NNT : 0000AIXM0000

THÈSE DE DOCTORAT

Soutenue à Aix-Marseille Université
le 11 mars 2024 par

Alexandre Llopez

Chalcogénures à brisure de symétrie d'inversion : croissance épitaxiale et propriétés électroniques

Discipline
Physique et sciences de la matière

Spécialité
Matière Condensée et Nanosciences

École doctorale
ED 352

Laboratoire/Partenaires de recherche
Centre Interdisciplinaire de Nanosciences de Marseille (CINaM)
Institut Jean Lamour (IJL)
Synchrotron Soleil

Composition du jury

Matthieu Jamet CEA-Grenoble, Spintec	Rapporteur
Marie D'Angelo Sorbonne Université, Institut des Nanosciences de Paris	Rapporteure
Paolo Bondavalli Thales research and technology	Examinateur
Antonio Tejeda CNRS, Laboratoire de Physique des Solides	Président du jury
Frédéric Leroy Aix Marseille université, CINaM	Directeur de thèse
Fabien Cheynis Aix Marseille université, CINaM	Co-directeur de thèse
Yannick Fagot-Revurat Université de Lorraine/CNRS, Institut Jean Lamour	Membre invité

Affidavit

Je soussigné, Alexandre Llopez, déclare par la présente que le travail présenté dans ce manuscrit est mon propre travail, réalisé sous la direction scientifique de Frédéric Leroy et Fabien Cheynis, dans le respect des principes d'honnêteté, d'intégrité et de responsabilité inhérents à la mission de recherche. Les travaux de recherche et la rédaction de ce manuscrit ont été réalisés dans le respect à la fois de la charte nationale de déontologie des métiers de la recherche et de la charte d'Aix-Marseille Université relative à la lutte contre le plagiat.

Ce travail n'a pas été précédemment soumis en France ou à l'étranger dans une version identique ou similaire à un organisme examinateur.

Fait à Marseille, le 22 décembre 2023



Cette œuvre est mise à disposition selon les termes de la Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 4.0 International.

Liste de publications et/ou brevets et participation aux conférences

1) Liste des publications et/ou brevet [1] réalisées dans le cadre du projet de thèse :

    1. A. Llopez *et al. ACS Appl. Mater. Interfaces* 2024, XXXX, XXX, XXX-XXX : https://doi.org/10.1021/acsami.4c00676
    2. Article soumis à Nano Letters, 2023 : A. Llopez, B. Croes, C. Tagne Kaegom, B. Tegomo Chiogo, B. Kierren, P. Müller, S. Curiotto, A. Saùl, Y. Fagot-Revurat, F. Leroy, and F. Cheynis. « *Pushing the thickness limit of the giant rashba effect in ferroelectric semiconductor GeTe ».*
    3. À soumettre : C. Tagne Kaegom, B. Croes, A. Llopez, F. Cheynis, F. Leroy, P. Lefevre, F. Bertran, D. Malterre, B. Kierren, and Y. Fagot-Revurat. «*Disentangling spin texture of bulk Rashba state in ferroelectric ultra-thin GeTe»*

2) Participation aux conférences[2] et écoles d'été au cours de la période de thèse :

    A. 05/2023 : Colloque GDR HOWDI, présentation d'un poster, Porquerolles, France
    B. 01/2023 : 17th Soleil users meeting, participation orale, Paris, France
    C. 10/2022 : SUCCESS 2022 - School on Ultraviolet and X-Ray Spectroscopies of Correlated Electron Systems, présentation d'un poster, Les Houches, France
    D. 08/2021 : GDR PULSE SUMMER SCHOOL 2021, présentation d'un poster, Porquerolles, France

[1] Cette liste comprend les articles publiés, les articles soumis à publication et les articles en préparation ainsi que les livres, chapitres de livre et/ou toutes formes de valorisation des résultats des travaux propres à la discipline du projet de thèse. La référence aux publications doit suivre les règles standards de bibliographie et doit être conforme à la charte des publications d'AMU.

[2] Le terme « conférence » est générique. Il désigne à la fois « conférence », « congrès », « workshop », « colloques », « rencontres nationales et/ou internationales » … etc.

Indiquer si vous avez fait une présentation orale ou sous forme de poster.

Résumé

Pour répondre aux enjeux énergétiques et de performances des dispositifs électroniques, la spintronique intègre un degré de liberté supplémentaire à l'électronique, en exploitant le spin des électrons, en plus de leur charge électronique. Une branche de la spintronique, appelée spin-orbitronique, consiste à exploiter le couplage spin-orbite (SOC) pour manipuler le spin. Grâce à la possibilité de contrôler le SOC avec de faibles tensions électriques, la spin-orbitronique se présente comme une alternative efficace à la spintronique conventionnelle, qui repose sur l'utilisation de fortes densités de courant pour manipuler l'aimantation dans les couches magnétiques. Cette approche promet une diminution importante des coûts énergétiques, ouvrant la voie vers une électronique à faible consommation énergétique.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés aux matériaux à fort couplage spin-orbite et à brisure de symétrie d'inversion, où le couplage entre l'effet Rashba et la ferroélectricité permet un contrôle électrique efficace du couplage spin-orbite.

Au cours de cette thèse, nous avons développé la croissance de couches minces de WTe_2 par épitaxie par jet moléculaire sur graphène et caractérisé la structure électronique de ces échantillons de WTe_2 via la photoémission résolue en angle (ARPES). Un second aspect de cette thèse s'est concentré sur l'étude des propriétés électroniques du GeTe, notamment l'impact de l'épaisseur des films minces de GeTe(111) sur l'effet Rashba et la ferroélectricité. Nous avons notamment mis en évidence, par des mesures ARPES, soutenues par des calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), que l'ajout d'une couche interfaciale d'antimoine entre le GeTe(111) et le substrat de Si(111) permet de conserver un effet Rashba géant de volume, jusqu'à une épaisseur d'un nanomètre dans le GeTe.

Mots clés : Spin-orbitronique, effet Rashba, ferroélectricité, croissance épitaxiale, structure électronique.

Abstract

To address the energy and performance challenges of electronic devices, spintronics integrates an additional degree of freedom into electronics by exploiting electron spin, in addition to their electronic charge. A branch of spintronics, called spin-orbitronics, involves exploiting the spin-orbit coupling (SOC) to manipulate spin. Thanks to the ability to control SOC with low electrical voltages, spin-orbitronics presents itself as an efficient alternative to conventional spintronics, which relies on the use of high current densities to manipulate magnetization in magnetic layers. This approach promises a significant reduction in energy costs, paving the way for low-energy consumption electronics.

In the context of this work, we focused on materials with strong spin-orbit coupling and inversion symmetry breaking, where the coupling between the Rashba effect and ferroelectricity allows for efficient electrical control of the spin-orbit coupling.

During this thesis, we developed the growth of thin WTe_2 layers by molecular beam epitaxy on graphene and characterized the electronic structure of these WTe_2 samples via angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES). A second aspect of this thesis focused on the study of the electronic properties of GeTe, particularly the impact of the thickness of GeTe(111) thin films on the Rashba effect and ferroelectricity. Notably, we demonstrated, through ARPES measurements supported by density functional theory (DFT) calculations, that the addition of an interfacial antimony layer between GeTe(111) and the Si(111) substrate allows for the preservation of a giant Rashba effect in the bulk, up to a thickness of one nanometer in GeTe.

Keywords: Spin-orbitronics, Rashba effect, ferroelectricity, epitaxial growth, electronic structure.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon co-directeur de thèse Fabien Cheynis qui m'a encadré tout au long de cette thèse. Je suis reconnaissant pour sa disponibilité, pour tout le temps qu'il m'a consacré et du soutien qu'il m'a apporté au cours de la thèse. Travailler à ses côtés a été un réel plaisir et une expérience enrichissante.

Je remercie également mon directeur de thèse, Frédéric Leroy pour son soutien et l'aide qu'il m'a apporté tout au cours de la thèse.

Je souhaite remercier Marie d'Angelo et Matthieu Jamet qui ont accepté d'être rapporteurs de cette thèse ainsi qu'à Paolo Bonadavalli, Antonio Tejeda, Andres Saul et Yannick Fagot-Revurat qui ont accepté de faire partie du jury.

Je remercie Stefano Curiotto pour sa gentillesse, son aide et les discussions sur la physique des surfaces qui m'ont aidé dans la thèse.

Je remercie le directeur du CINaM Pierre Müller pour l'accueil dans son laboratoire, ses commentaires sur le manuscrit et les discussions scientifiques que nous avons eues au cours de la thèse.

Je tiens à remercier Andres Saul pour son investissement dans l'aspect « simulations numériques » de la thèse. Je le remercie de m'avoir poussé à faire un modèle de liaisons fortes pour étudier le GeTe. C'était très enrichissant.

Merci à Yannick Fagot-Revurat et Calvin Tagne Kaegom pour leur collaboration dans ce projet de recherche.

Merci aux membres de la ligne CASSIOPEE du synchrotron SOLEIL pour leur accueil sur la ligne et leur support technique.

Je veux aussi remercier Ilan, Pierre, Céline, et tous les autres copains de la thèse qui ont rendu cette thèse que plus agréable par leur présence.

Enfin, je remercie ma compagne Céline, ma mère Josette et mon frère Guillaume pour tout le soutien qu'ils m'ont apporté.

Table des matières

Affidavit 1
Liste de publications et/ou brevets et participation aux conférences 2
Résumé 3
Abstract 4
Remerciements 5
Table des matières 6
Introduction générale 9
1. Contexte de l'étude 12
1.1. Eléments de spin-orbitronique 12
1.1.1. Couplage spin-orbite 12
1.1.2. Effet Rashba et structure de bandes polarisée en spin 13
1.2. Spintronique et conversion spin-charge 15
1.2.1. Effet Edelstein 16
1.2.2. Effet Hall de spin 17
1.3. Contrôle ferroélectrique des propriétés dépendantes du spin : α-GeTe 18
1.3.1. Structure cristalline du α-GeTe 19
1.3.2. Ferroélectricité 20
1.3.3. Effet Rashba géant 22
1.3.4. Contrôle ferroélectrique de la texture en spin et de la conversion spin charge 25
1.4. Ditellurure de tungstène : un candidat à fort potentiel pour la spin-orbitronique 28
1.4.1. Structure cristalline du WTe_2 28
1.4.2. Structure de bandes polarisée en spin dans le WTe_2 30
1.4.3. Ferroélectricité dans le WTe_2 32
1.4.4. Potentiel contrôle ferroélectrique de la texture en spin et de la conversion spin-charge dans WTe_2 34
1.4.5. Effet Hall quantique de spin dans la monocouche de WTe_2 37
1.4.6. Croissance épitaxiale de WTe_2 41
1.5. Conclusion 43
2. Méthodes expérimentales 44
2.1. Chambre de croissance 44
2.2. Microscopie à effet tunnel 48
2.3. Photoémission résolue en angle 50
2.4. Conclusion 52
3. Croissance MBE de chalcogénures à brisure de symétrie d'inversion 53
3.1. Substrat pour la croissance du WTe_2 54
3.2. Co-dépôt de tellure et tungstène 55

3.3. Structure cristalline du WTe_2 58
3.4. Morphologie de la surface de WTe_2 60
3.5. Problème d'incorporation du Te 63
3.6. Gamme de température de croissance du WTe_2 66
3.7. Stabilité Thermique du WTe_2 67
3.8. Croissance de GeTe 69
3.8.1. Préparation du substrat pour la croissance de GeTe 69
3.8.2. Couche interfaciale d'antimoine 69
3.8.3. Dépôt de GeTe 70
3.9. Domaines miroirs du GeTe 71
3.10. Protection des échantillons face à l'oxydation 72
3.11. Conclusion 73
4. Etude de la nucléation et de la croissance du WTe_2 74
4.1. Effets de la température et du flux de métal sur la nucléation 75
4.2. Etude de la densité de nucléation de WTe_2 77
4.2.1. Théorie de la nucléation 77
4.2.2. Analyse des résultats 79
4.3. Modèle analytique : taille des îlots en fonction du taux de recouvrement 82
4.3.1. Equation KJMA 82
4.3.2. Approche géométrique et recouvrement critique 84
4.4. Densité de nucléation et contrôle latéral de la croissance des îlots de WTe_2 86
4.5. Densité de nucléation et contrôle vertical de la croissance des îlots de WTe_2 88
4.6. Conclusion 90
5. Cadre théorique et détails des simulations numériques 91
5.1. Problème à N corps en physique du solide 91
5.2. Approximation de Born-Oppenheimer 92
5.3. Théorème de Bloch 93
5.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité 95
5.4.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn 95
5.4.2. Equations de Kohn-Sham 96
5.4.3. Fonctionnelles d'échange-corrélation 98
5.4.4. Base d'onde planes 99
5.4.5. Pseudo-potentiel 101
5.5. Détails des calculs DFT 102
5.5.1. Calculs des états de volume du GeTe 103
5.5.2. Calculs des états de surface du GeTe 104
5.5.3. Calculs des structures de bandes du WTe_2 105
5.6. Modèle des liaisons fortes 106
5.6.1. Principe du modèle des liaisons fortes 106
5.6.2. Système de N atomes 107
5.6.3. Cas d'un cristal : Théorème de Bloch 109

5.6.4. Paramètre de Slater-Koster 109
5.6.5. Couplage spin-orbite 110
5.7. Détails du modèle des liaisons fortes 112
5.8. Conclusion 114
6. Résultats des simulations sur les structures électroniques 115
6.1. Résultats du modèle des liaisons fortes pour GeTe 116
6.1.1. Effet Rashba 116
6.1.2. Contrôle de la texture en spin 119
6.1.3. Asymétrie dans la structure de bandes de volume 120
6.1.4. Nature chimique des bandes 121
6.2. Résultats des calculs DFT pour GeTe 123
6.2.1. Structure de bandes de volume du GeTe 123
6.2.2. Etats de surface de GeTe 126
6.2.3. Evolution de la structure de bandes en fonction de l'épaisseur 127
6.2.4. Possible symétrie d'inversion aux très faibles épaisseurs 128
6.3. Structure électronique du WTe_2 calculée par DFT 129
6.3.1. Evolution de la structure de bandes du WTe_2 en fonction du nombre de couches 129
6.3.2. Bandes supplémentaires pour les spectres expérimentaux 132
6.4. Conclusions 132
7. Propriétés électroniques du GeTe : Expérience contre théorie 134
7.1. Structure électronique de volume du GeTe 134
7.2. Evolution de la structure de bandes de films minces de GeTe en fonction de l'épaisseur 136
7.3. Mesure de la texture en spin 140
7.4. Rôle de l'antimoine dans la persistance de l'effet Rashba géant dans les films minces de GeTe 143
7.5. Mesure de la courbure de Berry 147
7.6. Conclusion 154
8. Propriétés électroniques des couches épitaxiales de WTe_2 155
8.1. Monocouche de WTe_2 155
8.2. Bicouche de WTe_2 159
8.3. Conclusions 160
Conclusion générale 162
Bibliographie Erreur ! Signet non défini.
ANNEXES 172
A. Modèle de liaisons fortes : informations supplémentaires 172
B. Repliement de la zone de Brillouin 173

Introduction générale

La spintronique est un domaine de la physique de la matière condensée qui exploite le spin de l'électron en plus de sa charge électronique dans les dispositifs électroniques. La spintronique s'intéresse à la dynamique des spins ainsi qu'à la manipulation, la génération et la détection de courants de spin ou de courants polarisés en spin. Elle a pour but d'améliorer les technologies de manipulation et de stockage de l'information en les rendant plus rapides, moins énergivores et avec une plus grande capacité de stockage, par rapport à l'électronique classique [1] [2]. L'un des exemples les plus connus est la découverte de la magnétorésistance géante [3] qui a permis de révolutionner la capacité de stockage des disques durs.

Traditionnellement axée sur les systèmes magnétiques, une approche récente de la spintronique, basée sur l'utilisation du couplage spin-orbite (SOC), la spin-orbitronique, a permis de l'étendre aux matériaux non-magnétiques. En outre, le contrôle du couplage spin-orbite par le biais d'une tension électrique, en spin-orbitronique, offre une alternative efficace aux méthodes conventionnelles en spintronique qui reposent sur l'utilisation de fortes densités de courant pour manipuler l'aimantation dans les couches magnétiques. Ce contrôle électrique permettrait une consommation en énergie 1000 fois moins importante qu'avec l'utilisation de matériaux ferromagnétiques [4], rendant la spintronique nettement plus avantageuse d'un point de vue énergétique et ouvrant la voie à une électronique basse consommation.

L'un des effets majeurs exploité en spin-orbitronique est l'effet Rashba. Dans les matériaux possédant une brisure de symétrie d'inversion dans leur structure cristalline, le couplage spin-orbite polarise en spin leur structure de bandes électronique [5]. Cet effet offre des perspectives efficaces pour générer, manipuler et détecter des courants de spin. Par exemple, avec l'effet Hall de spin (SHE) [6] ou l'effet Rashba-Edelstein [7], qui permettent la conversion d'un courant de charge en un courant de spin (conversion spin-charge (CSC)), un enjeu majeur en spintronique.

Dans ce contexte, une nouvelle classe de matériaux prometteurs, les semi-conducteurs ferroélectriques à effet Rashba (FERSC), a émergé. Dans les FERSC, l'effet Rashba est couplé à la ferroélectricité, par la brisure de symétrie d'inversion de leur structure cristalline. Ce couplage, permet un contrôle non volatile de l'effet Rashba via la polarisation ferroélectrique [8], faisant des FERSC des candidats prometteurs pour la prochaine génération de dispositifs électroniques et spintroniques. Les dichalcogénures de métaux de transition, où le couplage spin-orbite est naturellement fort, et qui posséderaient une brisure de symétrie dans leur structure cristalline apparaissent également comme des matériaux très intéressants pour des applications en spin-

orbitronique. Dans cette thèse, nous nous intéressons à deux matériaux entrant dans ces catégories : le tellurure de germanium (GeTe) et le ditellurure de tungstène (WTe_2).

Le GeTe, dans sa phase α, est ferroélectrique et possède un effet Rashba géant de volume. Il est historiquement le premier FERSC. Le contrôle ferroélectrique de l'effet Rashba y a été démontré expérimentalement en 2018 [9] [10]. En 2021 le contrôle ferroélectrique de la CSC, à température ambiante, dans le GeTe a également été montré expérimentalement [11].

Parmi les TMDCs, le WTe_2 est le seul dont la phase T_d non-centro-symétrique est la phase stable dans des conditions ambiantes [12]. Il possède une structure de bandes polarisée en spin [13] [14] et est ferroélectrique jusqu'à la bicouche [15] [16]. Une CSC à température ambiante, a également été mise en évidence dans le WTe_2 [17] [18]. Bien qu'un contrôle ferroélectrique de la CSC soit prédit par les calculs [19], il reste à être démontré expérimentalement. En outre, dans sa version monocouche, le WTe_2 est également très prometteur pour la spin-orbitronique. Il possède une autre propriété due au couplage spin-orbite : l'effet hall quantique de spin. Cet effet donne lieu à un transport de charges polarisé en spin le long des bords du matériau [20], permettant la création de courants de spin robustes face aux perturbations externes.

Le premier objectif de cette thèse est de développer, la croissance de couches minces de WTe_2 par épitaxie par jet moléculaire, au Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille (CINaM), et d'étudier expérimentalement la structure électronique du WTe_2 épitaxié. Le second objectif de la thèse est d'étudier l'évolution de la ferroélectricité et de l'effet Rashba dans les films minces de GeTe, un aspect crucial pour leur potentielle intégration dans des dispositifs microélectroniques. En particulier, nous examinons comment l'ajout d'une couche d'antimoine sur le substrat de Si(111), utilisé pour la croissance des films de GeTe, pourrait étendre les limites de l'effet Rashba [21], en améliorant la qualité cristalline des couches en début de croissance [22]. Ce second aspect de la recherche est réalisé en collaboration avec l'équipe de Yannick Fagot-Revurat de l'Institut Jean Lamour (IJL).

Dans le chapitre 1 nous aborderons plus en détails le contexte de l'étude. Dans un premier temps, nous introduirons quelques concepts fondamentaux comme le couplage spin-orbite, l'effet Rashba ainsi que les effets Hall de spin (SHE) et Edelstein. Nous aborderons ensuite les différentes propriétés du GeTe et du WTe_2 qui rendent ces matériaux prometteurs pour la spin-orbitronique.

Dans le chapitre 2 nous décrirons le bâti expérimental utilisé pour la croissance des échantillons par épitaxie par jet moléculaire. Nous décrirons également de façon sommaire les techniques expérimentales principales utilisées pour la caractérisation des échantillons, comme la microscopie à effet tunnel (STM) et la spectroscopie de photoémission résolue en angles (ARPES).

Le chapitre 3 se concentre sur la description des conditions de dépôts du WTe_2 sur graphène/SiC et de la caractérisation structurale et morphologique des échantillons. Les des conditions de dépôts du GeTe sur Si(111)-Sb, développées lors de la thèse de B. Croes [23], y seront également abordées. Dans le chapitre 4 en nous basant sur la théorie de la nucléation, et dans le but d'améliorer et de mieux contrôler la croissance, nous étudions la thermodynamique de la croissance du WTe_2. Nous abordons les effets de la température de croissance et de la vitesse de croissance et proposons un modèle analytique pour estimer la taille des îlots de WTe_2 en fonction de ces paramètres.

Pour avoir un appui dans l'étude des propriétés électroniques du WTe_2 et du GeTe, des simulations numériques sont réalisées. Le cadre théorique de ces simulations fait l'objet du chapitre 5. Plus précisément, le chapitre 5 est consacré à la description des modèles utilisés : la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et le modèle des liaisons fortes (TB). Les détails des différents calculs et du modèle TB développé pour le GeTe y sont également décrits. Le chapitre 6 se consacre aux résultats des simulations numériques. Nous utilisons notamment les résultats du modèle TB pour décrire de façon pédagogique la structure de bandes du GeTe et le contrôle de l'effet Rashba. Avec un accent particulier sur le GeTe, la DFT est utilisée pour décrire l'évolution de la structure de bandes du GeTe et du WTe_2 en fonction de l'épaisseur.

Finalement, les structures électroniques du GeTe et du WTe_2 sont étudiées expérimentalement par spectroscopie de photoémission résolue en angle (ARPES) dans les chapitres 7 et 8. Le chapitre 7 est plus précisément consacré à l'étude de l'évolution de la structure de bande et de l'effet Rashba des films minces de GeTe/Si-Sb en fonction de l'épaisseur. Le chapitre 7 comprend les premiers résultats obtenus par ARPES sur des monocouches et bicouches épitaxiées de WTe_2/graphène.

1. Contexte de l'étude

Dans ce chapitre, dans un premier temps, nous décrivons le couplage spin-orbite, l'effet Rashba et les effets clefs permettant la détection et la création de courants de spin. Ensuite, nous orienterons notre discussion vers le GeTe et présentons les différentes propriétés précédemment citées faisant de ce matériau un FERSC ainsi que les différents résultats de la littérature à ce sujet. Dans la dernière partie du chapitre, nous discuterons des différentes propriétés du WTe_2 et des divers résultats de la littérature qui font du WTe_2 un candidat pour le contrôle ferroélectrique d'un transport dépendant du spin. Nous y aborderons aussi les propriétés de la monocouche de WTe_2, notamment l'effet hall quantique de spin. Finalement, nous discutons brièvement de l'état de l'art sur la croissance du WTe_2 par épitaxie par jet moléculaire.

1.1. Eléments de spin-orbitronique

La spintronique vise à utiliser, le spin comme degré de liberté supplémentaire dans l'électronique. Pour manipuler le spin, la spintronique s'appuie généralement sur l'interaction d'échange, responsable du magnétisme. Plutôt que d'utiliser l'interaction d'échange, la spin-orbitronique vise à utiliser le couplage spin-orbite pour générer et détecter des courants du spin, ouvrant la spintronique aux matériaux non-magnétiques.

1.1.1. Couplage spin-orbite

L'interaction spin-orbite ou couplage spin-orbite (SOC) est un effet relativiste de la mécanique quantique découlant de l'interaction entre le spin $\vec{S}$ d'une particule chargée (en matière condensée, les porteurs de charges) et son moment angulaire orbital $\vec{L}$. Cette interaction provoque une perturbation de l'Hamiltonien, c'est-à-dire une modification des niveaux d'énergie de l'électron, de la forme $H_{SO} = \xi \vec{L}.\vec{S}$, où ξ est un paramètre dépendant du matériau.

Conceptuellement, un électron en mouvement autour du noyau, semblable à un courant électrique circulaire, génère un champ magnétique $\vec{B}$. Ce champ magnétique interagit avec le moment magnétique de spin de l'électron, $\overrightarrow{\mu_S} = \frac{1}{2} g \mu_B \vec{\sigma}$, où $g(\cong 2)$ est le facteur de Landé, μ_B est le magnéton de Bohr, et $\vec{\sigma}$ est un vecteur dont les composantes sont les matrices de Pauli.

La modification des niveaux d'énergie électronique est donnée par l'énergie d'interaction du moment magnétique $\overrightarrow{\mu_S}$ et du champ magnétique $\vec{B}$:

$$\Delta H = -\overrightarrow{\mu_S} \cdot \vec{B}$$

En présence d'un champ électrique $\vec{E}$, le champ magnétique effectif dû au mouvement de l'électron est modifié et s'exprime par :

$$\vec{B} = \frac{-\vec{v} \times \vec{E}}{c^2}$$

Où $\vec{v}$ est la vitesse de l'électron et $\vec{E}$ le champ électrique et c la vitesse de la lumière. L'Hamiltonien de couplage spin-orbite prend alors la forme :

$$H_{SO} = \frac{g\mu_B}{2c^2}\left(\vec{v} \times \vec{E}\right) \cdot \vec{\sigma}$$

Dans certains matériaux, une rupture de la symétrie d'inversion de la structure cristalline peut induire un champ électrique intrinsèque, affectant le SOC et donnant lieu à une structure de bandes électronique polarisée en spin : c'est l'effet Rashba.

1.1.2. Effet Rashba et structure de bandes polarisée en spin

Les propriétés électroniques d'un matériau découlent directement de sa structure de bandes électronique, qui établit la relation de dispersion des niveaux d'énergie électroniques dans le matériau. Les matériaux ayant des structures de bandes polarisées en spin revêtent une importance cruciale en spintronique. Les états électroniques étant polarisés en spin, ils offrent la possibilité d'un transport dépendant du spin. Cela est d'autant plus intéressant si la structure de bandes est polarisée intrinsèquement ce qui permet de s'affranchir de l'utilisation d'un champ magnétique externe ou d'une couche magnétique ce qui peut s'avérer contraignant pour des perspectives applicatives. Cette polarisation intrinsèque de la structure de bandes se retrouve dans les matériaux subissant un effet Rashba.

L'Effet Rashba, aussi connu sous le nom de couplage spin-orbite de Rashba (SOCR), a été initialement découvert en 1959 par Rashba et Shaka [5] pour des systèmes tridimensionnels, et a été par la suite étendu aux systèmes bidimensionnels par Bychkov et Rashba en 1984 [24]. Cet effet cause la levée de dégénérescence en spin des bandes électroniques, sous l'effet du couplage spin-orbite et d'une asymétrie du potentiel cristallin, elle-même causée par une brisure de symétrie d'inversion du cristal. L'effet prédit est le plus important dans la direction perpendiculaire à la brisure de symétrie.

Cet effet se produit généralement, pour des surfaces ou des interfaces, là où la symétrie d'inversion est naturellement brisée, mais peut également se produire dans le volume d'un cristal possédant une brisure de symétrie d'inversion le long d'un axe cristallographique. On notera que dans le cas où la symétrie d'inversion n'est pas brisée

dans la direction perpendiculaire à la couche du matériau ou à la surface, on parle d'effet Dresselhaus [25].

Dans le modèle le plus simple pour décrire l'Hamiltonien Rashba, la brisure de symétrie prend la forme d'un champ électrique :

$$E = -E_0\vec{z}$$

L'Hamiltonien de couplage spin-orbite H_{SO}, s'ajoutant au terme d'énergie cinétique, est remplacé par l'hamiltonien Rashba H_R. Cet Hamiltonien décrit le couplage spin-orbite dans le cas d'une brisure de symétrie induite par la présence d'un champ électrique perpendiculaire à la surface du matériau :

$$H_R = -\frac{g\mu_B}{2m^*c^2}(\vec{\sigma}\times\vec{p})\cdot E_0\vec{z} = -\alpha_R(\vec{\sigma}\times\vec{p})\cdot\vec{z}$$

Où $\alpha_R = -\frac{g\mu_B E_0}{2m^*c^2}$ est la constante Rashba, $\vec{\sigma}$ le vecteur matriciel de Pauli et $\vec{p}$ le moment de l'électron. La relation de dispersion du système, en fonction de la polarisation du spin, est:

$$E_{\pm}(k) = \frac{\hbar^2 \mathrm{k}^2}{2m^*} \pm \alpha_R|k| + E_0 = \frac{\hbar^2(\mathrm{k}\pm k_0)^2}{2m^*} + E_R$$

Où les signes plus et moins correspondent aux deux directions possibles du spin, m^* la masse effective de l'électron, k la norme du vecteur d'onde de l'électron, $\hbar$ la constante de Planck réduite, E_0 est l'énergie de liaison au point de croisement des bandes, et k_0 et E_R correspondent respectivement aux différences de vecteur d'onde et d'énergie entre les extremums des bandes, qui ont subis la levée de dégénérescence, et le point de croisement des bandes (figure 1).

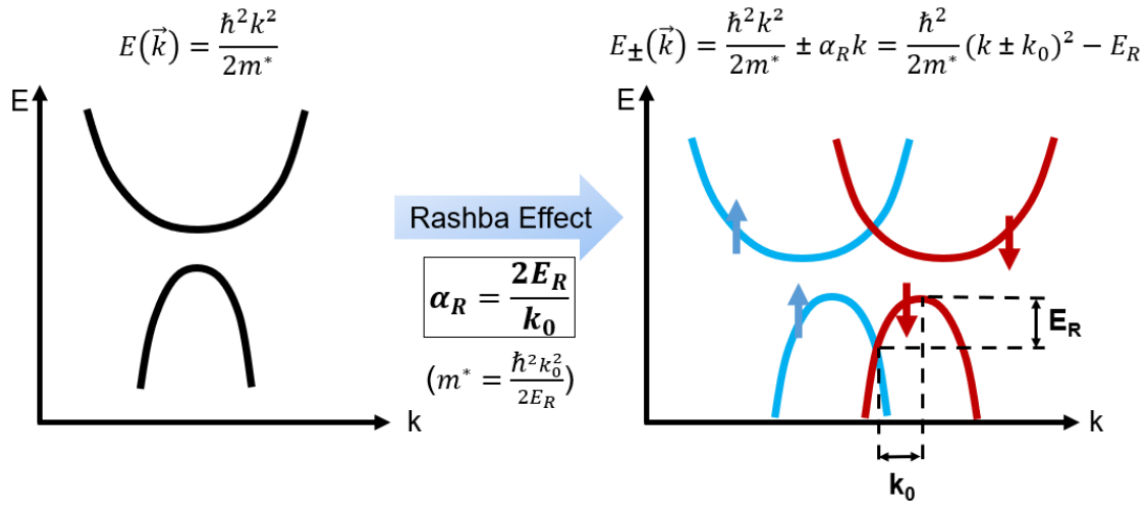


Figure 1 : Représentation de l'effet Rashba sur la structure de bande.

