légèrement la position des atomes (illustrée sur la figure 4.17), l'hydrogène situé au-dessus du mercure se trouve maintenant à une distance de 1.65 Å et le second descend sous la surface de mercure et se retrouve à 2.15 Å des atomes de sélénide.

L'annihilation de ces états triviaux est aussi visible avec le métacinabre et le HgTe. Les effets étant similaires ils ne sont pas montrés ici. La passivation de surface avec de l'hydrogène sature correctement les liaisons pendantes, cependant une épaisseur de 8 mailles élémentaires n'est pas suffisante pour visualiser le cône de Dirac. L'épaisseur pour laquelle le gap tendrait vers zéro est trop importante pour FPLO, la solution de modélisation  $k.p$  semble la plus appropriée. Cependant nous pouvons visualiser les effets de cette passivation sur les états de surfaces robustes en passivant la surface (001) du métacinabre. Car au regard de certains travaux publiés récemment et portant sur le  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [29], il est clair que cette passivation modifiera certainement la position des cônes de Dirac ainsi que l'anisotropie.

#### 4.4.2 $\beta$ -HgS

Les états de surface du HgSe et HgTe sont plus difficilement visibles du fait de leur très faible valeur du gap et des états triviaux présents à la surface. Nous avons donc repris les calculs de passivation mais en les appliquant au métacinabre. La méthodologie est identique, une fois les positions des deux hydrogènes relaxées, la distance Hg-H est de 2,65 Å pour l'hydrogène situé en (0,0) et le second se trouve à 2.08 Å des atomes de soufre situés sous la surface. Les résultats sont les suivants, à une épaisseur identique – c'est-à-dire 8 mailles élémentaires – le diagramme de bande pour une surface passivée possède toujours un gap à  $\Gamma$  de 38 meV. La présence des atomes d'hydrogène renforce le potentiel électrostatique créé par une surface ainsi que l'interaction exis-

tante entre la surface du dessus et celle du dessous. Il faut donc une épaisseur plus importante pour annihiler ces effets. Dans le cas du métacinabre, le cône de Dirac apparaît pour une épaisseur de 12 mailles élémentaires.

Le diagramme de bandes correspondant est visible en figure 4.19. Sur celui-ci, on constate que la présence de l'hydrogène supprime l'anisotropie ; le cône de Dirac est isotrope ; les bandes le formant tendent à être dégénérées suivant  $\bar{M}$  et  $\bar{X}$ . Cela permet de mettre en lumière l'importance de la reconstruction de surface  $c(2 \times 2)$  et également de conclure que l'anisotropie ne devrait être visible que dans le cas d'une surface propre et qu'ainsi en présence d'une interface les états de surfaces robustes se présenteraient sous la forme d'un cône de Dirac isotrope.

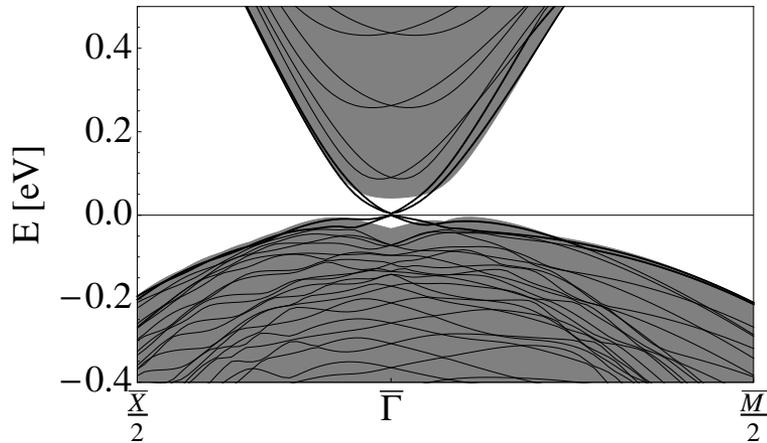


FIGURE 4.19 – Diagramme de bandes d'une couche de 12 mailles élémentaires de  $HgS(001)$  passivée.

Si on regarde le caractère des quatre bandes formant le cône de Dirac au point  $\Gamma$  (figure 4.20), on constate également que la présence des atomes d'hydrogène "décale" vers le bulk les contributions les plus importantes. En effet, si l'on compare la courbe de la figure 4.8 avec celle de la figure 4.20 la différence est claire. Cela confirme que

les atomes d'hydrogène servant à la passivation créent un potentiel électrostatique qui agit sur la position du point de Dirac dans le diagramme de bande. Le cône de Dirac visible sur la figure 4.19 n'est donc certainement pas à sa position exacte dans le gap. Sachant que le caractère du point de Dirac provient majoritairement des troisième, quatrième et cinquième sub-layer de soufre il est plus hybridé avec les états du bulk, il pourrait donc se localiser dans la bande de conduction ou de valence.

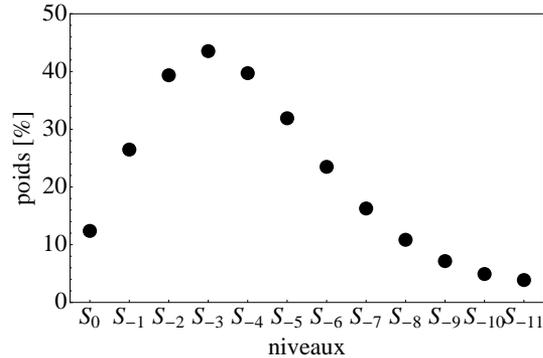


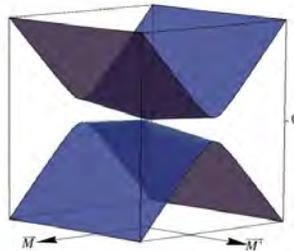
FIGURE 4.20 – Caractère  $3p$  du point de Dirac en fonction de la couche de soufre.

L'étude de la passivation de la surface (001) du métacinabre montre clairement l'influence sur les états de surface robustes de la passivation avec de l'hydrogène. Cette passivation supprime l'anisotropie et décale le cône de Dirac. La position exacte de celui-ci devra être affinée par des calculs d'épaisseurs plus importantes. Cela permet de conclure que dans le cas du HgSe et de HgTe, le cône de Dirac est certainement hybridé avec la bande de valence, comme le suggère les auteurs d'un article expérimental sur le HgTe contraint [14], et également que dans le cas d'une structure CdTe/HgTe/CdTe, les états de surfaces robustes seront isotropes.

## 4.5 Synthèse

Ce chapitre a présenté les résultats que nous avons obtenus dans le domaine des isolants topologiques. Nous avons prédit, grâce à des calculs *ab-initio*, que le métacinabre (forme cubique de cristal de HgS) est un isolant topologique tridimensionnel. La singularité de ce matériau vis-à-vis de l'ensemble des autres isolants topologiques découverts est qu'il possède un cône de Dirac extrêmement anisotrope. Cette anisotropie associée à la reconstruction de surface de type  $c(2\times 2)$  crée en surface du  $\beta$ -HgS(001) un réseau de canaux ayant une conduction quasi unidirectionnelle. La structure électronique de la surface (110) du métacinabre a été également étudiée, celle-ci contient des états de surface robustes caractérisés par un cône de Dirac isotrope, tout comme la surface (001) passivée. Cela nous permet d'avoir la certitude que le métacinabre est un isolant topologique robuste du fait de la présence d'états non-triviaux sur différentes surfaces.

La seconde partie de ce travail consacrée aux deux autres matériaux formant la série II-VI à base de mercure, s'est focalisée sur les effets de passivation des surfaces avec de l'hydrogène. Nous avons montré l'effet bénéfique de ceux-ci sur la structure électronique en surface, en saturant les liaisons pendantes : les états de surface triviaux et donc l'effet de dopage sont supprimés. L'application de cette passivation sur le métacinabre a amené les certitudes suivantes : l'anisotropie est fortement liée à la reconstruction de surface et la localisation du cône de Dirac est liée au type de surface ou interface. L'artifice de la passivation permettant d'annihiler les états triviaux, nous permettra dans le futur d'étudier les états de surface non-triviaux dans le HgTe sans passer par la création d'une interface HgTe/CdTe.