Ce modèle simple, permet d'obtenir une formule, nous donnant la constante Rashba α_R en fonction du décalage des bandes, pouvant être utilisée pour estimer la constante Rashba par des mesures de photoémission résolue en angle (ARPES) :

$$\alpha_R = \frac{2E_R}{k_0}$$

Ce modèle met également en évidence le fait que la brisure de symétrie contrôle l'effet Rashba et qu'en inversant le champ électrique il est possible d'inverser la polarisation en spin des bandes. La texture en spin, c'est-à-dire la distribution et l'orientation des spins dans l'espace réciproque, peut donc être contrôlée électriquement via l'effet Rashba. En outre, des structures de bandes polarisées en spin permettent de réaliser une conversion de courant de charge en courant de spin et inversement via l'effet Hall de spin ou l'effet Edelstein, pour la détection et la création de courant de spin.

1.2. Spintronique et conversion spin-charge

L'un des enjeux principaux de la spintronique est la création et la détection de courant de spin ou de courant polarisé en spin plutôt que seulement un courant de charge (voir figure 2). Dans des systèmes avec une structure de bandes polarisée spin, l'application d'un courant électrique permet de générer un courant de spin. Ce mécanisme est appelé conversion spin-charge (CSC). Plus la polarisation en spin des bandes est importante, plus la conversion spin charge est importante [26].

La CSC peut être produite par l'effet Hall de spin (SHE) ou l'effet Edelstein. Les effets inverses permettent la détection de courant de spin ou polarisé en spin.

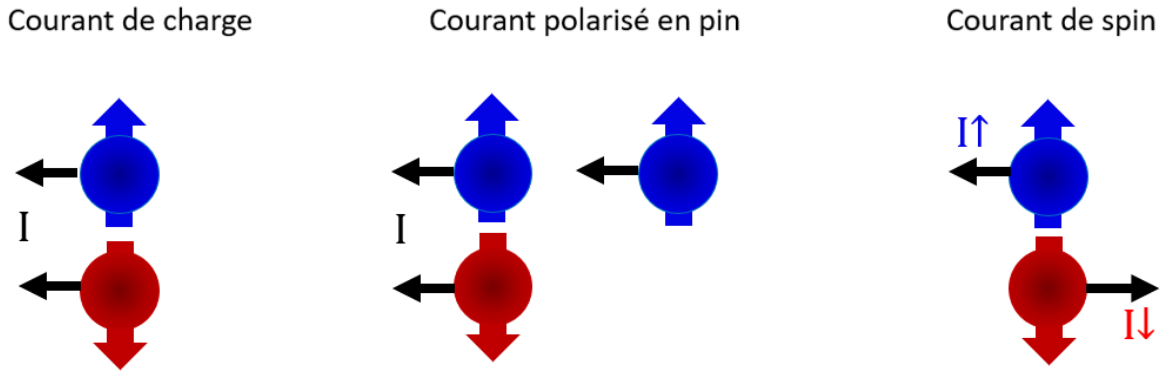


Figure 2 : Représentation d'un courant de charge, d'un courant polarisé en spin et d'un courant de spin.

1.2.1. Effet Edelstein

L'effet Edelstein [7] (Rashba-Edelstein dans le cas d'une surface ou interface) est un phénomène de conversion de courant de charge en courant de spin dans les systèmes présentant des états polarisés en spin (figure 3). Lorsqu'un matériau possède une structure de bandes polarisée en spin (figure 3 (a)) sa surface de Fermi est texturée en spin (figure 3 (b)). Elle est constituée de deux contours (intérieur et extérieur) sur lesquels l'orientation des spins est inversée, tournant dans les sens horaire et antihoraire. En l'absence de champ électrique, ces deux contours sont symétriques et la polarisation de spin résultante est nulle. La conversion de courant de charge en courant de spin est due au décalage de la surface de Fermi lors de l'application d'un champ électrique (figure 3 (c)). Le décalage du contour de Fermi extérieur conduit à l'augmentation de la densité de spins ↑ pour $k_x>0$. Le décalage du contour de Fermi interne conduit à une augmentation de la densité de spin ↓ pour $k_x<0$. Les deux densités de spin ne se compensent alors plus, ce qui conduit à une accumulation de spin. L'accumulation de spin crée alors un courant de spin perpendiculaire au plan de la surface de Fermi. L'effet inverse, où un courant polarisé en spin est appliqué génère un courant de charge (figure 3 (d)).

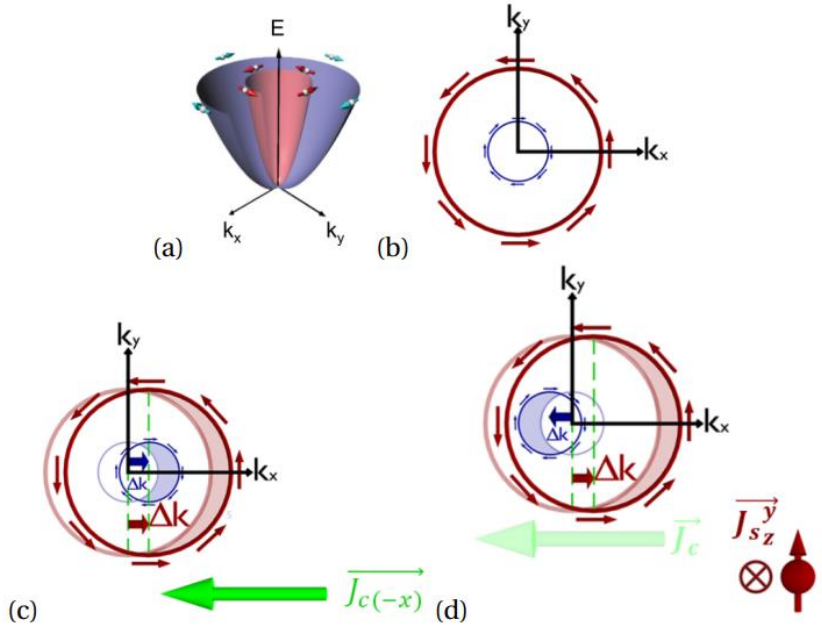


Figure 3 : Effet Edelstein (a) Dispersion en énergie dans un système Rashba. (b) Surface de Fermi texturé en spin composée de deux contours de Fermi circulaires. Le spin s'enroule respectivement dans le sens horaire et antihoraire sur le contour de Fermi externe et interne (texture en spin de la structure de bandes). (c) Effet Edelstein : sous l'application d'un courant de charge $\overrightarrow{J_C}$, les contours de Fermi se déplacent, impliquant une accumulation de spin (d) : Effet Edelstein inverse : déplacement des contours de Fermi sous l'application d'un courant de spin $\overrightarrow{J_{sZ}}$ dans la direction z générant un courant de charge $\overrightarrow{J_C}$. Image extraite de la référence [27].

1.2.2. Effet Hall de spin

L'effet Hall de Spin [28], un effet de volume, non-magnétique, apparaît lorsqu'un courant de charge traverse un matériau présentant un fort couplage spin-orbite. Le couplage entre le spin de l'électron et son mouvement induit une séparation des électrons en fonction de leur spin, sans nécessité d'un champ magnétique extérieur ou de couche magnétique. En pratique, les électrons de spins différents (up et down) sont déviés dans des directions opposées à travers le matériau. Ce processus crée une accumulation de spins up d'un côté du matériau et de spins down de l'autre, générant un courant de spin perpendiculaire au courant de charge appliqué pouvant être inversé en inversant la direction du courant de charge (voir figure 4). Le phénomène inverse, effet Hall de spin inverse (ISHE), génère un courant de charge à partir d'un courant de spin et peut donc être utilisé pour détecter un courant de spin.

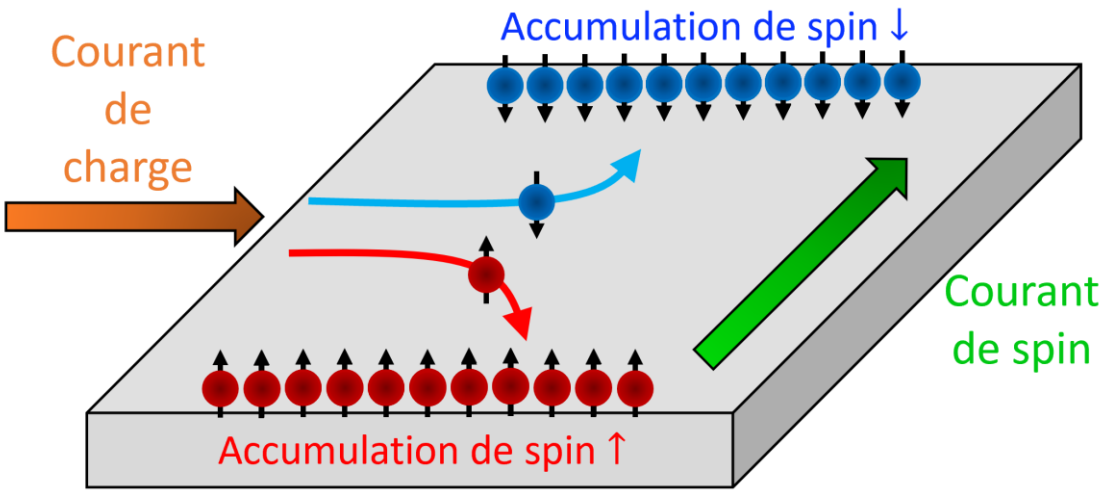


Figure 4 : Illustration de l'effet Hall de spin. L'application d'un courant de charge créé une accumulation de spin sur les bords de l'échantillon générant un courant de spin.

L'origine physique du SHE provient du mouvement des électrons à travers un matériau sous l'effet du courant électrique appliqué. Les électrons, se déplaçant à travers le cristal à la vitesse $\vec{v}$, subissent une force effective, la force de Lorentz $\vec{F}_{Lorentz}$, où le couplage spin-orbite agit comme un champ magnétique effectif $\vec{B}^*$. Les électrons de spin $\vec{s}$ opposé subissent une force opposée, conduisant à une séparation spatiale des spins.

$$\vec{F}_{Lorentz} = \vec{s} \cdot (\vec{v} \times \vec{B}^*)$$

Le SHE peut se manifester de deux façons distinctes : l'effet Hall de spin extrinsèque, influencé par les impuretés et les défauts dans le matériau, et l'effet Hall de spin intrinsèque, qui retient davantage notre attention ici, car il apparaît dans un cristal

possédant une structure de bandes polarisée en spin et est lié aux propriétés électroniques intrinsèques.

La possibilité de générer des courants de spin et les détecter dans des systèmes non-magnétiques ouvre un grand nombre de possibilités pour le développement de technologies en spintronique, où le courant de spin joue un rôle central [29] [30] [31] [32].

1.3. Contrôle ferroélectrique des propriétés dépendantes du spin : α-GeTe

Pour contrôler un transport dépendant du spin, la spintronique à traditionnellement recours à des matériaux ferromagnétiques dont l'utilisation entraîne une forte consommation d'énergie. Une approche récente de la spintronique se base sur l'utilisation de la ferroélectricité plutôt que du ferromagnétisme, ce qui permettrait une consommation d'énergie 1000 fois moins importante [4].

Dans ce contexte, une nouvelle classe de matériaux, les semi-conducteurs ferroélectriques à effet Rashba ou FerroElectrics Rashba SemiConductors (FERSC), a émergé. Ces matériaux possèdent une brisure de symétrie d'inversion intrinsèque dans leur maille cristalline qui engendre à la fois de la ferroélectricité et un effet Rashba. Les deux phénomènes étant couplés par la brisure de symétrie, la texture en spin et donc les propriétés dépendantes du spin peuvent être contrôlées par le contrôle ferroélectrique de l'effet Rashba.

Historiquement, le GeTe, est le premier FERSC découvert. D'abord prédit comme tel en 2013 par Di Sante *et al* [8], le contrôle de sa texture en spin a ensuite été montré expérimentalement en 2018 [9] [10]. Par la suite, d'autres matériaux, sont entrés dans cette catégorie comme les oxydes ferroélectriques, par exemple le Bi_2WO_6 [33] et le $BiAlO_3$ [34].

1.3.1. Structure cristalline du α-GeTe

Le tellurure de germanium ou GeTe est un matériau pouvant avoir trois formes cristallines : les phase α (rhomboédrique) et γ (orthorhombique) à température ambiante et la phase β (cubique) à haute température (figure 5 (a)).

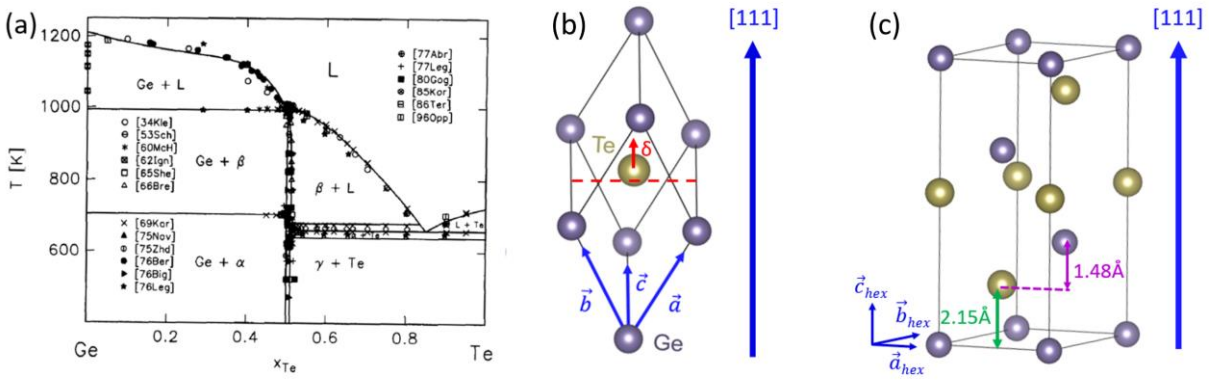


Figure 5 : Structure cristalline du GeTe. (a) Diagramme de phases du GeTe [35]. (b) Maille primitive du α-GeTe (b) α-GeTe (111) : maille hexagonale.

Ici, nous nous intéressons à la phase α qui présente une brisure de symétrie d'inversion intrinsèque dans sa maille primitive. La maille primitive du α-GeTe (groupe d'espace R3m) est représentée sur la figure 5 (b). Les paramètres de maille sont a_r = 4.28 Å et θ = 58.3° [22] [36]. La maille est un rhomboèdre composé d'un atome de Te et d'un atome de Germanium avec l'un des deux atomes à l'intérieur de la maille. L'atome interne est décalé d'environ 0.3 Å (δ), le long de la direction [111], par rapport au centre du rhomboèdre [37] [38]. Ce décalage crée une alternance de liaisons courtes et longues entre les différents plans de Ge et de Te le long de la direction [111], comme le montre la figure 5 (c) représentant la maille hexagonale du α-GeTe.

Le déplacement de l'atome central crée une brisure de symétrie d'inversion dans la maille de GeTe, responsable de deux effets majeurs : la ferroélectricité et un effet Rashba de volume.

1.3.2. Ferroélectricité

Un matériau ferroélectrique est un matériau possédant une polarisation électrique spontanée, pouvant être renversée par l'application d'un champ électrique extérieur. La ferroélectricité est caractérisée par une boucle d'hystérésis de la polarisation électrique en fonction du champ électrique appliqué, comme illustré sur la figure 6.

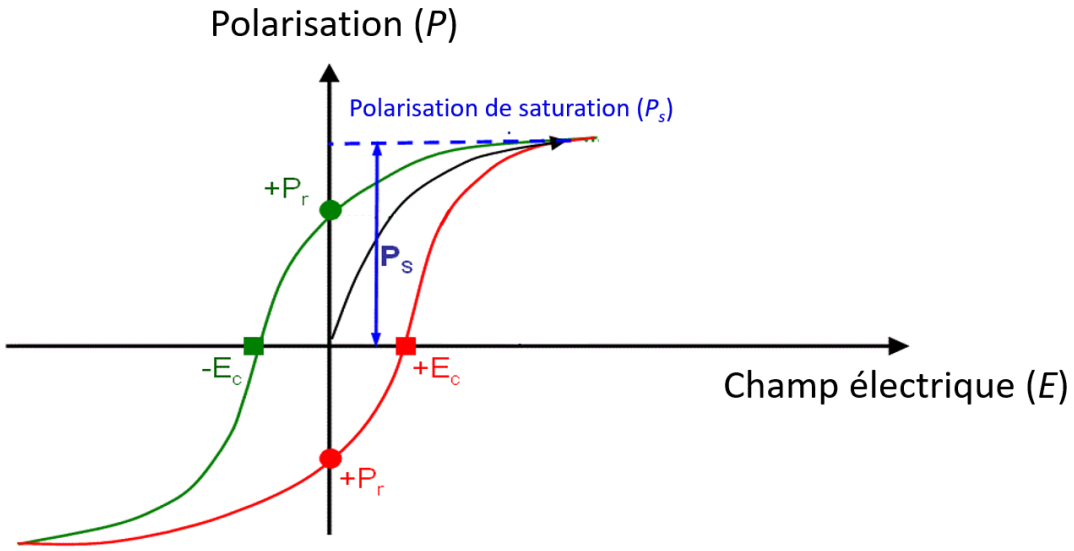


Figure 6 : Boucle d'hystérésis ferroélectrique.

Microscopiquement, la ferroélectricité est liée au décalage des barycentres des charges positives et négatives dans la structure cristalline du matériau. Cette propriété requiert donc des matériaux présentant une structure cristalline non-centro-symétrique.

Le GeTe est connu pour être un matériau ferroélectrique. Sa polarisation électrique a une valeur de 64 −70 µC.cm^{-2} et sa température de Curie est d'environ 670K pour le volume. Dans le GeTe(111), la polarisation spontanée est dirigée hors du plan (111) [9] [37] [39]. Pour les films minces, il existe deux cas différents de polarisations opposées : les surfaces riches en tellure (figure 7 (a)) et les surfaces riches en germanium (figure 7 (a')). Une différence de polarisation spontanée a été observée entre ces deux types de surface [9]. À noter que la surface favorable [40], ainsi que celle que l'on retrouve après la croissance de films minces [9] [41] [42], est celle riche en tellure. Pour les surfaces terminées par une couche de Te, la polarisation spontanée est dirigée vers la surface du film mince. Pour les surfaces terminées par une couche de Ge la polarisation spontanée est dirigée vers l'intérieur. La figure 7 (b) et la figure 7 (b') montrent respectivement les courbes d'hystérésis ferroélectrique de film de GeTe(111) terminé Te et terminé Ge, étudiées par microscopie à force piézoélectrique (PFM). L'état initial de polarisation entre les deux types de surfaces (point jaune) est opposé et donc le sens des boucles d'hystérésis également. Au-delà du contrôle par champ électrique, la stœchiométrie de la surface peut influencer la polarisation de surface, bien que celle du volume semble demeurer inchangée face à la stœchiométrie de surface [37].

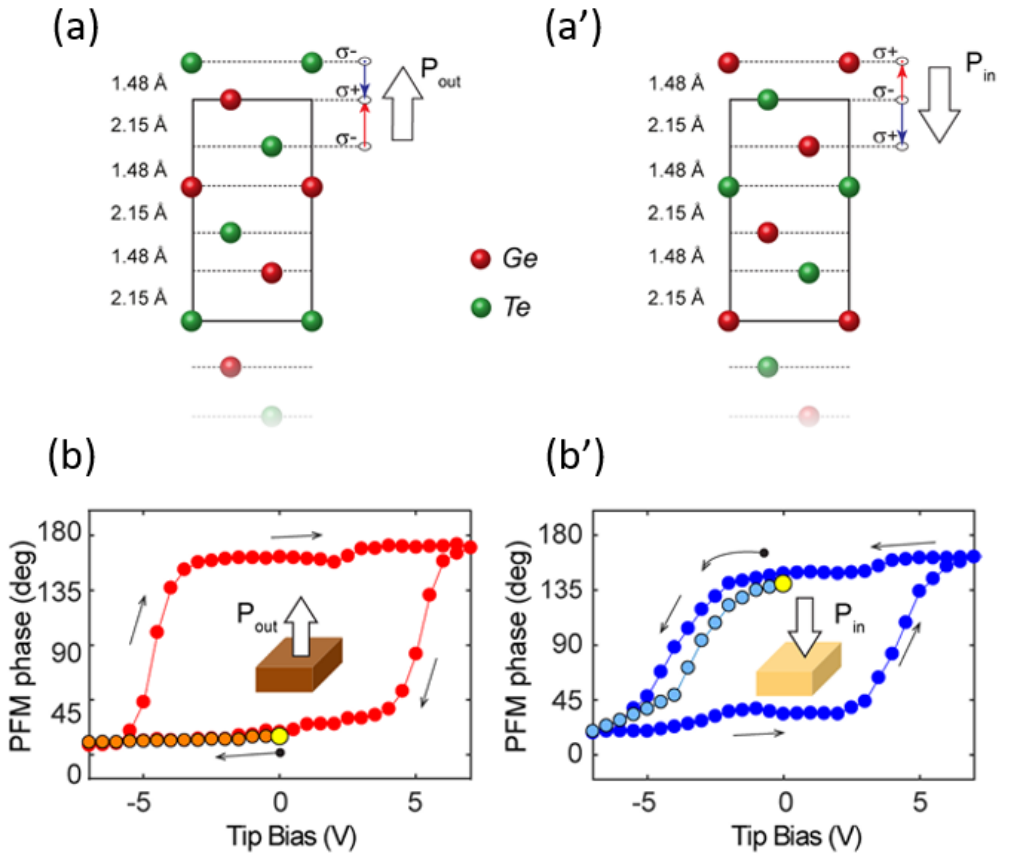


Figure 7 : (a) Surface énergétiquement favorable du GeTe : terminée Te. La polarisation est orientée hors du plan (111) (b) Boucle d'hystérésis ferroélectrique du GeTe pour une surface terminée Te mesuré par PFM. (a') Surface défavorable du GeTe : terminée Ge. La polarisation est orientée vers du plan (111) (b') Boucle d'hystérésis ferroélectrique du GeTe pour une surface terminée Ge mesuré par PFM. La polarisation est inversée par rapport à la surface terminée Te [9].

Une première estimation de la limite d'épaisseur de la ferroélectricité du GeTe(111) a été donnée par des mesures des spectroscopies Raman [43] [44]. La figure 8 montre les spectres Raman obtenus pour différentes épaisseurs (en bicouche (BL)) de GeTe épitaxiés sur Si(111). Les deux pics à 94 cm^{-1} et 140.3 cm^{-1} (8 bicouches) ainsi que les pics à 99.6 cm^{-1} et 144.6 cm^{-1} (6 bicouches), indiquent que le GeTe est dans sa phase α. Les clichés de diffraction RHEED des différentes épaisseurs sont également montrés. Ils indiquent une structure cristalline à partir de 6 bicouches, soit 2nm, caractérisée par la présence de tiges de diffraction. Le GeTe est cristallin et dans la phase α, au-delà de 2 nm, ce qui marque la limite de ferroélectricité pour des échantillons épitaxiés sur Si(111).

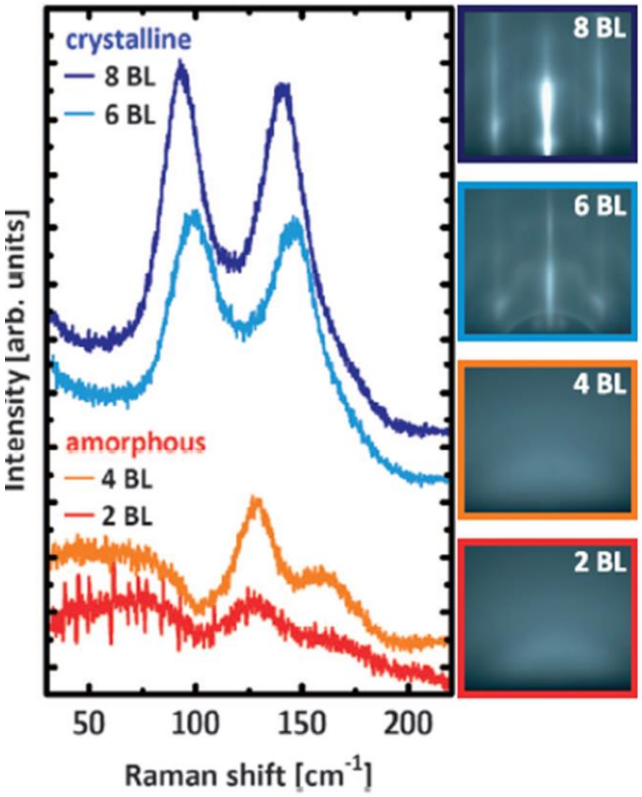


Figure 8 : Spectre Raman du tellurure de germanium, réalisé sur Si(111) pour différentes épaisseurs, montrant la limite de la cristallinité [43].

On notera cependant que l'ajout d'une couche d'antimoine permet d'améliorer la qualité cristalline du GeTe et notamment d'avoir un dépôt cristallin au début de la croissance ce qui pourrais étendre la limite de la ferroélectricité [22]. Dans cette thèse, la croissance de GeTe est réalisée avec l'ajout d'une couche d'antimoine dans ce but.

1.3.3. Effet Rashba géant

Outre des propriétés de ferroélectricité, le GeTe possède un effet Rashba géant, dû à la brisure de symétrie d'inversion de sa maille et a un fort couplage spin-orbite. L'effet Rashba dans le GeTe a été, dans un premier temps, prédit par Di Sante e*t al.* [8] via des calculs DFT. La valeur calculée de la constante Rashba est de $\alpha_R = 4.9\ eV.Å$. Cette valeur est d'un à deux ordres de grandeur supérieurs aux valeurs généralement observées, d'où le terme d'effet Rashba géant pour le GeTe. Par exemple pour l'interface InGaAs/InAlAs, la valeur de la constante Rashba est de 0.07 $eV.Å$ [45] et dans le cas de la surface d'or, qui a un fort effet Rashba, la valeur de la constante Rashba n'est que de 0.33 $eV.Å$ [46] . Plus la constante Rashba est élevée, plus la séparation des bandes en spin est importante, rendant les effets qui en découlent d'autant plus intenses comme la CSC, par exemple.

Comme attendue dans le cas de l'effet Rashba, la levée de dégénérescence en spin de la structure de bandes dans le GeTe est la plus importante dans le plan perpendiculaire à la brisure de symétrie c'est-à-dire le plan (111). Dans l'espace réciproque, cela correspond

aux directions AZ et ZU pour le volume et MΓ et ΓK pour la surface. La zone de Brillouin du GeTe est représentée sur la figure 9(a). La figure 9 (b), montre la structure de bandes du GeTe proche du niveau de Fermi, calculée par DFT le long du chemin A-Z-U et illustre l'effet Rashba dans le GeTe. La structure de bandes complète du GeTe, représentant les états de volume et de surface, calculée par DFT, est montrée sur la figure 9 (c) tandis que la structure de bandes résolue en spin (perpendiculaire au plan (111)) est montrée sur la figure 9 (d).

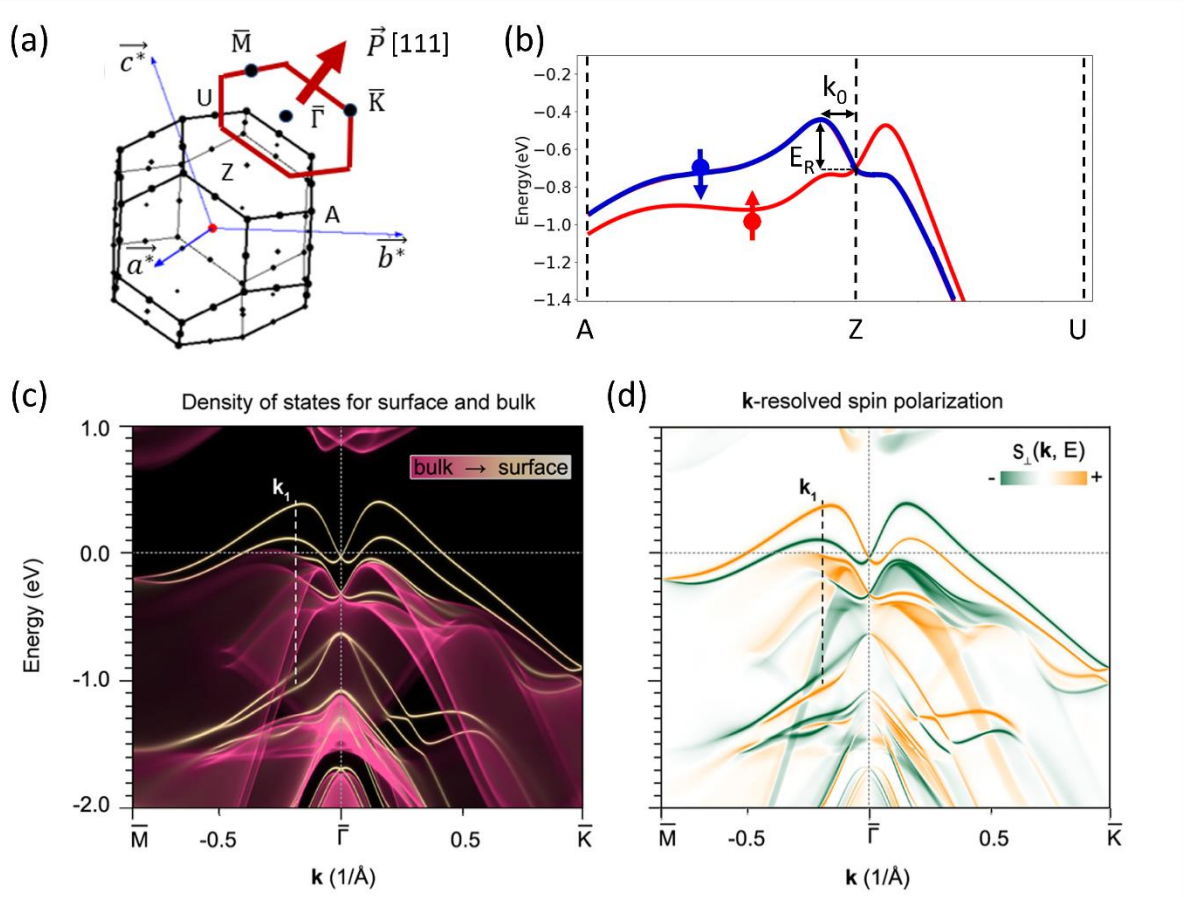


Figure 9 : (a) Zone de Brillouin du GeTe. (b) Structure de bandes proche du niveau de Fermi du GeTe calculée par DFT le long du chemin A-Z-U, illustrant l'effet Rashba. (c) Structure de bandes complète du GeTe montrant les états de volume et de surface. (d) Structure de bandes résolue en spin du GeTe [9].