## Références bibliographiques

- [1] C. L. KANE et E. J. MELE :  $Z_2$  topological order and the quantum spin Hall effect. *Phys. Rev. Letters*, **95**, 146802, 2005.
- [2] M. KÖNIG, S. WIEDMANN, C. BRÜNE, A. ROTH, H. BUHMANN L. MOLEMKAMP, X-L. QI et S-C. ZHANG : Quantum spin Hall insulator state in HgTe quantum wells. *Science*, **318**, 766, 2007.
- [3] B. A. BERNEVIG, T. L. HUGHES et S-C. ZHANG : Quantum spin Hall effect and topological phase transition in HgTe quantum wells. *Science*, **314**, 1757, 2006.
- [4] Xiao-Liang QI et Shou-Cheng ZHANG : Topological insulators and superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, **83**, 1057, 2011.
- [5] L. FU et C. L. KANE : Topological insulator with inversion symmetry. *Phys. Rev. B*, **76**, 045302, 2007.
- [6] L. FU, C. L. KANE et E. J. MELE : Topological insulator in three dimensions. *Phys. Rev. Letters*, **98**, 106803, 2007.
- [7] D. HSEIH, D. QIAN, L. WRAY, Y. XIA, Y. S. HOR, R. J. CAVA et M. Z. HASAN : A topological Dirac insulator in a quantum spin Hall phase. *Nature*, **452**, 970, 2008.
- [8] H. ZHANG, C-X. LIU, X-L. QI, X. DAI, Z. FANG et S-C. ZHANG : Topological insulators in  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  with a single dirac cone on the surface. *Nature Phys.*, **5**, 438, 2009.
- [9] L. XIA, D. QIAN, D. HSIEH, L. WRAY, A. PAL, H. LIN, A. BANSIL, D. GRAUER, Y. S. HOR, R. J. CAVA et M. Z. HASAN : Observation of a large-gap topological insulator class with a single Dirac cone on the surface. *Nature Phys.*, **5**, 398, 2009.
- [10] Y. L. CHEN, J. H. CHU, J. G. ANALYTIS, Z. K. LIU, K. IGARASHI, H. H. KUO, X. L. QI, S. K. MO, R. G. MOORE, D. H. LU, M. HASHOMOTO, T. SASAGAWA, S. C. ZHANG, I. R. FISHER, Z. HUSSAIN et Z. X. SHEN : Massive Dirac fermion on the surface of a magnetically doped topological insulator. *Science*, **329**, 659, 2010.
- [11] S. CHADOV, X. QI, J. KÜBLER, G. H. FECHER, C. FELSER et S. C. ZHANG : Tunable multifunctional topological insulator in ternary Heusler compounds. *Nature Mat.*, **9**, 541, 2010.

- [12] H. LIN, L. A. WRAY, Y. XIA, S. XU, S. JIA, R. CAVA, A. BANSIL et M. HASAN : Half-Heusler ternary compounds as a new multifunctional experimental platforms for topological quantum phenomena. *Nature Mat.*, **9**, 546, 2010.
- [13] C. BOUVIER, T. MEUNIER, R. KRAMER, L. LÉVY, V. BAUDRY et P. BALLET : Strained HgTe : a textbook 3D topological insulator. 2011. <http://arxiv.org/abs/1112.2092v1>.
- [14] C. BRÜNE, C. X. LIU, E. G. NOVIK, E. M. HANKIEWICZ, H. BUHMANN, Y. L. CHEN, X. L. QI, Z. X. SHEN, S. C. ZHANG et L. MOLEMKAMP : Quantum Hall effect from the topological surface states of strained bulk HgTe. *Phys. Rev. Letters*, **106**, 126803, 2011.
- [15] J. N. HANCOCK, J. L. M. Van MECHELEN, A. B. KUZMENKO, D. Van Den MAREL, C. BRÜNE, E. NOVIK, G. ASTAKHOV, H. BUHMANN et L. MOLEMKAMP : Surface state dynamics of a high mobility three dimensional topological insulator. *Phys. Rev. Letters*, **107**, 136803, 2011.
- [16] W. ZHANG, R. YU, W. FENG, Y. YAO, H. WENG, X. DAI et Z. FANG : Topological aspect and quantum magnetoresistance of  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>Te. *Phys. Rev. Letters*, **106**, 156808, 2011.
- [17] C-Y MOON et S-H. WEI : Band gap of Hg chalcogenides : Symmetry reduction induced band gap opening of materials with inverted band structures. *Phys. Rev. B*, **74**, 045205, 2006.
- [18] A. SVANE, E. CHRISTENSEN, M. CARDONNA, A. N. CHANTIS, M. van SCHILFGAARDE et T. KOTANI : Quasiparticle band structure  $\beta$ -HgS, HgSe and HgTe. *Phys. Rev. B*, **84**, 205205, 2011.
- [19] A. DELIN : First-principles calculations of the II-VI semiconductor  $\beta$ -HgS : Metal or semiconductor. *Phys. Rev. B*, **65**, 153205, 2002.
- [20] M. CARDONNA, R. K. KREMER, R. LAUCK et G. SIEGLE : Electronic, vibrational and thermodynamic properties of metacinnabar  $\beta$ -HgS, HgSe and HgTe. *Phys. Rev. B*, **74**, 045205, 2006.
- [21] R. SAKUMA, C. FRIECRICH, T. MIYAKE, S. BLÜGEL et F. ARYASETIAWAN : GW calculations including spin-orbit coupling : Application to Hg chalcogenides. *Phys. Rev. B*, **84**, 085144, 2011.

- [22] R. ZALLEN et M. SLADE : Plasma edge and band structure of cubic HgS. *Solid State Comm.*, **8**, 1291, 1970.
- [23] K. DYBKO, W. SZUSKIEWICZ, E. DYNOWSKA, W. PASZKOWICZ et B. WITKOWSKA : Band structure of  $\beta$ -HgS from shubikov de Haas effect. *Physica B*, **256-258**, 629, 1998.
- [24] S. OEHLING, M. EHINGER, T. GERHARD, C. R. BECKER, G. LANDWEHR, M. SCHNEIDER, D. EICH, H. NEUREITER, R. FINK, M. SOKOLOWSKI et E. UMBACH : Termination, surface structure and morphology of the molecular beam epitaxially grown HgTe(001) surface. *Appl. Phys. Letters*, **73**, 3205, 1998.
- [25] G. DEBIAIS, J. BARCELO, J. P. AICARDI, G. MASSE et F. BOMBRE : Couches minces de HgS obtenues par transport chimique en phase vapeur. *Thin solid films*, **7**, 11, 1970.
- [26] F. TINJOUX : *Mécanismes de formation des boîtes quantiques semi-conductrices, application aux nanostructures II-VI et étude de leurs propriétés optiques*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2003.
- [27] F. RODRIGUEZ, A. CAMACHO, L. QUIROGA et R. BAQUERO : Electronic structure of (001) semiconducting MTe surfaces (M=Zn, Cd, Hg). *Phys. Stat. sol. (b)*, **160**, 127, 1990.
- [28] X. DAI, T. L. HUDGES, X. L. QI, Z. FANG et S. C. ZHANG : Helical edge and surface states in HgTe quantum well and bulk insulators. *Phys. Rev. B*, **77**, 125319, 2008.
- [29] X. WANG, G. BIAN, T. MILLER et T. C. CHIANG : Fragility of surface states and robustness of topological order in Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> against oxidation. *Phys. Rev. Letters*, **108**, 096404, 2012.

# Conclusion générale

Pour clore l'ensemble de ces travaux et ainsi synthétiser l'ensemble des trois conclusions qui en découlent, revenons-y brièvement.

La première partie présente le travail réalisé sur la modélisation du comportement des domaines magnétiques dans les composés ferromagnétiques uni-axiaux. Le modèle CLW qui en découle permet, à la différence de ceux déjà existants, de décrire de manière tout à fait correcte les variations de largeurs de domaines en fonction de l'épaisseur du film ferromagnétique. Il permet également d'obtenir une bonne estimation de l'épaisseur critique à partir de laquelle l'arrangement en domaine magnétique de type Weiss n'est plus la configuration stable, c'est la transition entre le régime "strong stripe" vers le régime "weak stripe". Les équations en unités réduites associées aux résultats numériques, telle que la courbe  $\tilde{e}_c(Q)$ , apportent un outil supplémentaire simple aux expérimentateurs travaillant sur ce type de matériaux ferromagnétiques.