L'effet Rashba géant du GeTe a été confirmé expérimentalement par des mesures de photoémission résolues en angles (ARPES), permettant la mesure de la structure de bandes [47]. La constante Rashba expérimentale, déterminée par la mesure du vecteur d'onde Rashba $k_0 = 0.14$ Å^{-1} et de l'énergie Rashba $E_R = 190\ meV$, est $\alpha_R = 4.2\ eV$. Å. Ce qui est proche de la valeur calculée par DFT. Les structures de bandes du GeTe mesurées le long des directions A-Z-A et U-Z-U sont respectivement montrées sur la figure 10(a) et la figure 10(b). On peut y voir les états de surface (S_1 et S_2) et de volume (B_1 et B_2) avec une nette séparation entre les bandes, due à l'effet Rashba.

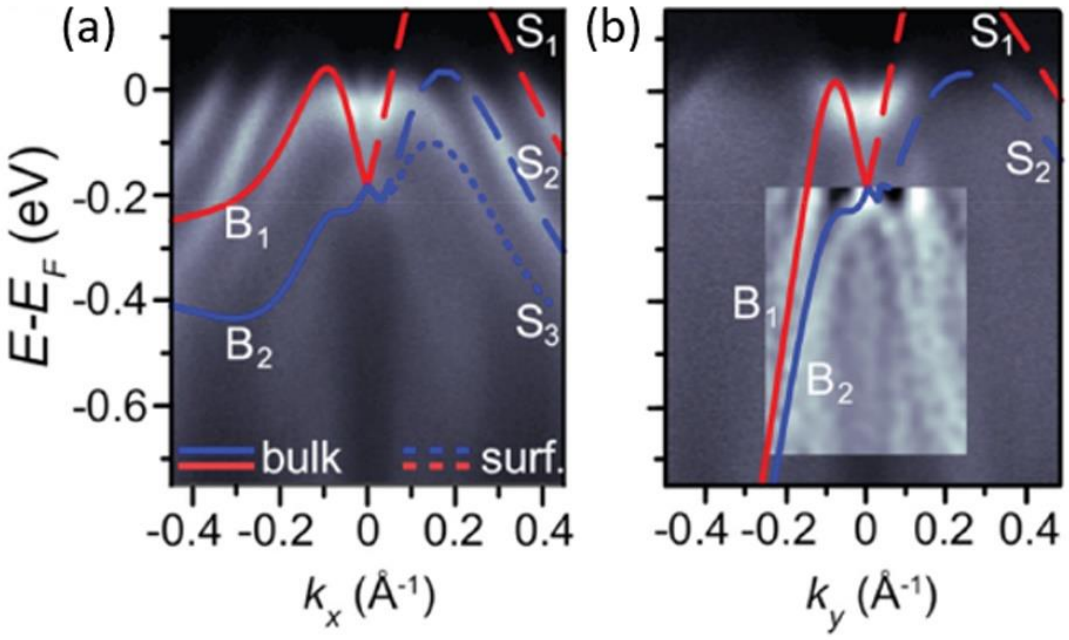


Figure 10 : Structures de bandes du GeTe mesurées par ARPES (a) dans la direction ZA (b) dans la direction ZU et calculées par DFT (lignes bleues et rouges). Les états de volume sont indiqués par les bandes B1 et B2 et les états de surfaces sont indiqué par les bandes S1 et S2 rendent compte de la levée de dégénérescence due à l'effet Rashba [48].

Dans une étude récente, la limite en épaisseur de l'effet Rashba a été estimée par extrapolation de données expérimentales comme étant 2.5nm pour le GeTe/Si(111) [21]. La figure 11 résume la dépendance en épaisseur de la constante de Rashba mesurée par ARPES sur des films minces de GeTe/Si(111). Ici, l'effet Rashba décroit en même temps que l'épaisseur du film. L'effet Rashba reste néanmoins présent jusqu'à 3nm avec une valeur de la constante de Rashba de α_R = 1,52 eV.Å mais disparaît au-delà. Un tel résultat est proche de ce qui a été conclu sur la base de la spectroscopie Raman. La cellule unitaire de GeTe devient centro-symétrique pour des épaisseurs inférieures à environ 2 nm ce qui fait disparaître l'effet Rashba. À une telle épaisseur, l'effet du substrat sur la structure cristalline ne peut pas être négligé. Comme dans le cas de la ferroélectricité, un dépôt d'antimoine sur le substrat de silicium avant la croissance pourrait étendre la limite de l'effet Rashba en permettant à la maille de GeTe de garder sa brisure de symétrie d'inversion. Ce sera l'objet des chapitres 6 et 7 de cette thèse, avec la caractérisation et la modélisation de la structure de bandes des films ultra-minces de GeTe.

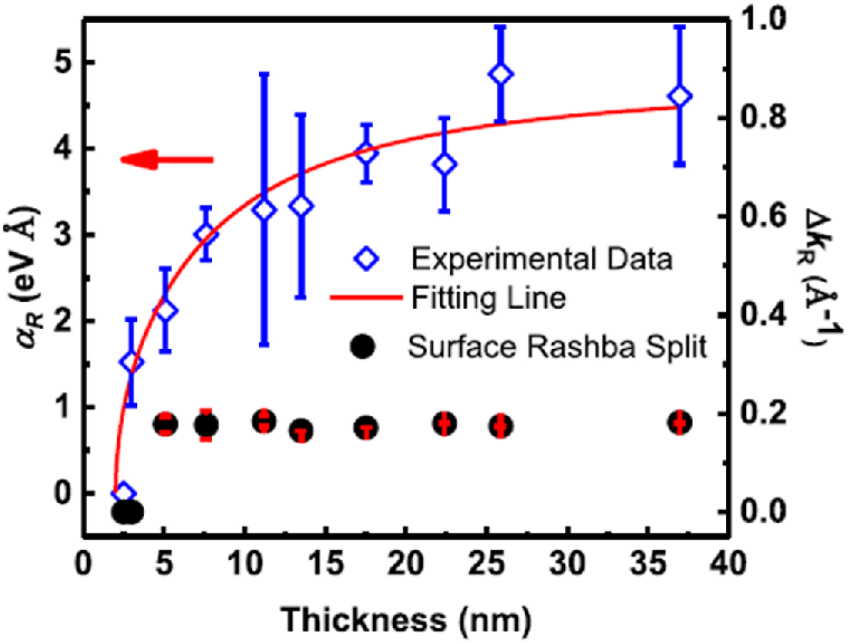


Figure 11 : Effet Rashba en fonction de l'épaisseur de la couche de GeTe/Si(111) [21].

1.3.4. Contrôle ferroélectrique de la texture en spin et de la conversion spin charge

Nous avons vu que la ferroélectricité et l'effet Rashba découlent de la brisure de symétrie de la maille de GeTe. Ces deux propriétés sont par ailleurs couplées. Il a été prédit en 2013 [8] puis confirmé expérimentalement en 2018 [9] [10] que la texture en spin induite par l'effet Rashba peut être contrôlée par l'inversion de la polarisation ferroélectrique via l'utilisation d'un champ électrique.

Pour cela, la texture en spin du GeTe, pour deux polarisations ferroélectriques opposées, a été mesurée par ARPES résolue en spin (SARPES). D'une part, la polarisation électrique a été modifiée en appliquant une tension électrique [10], et d'autre part, en changeant la stœchiométrie grâce à des recuits permettant la formation de surfaces riches en Ge ou Te [9]. Dans les deux cas, la polarisation en spin s'inverse entre les deux polarisations électriques.

La figure 12 montre les données ARPES résolues en spin obtenues sur deux échantillons de polarisations électriques opposées due à une différence de stœchiométrie [9]. Les figures (a-c) correspondent à un échantillon riche en Te (Ge39Te61) avec une surface terminée par une couche de Te, indiquant une polarisation électrique vers l'extérieur. Les figures (a'-c') correspondent à un échantillon riche en Ge (Ge46Te54) avec une surface terminée par une couche de Ge, indiquant une polarisation électrique vers l'intérieur. La polarisation en spin des bandes est opposée entre les deux échantillons, montrant que la texture en spin est manipulable via la polarisation ferroélectrique.

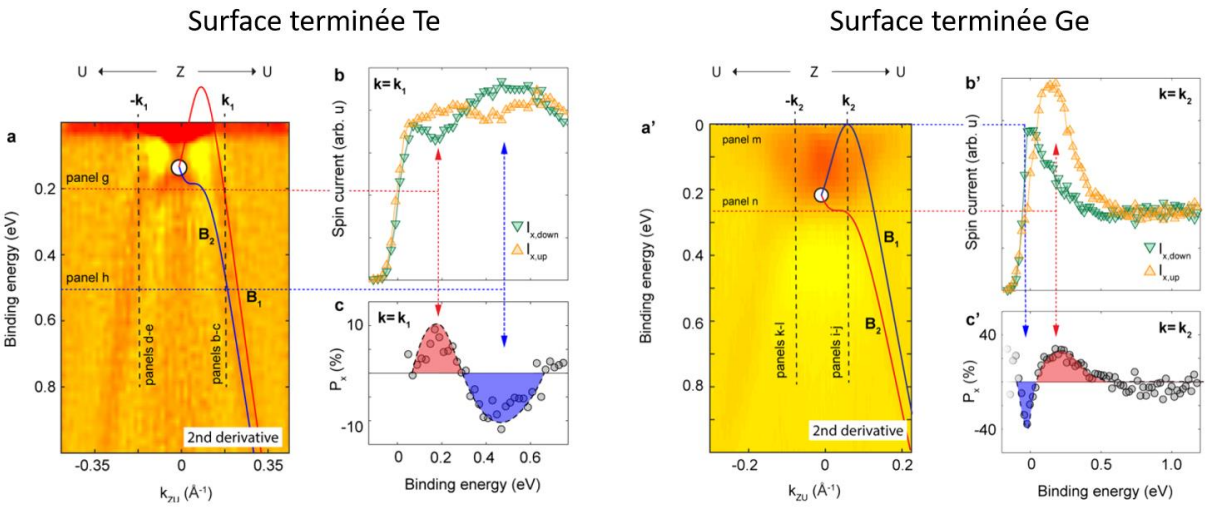


Figure 12 : ARPES résolue en spin des échantillons riches en Te et riches en Ge. Les figures a–c se réfèrent à l'échantillon riche en Te avec une polarisation électrique vers l'extérieur. (a) Bandes de volume calculées (ligne continue) le long de ZU (k_y) sur la 2ème dérivée du spectre ARPES. (b, c) Spectres spin-polarisés et asymétrie de spin à un vecteur d'onde k1 fixe indiqué sur la figure (a). Les deux pics correspondent à l'intersection des bandes Rashba de volume B1 et B2 avec la ligne pointillée verticale à k1 (panneau a). Les figures (a′–c′) sont les figures équivalentes pour l'échantillon riche en Ge avec une polarisation électrique vers l'intérieur. La texture en spin est inversée entre les deux échantillons [9].

Le contrôle de la texture en spin permet également de contrôler électriquement la CSC dans le GeTe et le FERSC en général. La CSC dans le GeTe a été démontrée expérimentalement en 2016 par Rinaldi *et al.* [49]. Le contrôle ferroélectrique de la CSC à température ambiante a été démontré expérimentalement en 2021 par Varotto *et al.* [11]. La figure 13 montre l'inversion du sens du courant de charge produit par la CSC en fonction de l'orientation ferroélectrique du GeTe. Un courant assez large de 10 et 20 $mAmT^2m^{-1}$ a été obtenue pour les directions ZA et ZU de l'espace réciproque. Une valeur qui pourrait être éventuellement augmentée jusqu'à 66 $mAmT^2m^{-1}$ et donc comparable à celle observée pour le platine [50] l'un des matériaux de référence pour la conversion spin-charge [51]. L'origine de la CSC dans le GeTe est attribuée à un effet hall de spin ce qui est en accord avec les résultats de simulation de la référence [52].

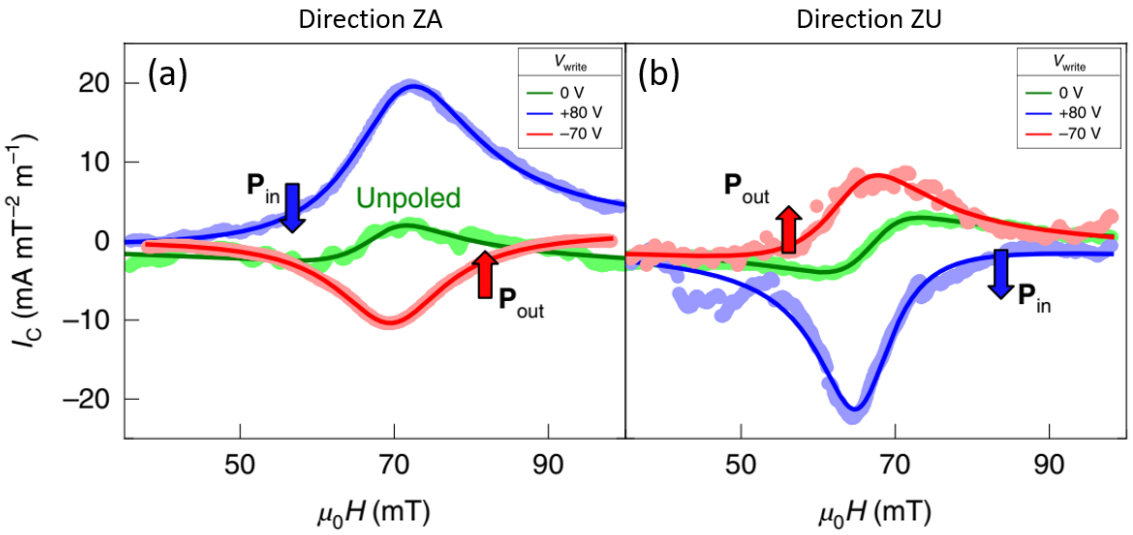


Figure 13 : Contrôle de la conversion spin charge dans le GeTe. Courant produit par la conversion spin-charge en fonction du champ magnétique appliqué sur le GeTe pour la direction ZA (a) et ZU (b) de l'espace réciproque, pour différentes polarisations ferroélectriques [11]. P_{in} correspond à une polarisation dans le plan du GeTe(111) et P_{out} à une polarisation hors du plan.

Par rapport aux systèmes 2D utilisant l'effet Rashba-Edelstein pour la CSC, le gros avantage du GeTe et des FERSC est leur non-volatilité permise par la ferroélectrique. La conversion spin-charge est également non volatile dans les matériaux ferromagnétiques mais demande des densités de courant importante pour être contrôlée. Le fait que la conversion spin-charge peut être actionnée par l'application d'un champ électrique dans les FERSC, offrent une consommation d'énergie largement réduite. Ainsi les FERSC ouvrent de nouvelles perspectives prometteuses pour intégrer différentes fonctionnalités au sein d'un même dispositif, en combinant l'injection/détection de spin permise par le SHE et la manipulation électrique du spin. L'une des possibilités applicatives serait la création d'un nouveau type de transistor de spin à effet de champ (spin-FET) contrôlable totalement électriquement [53]. Les spin-FETs [54], offrent un coup énergétique moins important pour les applications logiques que les transistors classiques et permettent un stockage de l'information plus important dans un espace moindre. Cependant, ils utilisent une couche ferromagnétique, ce qui les fait souffrir d'un signal de sortie faible. Un contrôle totalement électrique, ne nécessitant pas l'utilisation d'une couche ferromagnétique, permettrait d'avoir un signal de sortie plus important que pour les spin-FETs qui utilisent une couche ferromagnétique, tout en conservant un coup énergétique très faible.

1.4. Ditellurure de tungstène : un candidat à fort potentiel pour la spin-orbitronique

Pour des applications en spin-orbitronique basées sur le contrôle ferroélectrique d'un transport dépendant du spin, le ditellurure de tungstène (WTe_2) semble tout aussi prometteur que les FERSCs. Le WTe_2 est un semi-métal de la famille des dichalcogénures de métaux de transitions (TMDCs) possédant un fort couplage spin-orbite et une structure cristalline non-centro-symétrique. Cela lui offre, tout comme le GeTe, une structure de bandes polarisée en spin ainsi que de la ferroélectricité et permet une conversion spin-charge à température ambiante. Cependant le contrôle ferroélectrique de la conversion spin-charge dans le WTe_2 reste à prouver expérimentalement. De plus, en monocouche, le WTe_2 devient un isolant topologique exhibant un effet hall quantique de spin, effet particulièrement intéressant pour la spintronique.

1.4.1. Structure cristalline du WTe_2

Les TMDCs, de formule chimique MX_2, sont une famille de matériaux possédant une structure cristalline lamellaire composée de tricouches comprenant un plan de métaux de transition (M) inséré entre deux couches de chalcogènes (X). Les couches sont empilées les unes sur les autres et reliées par des liaisons de Van der Waals faibles. Ces dernières années, ils ont engendré un fort intérêt scientifique car les propriétés électroniques des films minces sont dépendantes du nombre de couches et ils peuvent être empilés entre eux pour former de nombreuses hétérostructures avec différentes propriétés permettant un grand nombre d'applications.

Parmi les TMDCs, le WTe_2 sous sa forme massive est le seul dont la phase T_d (groupe d'espace $Pmn2_1$) est énergétiquement favorable [12]. La phase T_d est caractérisée par une brisure de symétrie d'inversion, une maille orthorhombique ($\beta=90°$) de paramètre de maille c=14.07 Å [55], composée de trois couches de WTe_2 empilées (figure 14(a)). Cette structure montre une maille rectangulaire dans le plan de paramètre de maille a=3.496Å et b=6.282Å [55] (figure 14 (e)).

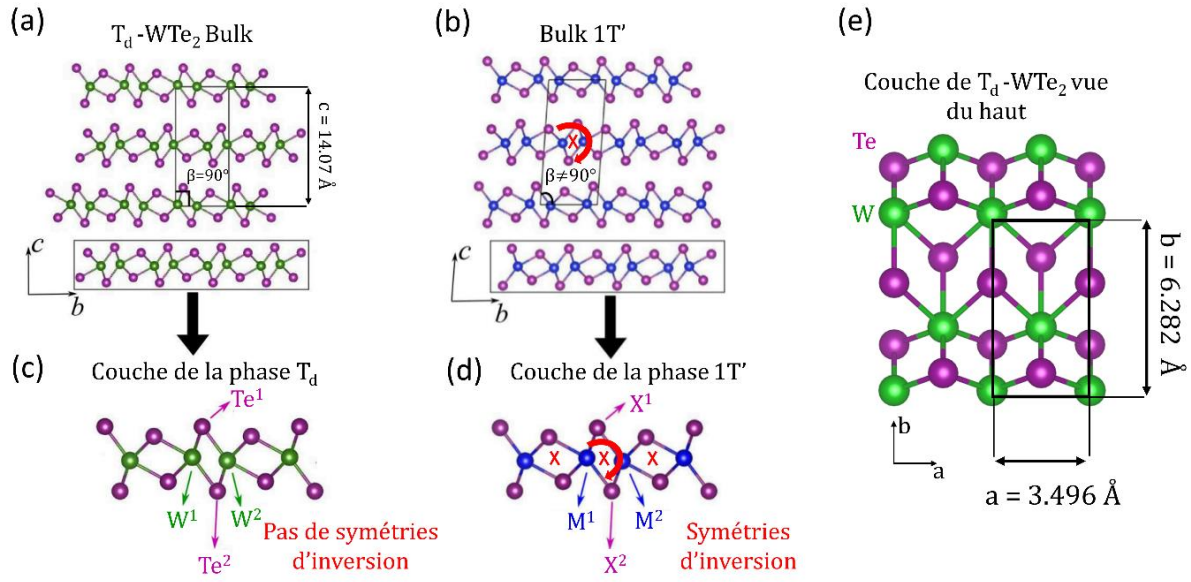


Figure 14 : Structure cristalline du WTe_2 massif : La phase T_d est la structure cristalline énergétiquement la plus favorable du WTe_2 (a). En comparaison la phase 1T' (b). Vue de côté d'une couche isolé de la phase T_d (c) et 1T' (d), montrant les centres d'inversion pour la phase 1T'. Il n'y a pas de centre d'inversion pour la phase T_d. (e) Vue de haut de la couche de la phase T_d.

Pour comparaison, la structure 1T' , caractérisée par une maille monoclinique (β≠90°), est montrée sur la figure 14 (b). L'empilement des couches de WTe_2 diffère entre ces deux phases. La maille 1T' est inclinée. Due à cette inclinaison, la maille 1T' est centro-symétrique et possède donc une symétrie d'inversion tandis que la maille T_d , ne possède pas de symétrie d'inversion.

Plus précisément les couches qui constituent les structures de volume sont légèrement différentes. Dans les couches de la phase T_d, les atomes W^1, W^2, Te^1 et Te^2 ne forment pas un parallélogramme parfait (les points médians entre W^1–W^2 et entre Te^1–Te^2 ne se chevauchent pas) (voir figure 14 (c)). Dans les couches de la phase 1T', les atomes M^1, M^2, X^1 et X^2 forment un parallélogramme parfait donnant lieu à une symétrie d'inversion. La phase T_d est au moins présente jusqu'à la bicouche de WTe_2 [56].

La monocouche de WTe_2 peut être décrite par la phase 1T'(figure 15(a)) et la phase T_d (figure 15 (b)) [56]. Cependant la structure 1T' a été majoritairement admise dans la littérature comme étant la phase de la monocouche [57] [58] [59] [20]. Comme pour les couches dans le volume, la monocouche 1T' présente une inversion de symétrie tandis que la monocouche $1T_d$ conserve une brisure de symétrie d'inversion. Les deux structures possèdent un plan miroir (M_a). (Les différences de position entre les atomes de la structure $1T_d$ par rapport à la structure 1T' sont exagérées sur la figure 15, pour mettre en évidence les différences entre les deux structures, sans quoi les deux structures sont visuellement semblables).

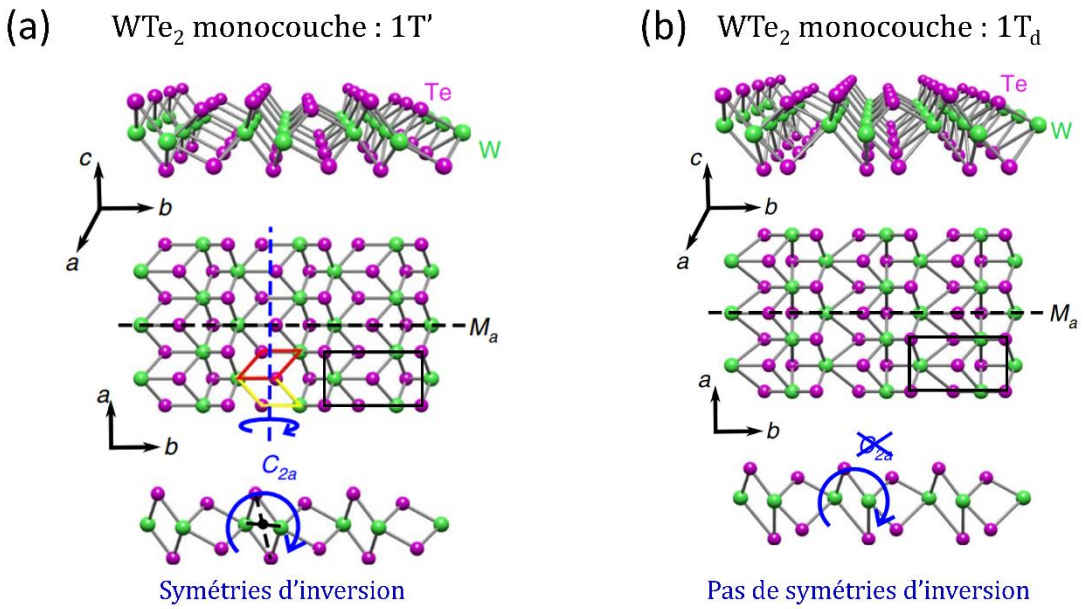


Figure 15 : Structure cristalline possible de la monocouche de WTe_2 : (a) monocouche 1T' (b) monocouche $1T_d$. Les différences entre les deux structures sont minimes. Elles sont alors exagérées, sur ces figures, pour être visibles. La monocouche 1T' possède une symétrie d'inversion tandis que la monocouche $1T_d$ non.

1.4.2. Structure de bandes polarisée en spin dans le WTe_2

La zone de Brillouin (BZ) ainsi que la surface de la zone de Brillouin (SBZ) du T_d-WTe_2 massif sont illustrées sur la figure 16 (a). Le WTe_2 est un semi-métal avec une structure électronique caractérisée par la présence de deux poches d'électrons et de trous, le long de la direction Γ-X, passant par le niveau de Fermi. La figure 16 (b) montre un schéma de la surface Fermi, mettant en évidence les poches d'électrons (vert) et de trous (bleu) reliées par des états de surface (rouge). La figure 16 (c) montre la structure de bandes de volume du T_d-WTe_2 mesurée par photoémission (ARPES) le long de la direction Γ-X et la figure 16(d) celle calculée par DFT (fonction spectrale). On y observe également les poches d'électrons et de trous (indiquées par des flèches), ainsi que leur croisement, caractéristique d'un semi-métal.

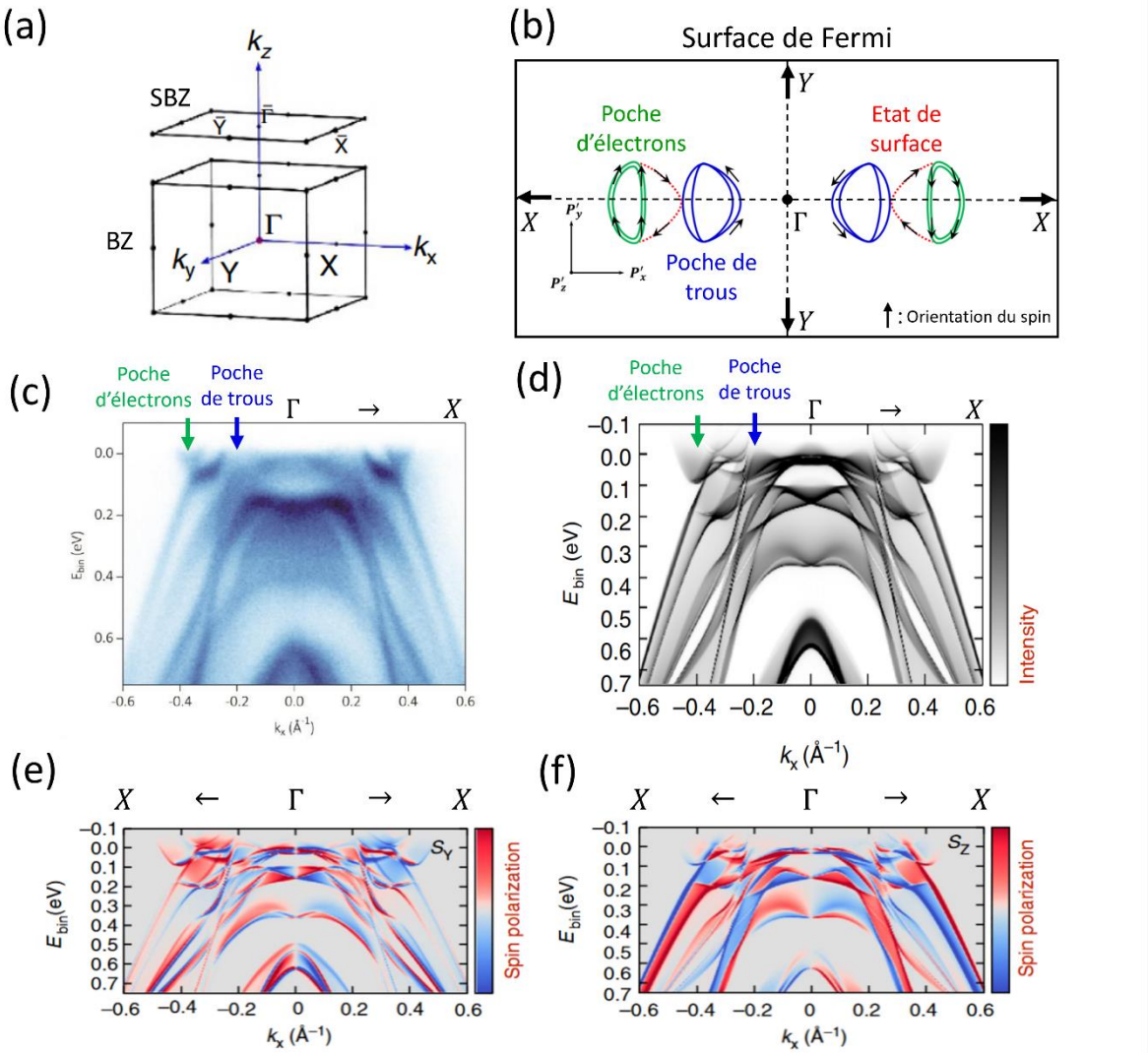


Figure 16 : (a) Zone de Brillouin et surface de la zone de Brillouin du WTe_2. (b) Schéma de la surface de fermi du WTe_2, montrant les poches de Fermi, les états de surfaces ainsi que leurs chiralités [13].(c) Structure de bandes du WTe_2 mesurée par ARPES le long de la direction Γ-X [14]. (d) Structure de bandes du WTe_2 calculée par DFT le long de la direction Γ-X [14]. (e) et (f) Structure de bandes du WTe_2 résolue en spin calculé par DFT le long de la direction Γ-X pour respectivement la polarisation en spin S_y et S_z [14].

L'absence de symétrie d'inversion dans la structure cristalline du WTe_2, combinée à son fort couplage spin-orbite, entraîne une levée de la dégénérescence en spin des états électroniques. Par conséquent, le WTe_2 présente une structure de bandes polarisée en spin. La figure 16 (e) et la figure 16 (f) montrent la structure de bandes du T_d-WTe_2 résolue en spin, calculée par DFT le long du chemin X-Γ-X, pour respectivement les composantes S_Y et S_Z du spin. Les poches de Fermi ainsi que les états de surface sont également polarisés en spin et ont une chiralité (rotation du spin dans le plan de la surface de Fermi) opposée d'un côté à l'autre du point Γ (figure 16 (b)). En outre, des expériences de spectroscopie de photoémission résolue en angle et en spin (SARPES) ont confirmé cette polarisation en spin, notamment la polarisation des poches de Fermi [13] [14]. Les mesures SARPES de la référence [14] sont montrées sur la figure 17.