La seconde partie a traité quant à elle, le domaine des semi-conducteurs magnétiques dilués. Le travail de modélisation ab-initio sur le nitrure de gallium dopé manganèse et le sulfure de zinc dopé chrome ont montré l'importance de la prise en compte de l'effet Jahn-Teller associé à la corrélation. Le changement radical des propriétés électroniques visible une fois ces deux phénomènes pris en compte a permis d'expliquer le désaccord qui existait jusqu'à présent entre les mesures expérimentales et les études théoriques. Néanmoins, le fait d'avoir apporté une explication à ce désaccord, confirme que ces deux matériaux ne sont pas de bons candidats pour faire de l'injection de courant polarisé. Le fait que les matériaux soient devenus isolants avec des états, issus des ions magnétiques, très localisés dans le gap, induit nécessairement un cristal

---

neutre sans dopage en trou et par conséquent un effondrement de la température de Curie. La modélisation analytique de l'effet Jahn-Teller présente à la suite des calculs ab-initio a fait le lien entre ceux-ci ainsi qu'avec l'ancienne théorie notamment utilisée par Vallin dans les années 70. Les paramètres extraits de ce modèle sont directement comparables aux expériences de photo-émission, ils permettent donc aussi de lier les calculs ab-initio avec l'expérience.

Enfin, le troisième chapitre a présenté quant à lui les résultats obtenus dans le domaine des isolants topologiques. Les prédictions réalisées sur le métacinabre, à savoir qu'il serait un isolant topologique robuste et que contrairement à ses homologues il posséderait une très forte anisotropie sur ses états de surfaces, le rend particulièrement attractif. La suite qui porte quant à elle sur la passivation des surfaces du HgSe, HgTe et HgS ouvre la possibilité à de futures études ab-initio qui permettraient de faire des prédictions plus précises sur l'allure des cônes de Dirac. La passivation à l'hydrogène des surfaces du métacinabre a clairement montré que l'anisotropie est essentiellement due à la reconstruction de surface réalisée. Elle influence également, via un phénomène électrostatique la position du point de Dirac dans la bande interdite du matériau.

Pour finir, ce mémoire a donc présenté trois aspects liés aux matériaux pour la spintronique. Le plus prometteur étant celui sur les isolants topologiques. Ces matériaux pourront peut-être, grâce à leurs propriétés électroniques remarquables, supplanter le transistor MOS et ainsi créer une nouvelle technologie basée sur la spintronique.

# Post-propos

Ce mémoire de thèse retranscrit trois années de travail au sein de l'équipe *théorie modélisation et simulation* du laboratoire IM2NP. Il me semble nécessaire d'expliquer pourquoi un électronicien se retrouve à écrire un mémoire portant sur l'étude de matériaux pour la spintronique.

Mais tout d'abord, il est important de remercier les personnes avec lesquelles j'ai travaillé pendant trois ans à commencer par mon directeur de thèse, Roland Hayn pour m'avoir permis d'intégrer cette équipe de recherche via un premier stage en première année de master et surtout d'avoir estimé que j'avais ma place dans cette équipe jusqu'à un doctorat. Le travail portant sur les domaines magnétiques a été riche en collaboration expérience/théorie et à ce titre je remercie également Luc Favre, Lisa Michez et Aurélie Spiesser. En ce qui concerne le travail scientifique sur les isolants topologiques il est important de dire que sans la collaboration avec le laboratoire IFW de Dresde il n'aurait, à priori, pas vu le jour ; mes salutations vont donc vers Manuel Richter et Jeoren Van den Brink. Et pour finir, je remercie l'ensemble des membres de l'équipe dans laquelle j'ai travaillé. Les remerciements à titre personnel, qui généralement remplissent plus d'une page, ne seront pas énumérés ici, car j'estime que les personnes concernées n'ont pas besoin de lire ce manuscrit pour être assurées de toute ma gratitude.

Mon parcours universitaire prend fin avec la rédaction de ce mémoire. Ce parcours qui est me semble t'il atypique, doit être expliqué. En effet, mon cursus, qu'il soit professionnel ou personnel a toujours été dicté par l'envie, le plaisir et la curiosité. Si j'ai continué mes études après mon diplôme d'assistant ingénieur en électronique

---

et microélectronique c'est parce que j'ai eu envie d'approfondir mes connaissances en micro-électronique afin de mieux cerner ce qui se passe au sein même des plaquettes de silicium présentes dans tous les composants électroniques. L'électronicien utilise à longueur de journée des circuits intégrés, des micro-contrôleurs, des amplificateurs opérationnels sans jamais savoir ce qui se passe à l'intérieur de ceux-ci. Toutes les interrogations que l'on peut avoir sur par exemple, les phénomènes physiques entrant en jeu, m'ont amené en Master micro/nano-électronique. Et ce sont les cours donnés par des scientifiques de l'IM2NP en Master qui m'ont fait découvrir le monde de la nano-électronique. Même si cela peut paraître mal considéré, c'est ma curiosité qui m'a amené jusqu'ici :