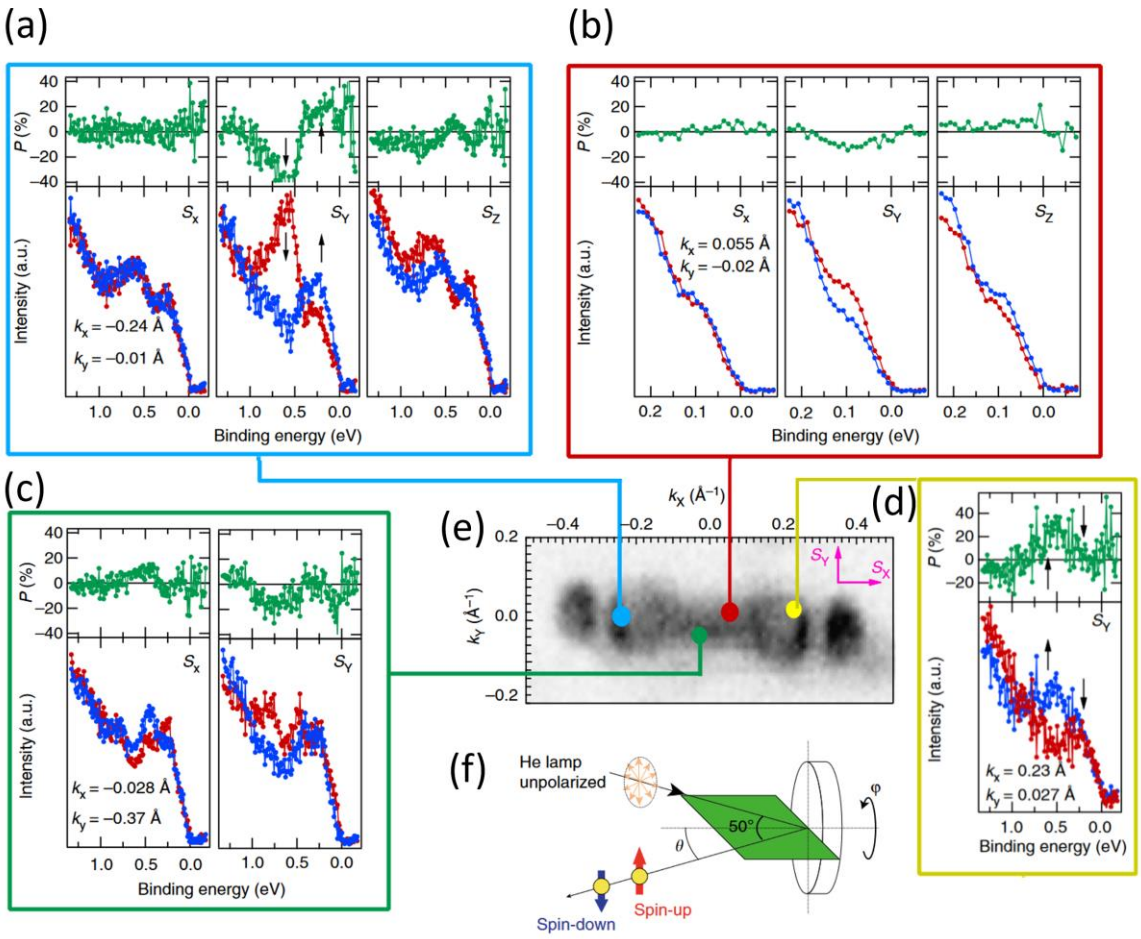


Figure 17 : Structure de bandes polarisée en spin expérimentale du T_d-WTe_2. (a-d) Spectres ARPES résolus en spin mesurés (courbes rouges et bleues) et polarisation de spin (courbes vertes) à quatre points k distincts comme indiqué en (e) ; (e) surface de Fermi expérimentale avec les positions correspondantes des mesures de spin ; (f) géométrie expérimentale de la configuration ARPES résolue en spin [14].

De par sa nature de TMDC, le WTe_2 a une structure de bandes et donc des propriétés électroniques dépendantes du nombre de couches [60]. Le WTe_2 devient notamment un isolant topologique en monocouche, exhibant un effet hall quantique de spin. Ce dont nous parlerons dans la section 1.4.5.

1.4.3. Ferroélectricité dans le WTe_2

Étant donné sa structure cristalline non-centro-symétrique, le T_d-WTe2, est un semi-métal polaire ce qui en fait un candidat pour être ferroélectrique. La ferroélectricité du T_d-WTe_2 massif, à température ambiante, a été observée expérimentalement en 2019 dans des feuillets épais exfoliés [15]. Le T_d-WTe_2 massif possède, une polarisation électrique spontanée, le long de la direction cristalline [001], pouvant être inversée par l'application d'un champ électrique. La figure 18(a) montre la boucle d'hystérésis ferroélectrique mesurée, par microscopie à force piézoélectrique (PFM), pour le T_d-WTe_2

massif. La figure 18 (b) et la figure 18 (c) montrent le changement de polarisation de la surface du WTe_2 après l'application d'une tension électrique.

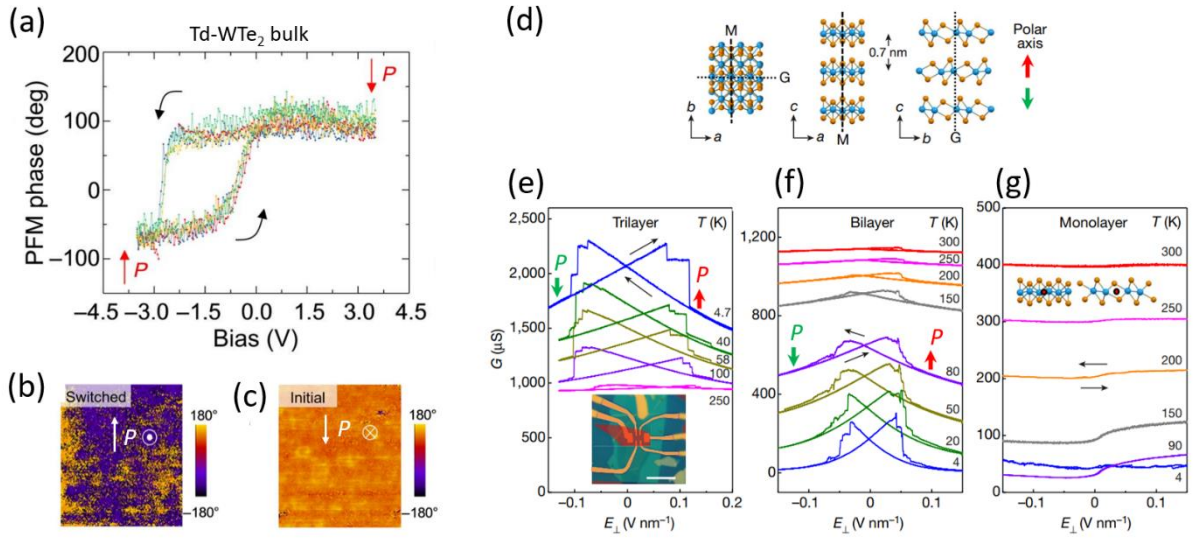


Figure 18 : (a) Boucle d'hystérésis ferroélectrique du T_d-WTe_2 massif mesuré par PFM [15] (b) et (c) changement de polarisation ferroélectrique de la surface (001) de WTe_2 après l'application d'un tension électrique, mesuré par PFM [15]. (d) Axes de polarisation ferroélectrique du WTe_2. Conductance G d'une tricouche de WTe_2 (e) et d'une bicouche exfoliée (f) en fonction de la polarisation électrique perpendiculaire. Les graphiques montrent une bistabilité associée à la polarisation électrique vers le haut (flèche rouge) ou vers le bas (flèche verte), caractéristique de la ferroélectricité, pour des températures de 4 K à 300 K. (g) Mesures similaires pour une monocouche exfoliée, ne montrant aucune bistabilité [16].

La ferroélectricité dans WTe_2 a également été mise en évidence expérimentalement dans des bicouches et des tricouches de WTe_2 exfoliées, jusqu'à la température ambiante [16]. Là aussi, une polarisation électrique réversible dans la direction [001] est observée. La figure 18 (d) illustre les axes de polarisation du WTe_2 (flèches rouge et verte). La figure 18 (e) et la figure 18 (f), montrent respectivement les mesures mettant en évidence le changement de polarisation ferroélectrique dans la bicouche et la tricouche de WTe_2, en fonction de la température. Cependant, la ferroélectricité n'a pas été observée dans le cas de la monocouche exfoliée, comme le montre la figure 18 (g).

La limite d'épaisseur de la ferroélectricité du WTe_2 semble donc être la bicouche. Cela peut s'expliquer par le mécanisme à l'origine de la ferroélectricité dans le WTe_2 : la polarisation dans le WTe_2 résulte d'un transfert de charges verticales entre les différentes tricouches, causé par un désalignement des atomes de tellure de part et d'autre de la direction [001]. La polarisation dépend ainsi de la translation des couches dans le plan et peut être inversée par un glissement des couches dans le plan [61] [62]. La figure 19 (a) représente ce mécanisme dans la bicouche de WTe_2, montrant les états de la polarisation ferroélectrique *P*, dans le plan, hors du plan et l'état intermédiaire (de polarisation nulle).

La figure 19 (b) et la figure 19 (c) montrent respectivement le mécanisme de changement de polarisation ferroélectrique pour la tricouche et pour les multicouches.

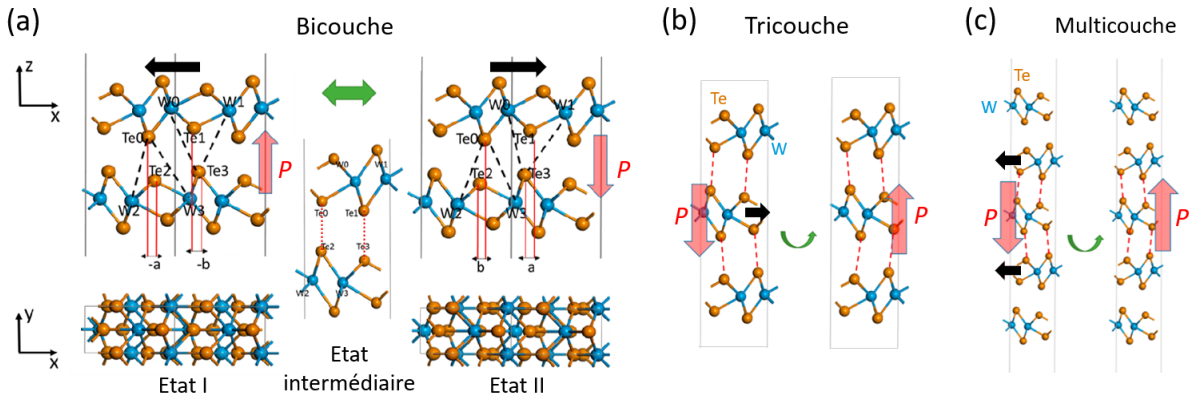


Figure 19 : Mécanisme de la ferroélectricité dans WTe_2 pour la bicouche (a), la tricouche (b) et les multicouches (c) [62].

On comprend alors que ce mécanisme ne peut exister pour la monocouche. Cependant, la ferroélectricité a seulement été étudiée chez des monocouches exfoliées de WTe_2 et reste à être étudiée pour des monocouches épitaxiées qui pourraient avoir des propriétés différentes. Étant donné la nature non-centro-symétrique de la structure T_d pour la monocouche, il demeure plausible que les monocouches de T_d-WTe_2 possèdent des propriétés ferroélectriques.

1.4.4. Potentiel contrôle ferroélectrique de la texture en spin et de la conversion spin-charge dans WTe_2

Nous avons vu que le WTe_2 possède une structure de bandes polarisée en spin et qu'il est ferroélectrique. Ces deux propriétés en font un candidat parfait pour le contrôle ferroélectrique de sa texture en spin, à l'instar du GeTe. Ceci est soutenu par des calculs DFT de la référence [61], montrés sur la figure 20. Ces calculs représentent la texture en spin proche du niveau de Fermi de la bicouche de WTe_2, calculée par DFT pour, deux états de polarisations ferroélectrique opposés $P\downarrow$ et $P\uparrow$. Ces calculs montrent que la polarisation en spin dans le plan (S_x,S_y) s'inverse lorsque la polarisation ferroélectrique est renversée (figure 20 (a), (b), (c) et (b)). La polarisation en spin hors du plan (S_z), quant à elle, ne change pas (figure 20 (e) et (f)).

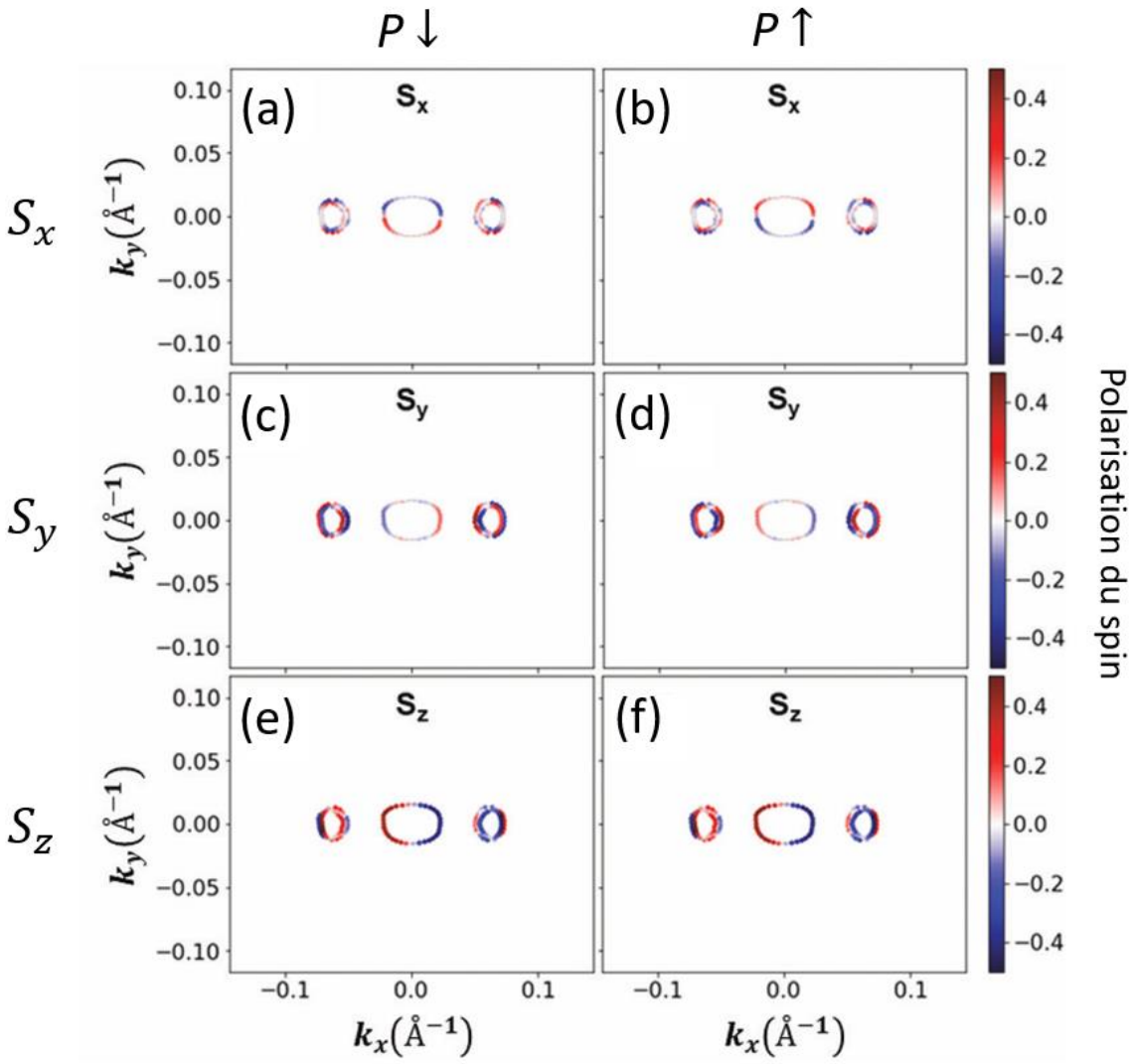


Figure 20 : Les textures de spin, calculées, près du niveau de Fermi pour deux états de polarisation opposés. La couleur représente la polarisation du spin [61].

La capacité du WTe_2 à convertir un courant de charge en un courant de spin et inversement a été démontrée expérimentalement. Il a été démontré expérimentalement l'existence d'un effet Hall de spin (SHE) et de l'effet inverse (ISHE) dans le WTe_2, à température ambiante [17] ainsi qu'une convention charge-spin non conventionnelle (différents du SHE) et le phénomène inverse également à température ambiante [18] (figure 21).

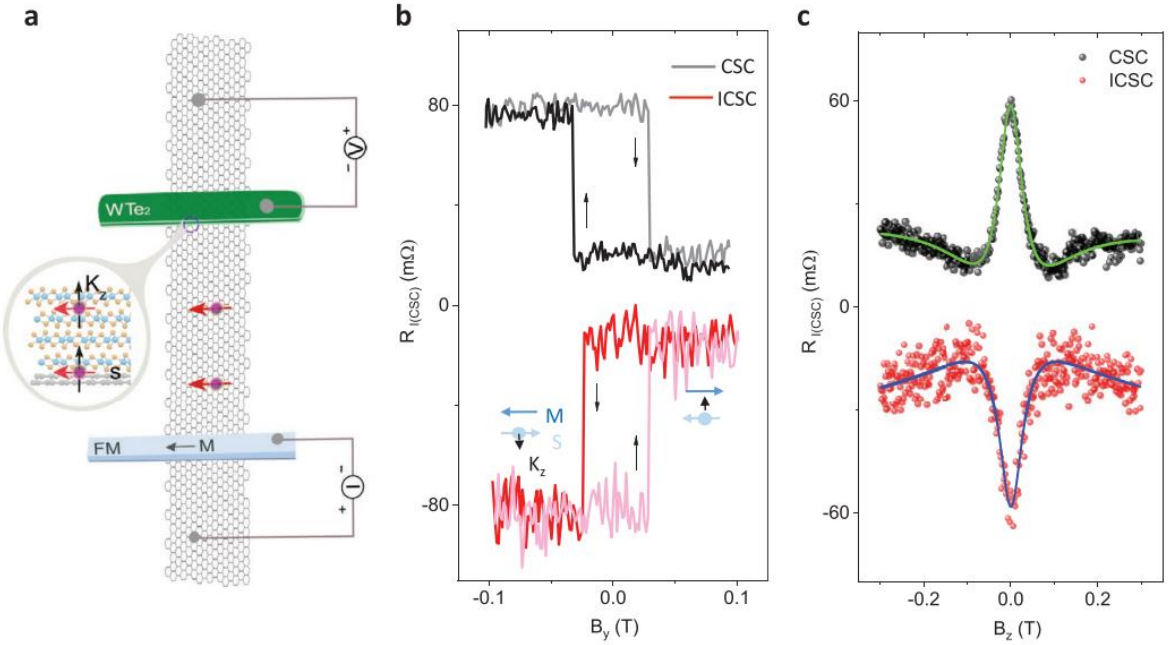


Figure 21 : Conversion spin-charge (CSC) et conversion spin-charge inverse (ICSC) à température ambiante dans le WTe_2. Schéma du setup expérimental (a). Un courant de spin est injecté dans le WTe_2 par un ferromagnétique (FM) sur graphène. Données expérimentales montrant la CSC et la ICSC (b, c). La variation de champ magnétique dans les directions B_y (b) et B_z (c) fait varier la résistance électrique, signe de la CSC et de la ICSC [18].

La conversion spin-charge dans le WTe_2 pourrait être contrôlée de façon ferroélectrique dans le WTe_2 massif et bicouche. La ferroélectricité permettrait de contrôler l'effet Rashba-Edelstein responsable de la conversion spin charge à température ambiante [19] (figure 22). Mais cela aussi reste à être prouvée expérimentalement.

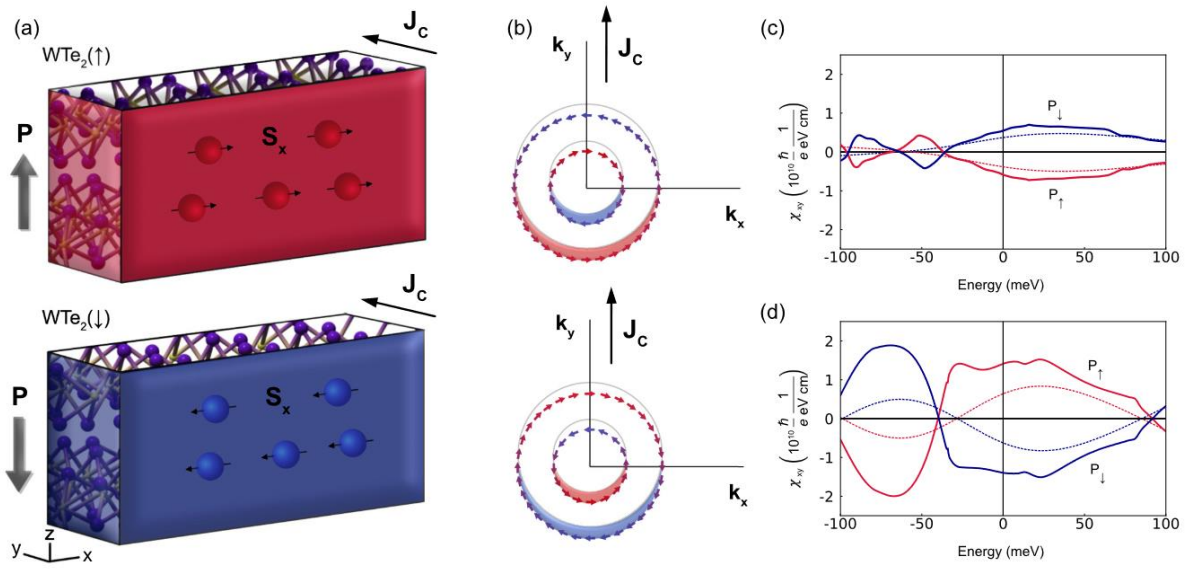


Figure 22 : Contrôle ferroélectrique de l'effet Rashba-Edelstein (ERE) dans WTe_2. (a) Illustration schématique de l'ERE dans WTe_2 pour les polarisations ferroélectrique P↑ et P↓. Dans les deux cas, le courant de charge circule le long de la direction *y* et l'accumulation de spin est parallèle ou antiparallèle à la direction *x*. (b) Représentation de l'ERE dans l'espace réciproque. Lorsque le courant circule le long de l'axe *y*, il induit un déséquilibre de spins le long de l'axe *x* noté χ_{xy} créant l'accumulation de spin. (c, d) Déséquilibre de spins χ_{xy} en fonction du potentiel chimique calculé pour le volume (15 Å) (c) et pour la bicouche de WTe_2 (d). Les courbes rouge et bleu correspondent à des états de polarisation ferroélectriques opposés respectivement P↑ et P↓. Les lignes pleines et en pointillés correspondent aux températures T=0K et T=300K, respectivement [19].

1.4.5. Effet Hall quantique de spin dans la monocouche de WTe_2

L'Effet Hall quantique de spin (Quantum Spin Hall Effect (QSHE)) est spécifiquement observé dans les isolants topologiques (IT) bidimensionnels, également désignés comme isolants à effet Hall quantique de spin (QSHI). Ces matériaux se distinguent par une conductance de Hall quantifiée ($G0=2e^2/h$) et sont caractérisés par un 'volume' isolant et des états de bord conducteurs et polarisés en spin (états de Hall quantique de spin).

Le QSHE est causé par une inversion des bandes électroniques formant un cône de Dirac, et de l'ouverture d'une bande interdite induite par le couplage spin-orbite. Cela

donne lieu à l'apparition de deux états de bord conducteurs non-triviaux de polarisation en spin opposée (figure 23 (a)) [63] [64].

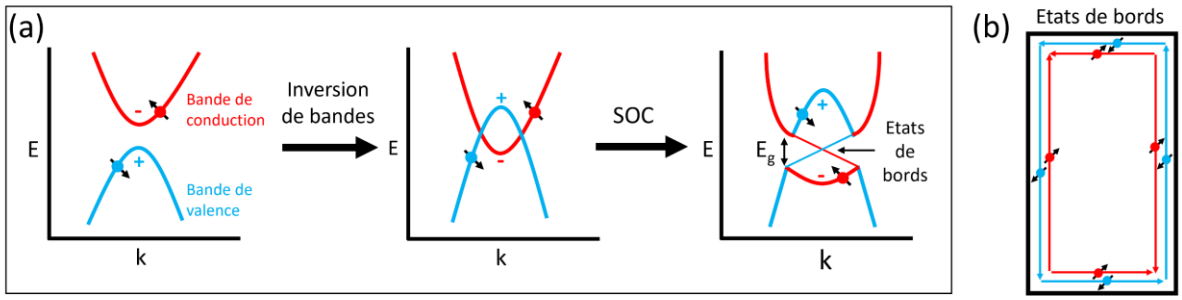


Figure 23 : Illustration de l'effet Hall quantique de spin. (a) Evolution de la structure de bande dans les isolants à effet Hall de spin quantique passant d'une phase topologiquement triviale à une phase non-triviale via l'inversion de bandes, puis l'ouverture du gap électronique due au couplage spin-orbite, et l'apparition des états de bords. (b) Etats de bords dans les isolants à effet Hall quantique de spin.

Ces états de bord sont responsables du transport dans les QSHI. Ainsi, le transport est quantifié et a lieu seulement aux bords du matériau. Les porteurs de charges de spin opposés se propagent dans des directions opposées, donnant lieu à des courants de spin (figure 23 (b)). Les états de bords sont protégés par la symétrie de renversement du temps. Le moment des porteurs de charges est verrouillé avec l'orientation de leur spin. Cela signifie qu'un porteur de charges ne peut pas changer de sens de propagation sans renverser son spin, une transformation impossible en l'absence d'un champ magnétique qui brise la symétrie par renversement du temps. Ces états de bord sont donc robustes face aux perturbations

Le QSHE est donc un effet prometteur pour un transport de spin sans dissipation dans le domaine de la spintronique [65]. Cependant, les applications basées sur le transport à température ambiante nécessiteraient la présence gap important afin d'avoir une conduction purement due aux états de bords. Des mesures de transport à température ambiante des états de bord associés au QSHE n'ont pas encore été réalisées expérimentalement à ce jour. En outre, du fait de leur robustesse face à la perturbation, les états de bord du QSHE sont également très prometteurs pour la réalisation de qubits dans le domaine de l'informatique quantique [65].

La monocouche de WTe_2 a été prédite pour devenir un QSHI [57] La structure cristalline de la monocouche de WTe_2 est une version distordue de la structure 1T des TMDCs [66]. Cette distorsion, par rapport à la structure électronique de la phase 1T (figure 24 (a)), cause l'inversion de bande (figure 24 (b)), rendant le WTe_2 topologiquement non-trivial et le couplage spin-orbite ouvre un gap d'énergie faisant du WTe_2 un QSHI (figure 24 (c)). La structure de bandes du WTe_2 monocouche est alors caractérisée par la présence de deux cônes de Dirac inclinés, qui sont des poches d'électrons, et d'une poche de trous, séparés par un gap, le long de la direction X- Γ-X.

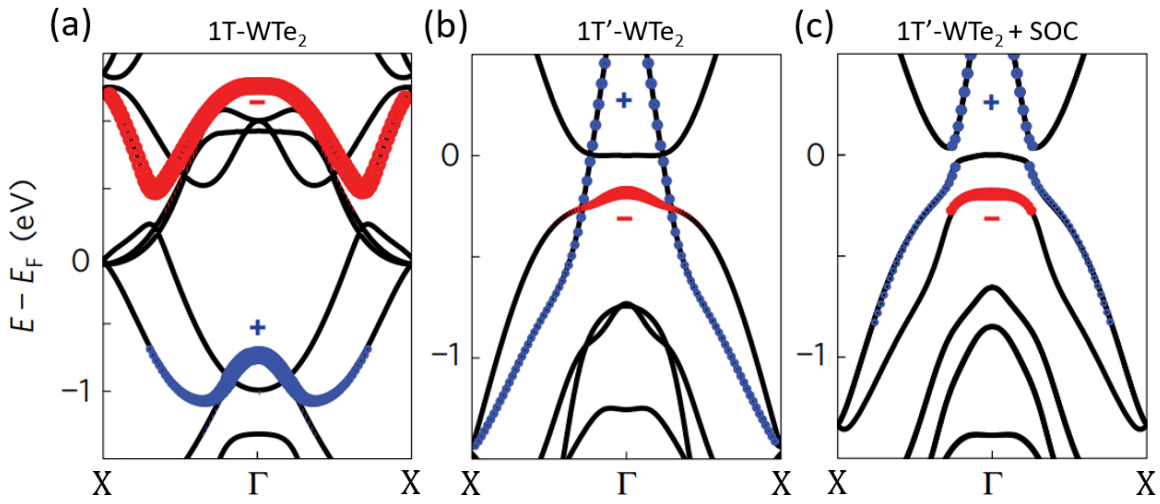


Figure 24 : Structures de bandes calculées du WTe_2 le long de la direction X- Γ-X montrant l'évolution du 1T-WTe_2 (a) au 1T'-WTe_2 sans SOC (b) montrant l'inversion de bandes, puis l'ouverture du gap dû au SOC pour le 1T'-WTe_2 (c). Les bandes pointillées rouges et bleues mettent en évidence les deux bandes impliquées dans l'inversion de bande [20].

Plusieurs mesures expérimentales, confirment la nature de QSHI de la monocouche de WTe_2. Tang *et al.* [20] ont mesuré la structure de bandes d'une monocouche de WTe_2 épitaxiée sur une bicouche de graphène, par photoémission résolue en angle (ARPES), le long de la direction X- Γ-X (figure 25 (a)). Ces mesures ont mis en évidence la présence de deux poches d'électrons, faiblement visibles, et d'une poche de trous, passant par le niveau de Fermi. À l'aide d'un dépôt de potassium, pour doper en électrons le matériau et descendre les bandes vers des énergies de liaisons plus importantes, les bandes de conduction ont été rendues plus visibles (figure 25 (b)), permettant la mise en évidence de la séparation des bandes de conduction et de valence et donc du gap electronique (figure 25 (c)), caractéristique des QSHI. La largeur du gap comprise entre 55 ± 20 meV (intrinsèque) et 45 ± 20 meV (dopé) est d'un ordre de grandeur supérieur aux valeurs observées dans les puits quantiques montrant un QSHE [64] [67], ce qui souligne le potentiel de la monocouche de WTe_2 en tant que QSHI.

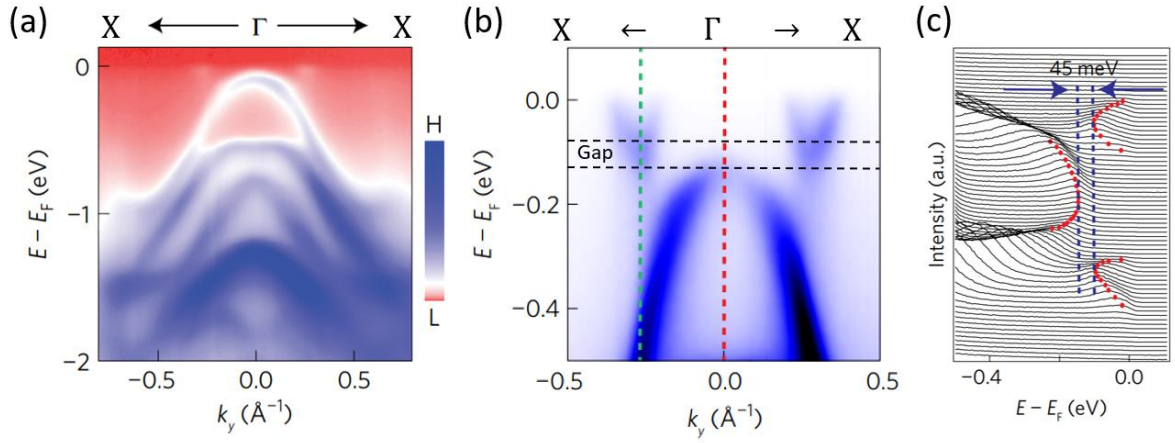


Figure 25 : (a) Structure de bandes de la monocouche de WTe_2 mesuré par ARPES le long de la direction X- Γ-X. (b) (a) Structure de bandes, mesurée par ARPES le long de la direction X- Γ-X, de la monocouche de WTe_2 dopée avec une couche de potassium pour abaisser le niveau de Fermi et mettre en évidence les poches d'électrons. (c) Gap d'après les données de la figure (b) [20].

La présence d'états de bord conducteurs dans les monocouches de WTe_2 a été montrée par des mesures de transport, jusqu'à environ 100K, sur des échantillons exfoliés [68] [69]. Une conductance de $\sim e^2/h$ par bord disparaissant sous l'effet d'un champ magnétique a été mesurée. Ce comportement est en cohérence avec l'effet Hall quantique de spin. La présence d'états de bord n'a pas été mesurée pour la bicouche. Les états de bord de monocouche de WTe_2 épitaxiés, ont été observés par microscopie à effet tunnel (imagerie et spectroscopie), montrant une nette différence par rapport aux états de volume (figure 26 (a) et (b)) [20] [69]. De plus, des mesures de microscopie d'impédance micro-ondes (jusqu'à 77K), une technique de microscopie permettant de visualiser la conductivité électrique locale d'un matériau, ont permis de visualiser les états de bords sur des monocouches de WTe_2 exfoliées (figure 26 (c)) [70].

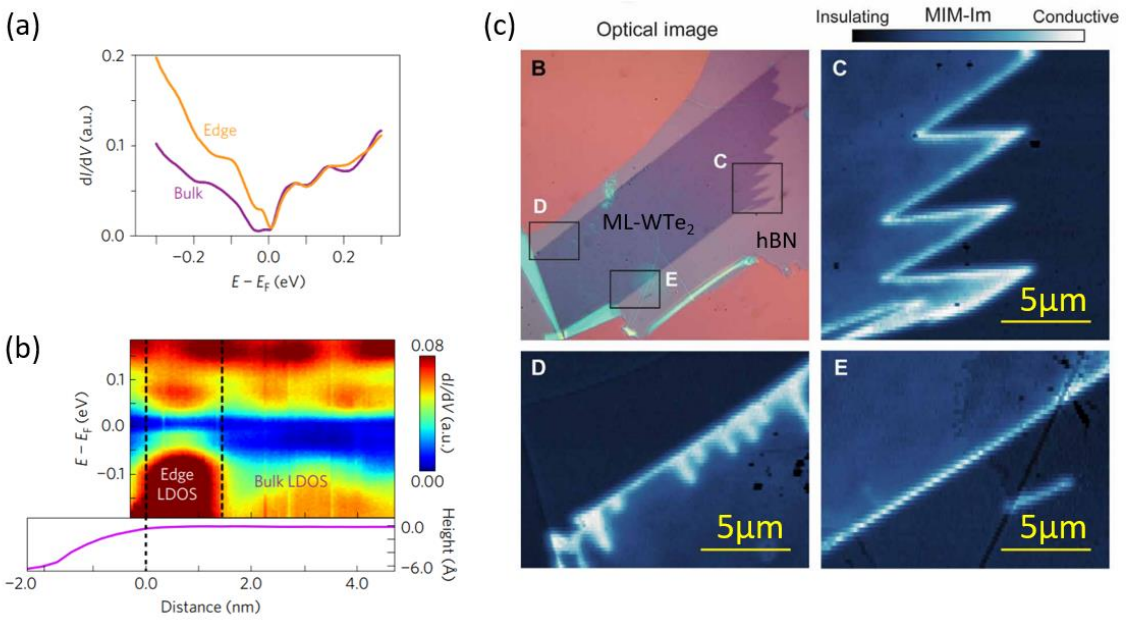


Figure 26 : Mesures expérimentales des états de bords du WTe_2. (a) et (b) états de bord mesurés par spectroscopie tunnel [20] (a) dI/dV des états de bords (orange) et de volume (violet) de la monocouche de WTe_2. (b) dI/dV pris à travers le bord d'un îlot monocouche de WTe_2 (haut) et profil de hauteur correspondant (bas), mettant en évidence une densité d'état local différente au bord de l'îlot. (c) Etats de bord de monocouche exfoliée de WTe_2 mesurés par microscopie d'impédance micro-ondes [70].

1.4.6. Croissance épitaxiale de WTe_2

Dans la plupart des études rapportées, les mono ou multicouches de WTe_2 (et des TMDCs en général) sont obtenues par exfoliation mécanique ou chimique à partir de cristaux massifs. Du point de vue de la fabrication d'échantillons et applicatif, des méthodes de fabrication comme des dépôts chimiques en phase vapeur (CVD) ou l'épitaxie par jets moléculaires (MBE), sont beaucoup plus viables, en offrant des

conditions de croissance reproductibles et de grandes surfaces de dépôts. Des films minces de WTe_2 ont été obtenus par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [71], mais cette technique peut entraîner un niveau élevé d'impuretés et de défauts structurels. En revanche, l'épitaxie par jets moléculaires (MBE) offre en général la meilleure qualité de film réalisable grâce à l'environnement en ultra vide (UHV). La MBE permet également un contrôle très précis de l'épaisseur des couches (à la monocouche près), permettant l'étude des propriétés électroniques en fonction du nombre de couches. De plus, parce que les TMDCs sont des matériaux lamellaires, il est possible de réaliser une épitaxie dite van der Waals, sur d'autres matériaux 2D [72][73][74] permettant de limiter les contraintes dans les films minces. La MBE offre également la possibilité de créer des hétérostructures avec d'autres TMDCs.

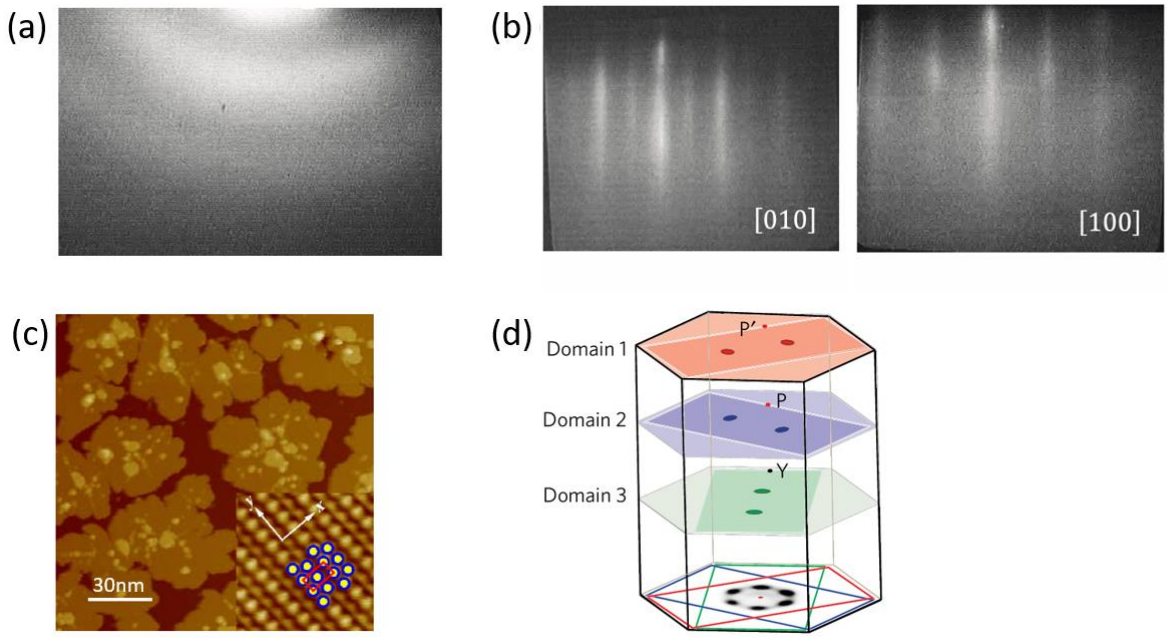


Figure 27 : (a) Film WTe_2 amorphe dû à un déficit en Te. Le cliché de diffraction RHEED montre des anneaux de Debye indiquant une croissance amorphe [75]. (b) WTe_2 cristallin. La croissance est réalisée avec un ratio Te :W de 800 :1 permettant de ne pas avoir de déficit en Te [75]. Les clichés de diffraction RHEED montrent des tiges indiquant la croissance cristalline. (c) Image STM d'une monocouche de WTe_2 réalisé par épitaxie par jet moléculaire [76]. (d) Surface de Fermi de la monocouche de WTe_2 mesuré par ARPES composé de 6 poches d'électrons mettant en évidence la présence de 3 domaines équivalent tournés de 120° les uns par rapport aux autres [20].

L'épitaxie par jets moléculaires de WTe_2 est un défi en raison, notamment de la difficulté d'incorporer le tellure, rendant la couche amorphe (figure 27 (a)). Walsh et al. [75] ont réussi à faire croître du WTe_2 cristallin de plusieurs couches d'épaisseurs, sur différents substrats van der Waals (MoS_2, HOPG et Bi_2Te_3), en utilisant un flux de Te 800 fois supérieur au flux de W grâce à un système d'interruption du flux de W (figure 27 (b)).

En outre, le nombre d'études sur la croissance du WTe_2 par épitaxie par jet moléculaire reste limité. La plupart des études se concentre sur la croissance de la monocouche,

négligeant la croissance par MBE d'épaisseurs supérieures, et la largeur des îlots se limite généralement à ~ 30-50 nm (figure 27 (b)) [20] [77] [78][76].

Par ailleurs, ces études ont révélé, dans le WTe_2 épitaxié sur bicouche de graphene [20], la présence de six poches d'électrons au niveau de la surface de Fermi (figure 27 (d)), ainsi que la présence de 3 domaines équivalents tournés de 120° les uns par rapport aux autres. De la même façon, l'étude expérimentale de la structure de bandes de WTe_2 épitaxié reste limitée à la monocouche (voir partie 1.4.5).

1.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons abordé une nouvelle approche de la spintronique se basant sur l'utilisation de la ferroélectricité plutôt que du ferromagnétisme pour le contrôle des propriétés dépendantes de spin. L'avantage d'une telle approche est la non-volatilité offerte par la ferroélectricité et une consommation énergétique 1000 fois moins importante qu'avec un contrôle ferromagnétique. Cette approche se base sur l'utilisation de matériaux possédant une structure cristalline non-centro-symétrique, nécessaire à la ferroélectricité, et un fort couplage spin-orbite. Dans ce contexte, une nouvelle classe de matériaux particulièrement prometteuse, dont le GeTe est le membre historique, les semi-conducteurs ferroélectriques à effet Rashba (FERSC), a émergé. Par ailleurs, les dichalcogénures de métaux de transition (TMDCs) de structure cristalline T_d non-centro-symétrique comme le WTe_2, semblent tout aussi prometteurs.

Ainsi, nous avons abordé les différentes propriétés du GeTe et du WTe_2 ainsi que les connaissances actuelles sur le contrôle ferroélectrique d'un transport dépendant du spin. Le contrôle ferroélectrique de la texture en spin et de la conversion spin-charge dans le GeTe a été démontré expérimentalement. Ces contrôles sont rendus possible par la présence d'un effet Rashba géant dans le GeTe dont la limite en épaisseur pour GeTe/Si(111) est de 2.5nm. Cependant, cette limite pourrait être étendue grâce à l'ajout d'une couche d'antimoine sur le substrat avant la croissance de GeTe. Quant au WTe_2, il possède les deux propriétés clefs pour le contrôle ferroélectrique de sa texture en spin que sont une structure de bandes polarisée en spin et la ferroélectricité présente jusqu'à la bicouche. La conversion spin-charge à température ambiante a également été montrée expérimentalement dans le volume de WTe_2. La manipulation ferroélectrique de la texture en spin et de la conversion spin-charge dans le WTe_2 semble possible, comme le montrent les simulations numériques. Cependant, cela reste à être prouvé expérimentalement. En outre, les propriétés électroniques du WTe_2 sont dépendantes du nombre de couche. Il devient notamment un isolant topologique en monocouche.

2. Méthodes expérimentales

Dans ce chapitre, nous décrivons le dispositif expérimental et les techniques de mesures principales utilisées pour la croissance et la caractérisation des échantillons de GeTe et WTe_2. La première partie du chapitre est dédiée à la description de la chambre de croissance dans laquelle les échantillons à base de Te sont réalisés par épitaxie par jet moléculaire. La seconde partie est dédiée à la description du microscope à effet tunnel utilisé pour la caractérisation morphologique de la surface des échantillons. Finalement, le principe de la spectroscopie par photoémission résolue en angle (ARPES) est abordé dans une troisième partie. Les mesures ARPES ont été réalisées au synchrotron SOLEIL sur la ligne de lumière CASSIOPEE.

2.1. Chambre de croissance

La croissance des échantillons de WTe_2 et GeTe est réalisée par épitaxie par jet moléculaire (MBE). La MBE est une technique de croissance épitaxiale consistant à sublimer un ou plusieurs matériaux vers un substrat pour y faire croître des couches d'épaisseur contrôlée (quelques Å à quelques µm) de matériaux cristallins ayant une très bonne qualité cristalline. La contrepartie est que la MBE est caractérisée par une vitesse de croissance faible par rapport à d'autres techniques de dépôt (ex : sputtering, CVD, etc…), ici entre 3 nm et 40 nm par heure pour le GeTe et de l'ordre d'une couche atomique par heure pour le WTe_2.

La chambre de croissance dans laquelle les échantillons sont réalisés est montrée sur la figure 28(a). Elle est équipée d'un manipulateur avec 5 degrés de liberté pour le positionnement et l'orientation du porte-échantillon (voir figure 28(a) et (c)), de trois cellules à effusions (Knudsen Cell, MBE Komponenten) pour les dépôts par évaporation de Sb, Ge et Te, un évaporateur à faisceau d'électrons pour le dépôt du W (MBE Komponenten) et d'une balance à quartz pour la calibration du flux des sources. Une pression de base de l'ordre de 5.10^{-10} torr (ultra haut vide (UHV)) est maintenue dans la chambre de croissance par une pompe ionique (300 l/s) et une pompe à sublimation en titane. Pour atteindre l'UHV, l'enceinte est d'abord pompée jusqu'à un vide secondaire (10^{-6}-10^{-7}Torr) à l'aide d'une pompe turbo-moléculaire couplée à une pompe primaire puis subit un étuvage (>24h, 100-150°C), éliminant les adsorbats des espèces les plus volatiles (H_2O, N_2, …). En cours d'étuvage, la pompe ionique est activée et les différentes sources de matériaux ainsi que le porte-échantillon, avec généralement un échantillon factice en métal réfractaire, sont dégazé. Cela permet d'atteindre l'UHV. L'introduction des échantillons dans l'enceinte UHV est réalisée, en moins de 30 minutes grâce à un système « load-lock » (Elmitec GmbH). Le choix a été fait d'isoler cette chambre de croissance de l'autre ensemble UHV du groupe (LEEM-STM) en raison de la diffusion importante du Te

sur les parois des ensembles UHV, y compris, à température ambiante et dont la conséquence est la contamination au Te des différentes chambres connectées. Néanmoins, étant donné l'utilisation d'un porte-échantillon identique à celui utilisé dans l'ensemble LEEM-STM, cette chambre de croissance reste compatible avec les autres techniques de caractérisations employées dans le groupe via l'utilisation d'une valise de transfert UHV.

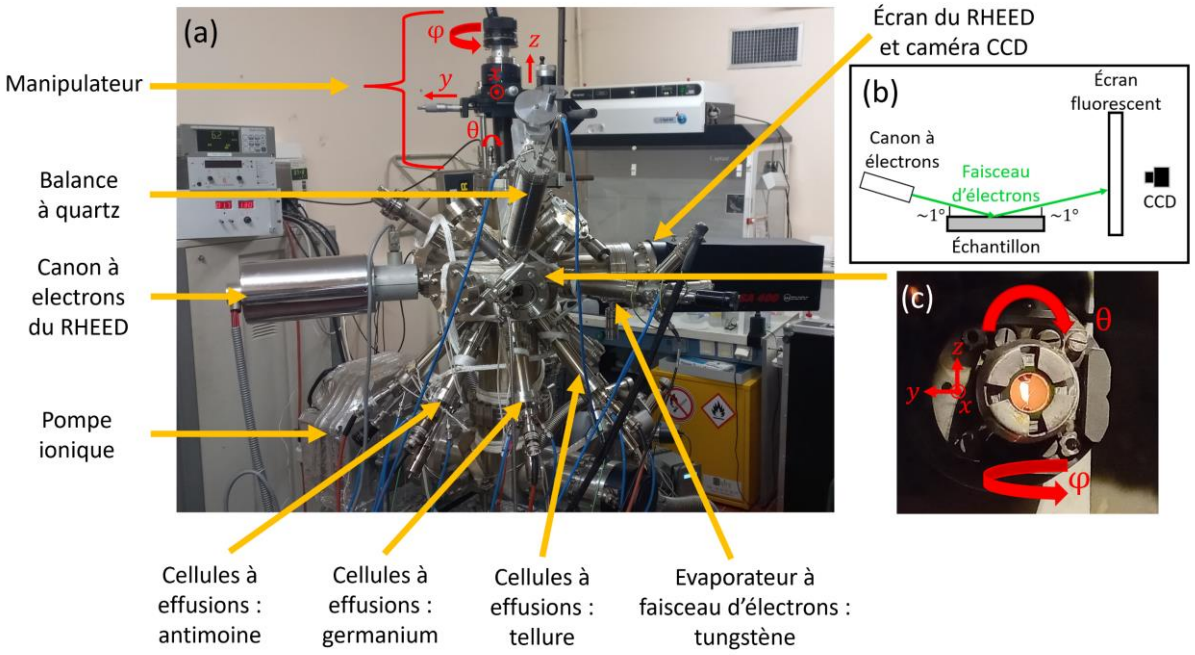


Figure 28 (a) Chambre de croissance MBE. (b) Schéma représentatif du RHEED. (c) Echantillon, monté sur un porte-échantillon en position de dépots, dans la chambre de croissance.

La chambre de croissance est également équipée d'un canon à électrons permettant le suivi *in-situ* de la croissance par diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED). Le RHEED est une technique de diffraction de surface. Un faisceau d'électrons est émis par un canon à électrons avec une incidence rasante (~1°) sur l'échantillon. Le faisceau d'électrons est ensuite diffracté par les rangées atomiques présentes à la surface de l'échantillon. Les électrons diffractés sont capturés par un écran fluorescent permettant ainsi d'obtenir le cliché de diffraction RHEED qui est ensuite enregistré par une caméra CDD (voir figure 28 (b)). Dans le cas d'une surface plane, le cliché de diffraction est composé de tiges parallèles, appelées tiges de troncature, du fait de l'absence de périodicité du réseau atomique et donc du réseau réciproque dans la direction perpendiculaire à la surface. Plus les tiges sont fines, plus la qualité cristalline de l'échantillon est bonne. La distance d^* entre les tiges donne le paramètre de maille a du cristal dans la direction perpendiculaire au faisceau incident avec, dans le cas d'un réseau cubique : $d^* = \frac{2\pi}{a}$.

Deux types de porte-échantillons sont utilisés. Le premier type, les porte-échantillons Elmitec « classiques », est montré sur la figure 29(a). Pour ces porte-échantillons, un chapeau RHEED en Mo, montré sur la figure 29 (b), est utilisé pour fixer le substrat. Ce chapeau est doté de fentes permettant de laisser passer le faisceau d'électrons du RHEED pour une orientation du porte-échantillon proche de 0° ou 90°. Le second type de porte-échantillon a été développé au CINaM [79] et est montré sur la figure 29(c). Ces porte-échantillons modifiés permettent de réaliser des mesures STM après la croissance. Des glissières munies de lamelles « ressort » maintiennent les raquettes STM (figure 29(d)). Les glissières latérales, bloquant le faisceau d'électrons du RHEED, réduisent l'exploration angulaire du cliché de diffraction RHEED à env. +/-45° autour de l'azimut 0°. Les raquettes STM, en molybdène, sont trouées pour un chauffage des échantillons par bombardement électronique plus efficace et similaire à celui sur des porte-échantillons classiques. Les échantillons sont fixés avec des lamelles de tantale que l'on vient microsouder sur la raquette.

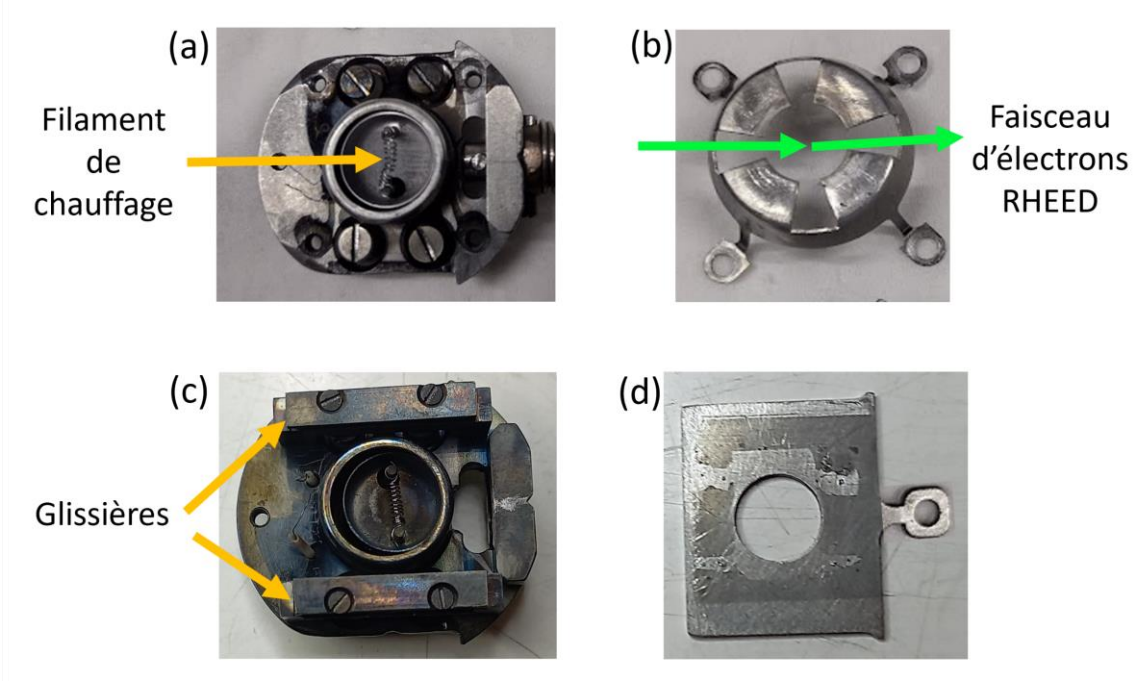


Figure 29 (a) Porte échantillon Elmitec. (b) Chapeau RHEED permetant de fixer l'échantillon sur le porte-échantillon. (c) porte-échantillon STM compatible avec des raquettes STM Omicron. (d) Raquette STM Omicron trouée.

L'échantillon est chauffé grâce à un filament de tungstène sous l'échantillon (figure 29(a)). La température de chauffage, calibrée en fonction du courant I_f appliqué au filament (voir figure 30), peut aller jusqu'à environ 650°. Un bombardement électronique entre le filament de tungstène et la face arrière de l'échantillon est également utilisé, en appliquant une tension sur le filament, pour augmenter cette température jusqu'à près de 1600-1700°C. Le bombardement électronique est notamment utilisé, pour sublimer la couche d'oxyde natif des substrats de silicium Si(111) (T=830°C) lors d'une série de recuits « flash » environ 1min à 1200°C permettant d'obtenir le cliché de diffraction

RHEED de la reconstruction de surface 7x7 de Si(111), caractéristique d'une surface non-contaminée.

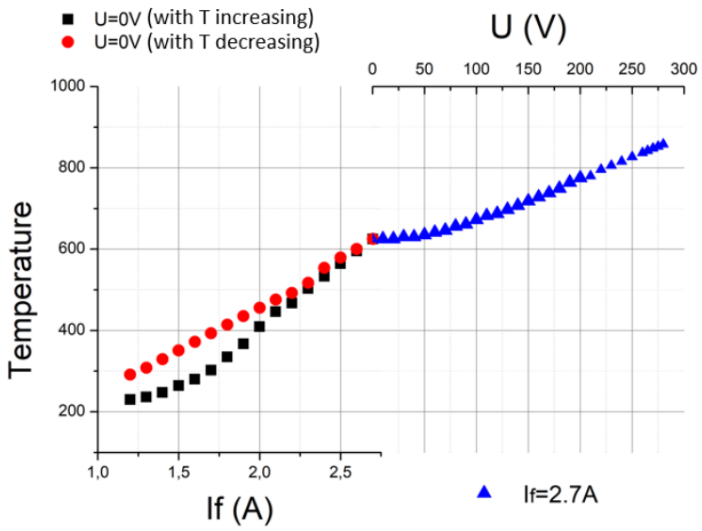


Figure 30 : Calibration de la température de croissance en fonction du courant du filament I_f et calibration de la température lors d'un bombardement électronique (à I_f=2.7A) en fonction de la tension appliquée U.

Dans le cas du Te, Ge et Sb, les flux de matière utilisés pour la croissance des échantillons sont contrôlés grâce à la température des matériaux dans les cellules à effusion, mesurées par des thermocouples. Dans le cas du W le flux de matière est contrôlé par le courant d'émission mesuré par un fluxmètre situé à la sortie de la source de W. La vitesse de dépôt du W a été calibrée par réflectivité des rayon X (RRX) pour des courants d'émissions compris entre 650nA et 80nA (figure 31 (a)). Des calibrations à l'aide de la microbalance à quartz ont également été effectuées pour des courants d'émission faibles et compris entre 80nA et 10nA (figure 31 (a)). La calibration de la vitesse de dépôt du Te a été réalisée par microbalance à quartz (figure 31 (b)). Lors des dépôts de WTe_2, la température de la source de Te est généralement comprise entre 320°C et 350°C pour avoir un flux de Te de l'ordre de 1Å/sec. La calibration de la source de Ge a quant à elle été faite par ellipsométrie et RRX (figure 31 (c)).

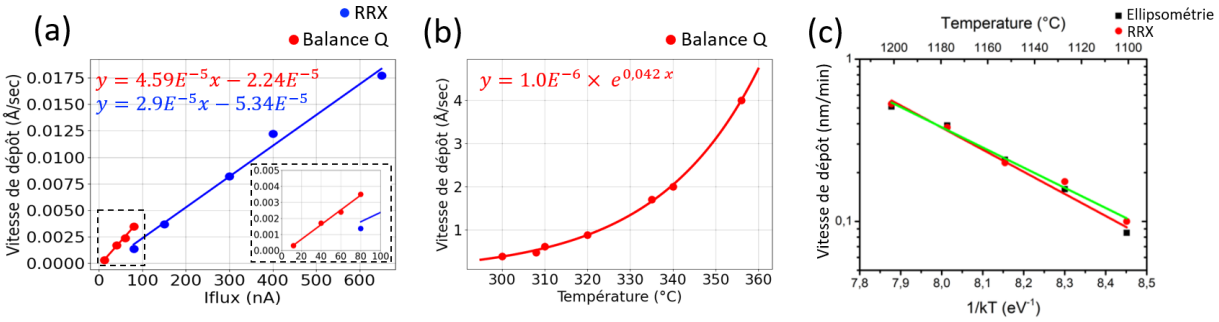


Figure 31 : (a) Vitesse de dépôt de W en fonction du courant mesuré sur le fluxmètre, calibrée par réflectivité des rayons X (RRX) et balance à quartz. (b) Vitesse de dépôt de Te en fonction de la température de la source, calibrée par balance à quartz. (c) Vitesse de dépôt de Ge en fonction de la température de la source, calibrée par ellipsométrie et RRX.

Après la croissance, pour être sortis de l'UHV pour d'autres caractérisations tout en évitant l'oxydation, les échantillons sont couverts avec une couche de Te protectrice qui peut être retirée par un bombardement à l'argon et un recuit de quelques minutes à une température proche de 200°C. Pour les mesures STM réalisées au laboratoire, les échantillons peuvent également être transférés avec une valise de transfert UHV faite maison équipée d'une pompe ionique et compatible avec les porte-échantillons Elmitec. Pour les études réalisées au synchrotron SOLEIL, une valise UHV, compatible avec les raquettes STM de type Scienta Omicron, a également été développée pour transporter des échantillons non-recouverts.

La couche de Te s'oxydant également, ce qui la rend plus difficile à décaper, les échantillons recouverts de Te sont stockés sous vide primaire (1.10^{-2} torr) en attendant leur caractérisation.

2.2. Microscopie à effet tunnel

Après la croissance, la surface des échantillons de WTe_2 est caractérisée par microscopie à effet tunnel (STM) au laboratoire CINaM. Le STM est une technique de microscopie en champ proche utilisant l'effet tunnel pour mesurer la topographie liée à la densité d'états électroniques d'une surface conductrice ou semi-conductrice. Le STM peut atteindre une résolution latérale inférieure à 1Å et une résolution en hauteur de l'ordre de 0.1Å. La technique consiste à approcher une pointe métallique extrêmement fine à une très courte distance de la surface de l'échantillon (sans contact direct) à l'aide de tubes piézoélectriques permettant un contrôle précis de l'approche. Une tension V est appliquée entre la pointe et la surface de l'échantillon. Lorsque la distance d entre la pointe et la surface devient inférieure à typiquement $1nm$, avec l'application de la tension, un effet tunnel se produit : la probabilité de transférer un électron au travers de la barrière du vide n'est plus négligeable. Le courant tunnel I_T est :

$$I_T = KVe^{-2\frac{\sqrt{2m_e\Phi}}{\hbar}d} = KVe^{-1.02\sqrt{\Phi}d}$$

Où K est une constante expérimentale, m_e la masse de l'électron, Φ le travail de sortie de l'électron et $\hbar$ la constante de Planck réduite. La hauteur de la pointe est contrôlée, en fonction du courant tunnel mesuré, à l'aide d'une boucle de rétroaction.