*de l'électronique appliquée à la science de la matière condensée.*

*François Virot le 20 avril 2012*

# Annexe A

## Conversion SI-CGS.

Nom	symbole	SI	CGS
moment magnétique volumique	M	1 A/m	0.001 emu/cm <sup>3</sup>
densité d'énergie	W	1 J/m <sup>3</sup>	10 erg/cm <sup>3</sup>
énergie d'échange	A	1 J/m	10 <sup>5</sup> erg/cm
champ magnétique	H	1 A/m	0.0126 Oe
induction magnétique	B	1 T	10 000 G
facteur démagnétisant	N	1	4 π
perméabilité	μ	4 π 10 <sup>-7</sup>	1
aimantation volumique	4πM	1 A/m	0.0126 G

1 erg = 10<sup>-7</sup> J = 6.24 × 10<sup>11</sup> eV = 2.2631 × 10<sup>10</sup> H  
1 eV = 8056.36 cm<sup>-1</sup>



# Annexe B

## divers paramètres de maille.

Liste des constantes de réseau pour les matériaux qui ont été présentés dans ce mémoire. L'exposant *fpl* signifie que les valeurs correspondent aux paramètres de maille optimisés avec le code FPLO utilisant l'approximation L(S)DA.

	GaAs	GaP	GaN ZB	GaN WZ	HgS	HgSe	HgTe	ZnS
$a_0^{fpl}$ [Å]	5.62	5.41	4.48	a=3.1 c=5.16	5.85	6.08	6.48	5.32
$a_0^{exp.}$ [Å]	5.65	5.45	4.52	a=3.19 c=5.18	5.85	6.06	6.46	5.41



# Annexe C

## Publications propres.

### Références bibliographiques

- [1] A. BOUKORTT, R. HAYN et F. VIROT : Optical properties of Mn-doped GaN. *Phys. Rev B*, **85**, 033302, 2012.
- [2] F. VIROT, R. HAYN, M. RICHTER et J. Van Den BRINK : Metacinnabar (beta-HgS) : A strong 3d topological insulator with highly anisotropic surface states. *Phys. Rev. Letters*, **106**, 236806, 2011.
- [3] A. BOUKORTT, R. HAYN, F. VIROT et A. ZAOUI : Influence of magnetic Co impurities on the optical interband transitions in ZnO. *Phys. Stat. Sol. B*, **248**, 980, 2011.
- [4] F. VIROT, R. HAYN et A. BOUKORTT : Electronic structure and Jahn-Teller effect in GaN :Mn and ZnS :Cr. *J. Phys. : Condens. Matter*, **23**, 025503, 2011.
- [5] T. CHANIER, F. VIROT et R. H.AYN : Chemical trend of exchange coupling in diluted magnetic II-VI semiconductors : Ab-initio calculations. *Phys. Rev B*, **79**, 205204, 2009.



# Annexe D

## données *fits* LFT

	$\Delta_{5T_2}$	$E_{JT}$	$B_4$	$B_4^0$	$B_2^0$	$b_4$	$b_2$	$\Delta_q$	$\delta_x$	$\delta_z$	$\Delta_{pd}$
A	180	58.3	12.41	-1.82	-7.98	1.9	1.79	1.38	1.38	4.05	0.73
B	27.64	9.41	4.8	-0.27	-1.23			0.58	0.7	1.38	
C	167.1	58.4	4.8	-1.26	-10.15	$b_2/b_4 = 3.3$		0.58	1.6	3.4	
D	11.5	3.8	3.05	-0.11	-0.51	0.487	0.458	0.36	0.42	0.95	2.8
E	28.1	9.3	4.79	-0.28	-1.25	0.759	0.713	0.57	0.65	1.5	1.8
A	117	38	9.19	-1.17	-5.18	1.42	1.33	1.04	1.07	2.96	2.88
B	176	60	11.6	-1.77	-7.76			1.4	1.52	3.22	
C	109.4	37.5	11.6	-1.22	-3.98	$b_2/b_4 = 0.6$		1.4	1.25	2.6	
D	60	20	6.56	-0.608	-2.7	1.028	0.966	0.75	1.34	2.87	3.95
E	187	59.9	11.7	-1.88	-8.24	1.78	1.67	1.4	1.25	0.38	2.31