La topographie de la surface est alors cartographiée par le balayage de la pointe, soit en mesurant les variations de courant pour une hauteur constante de la pointe (mode hauteur constante), soit en maintenant constant le courant tunnel et en mesurant les variations de tension contrôlant la hauteur de la pointe (mode courant constant). Dans notre cas, nous utilisons le mode courant constant, qui réduit le risque d'endommager la pointe pendant les mesures. Une illustration du STM en mode courant constant est montrée sur la figure 32.

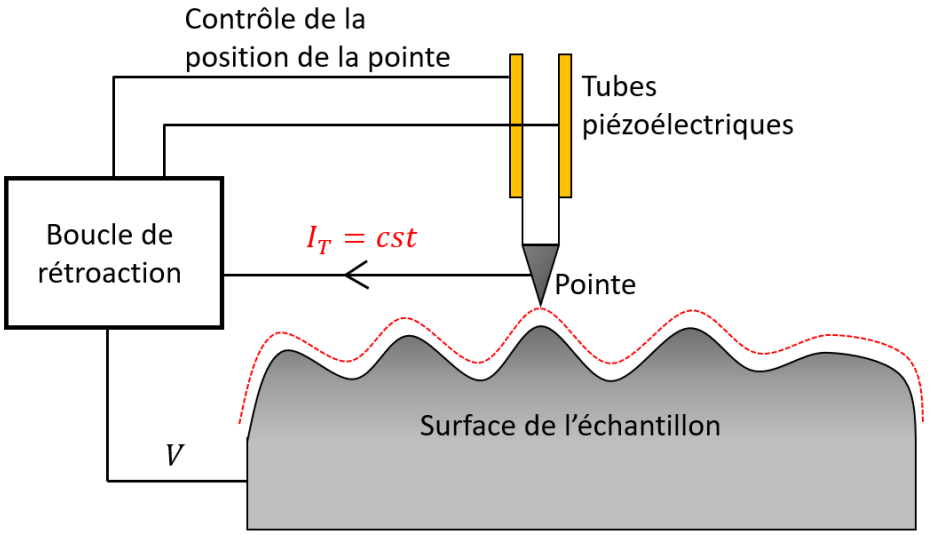


Figure 32 : Schéma illustratif d'un STM en mode courant constant. La hauteur de la pointe est ajustée lors du balayage de la surface pour maintenir un courant tunnel I_T constant.

Les mesures STM sont réalisées à température ambiante avec un STM Omicron VT-AFM XA650 (figure 33 (a)). Avant d'être introduit dans l'UHV, les échantillons sont introduits dans un sas, à une pression de 1.10^{-7} torr, par un système « load-lock » (voir figure 33 (a)). Une fois l'échantillon dans l'enceinte du STM, la raquette de l'échantillon est saisie avec un « wobble stick » (figure 33 (a), (b)). La raquette est ensuite retournée, à l'aide d'un dispositif tournant (figure 33 (c)), pour pouvoir imager la surface de l'échantillon. La pointe est en effet orientée vers le haut, ce qui requière de retourner l'échantillon (figure 33 (d), (e)). Une caméra est utilisée pour le positionnement global de la pointe et le début de l'approche (figure 33 (a)).

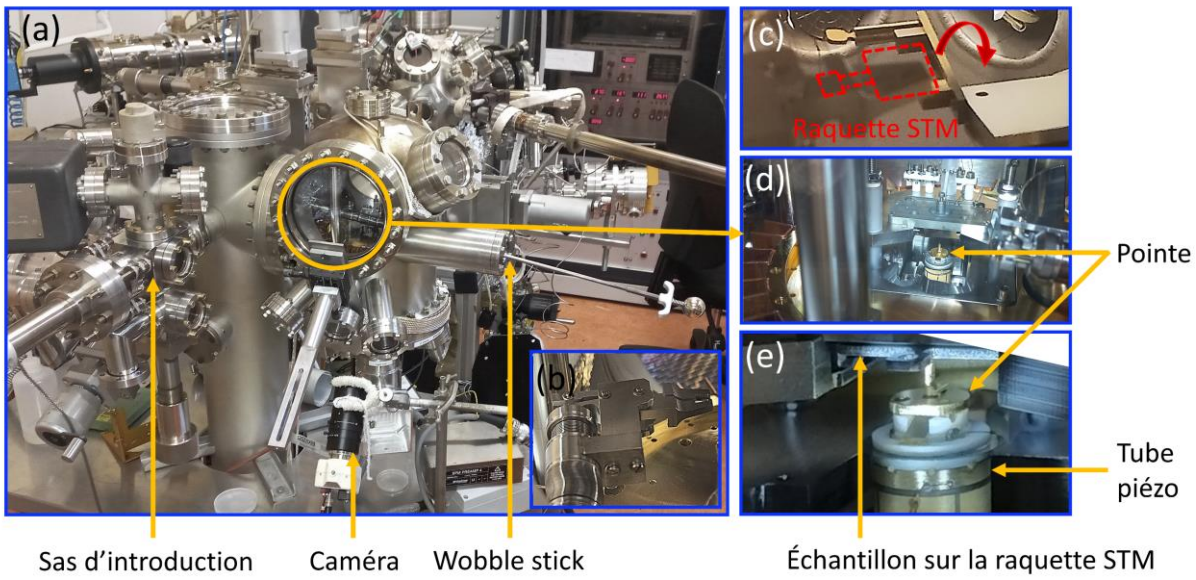


Figure 33 : (a) Photographie de l'enceinte du STM utilisée au CINaM pour les mesures de surface. (b) Partie du wobble stick à l'intérieur de l'ultra vide. (c) Dispositif de retournement des raquettes STM. (d) Intérieur du STM. (b) Zoom autour de la pointe.

Deux types de pointes ont été utilisés. Le premier, des pointes commerciales en tungstène de la société Omicron (figure 34(a)). Le second, des pointes en platine iridium (Pt-Ir) faites maison (figure 34(b)). Les pointes en Pt-Ir sont obtenues en étirant un fils de Pt-Ir avec une pince coupante à un angle de 45° jusqu'à ce que le fils casse. Les pointes en Pt-Ir ont majoritairement été utilisées car elles sont pratiques à fabriquer et sont peu sensibles à l'oxydation contrairement aux pointes en W qui s'oxydent rapidement à l'air et nécessitent donc une préparation dans l'UHV pour imager correctement la surface d'un échantillon.

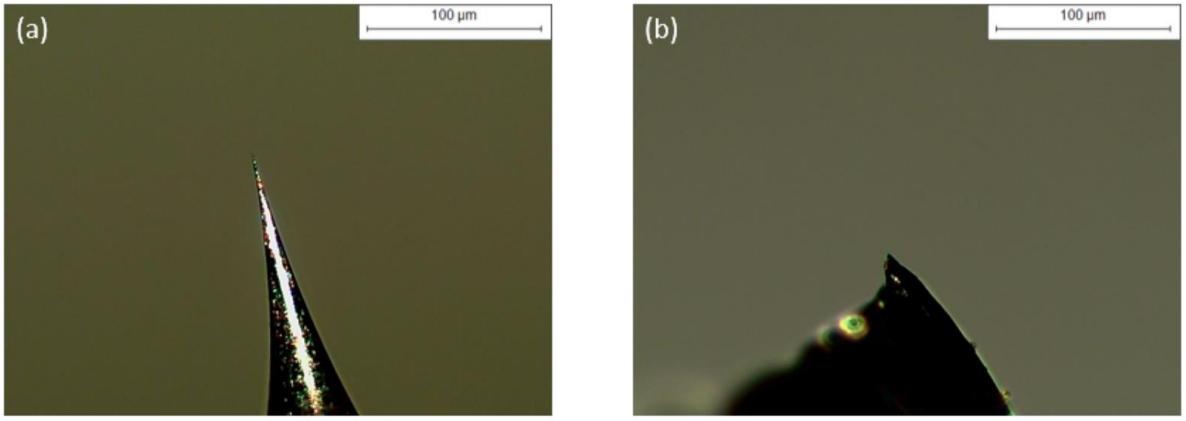


Figure 34 : Pointe en W (a) et en Pt-Ir (b) vues par microscopie optique (x100).

2.3. Photoémission résolue en angle

Pour caractériser la structure de bandes électroniques des échantillons de GeTe et WTe_2 nous avons utilisé la spectroscopie photo-électronique résolue en angle (ARPES). Les expériences sont réalisées au synchrotron SOLEIL (Saint-Aubin, France) sur la ligne de lumière CASSIOPEE.

L'ARPES est une technique permettant d'obtenir expérimentalement la relation de dispersion des électrons $E(\vec{k}_{\parallel})$ dans un cristal, grâce aux électrons émis par ce dernier sous l'effet de photons incidents (effet photoélectrique). Le principe de l'ARPES est le suivant :

Des photons, avec une énergie comprise entre 10eV (UV) et 1000eV (rayons X), illuminent un cristal. Cette gamme d'énergie permet d'éjecter des électrons du cristal dans le vide, par effet photoélectrique. L'énergie cinétique E_k et l'angle d'émission θ des différents photoélectrons sont mesurées pour remonter aux énergies de liaisons des électrons dans le cristal E_b et à la norme de leurs vecteurs d'onde $\|\vec{k}_{\parallel}\|$ et ainsi obtenir la relation de dispersion (voir figure 35).

Lors de l'émission d'un photoélectron, la loi de la conservation de l'énergie nous donne l'énergie de liaison de l'électron dans le cristal :

$$E_b = \hbar\omega - E_k - \Phi$$

où $\hbar$ est la constante de Planck réduite, ω la fréquence angulaire des photons incidents et Φ le travail de sortie du cristal et du détecteur que l'on peut mesurer. La norme du vecteur d'onde de l'électron collecté est :

$$\|\vec{k}\| = \frac{\sqrt{2m_e E_k}}{\hbar}$$

Où m_e est la masse de l'électron. Seule la composante du vecteur d'onde dans le plan de l'échantillon $\vec{k}_{\parallel}$ est conservée dans le processus de photoémission :

$$\|\vec{k}_{\parallel}\| = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m_e E_k} sin\theta$$

Pour la composante perpendiculaire au plan $\vec{k}_{\perp}$, la connaissance du potentiel interne du cristal V_0 est requise mais ce dernier n'est généralement pas connu et doit être déterminé expérimentalement :

$$\|\vec{k}_{\perp}\| = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m_e\left(V_0 + E_k - \hbar^2 \parallel \vec{k}_{\parallel} \parallel^2\right)}$$

La composante du vecteur d'onde $\vec{k}_{\parallel}$ permet de mesurer la structure de bandes le long d'un chemin de l'espace réciproque perpendiculaire au plan à une valeur $\vec{k}_{\perp}$ (notée également $\vec{k}_z$) donnée.

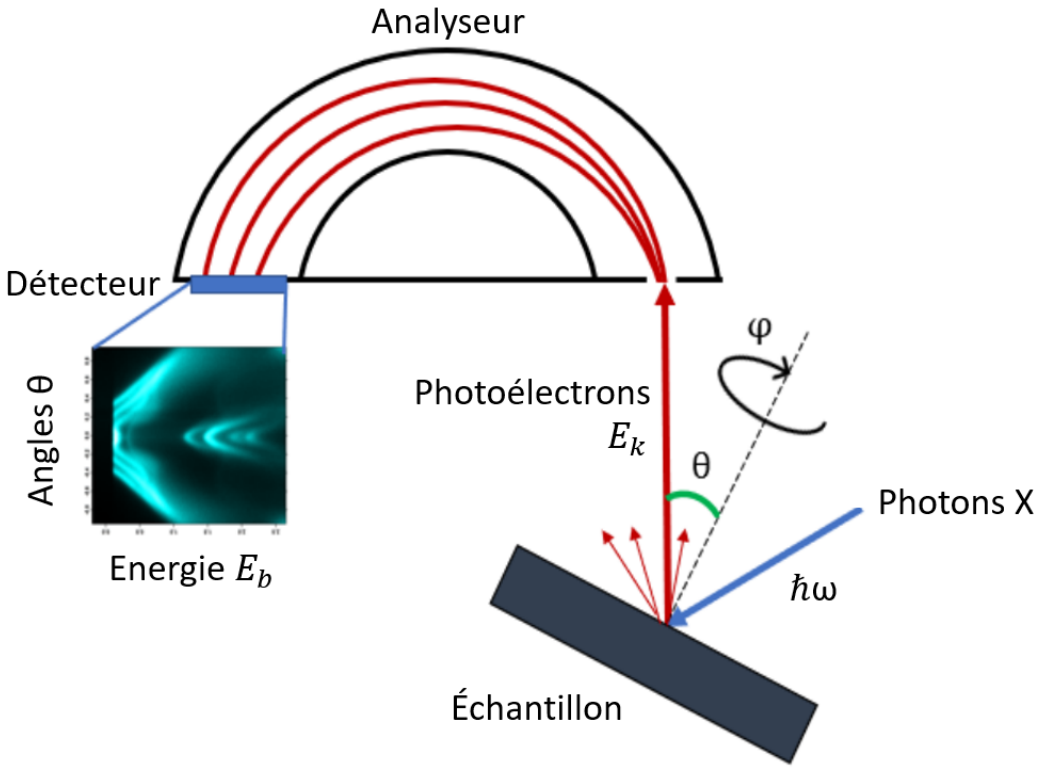


Figure 35 : Schéma d'une expérience de photoémission résolue en angles (ARPES).

Pour déterminer la structure de bandes, l'analyseur permet de séparer les différents photoélectrons en angle et en énergie. Les électrons émis sont ralentis dans la lentille électrostatique en amont de l'analyseur à une énergie de travail E puis entrent dans l'analyseur hémisphérique à travers une fente. La largeur de la fente détermine l'angle d'acceptation des électrons et donc la résolution angulaire de l'instrument. À l'intérieur de l'analyseur, les électrons se déplacent à travers un champ électrique créé entre deux électrodes hémisphériques concentriques. La trajectoire des électrons dans le champ de l'analyseur dépend de leur énergie cinétique relativement à E. En effet, le champ électrique entre les deux hémisphères permet de contrôler la trajectoire des électrons. Seuls les électrons ayant une énergie proche de E et dans une fenêtre énergétique définie par la *pass energy* atteignent le détecteur en sortie de l'analyseur. Pour une valeur E donnée, l'angle d'émission des électrons atteignant le détecteur est mesuré et permettent de déterminer $\vec{k}_{\parallel}$. En faisant varier l'énergie E des électrons à l'entrée de l'analyseur, un spectre complet de l'énergie des électrons est obtenu.

L'analyseur utilisé sur la ligne de lumière CASSIOPEE est un analyseur hémisphérique R4000 de Scienta Omicron dont la résolution angulaire est de 0.1° et la résolution en énergie de 18meV. Les mesures ARPES sont effectuées à basse température (20K) sous ultra vide ($\sim 5.10^{-10}$ Torr) avec une énergie de photon de 25eV et une lumière polarisée horizontalement. La taille de la zone de surface de l'échantillon sondée est de 300x300 μm^2.

2.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu les dispositifs expérimentaux permettant la croissance des échantillons de GeTe et WTe_2 par épitaxie par jets moléculaires ainsi que la caractérisation de leurs surfaces et structures électroniques. La croissance des échantillons, caractérisée notamment par STM, sera abordée dans le chapitre 3. Le STM est également utilisé pour étudier en détail la nucléation du WTe_2, ce qui sera abordée dans le chapitre 4. Les mesures ARPES réalisées sur GeTe et WTe_2 seront, quant à elles, respectivement abordées dans les chapitres 7 et 8. Avant de parler des résultats obtenus pas ARPES, nous décrivons le cadre théorique (chapitre 5) et les résultats (chapitre 6) des simulations réalisées au cours de cette thèse ayant pour but de donner une meilleure interprétation des résultats.

3. Croissance MBE de chalcogénures à brisure de symétrie d'inversion

Dans ce chapitre, nous abordons la croissance des deux matériaux étudiés dans la cadre de cette thèse. Le dépôt de WTe_2 sur graphène/SiC a fait l'objet d'un travail de développement au cours de cette thèse. Les conditions de croissance et le substrat utilisés lors des dépôts de couches minces de WTe_2 sont présentés. Les caractérisations de la structure cristalline et de la morphologie de surface de ces couches ainsi que la présence de domaines sont ensuite abordées Le problème de l'incorporation du Te et plus généralement l'incorporation des chalcogènes dans les TMDC, cruciale pour l'obtention de couches cristallines et stœchiométriques, est discuté. La gamme de température permettant la croissance du WTe_2 ainsi que sa stabilité thermique des couches minces sont étudiées.

Nous rappelons également les conditions de croissance des films épitaxiaux de GeTe(111) qui ont été développées au cours de la thèse de B. Croes [23]. L'accent est notamment mis sur la présence de domaines miroirs dans les films de GeTe/Si(111)-Sb aux faibles épaisseurs (<5nm) dans la perspective de l'analyse des données expérimentales obtenues par ARPES. Finalement, la protection des échantillons face à l'oxydation lors de leur transfert entre la chambre de croissance et des expériences de caractérisation sera abordée à la fin du chapitre.

3.1. Substrat pour la croissance du WTe_2

La croissance des échantillons de WTe_2 est réalisée sur des substrats de monocouche de graphène sur 6H-SiC (0001). Nous avons choisi d'utiliser le graphène, matériau lamellaire, car il permet de faciliter la croissance épitaxiale de type Van der Waals des TMDCs [72] [73] [74] [80]. La croissance Van de Waals permet de ne pas avoir de contraintes sur le film.

Les échantillons de graphène sont réalisés par Adrien Michon au laboratoire CHREA à Valbonne. La croissance de la monocouche de graphène est obtenue par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [81]. Les substrats sont clivés en petits échantillons de 9x9mm avant la croissance (figure 36 (a)). La surface de l'échantillon est composée de larges terrasses de SiC recouverte d'une à deux couches de graphène avec une faible densité de petits défauts qui sont probablement une couche de graphène en plus ou en moins (figure 36 (b)). La largeur des terrasses varie entre 200nm à 2µm en fonction du wafer utilisé et de la position de l'échantillon sur le wafer (figure 36 (c)).

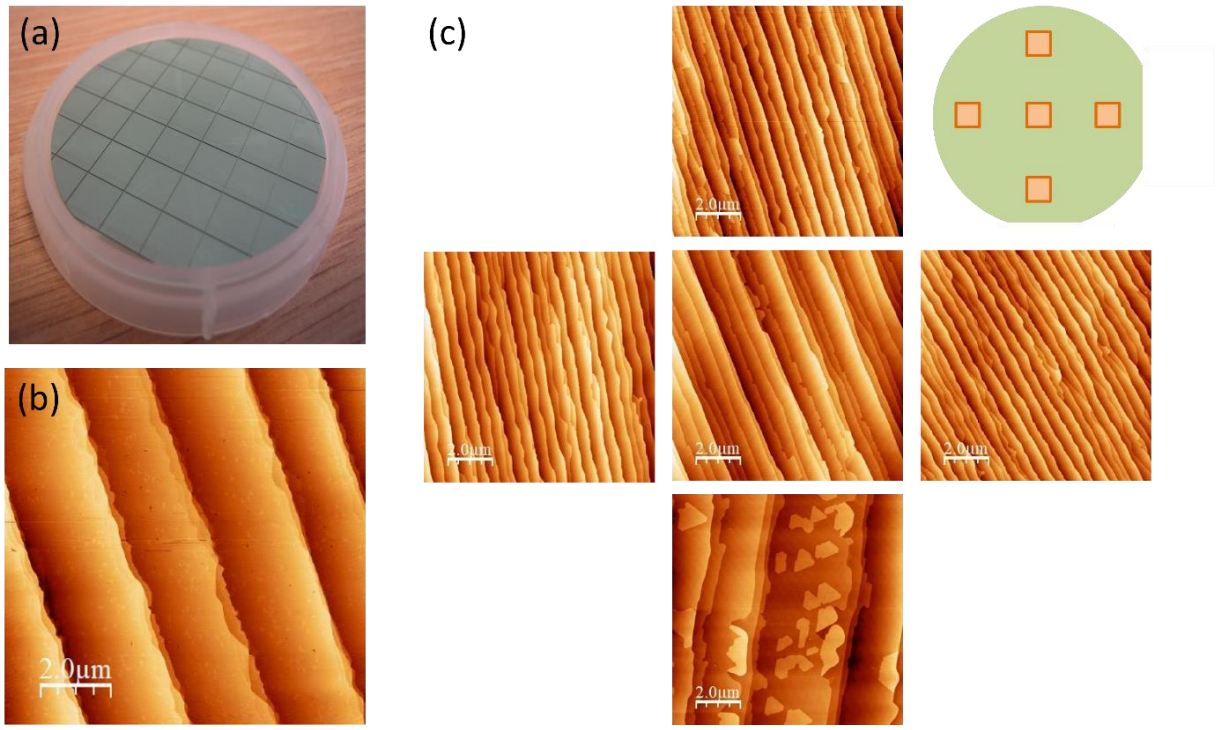


Figure 36. Substrat de Graphene/6H-SiC. (a) Photographie du wafer de SiC prédécoupé en échantillons de 9x9 mm sur lequel la couche de graphène est réalisée. (b) Image AFM de la surface du substrat. (c) Tailles des terrasses en fonction de la position sur le wafer de SiC.

Avant la croissance, le substrat de graphène/SiC est au préalable nettoyé à l'acétone, à l'éthanol, puis séché avec de l'azote sec pour éliminer les poussières liées au passage à l'air des échantillons de graphène. Il est ensuite introduit dans la chambre de croissance sous ultra vide (~5.10^{-10} Torr) où il est dégazé à environ 650°C pendant environ 1 heure

avant d'être refroidi à la température de croissance. Avant la croissance, la qualité de la surface est vérifiée par diffraction de surface RHEED. Les clichés de diffraction RHEED d'un échantillon de graphène sur SiC sont montrés sur la figure 37. Les longues et fines tiges observées en RHEED dénotent de la bonne qualité cristalline du graphène qui présente également une surface lisse. Sur la figure 37 (a) l'échantillon est orienté le long de la direction [120]* du SiC et la direction [100]* du Graphene (le faisceau d'électron y est perpendiculaire). Sur la figure 37 (b) il est orienté le long de la direction [100]* du SiC et la direction $[2\bar{1}0]$* du graphène. Comme le paramètre de maille du graphène est connu (a=b=2.46Å), la correspondance entre pixel et $Å^{-1}$ des clichés de diffraction peut être calibrée à l'aide de celui du graphène (figure 37 (a)). Pour un réseau hexagonal, la distance entre les tiges est $b^* = \frac{4\pi}{b\sqrt{3}}$.

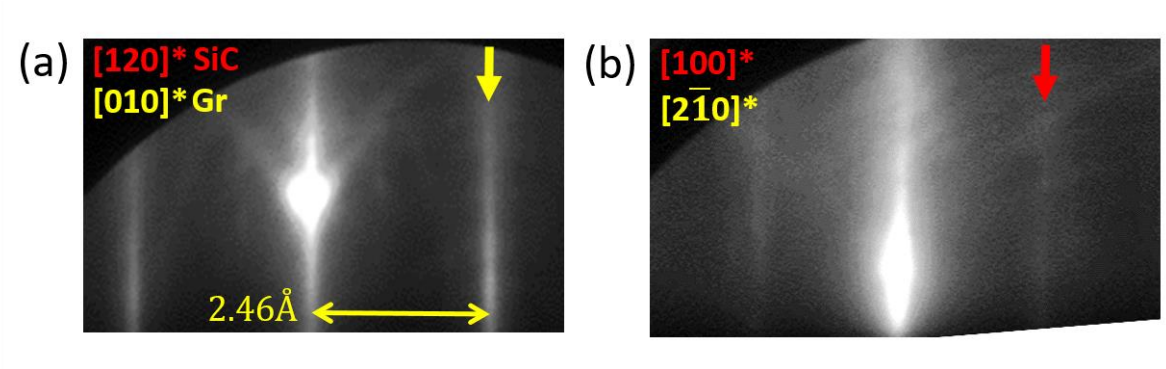


Figure 37. Cliché de diffraction RHEED du graphène sur 6H-SiC. (a) Faisceau d'électrons parallèle à la direction [120] du SiC. (b) Faisceau d'électron parallèle à la direction [100] du SiC. Les directions cristallographiques du graphène sont indiquées en jaune et celles du SiC en rouge. Les flèches jaunes (rouges) indiquent les tiges de diffraction dues au graphène (SiC).

3.2. Co-dépôt de tellure et tungstène

Après le dégazage, le substrat est refroidi à environ 250°C, la température de croissance. Cette température de croissance permet de limiter la désorption du tellure. La vitesse de dépôt des échantillons est de l'ordre de 1 monocouche/heure. Pour ne pas avoir de déficit en Te, le ratio entre les flux de Te et de W est de 800 :1. Le flux de W utilisé est d'environ 0.0025Å/sec. La source de Te est chauffée à environ 340°C pour avoir un flux d'environ 2Å/sec.

La figure 38 montre les clichés de diffraction *in situ* RHEED d'un échantillon WTe_2 obtenu au cours de la thèse. La figure 38 (a) montre le cliché de diffraction pris le long de la direction [010]* du WTe_2 au début de la croissance. Ici, les tiges dues à la diffraction du graphène sont visibles, nous indiquant que, dans le réseau réciproque, la direction [010]* du WTe_2 est parallèle à la direction [010]* du graphène. La figure 38 (b) montre le cliché de diffraction du WTe_2, au début de la croissance, avec le manipulateur tourné de 90° c'est-à-dire pris le long de la direction [100]* du WTe_2. Dans le réseau réciproque, la direction [100]* du WTe_2 est parallèle à la direction $[2\bar{1}0]$* du graphène. La figure 38 (c)

et la figure 38 (d) montrent respectivement, les clichés de diffraction RHEED du WTe_2, à la fin de la croissance, pris le long des directions [010]* et [100]* du WTe_2. De longues et fines tiges de diffraction confirment la qualité cristalline du WTe_2 élaboré dans ces conditions. Les paramètres de maille du WTe_2 déterminés à l'aide de ces clichés sont b = 6,3 ± 0,3Å pour la direction [010] et a = 3,5 ± 0,2Å pour la direction [100]. Ces valeurs sont en bon accord avec les paramètres de réseau du T_d-WTe_2 massif (a = 3,496 Å et b = 6,282 Å) [55].

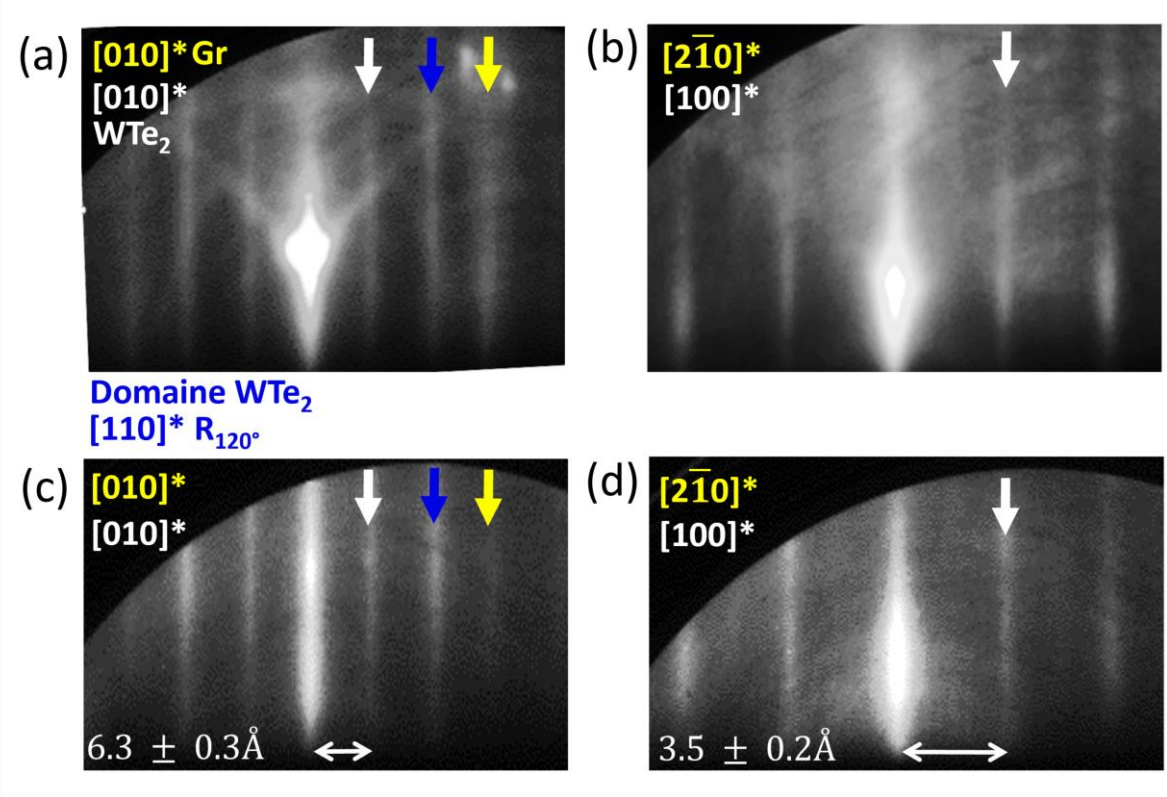


Figure 38 : Cliché de diffraction RHEED WTe_2 pris, au début de la croissance le long de la direction [010]* (a) et [100]* du WTe_2 (b), et à la fin de la croissance le long de la direction [010]* (c) et [100]* du WTe_2 (d). Les flèches jaunes montrent les tiges de diffraction dues au graphène tandis que les flèches blanches celles dues au WTe_2. Les flèches bleues réfèrent à la tige de diffraction due à la direction [110]* d'un domaine (rotation de 120°) du WTe_2/gr.

À partir des orientations des réseaux dans l'espace réciproque, nous pouvons déterminer l'orientation du WTe_2 sur graphène dans l'espace réel. Cette orientation est représentée sur la figure 39. Dans l'espace réel, la direction [100] du WTe2 est parallèle à la direction [100] du graphène et la direction [010] du WTe2 est parallèle à la direction [120] du graphène.

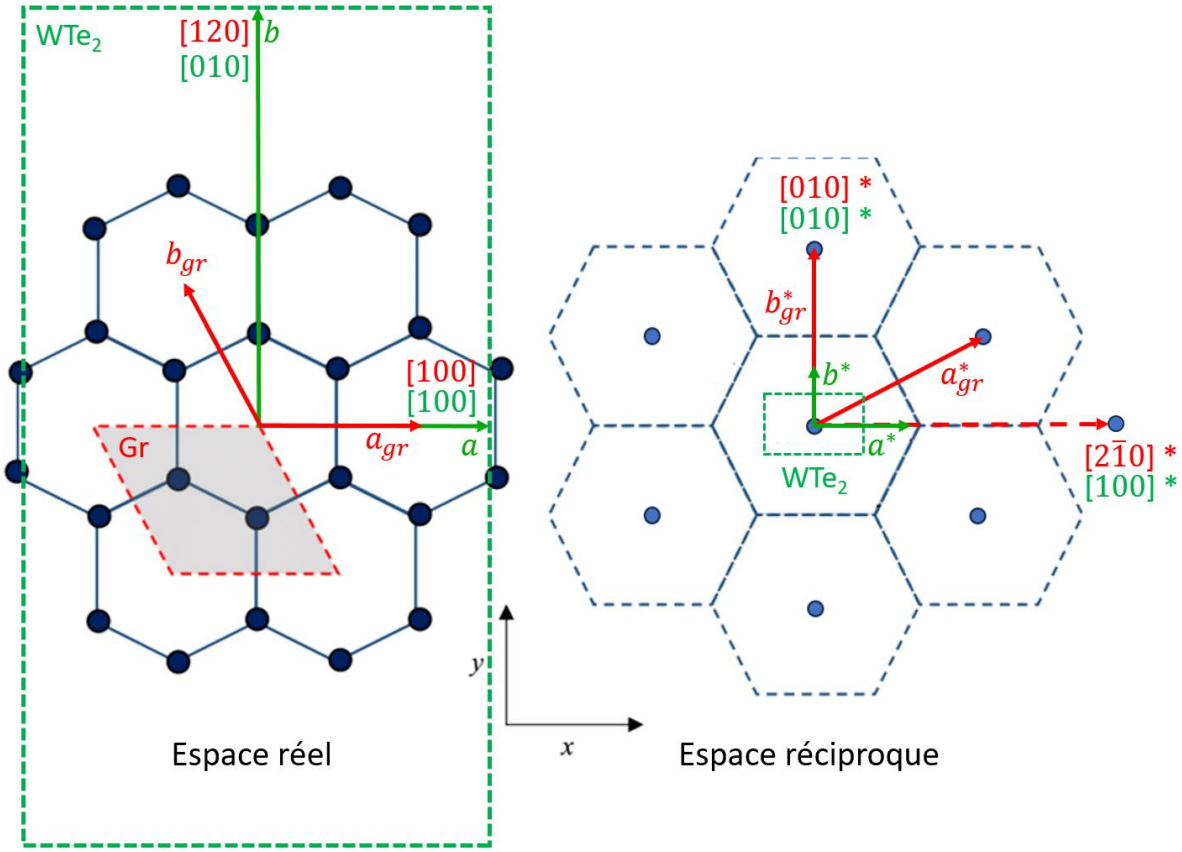


Figure 39 : Orientation du WTe_2 (en vert) sur graphène (en rouge) dans les espaces réels et réciproque. (Figure modifiée de la référence [82]).

La tige de diffraction située entre les tiges des directions [010]* du WTe_2 et [010]* du graphène, indiqué par des flèches bleues, sur la figure 38 (a) et la figure 38 (c) ne devraient pas être présentes pour du WTe_2 monodomaine. Elles indiquent la présence de domaines rotationnels du WTe_2. Ces tiges correspondent à la direction [110]* d'un domaine de WTe_2 tourné de 120°.

La présence de trois domaines équivalents du WTe_2 sur graphène a été mise en évidence par diffraction d'électrons lents (LEED). La figure 40 (a) montre le cliché de diffraction LEED d'une monocouche de WTe_2. Les directions cristallographiques du WTe_2 sont indiquées par des flèches blanches. Les spots dus à la diffraction du WTe_2 sont indiqués par une ellipse blanche. Il y a, ici, 6 spots de diffraction dus au WTe_2 décrivant un hexagone. Or la maille 2D du WTe_2 est rectangulaire. S'il n'y avait qu'un seul domaine le cliché de diffraction observé devrait alors être celui d'une maille rectangulaire ainsi, nous devrions observer 4 spots de diffraction et non 6 (voir figure 40 (a)). La présence de ces 6 spots de diffraction montre qu'il y a 3 domaines équivalents tournés de 120° les uns par rapport aux autres donnant cette forme hexagonale. Ces trois orientations équivalentes de la maille rectangulaire du WTe_2 sur graphène ont également été observées dans la littérature [20]. L'orientation des différents domaines de WTe_2 sur graphène est représentée sur la figure 40 (b).

On peut également observer, sur la figure 40 (a), que les spots de diffraction du WTe_2 décrivent des arcs de cercles ce qui signifie qu'il y a un désordre orientationnel autour d'une orientation donnée. Ce désordre mesuré à partir du cliché de diffraction est de 5.6 ± 2.4 °.

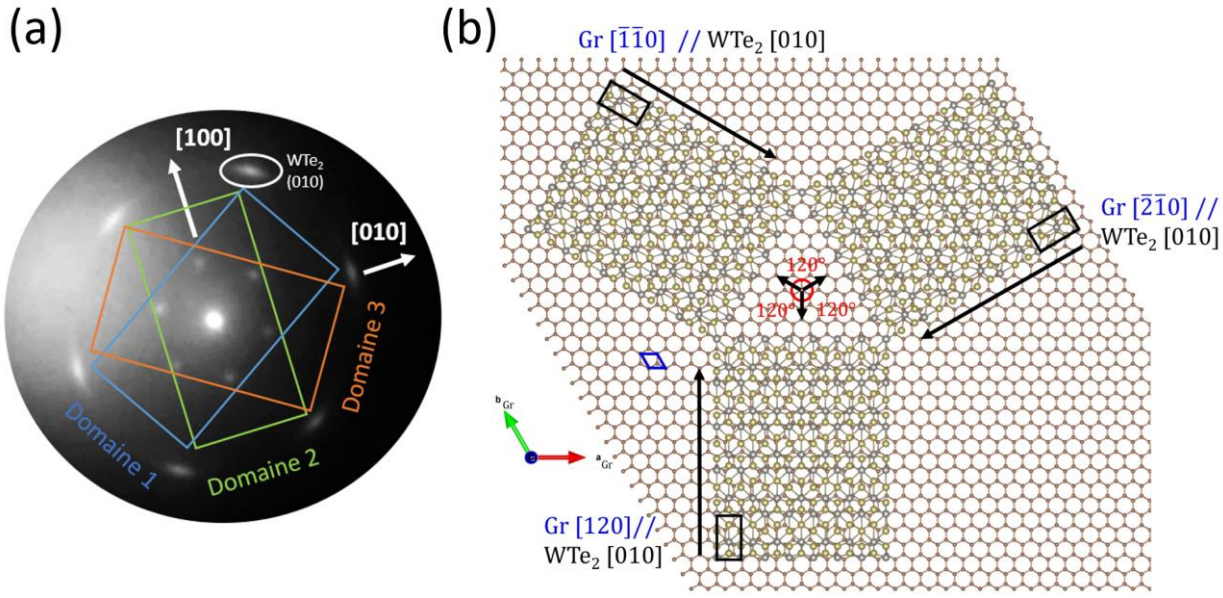


Figure 40 : (a) Cliché de diffraction LEED d'une monocouche de WTe_2 épitaxiée sur graphène/SiC mettant en évidence la présence de 3 domaines équivalents du WTe_2 tournées de ± 120° les uns par rapport aux autres. (b) Orientations des domaines du WTe_2 sur graphène.

3.3. Structure cristalline du WTe_2

Pour déterminer la phase WTe_2, des mesures de spectroscopie Raman ont été réalisées sur un échantillon de plusieurs couches de WTe_2 (environ 9nm). Un laser non polarisé de longueur d'onde 633 nm a été utilisé. Le spectre Raman mesuré est montré sur la figure 41 (a). Les pics mesurés sont aux positions 108 cm^{-1}, 118cm^{-1}, 133cm^{-1}, 163cm^{-1} et 213cm^{-1}. Les positions de ces pics sont en excellent accord avec les positions des pics mesurés dans la littérature pour le T_d-WTe_2. Ils correspondent respectivement aux modes A_2^4, A_1^3, A_1^4, A_1^7 et A_1^9 du T_d-WTe_2 [83][84]. Les deux pics autour 150cm^{-1} sont dus au substrat de 6H-SiC [85].

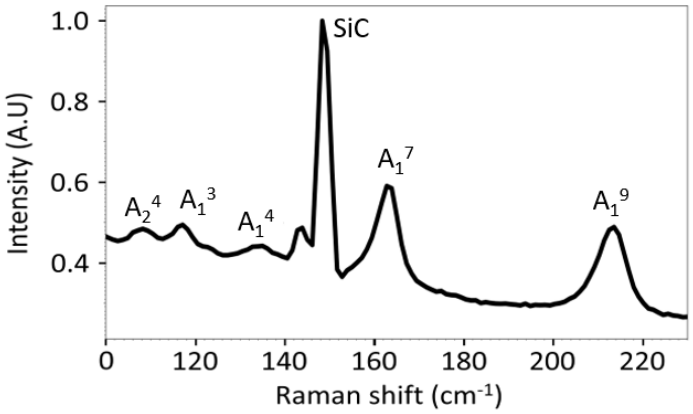


Figure 41 (a) Spectre Raman mesuré d'un échantillon de T_d-WTe_2 avec un laser d'une longueur d'onde de 638nm.

La phase cristalline du WTe_2 a été caractérisée par des mesures de microscopie d'électron à transmissions (TEM). La maille de T_d-WTe_2 est composée de trois couches de WTe_2 empilées en un réseau orthorhombique ($\alpha = 90°$). La figure 42, montre une tranche fine d'un échantillon d'environ 6nm (8 ± 1 couches) de WTe_2 imagée par TEM. On peut y observer les différentes couches de WTe_2 qui forment l'échantillon. La mesure TEM nous permet de déterminer avec une meilleure précision les paramètres de maille du WTe_2 par rapport au RHEED. Les paramètres de maille mesurés, à partir de la transformée de Fourier rapide (FFT) de l'image TEM (encart en haut à droite de la figure 42), sont $b = 6.35 \pm 0.15$ Å et $c = 14.5 \pm 0.3$ Å et correspondent bien aux paramètres de réseau du T_d-WTe_2. Plus important l'angle mesuré α = 90,4 ± 0,8° entre les directions [010] et [001] du WTe_2 confirment l'empilement orthorhombique de la phase T_d. La maille du WTe_2 est représentée en rouge sur l'image.

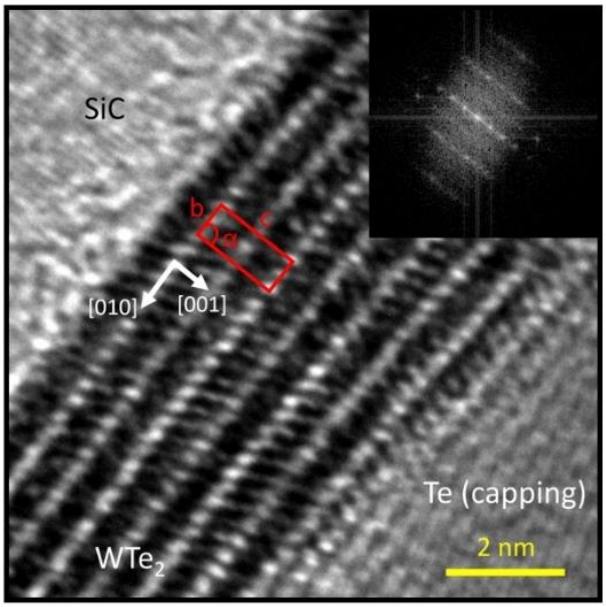


Figure 42 : Coupe transversale, imagée par TEM, d'un échantillon de WTe_2 épitaxié sur grahène/SiC de 6 nm d'épaisseur recouvert de Te. L'encart en haut à droite est la FFT de l'image TEM. Le réseau cristallin Td-WTe_2 est représenté par le rectangle rouge et les axes cristallins sont représentés par les flèches blanches.

Le paramètre de maille mesuré pour la direction [010] à partir de l'image TEM pour la première couche est $b = 6.32 \pm 0.4$ Å et pour la dernière couche $b = 6.35 \pm 0.4$ Å. Du fait de l'incertitude sur la mesure, on ne peut pas dire que le paramètre de maille change de la première à la dernière couche. Ces mesures tendent à indiquer une croissance sans contrainte. Ce qui est une première confirmation d'une épitaxie van der Waals.

Ces deux mesures montrent clairement que les couches de WTe_2 d'épaisseurs nanométriques obtenues par MBE dans le cadre de cette thèse présentent une phase Td (groupe : *Pmn21*), correspondant à celle attendue pour le WTe_2 massif [55].

Concernant les échantillons d'épaisseur monocouche, il est admis, dans la littérature, que la phase du WTe_2 est la phase 1T' présentant une symétrie d'inversion contrairement à la phase Td. Les paramètres de maille latéraux de la phase 1T' et $1T_d$ sont sensiblement les mêmes (voir 1.4.1.). Mesurer les paramètres de maille latéraux par les techniques de microscopie locales habituelles (STM, TEM, …) ne permet donc pas de déterminer si la monocouche présente une phase 1T' ou $1T_d$. La phase de la monocouche peut être potentiellement déterminée grâce à des mesures de spectroscopie Raman. Nous avons essayé d'en faire sur des échantillons monocouches mais nous n'avons pas réussi à obtenir de signal provenant de la couche de WTe_2. Des mesures fines par diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXD) pourraient permettre de lever cette ambiguïté.

3.4. Morphologie de la surface de WTe_2

La figure 43 montre des images STM, à différentes échelles, d'un film de WTe_2 sub-monocouche sur du graphène. On peut voir sur les figures (a)-(c) de nombreux îlots monocouches de WTe_2 décorés d'une seconde couche de WTe_2 et recouvrant la surface de graphène à environ 90% de façon homogène. La taille moyenne des îlots est de l'ordre de 80nm sur cet échantillon. Les îlots ont une forme globalement elliptique, avec des contours légèrement irréguliers comprenant plusieurs branches allant dans différentes directions, sans qu'il ne semble y avoir de direction de croissance privilégiée.

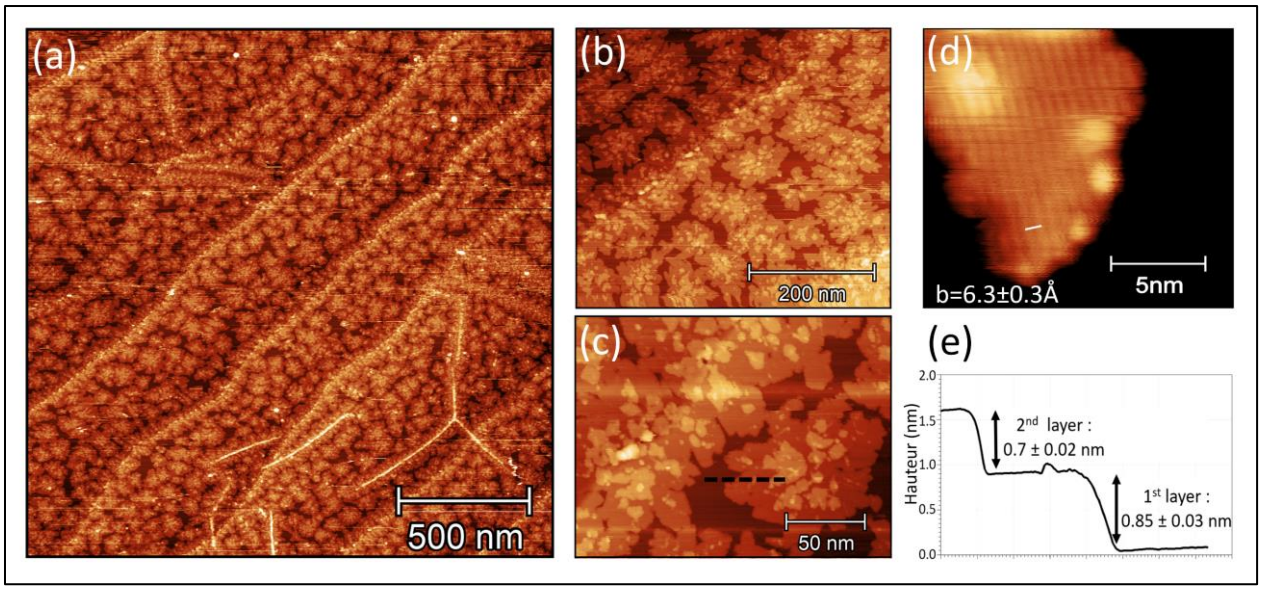


Figure 43 : Monocouche de WTe_2. Image STM (a) 2µm × 2µm (b)500nm x 500nm, (c) 200 x 200nm (It= 150 pA, U= 1 V) d'une monocouche avec le début de bicouches d'un film WTe_2. Les îlots de WTe_2 recouvrent environ 90% du substrat de graphène. (d) Image STM 20x20 nm d'une branche d'un îlot de WTe_2 (d) Profil de hauteur de la monocouche et de la bicouche de WTe_2.

Sur cet échantillon, les bords des marches graphène/SiC sont entièrement décorées par des îlots de WTe_2, tandis que des zones de graphène non recouvertes peuvent être trouvées sur les terrasses (figure 43 (a)). Cela suggère que les îlots nucléent de préférence sur les bords des marches. Nous pouvons également observer certaines lignes sur la surface où les îlots semblent nucléer préférentiellement. L'origine de ces lignes n'est pas claire, mais elles pourraient être des défauts du graphène type "wrinkles".

La figure 43 (d) montre une image STM 20x20nm d'une branche d'un îlot de WTe_2. On peut observer sur l'îlot, différentes rangées atomiques du WTe_2. Ces rangées atomiques sont espacées de la distance b=6.3±0.3Å correspondant au paramètre de maille *b* de WTe_2.

Le profil typique d'un îlot de WTe_2 est montré sur la figure 43 (e). Ce profil a été mesuré depuis la figure 43 (c) (pointillés noirs). On observe une différence de hauteur de marche entre la première et la deuxième couche de WTe_2. La hauteur de marche de la première couche est de 0,87 ± 0,03nm alors que la hauteur de marche de la seconde est de 0,72 ± 0,02nm. La hauteur de la deuxième marche correspond à la distance entre les couches de WTe_2 dans le volume [86]. La différence de hauteur entre la première et la deuxième couche indique une interaction faible de type Van der Waals entre le graphène et le WTe_2, ce qui confirme l'épitaxie de type Van der Waals. Cette différence de hauteur entre la première et la deuxième couche de WTe_2 sur graphène a aussi été mesurée dans la littérature [10].

La figure 44 montre des images STM d'échantillons de WTe_2 au début de la croissance à environ 0.2 monocouche pour différentes échelles. La figure 44 (a) montre une image à grande échelle (2,5x2,5µm) de la surface. Les îlots de WTe_2 sont répartis de façon homogène sur les terrasses les recouvrant d'environ 20% et recouvrent presque entièrement les bords de marche. La figure 44 (b) montre un bord de marche pour une

image à plus petite échelle (330x330nm). La figure 44 (c) montre une terrasse à une échelle de 150x150nm. La densité d'îlots sur le bord de marche est nettement plus importante que sur les terrasses (figure 44 (a) et (b)) confirmant que les îlots de WTe_2 y nucléent préférentiellement. En outre, à ce taux de recouvrement, la majorité des îlots de WTe_2 ne semblent pas avoir coalescés et ne sont pas encore décorés d'une seconde couche (figure 44 (a), (b) et (c)).

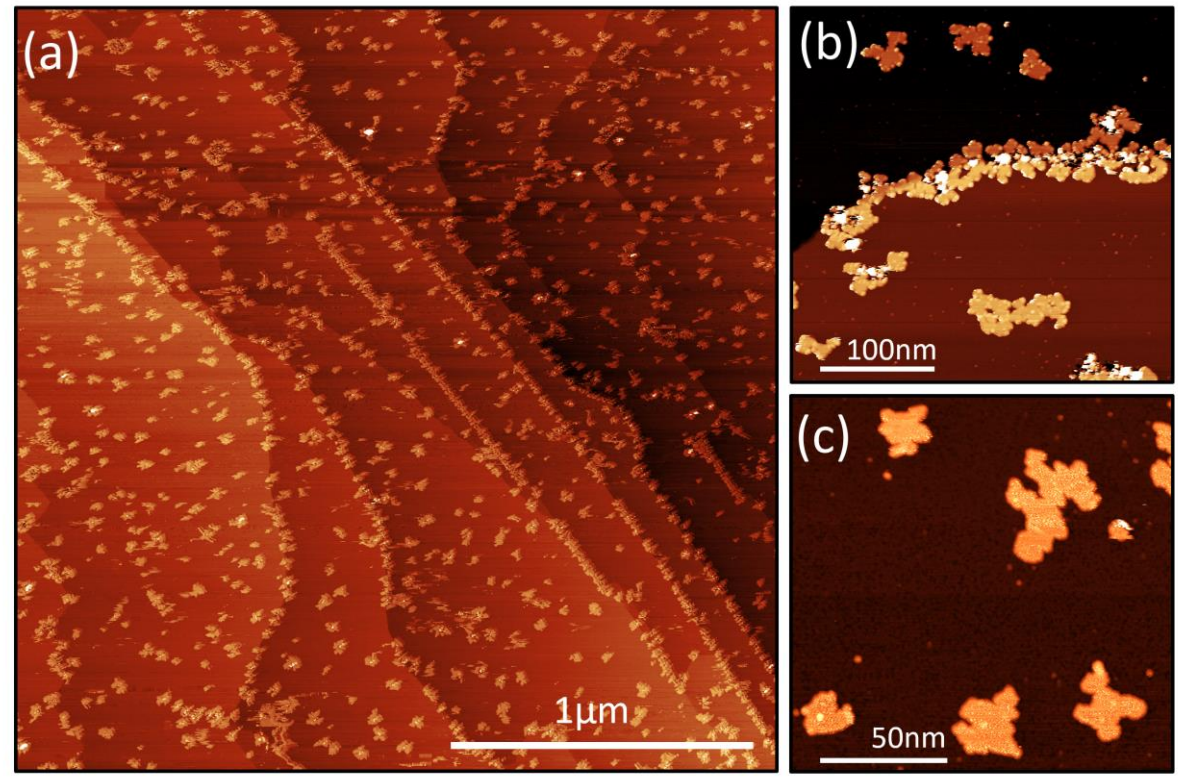


Figure 44 : Début de croissance du WTe_2. Images STM, de 2,5x2,5 µm (a), 330x330 nm d'un bord de marche (b) et 150x150 nm (c), d'échantillons d'environ 0,2 monocouche de WTe_2 sur graphène.

La figure 45 montre la surface d'un échantillon de WTe_2 d'environ 2,5 couches d'épaisseur mesurée par STM. La première couche est complète mais quelques trous permettent de voir le substrat de graphène, la seconde couche est formée à environ 90%, la troisième couche à environ 50% et il y a un début de quatrième couche. La croissance ne se fait pas couche par couche mais les couches supérieures semblent commencer à se former à environ 50% de la formation de la couche précédente rendant la surface du WTe_2 granuleuse.

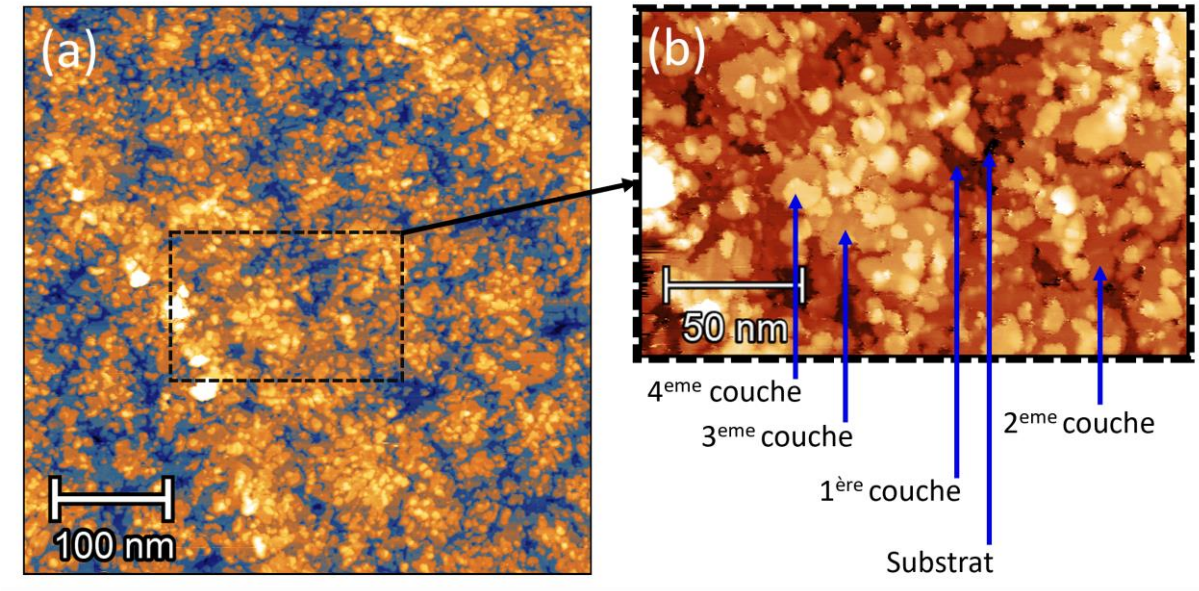


Figure 45 : Surface d'un échantillon de WTe_2 d'environ 2,5 couches. Images STM, de 500nm x 400nm (a) et zoom de 200nm x 127,5nm (b).

3.5. Problème d'incorporation du Te

La croissance du WTe_2 est relativement compliquée principalement à cause de la difficulté à avoir une croissance assez riche en Te pour obtenir un alliage stœchiométrique. Un fort rapport de flux Te:W est nécessaire lors de la croissance.

Les premiers échantillons réalisés durant la thèse ont été obtenus sous une pression partielle de Te trop faible, avec un ratio de flux Te:W de 20:1, ne permettant pas une croissance stœchiométrique. Les clichés RHEED présentaient des anneaux de Debye dès le début de la croissance, ce qui indiquait une croissance polycristalline ou amorphe.

Les premiers échantillons cristallins ont été obtenus avec un ratio Te:W de 200 :1, permettant l'apparition de tiges de diffractions sur le cliché RHEED au début de la croissance et indiquant une croissance cristalline (figure 46 (a)) Cependant, après l'apparition des tiges et avant la fin de la croissance de la première couche, des anneaux apparaissaient sur le cliché RHEED (figure 46 (a)), indiquant alors une croissance polycristalline. Finalement, seuls les anneaux étaient visibles sur le cliché RHEED, pour des films d'une épaisseur supérieure à la monocouche (MC), alors totalement

polycristallins (figure 46(b)). Morphologiquement, cette croissance polycristalline résulte en la formation d'agrégats 3D sur la surface. Ces agrégats sont visibles sur la figure 46 (c) qui présente une image STM d'un film de WTe_2 d'environ 0.2 MC, réalisé avec un ratio Te:W de 200:1. Les agrégats font quelques nanomètres de hauteur (typiquement de 2 à 5 nm) (voir insert de la figure 46(c)) et croissent sur des îlots à la surface du substrat. Ces îlots présentent une hauteur de marche correspondant à celle de la première couche de WTe_2 sur graphène (0.85nm) [76]. Ils peuvent donc être identifiés comme étant des îlots monocouches de WTe_2 cristallin, ce qui est corroboré par l'observation d'une croissance cristalline au début de la croissance. La croissance, pour un ratio Te:W de 200 :1 n'est pas stœchiométrique, au-delà de la monocouche. Cela a été confirmé par Walsh *et al.* [75] qui ont fait croître des films de WTe_2 avec un ratio de Te:W de 200 :1 et ont également observé la croissance de films polycristallins au-delà de la MC. À l'aide de mesures XPS, ils ont montré la présence de W métallique et de liaisons Te-Te en plus de WTe_2 cristallin. Les auteurs ont ainsi déterminé une stœchiométrie W:Te de 1:1.71, mettant en évidence le déficit en Te.

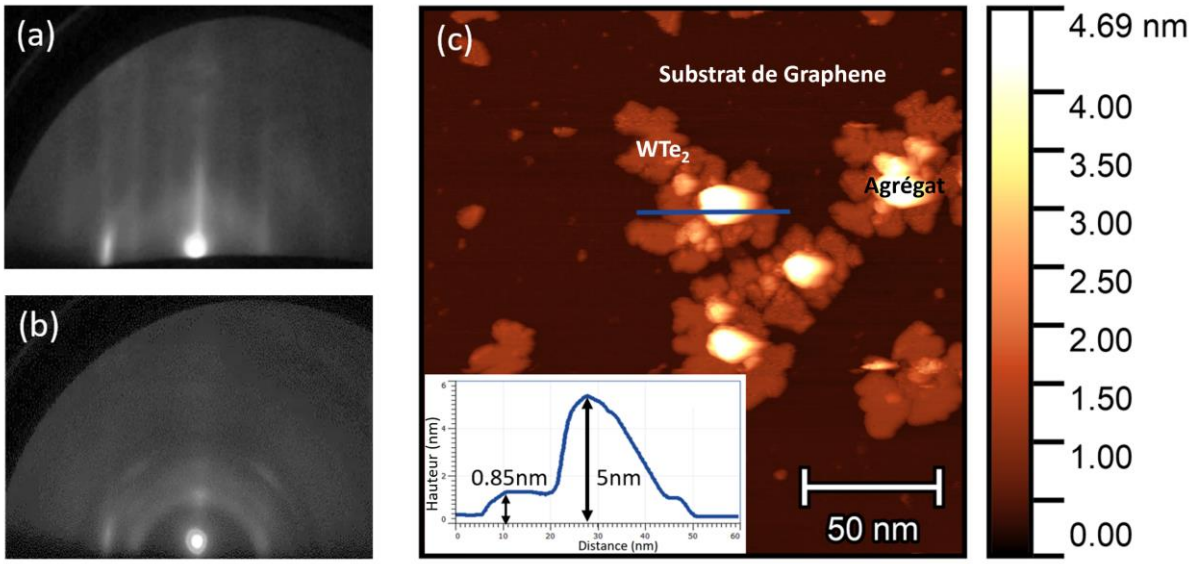


Figure 46 (a) Cliché de diffraction RHEED d'un film WTe_2 sous-monocouche pour une croissance déficitaire en Te (Te:W = 200:1). (b) Cliché de diffraction RHEED d'un film WTe_2 de 9 nm pour une croissance déficitaire en Te (Te:W = 200:1). Les anneaux indiquent une croissance polycristalline. (c) Image STM de 200 nm × 200 nm (It= 30 pA, U=-200 mV) d'un film WTe_2 sous-monocouche sur substrat de graphène (Te:W = 1:200). Nous pouvons voir des agrégats métalliques sur les îlots de WTe_2. Le profil d'un l'îlot WTe_2 et d'un agrégat est montré dans l'insert en bas à gauche (ligne bleue sur l'image STM).