La première partie du tableau correspond au ZnS:Cr et celle d'au-dessous au GaN:Mn. Les énergies sont en meV sauf  $\Delta_q$  qui est en eV, les distances sont quant à elles en  $\mu m$ . fit A :  $\Delta_{pd}$  en paramètre ajustable, ajustement sur  $E_{JT}$ . fit B : aucun paramètre,  $B_4$  à la valeur expérimentale et  $b_2/b_4 = 0.94$ . fit C :  $b_2/b_4$  en paramètre ajustable, ajustement sur  $E_{JT}$ . fit D :  $\Delta_{pd}$  en paramètre ajustable, ajustement sur  $\Delta_{5T_2}$ . fit E :  $\Delta_{pd}$  en paramètre ajustable, ajustement sur  $\Delta_q$ .





---

## résumé

Ce mémoire présente les travaux réalisés durant ces trois années de thèse. Ils se sont orientés autour de l'étude des propriétés électroniques et magnétiques des matériaux pour la spintronique. Ce domaine d'avenir doit encore trouver les matériaux adaptés qui permettraient de réaliser les concepts liés à la spintronique. Nos résultats sont les suivants.

- Nous avons proposé un nouveau modèle qui décrit l'arrangement magnétique dans les couches minces ferromagnétiques possédant une anisotropie uniaxiale. Le modèle apporte une meilleure description des largeurs de domaine en fonction de l'épaisseur ainsi qu'une bonne estimation de l'épaisseur critique à partir de laquelle les domaines de Weiss ne sont plus stables. L'ensemble d'équations en unité réduite découlant du modèle apporte quant à lui un outil supplémentaire aux expérimentateurs.
- L'étude ab-initio faite sur les semi-conducteurs magnétiques dilués a mis en évidence l'importance de la corrélation forte et de l'effet Jahn-Teller dans les matériaux tel que le (Ga,Mn)N et le (Zn,Cr)S. Ces calculs confirment l'ensemble des données expérimentales existantes sur le (Ga,Mn)N. La modélisation analytique apporte un complément aux calculs ab-initio en faisant le lien entre les paramètres expérimentaux et la théorie de Vallin, très largement utilisée pour interpréter les mesures optiques du (Zn,Cr)S.
- Nos calculs ab-initio ont montré que le métacinnabre est un isolant topologique robuste, qui se distingue par la présence d'un cône de Dirac extrêmement anisotrope. Les effets de passivation à l'hydrogène influencent les états de surface des isolants topologiques de la série HgX (X : S, Se, Te). En effet les liaisons pendantes sont saturées, supprimant ainsi les états de surfaces triviaux. La passivation supprime également l'anisotropie du cône de Dirac, confirmant ainsi qu'elle provient essentiellement de la reconstruction de surface.

## abstract

This thesis contains the scientific work of three years. The main topic can be defined as follows : study of electronic and magnetic properties of materials for spintronics. That technology of the future has still to find the necessary materials to realize new concepts. Our results are the following :

- We propose a new model to describe the magnetic configuration in thin ferromagnetic film with uniaxial anisotropy. It gives a better description of domain widths in function of film thickness and permits to obtain a good evaluation of the critical thickness where domains of Weiss type are no longer stable. The set of equations in reduced units is a useful tool to analyze experimental data.
- The ab-initio study of diluted magnetic semiconductors has demonstrated the combined effect of strong correlations and Jahn-Teller distortion in (Ga,Mn)N and (Zn,Cr)S. The calculations confirm the experimental results of (Ga,Mn)N. We develop an analytical model that is complementary to the ab-initio calculations and permits to create a link between several experimental parameters, the ab-initio calculations and the former theory of Vallin. It has been used to interpret the optical measurements of (Zn,Cr)S.
- Our ab-initio studies show that metacinnabar is a strong topological insulator with one peculiarity, it has a highly anisotropic Dirac cone. The passivation with hydrogen atoms influences the surface states of the topological insulator in the series HgX (X : S, Se, Te). When the dangling bonds are saturated by hydrogen, the trivial surface states disappear. The passivation deletes also the anisotropic character of the Dirac cone of metacinnabar, confirming the importance of surface reconstruction for that anisotropy.