Ce problème d'incorporation du Te est dû au fait que le coefficient de collage des chalcogènes est inférieur à celui des métaux de transition pour une même température de substrat. La durée de vie moyenne et la longueur de diffusion sur la surface des adatomes de chalcogène étant plus courtes comparées à celles des métaux [87]. Un environnement trop pauvre en chalcogène résulte en la formation d'agrégats 3D riches en métaux de transition (figure 47 (a)) [88], que l'on retrouve sur la figure 46 (c). Dans le cas des TMDC à base de Te comme le WTe_2, il est encore plus compliqué de ne pas avoir de déficience en

Te car, en plus du coefficient de collage faible, le Te a tendance à créer des agrégats de tellure Te_n (n=1-8) avant d'atteindre le substrat [87]. Cela rend la présence de tellure atomique à la surface, ainsi que la création de liaisons tellure-tungstène, encore plus difficile à obtenir. Une solution à ce problème pourrait être d'utiliser une cellule à craquage chauffant à haute température le flux de Te pour séparer thermiquement les agrégats de Te, plutôt qu'une cellule à effusion classique, ce qui faciliterait le dépôt de Te atomique à la surface de l'échantillon. Cependant, une telle cellule d'évaporation n'était pas disponible lors du déroulement de la thèse.

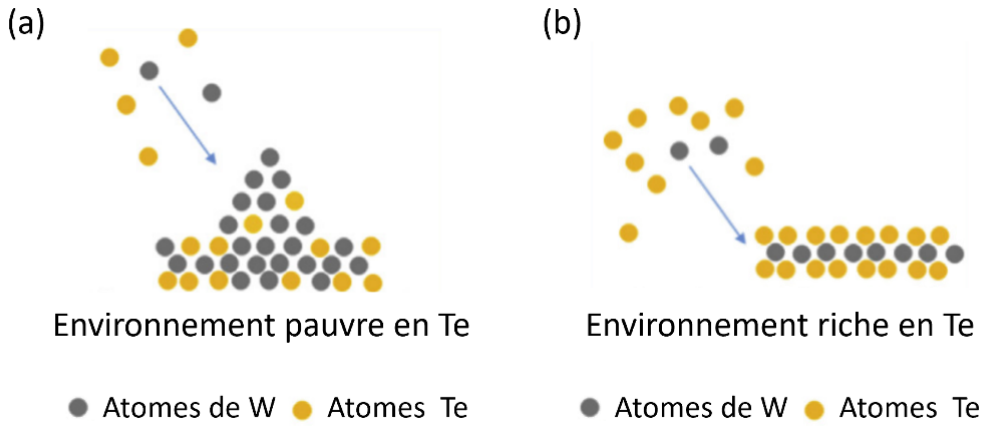


Figure 47 : (a) Schéma représentant la formation d'agrégats déficients en Te lors d'une croissance pauvre en Te (b) Schéma représentant la formation d'une couche 2D de WTe_2 stœchiométrique lors d'une croissance riche en Te. Figure modifié provenant de la référence [88].

Dans le cas de dépôts déficitaires en Te, on peut supposer que, la présence de la première couche de WTe_2 2D (figure 46 (c)) est probablement due à une différence de coefficient de diffusion du Te entre le graphène et le WTe_2, rendant la longueur de diffusion moyenne ainsi que la durée de vie des adatomes de Te plus longues sur graphène que sur WTe_2 et favorisant donc un ratio Te : W effectif plus grand.

En résumé, un point clef pour obtenir un film mince de WTe_2 de bonne qualité est d'avoir un flux de Te beaucoup plus important que celui de W afin d'avoir un environnement riche en tellure pendant la croissance. En limitant le déficit en tellure, un environnement riche en tellure permet d'avoir une croissance 2D cristalline et stœchiométrique de WTe_2 sans contamination par les agrégats métalliques (figure 47 (b)).

Ainsi, nous avons déterminé qu'un rapport Te:W $\geq$ 800:1 est nécessaire pour obtenir un film de WTe_2 suffisamment riche en Te pour être cristallin et stœchiométrique. Des rapports Te:W similaires ont été utilisés par Walsh et al. [75], en utilisant une technique d'interruption du faisceau de tungstène. Ce rapport de 800:1 est utilisé pour une température de croissance comprise entre 250°C et 275°C. On notera qu'augmenter la température de croissance impose d'aussi augmenter le ratio de Te:W pour conserver un environnement suffisamment riche en tellure, du fait de l'augmentation de la désorption du Te.

3.6. Gamme de température de croissance du WTe_2

Pour déterminer la gamme de température permettant la croissance de WTe_2, nous avons réalisé des échantillons avec des températures de croissance allant de 220°C à 360°C. Lors de ces croissances, un ratio de flux Te:W de 800:1 et une vitesse de croissance d'environ 1MC/h (à une température de croissance d'environ 250°C) ont été utilisés.

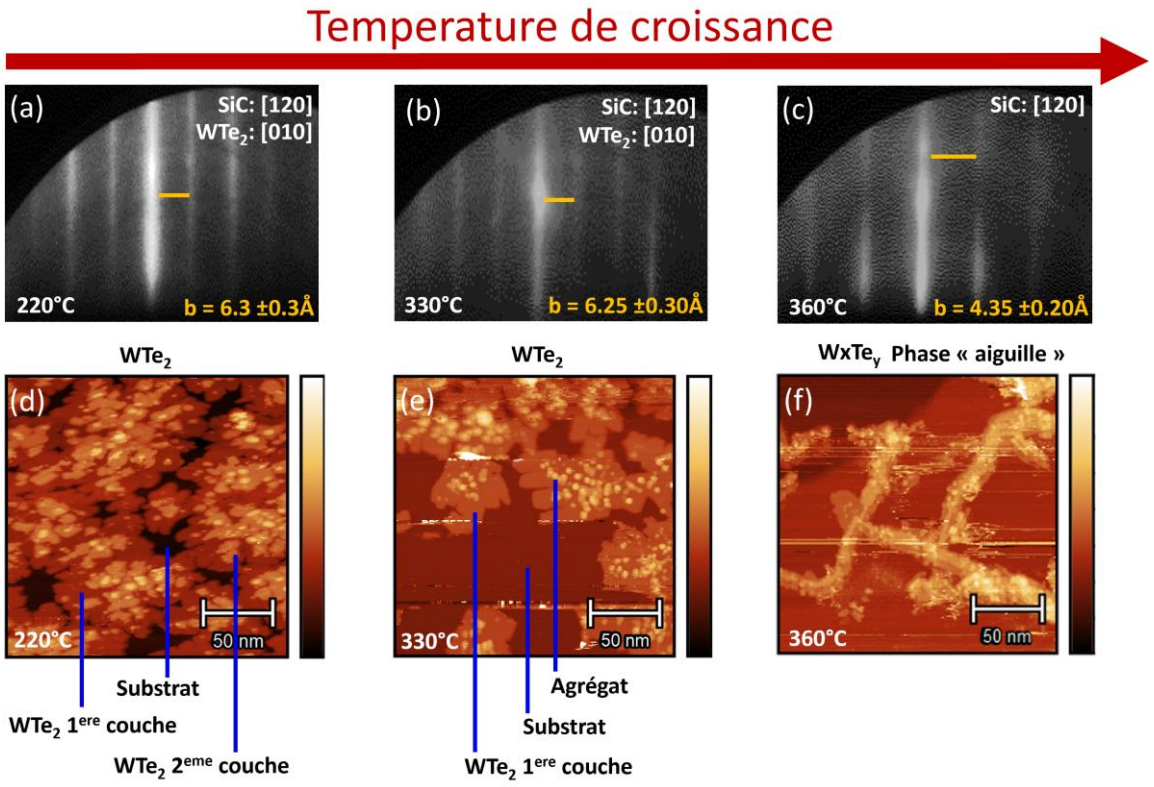


Figure 48 : Gamme de température de croissance pour la croissance du WTe_2 (a) – (c) images STM de la surface d'échantillons réalisées pour différentes températures de croissance. Les températures de croissance sont indiquées en bas à gauche des images. (d) – (f) Clichés de diffraction RHEED mesurés lors des différentes croissances Les températures de croissance sont indiquées en bas à gauche des images. Pour les figures (d) et (e) les clichés de diffraction correspondent à celui du WTe_2. Les directions cristallographiques du SiC et du WTe_2 sont indiquées en haut à droite. Pour la figure (f), un cliché de diffraction différent est mesuré ce qui indique un changement de phase.

Pour une température de croissance inférieure à 220°C, le coefficient de collage du Te est probablement trop élevé, ce qui entraîne le dépôt d'un film de Te en raison du flux élevé de Te. Il est possible que pour un ratio de flux Te:W plus faible la croissance à des températures inférieures à 220°C soit possible mais cela n'a pas été étudié au cours de ce travail de thèse. La croissance épitaxiale de WTe_2, confirmée par le RHEED (figure 48 (a)), a été obtenue pour une température de croissance minimale d'environ 220°C. Le cliché de diffraction RHEED, mesuré le long de la direction [120] du SiC (figure 48 (a)) correspond

à celui attendu pour la direction [010] du WTe_2 avec un paramètre de maille mesuré b = 6.3 ±0.3Å. La surface de l'échantillon mesurée par STM est présentée sur la figure 48 (d). On peut y observer des d'îlots recouvrant presque entièrement la surface de graphène. Ces îlots sont des monocouches de WTe_2 décorées d'une seconde couche de WTe_2. On notera l'absence d'agrégats métalliques, signe d'une croissance sans déficience en Te.

Pour une température de croissance de 330°C, le cliché de diffraction RHEED mesuré *in situ* (figure 48 (b)) le long de la direction [120] du SiC correspond lui aussi à celui de la direction [010] du WTe_2 avec un paramètre de maille mesuré b = 6.25 ±0.3Å. Ce qui confirme que la croissance de WTe_2 a lieu au moins jusqu'à une température de croissance de 330°C bien que la présence d'agrégats sur la première couche de WTe_2 suggère une légère déficience en tellure (figure 48(e)).

Pour une température de croissance de 360°C la croissance d'une autre phase a été observée. Le cliché de diffraction RHEED (figure 48(c)) est différent des précédents clichés de diffraction. De plus, le paramètre de maille mesuré le long de la direction cristallographique [120] du SiC, b = 4.35 ±0.2Å, ne correspond pas au paramètre de maille attendu pour la direction [010] du WTe_2 qui y est parallèle. La forme des îlots est également différente, avec une forme allongée ou d'« aiguilles » (figure 48(f)). Cette phase en « aiguilles » a aussi été observée dans la littérature pour une croissance à 350°C, sur un substrat de $SrTiO_3$ [77], mais n'a pas était identifiée.

Aussi, après exploration de la gamme de température de dépôt, il ressort que, pour des conditions de flux Te :W de 800 :1, la gamme de température de dépôt permettant la croissance cristalline de WTe_2 est comprise entre 220°C et 350°C. Des températures de croissance similaires ont été rapportées dans la littérature [75] [20] [76]. En dessous de 220°C, la croissance est polycristalline/amorphe. Au-dessus de 350°C, une phase W_xTe_y indéterminée, pour l'heure, est observée.

3.7. Stabilité Thermique du WTe_2

Lors de caractérisations post-croissance, il est généralement nécessaire de recuire les films minces afin de désorber la couche de protection et/ou les contaminants adsorbés lors du passage à la pression atmosphérique. Il est donc utile de s'assurer de la stabilité thermique des films minces de WTe_2 notamment au-delà de températures d'environ 200°C, températures couramment utilisées pour désorber la couche de protection de Te (voir partie 3.10) et/ou les contaminants tels que H_2O, N_2, etc...

Pour étudier la stabilité thermique du WTe_2, un échantillon de WTe_2 a été recuit à des températures allant de 300°C à 400°C pendant 2 heures pour chaque recuit. L'impact de ces recuits sur la morphologie des échantillons a été observé par des mesures STM. La surface de l'échantillon avant et après les divers recuits est montrée sur la figure 49. Les températures de recuit sont indiquées sur les images.

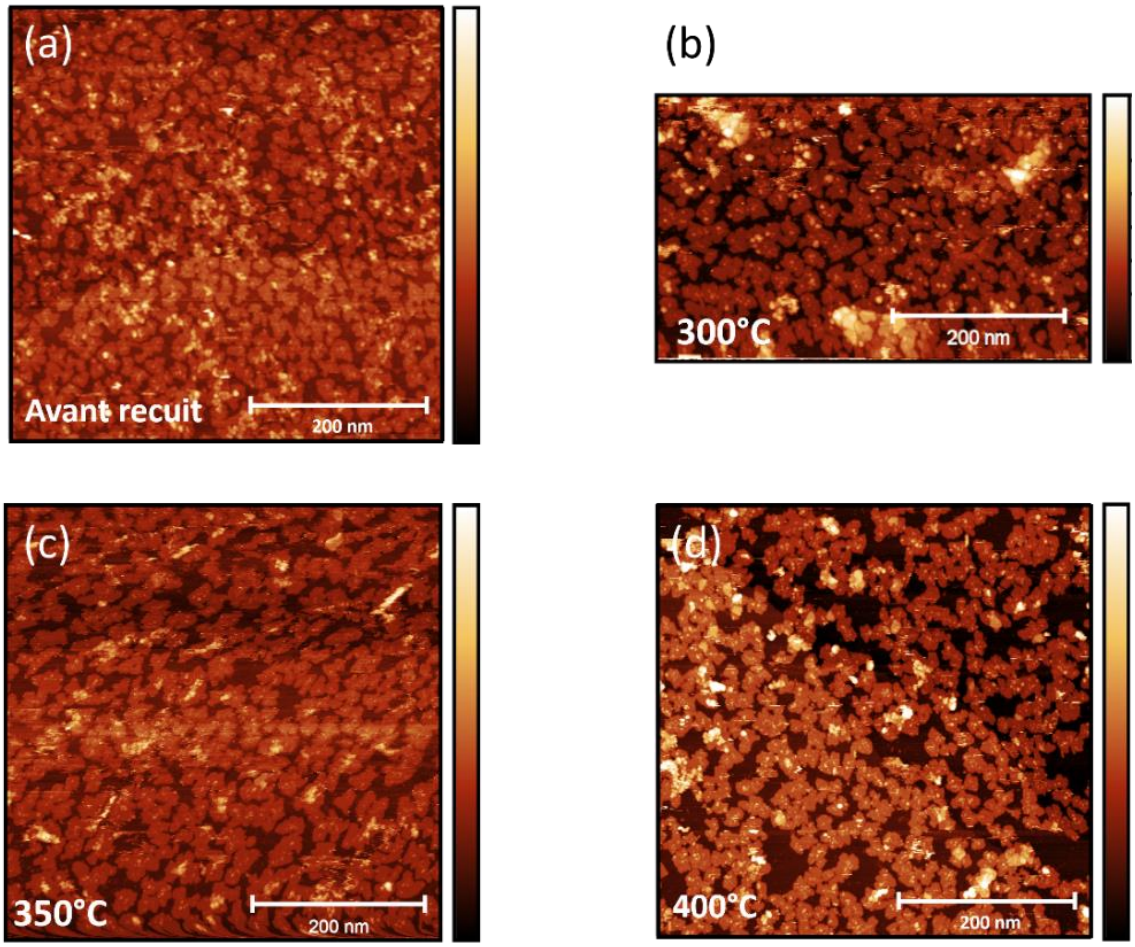


Figure 49 : Images STM de la surface d'une sous-monocouche de WTe_2 épitaxiée sur graphène/SiC avant recuit (a) et après des recuits de 2 heures à 300°C (b), 350°C (c) et 400° C (d), mettant en évidence la stabilité thermique de la couche du WTe_2.

Jusqu'à 400°C, les recuits n'ont pas eu d'impact sur la morphologie des échantillons. Cela signifie que le WTe_2 est stable au moins jusqu'à une température de 400°C. La stabilité thermique de feuillets de WTe_2 exfoliés a, par ailleurs, été étudiée dans la littérature [89]. Les feuillets de WTe_2 restent stables jusqu'à une température de 425°C. À partir de 450°C, les structures exfoliées commencent à se décomposer à cause de la sublimation du tellure. La température, pour laquelle la décomposition du WTe_2 obtenue par MBE est initiée, reste à déterminer plus précisément. Il est cependant clair que le WTe_2 a une stabilité thermique, à titre de comparaison, supérieure à celle du GeTe qui, sous la forme de films minces, commence à se décomposer au-delà de 250°C. Cette stabilité thermique facilite la préparation des couches de WTe_2 recouvertes de Te par rapport au GeTe, car elles peuvent être chauffées, à des températures supérieures à celle de la désorption du Te, sans être dégradées.

3.8. Croissance de GeTe

Comme précisé en début de chapitre, la croissance épitaxiale de films minces de GeTe/Si(111)-Sb a été développée dans le cadre de la thèse de B. Croes [23]. Il convient néanmoins d'en rappeler, ici, les principales étapes.

3.8.1. Préparation du substrat pour la croissance de GeTe

Dans la littérature, il a été rapporté l'utilisation de différents substrats pour la croissance de GeTe(111) tels que le Si(111) [9] [21], le Si(111)-Sb [48], le $BaFe_2$ [47] , le InP [10] et le Al_2O_3 [90]. Notre choix s'est porté sur la croissance de GeTe sur des substrats de Si(111) modifiés par le dépôt d'une couche d'interface de Sb. Avant la croissance, les substrats sont nettoyés dans un bain d'acétone puis d'éthanol avant d'être séchés par un flux d'azote pour enlever les poussières en surface. Les substrats sont ensuite placés dans la chambre de croissance sous ultravide ($<5.10^{-10}$ Torr) avant d'être dégazés pendant environ une heure à 650°C. Ensuite les substrats sont chauffés à 1200°C afin de désorber l'oxyde de silicium natif résultant de l'exposition de la surface de Si(111) à la pression atmosphérique. Cela permet d'obtenir une surface propre de Si(111) présentant une reconstruction de surface de type 7x7. La figure 50 montre les clichés de diffraction RHEED du Si(111), avec le faisceau d'électrons parallèle à la direction $[1\bar{1}0]$ du Si(111) (figure 69 (a)) et parallèle à la direction $[11\bar{2}]$ du Si(111) (figure 69 (b)), une fois la couche d'oxyde retirée.

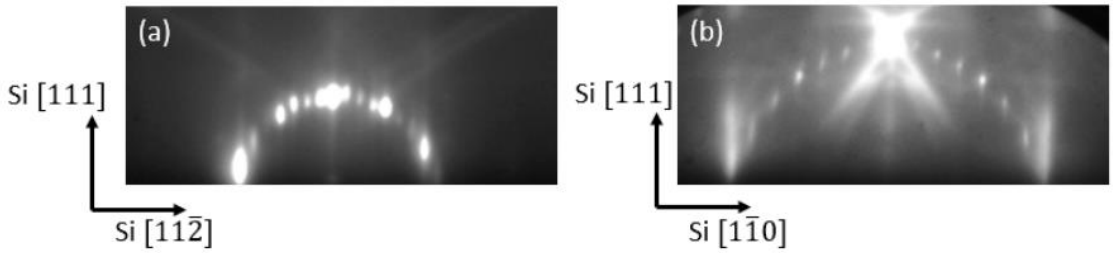


Figure 50 : Cliché de diffraction RHEED du substrat de Si(111) utilisé pour la croissance de GeTe, avec le faisceau d'électrons parallèle à la direction $[1\bar{1}0]$ (a) et $[11\bar{2}]$ (b) du Si(111).

3.8.2. Couche interfaciale d'antimoine

Une fois le substrat préparé, et avant de réaliser le dépôt de GeTe, une monocouche d'antimoine est déposée, sur le substrat de Si(111). Il a été montré que l'ajout d'une couche d'antimoine permet d'améliorer la qualité cristalline du GeTe et notamment d'avoir un dépôt cristallin dès le début de la croissance [22]. L'antimoine est déposé à la température de 650°C et aboutit à une reconstruction de surface de type $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$. Pour

limiter la désorption de l'antimoine lors de la descente en température vers la température de croissance des films minces de GeTe(111) (250-275°C) et conserver un taux de couverture d'une monocouche de Sb, la température du substrat est descendue graduellement à 350°C, température à laquelle le flux d'antimoine est interrompu. Le cliché de diffraction RHEED obtenu à la fin du dépôt d'antimoine est montré sur la figure 51. La persistance de la reconstruction $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ à 350°C et à la température de croissance de GeTe (275-250°C) confirme que le surplus de Sb déposé lors de la descente en température adhère de manière marginale à la surface de l'échantillon dans cette gamme de températures.

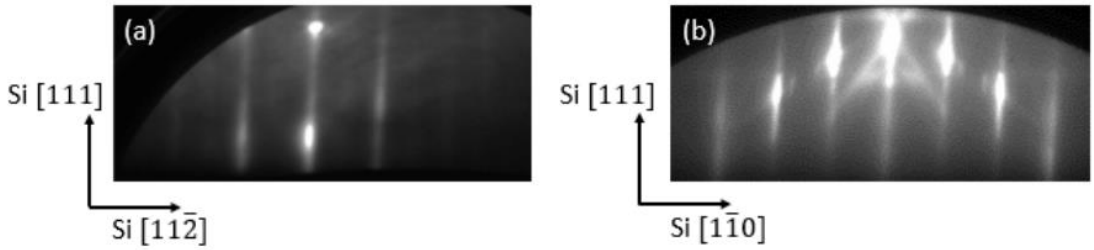


Figure 51 : Cliché de diffraction RHEED du substrat de Si(111) après le dépôt de la monocouche d'antimoine, avec le faisceau d'électrons parallèle à la direction [1$\bar{1}$0] (a) et [11$\bar{2}$] (b) du Si(111).

3.8.3. Dépôt de GeTe

Une fois la couche d'antimoine déposée, le substrat est refroidi à la température de croissance du GeTe qui est comprise entre 250° et 275°C. Le flux de tellure utilisé pour le dépôt de GeTe est 2 à 2.5 fois plus important que celui de Ge. Un ratio optimal de 2.2 a été déterminé [23]. Le cliché de diffraction RHEED obtenu à la fin du dépôt de GeTe est montré sur la figure 52. La figure 52 (a) présente le cliché de diffraction dans la direction [112] du GeTe et la figure 52 (b) le cliché de diffraction dans la direction [110] du GeTe. Les tiges longues et fines témoignent de la qualité cristalline du dépôt.

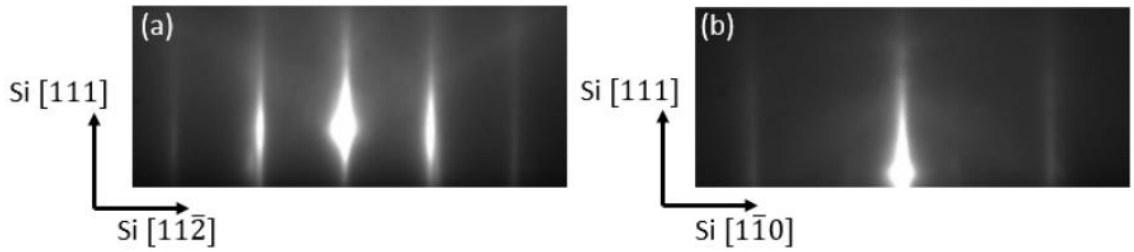


Figure 52 : Cliché de diffraction RHEED du GeTe sur Si(111)-Sb, avec le faisceau d'électrons parallèle à la direction [1$\bar{1}$0] (a) et [11$\bar{2}$] (b) du Si(111).

3.9. Domaines miroirs du GeTe

Ici, le but n'est pas de décrire en détail la morphologie des couches de GeTe. Cela a été largement abordé dans la référence [23]. Cependant, pour l'étude des propriétés électroniques de GeTe(111) il est important d'aborder un aspect de la morphologie des couches de GeTe : les domaines miroirs.

Sur la figure 53 (a) il est montré une image STM (75nm x 75nm) d'une couche de 2nm de GeTe. Cette couche a été laissée plusieurs mois à température ambiante sous ultravide. On peut y voir plusieurs îlots de GeTe parsemés de trous triangulaires à leurs surfaces. La présence de ces trous est due à la diffusion des espèces (Ge et Te) en surface après plusieurs mois. On peut remarquer que les trous triangulaires pointent dans des directions opposées les uns par rapport aux autres entre les différents îlots de GeTe. Cela suggère que les îlots sont tournés de 180° les uns par rapport aux autres. Ce sont des domaines miroirs qui correspondent à des empilements atomiques différents (empilements *ABC* et *ACB*). La présence de ces domaines miroirs a été mise en évidence grâce à des mesures de diffraction d'électrons lents (LEED), montrées sur la figure 53 (b). Nous pouvons y voir 6 spots de diffraction, indiquant qu'il existe deux orientations principales de symétrie 3.

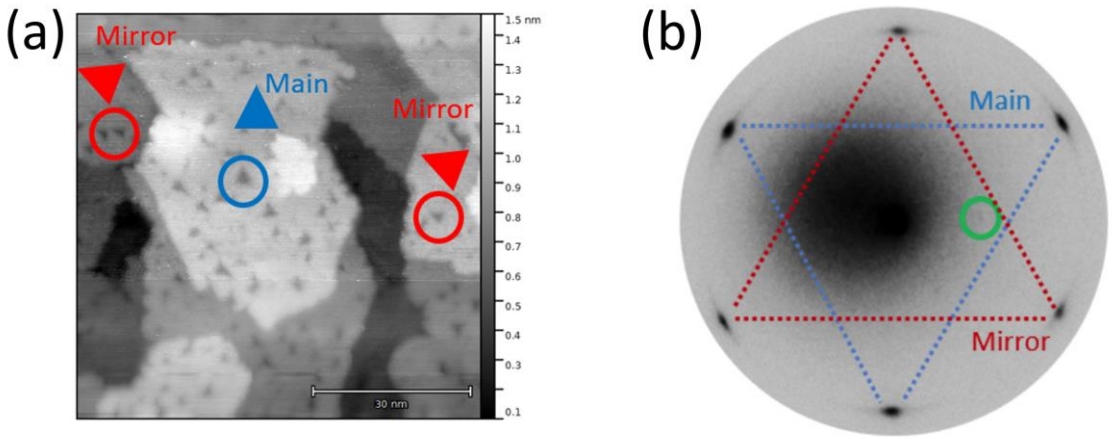


Figure 53 : Domaines miroirs d'un échantillon de 2nm d'épaisseur de GeTe. (a) Image STM (75x75nm). Des trous triangulaires tournés de 180° entre les îlots sont présent à leurs surfaces, mettant en évidence la présence de domaines miroirs. (b) Cliché de diffraction LEED.

Il a été montré que la proportion de domaines miroirs est très importante (40-50%) pour les échantillons de faible épaisseur. La figure 54 montre, en fonction de l'épaisseur de la couche de GeTe, la proportion de domaines miroirs mesurée soit par l'intensité des différents domaines en LEEM, soit par la mesure de l'intensité des spots de diffraction LEED ou par diffraction des rayons X volumique. Jusqu'à 1nm la proportion de domaines est de l'ordre de 40%. La proportion de domaines miroir reste importante, environ 30%, avant de devenir minoritaire pour des films épais (<5% pour des films > 100nm).

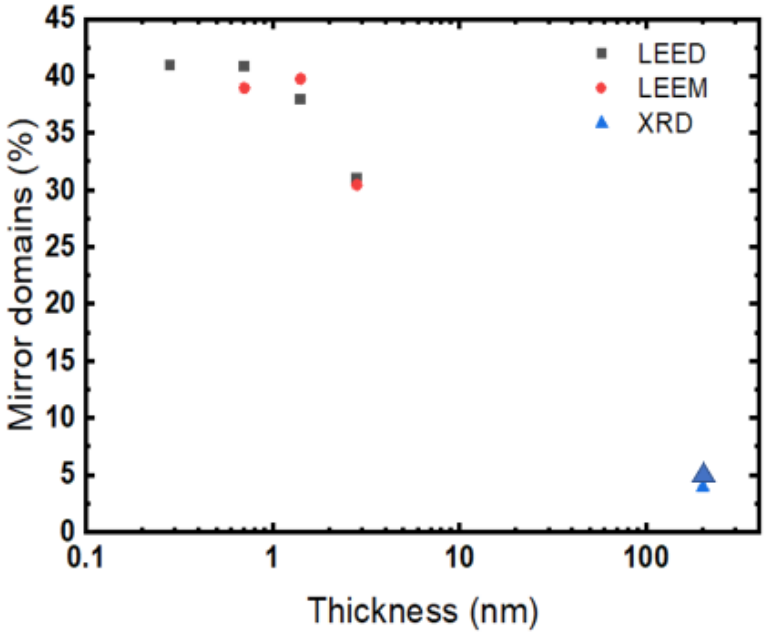


Figure 54 : Pourcentage de domaines miroirs dans les films de GeTe à différentes épaisseurs, mesurée par différentes techniques.

3.10. Protection des échantillons face à l'oxydation

La surface du WTe_2 s'oxyde rapidement une fois exposée à l'air (moins de 13 minutes pour la monocouche [91]) . Les échantillons de GeTe sont également sujets à l'oxydation. Il est alors nécessaire de protéger la surface de la pression atmosphérique pour pouvoir transporter les échantillons hors de l'ultravide en vue de la caractérisation post-croissance. Pour cela, après le dépôt des films minces, les échantillons sont refroidis à température ambiante pendant au moins 30 minutes et recouverts d'une couche protectrice de Te. Cette couche de tellure est polycristalline et fait quelques dizaines à une centaine de nanomètres en fonction du temps de dépôt. De plus une fois capés, les échantillons sont maintenus sous vide primaire pour limiter l'oxydation de la couche de tellure.

Pour retirer la couche de tellure et faire des mesures, dans un premier temps, on réalise un bombardement ionique d'argon pour enlever la couche d'oxyde de tellure et l'empêcher de diffuser dans le matériau. Ensuite, pour enlever le reste de la couche de tellure, les échantillons sont recuits. Comme le WTe_2 a une bonne stabilité thermique, le WTe_2 peut être recuit à 300°C ce qui permet un retrait rapide de la couche de tellure. Dans le cas du GeTe, l'échantillon est progressivement chauffé de 100°C à 200°C en 30 minutes puis de 200°C à 220°C en encore 30 minutes pour désorber la couche de Te. Cette méthode a été utilisée avec succès pour les mesures STM et d'ARPES.

L'oxyde de Te désorbant moins facilement que le Te, le bombardement ionique est particulièrement utile si la surface de la couche de Te est elle-même oxydée car il permet de l'éliminer. Il permet également de limiter la diffusion de l'oxygène dans les films minces.

3.11. Conclusion

Pour conclure, la croissance T_d-WTe_2 sur monocouche de graphène a été réalisée par MBE jusqu'à la monocouche. La phase T_d a été confirmée par des mesures de spectroscopie Raman et de microscopie électronique à transmission. La morphologie des couches de WTe_2 a été étudiée par microscopie à effet tunnel, notamment pour des films sub-monocouches, montrant une taille d'îlots inférieure à 100nm. Cette taille d'îlot peut être augmentée en jouant sur la densité de nucléation ce qui est l'objet du prochain chapitre. Nous avons également discuté des difficultés autour de la croissance du WTe_2. Il est nécessaire d'avoir un flux de chalcogène très supérieur à celui de métal (au moins 800:1 à 250°C) pour avoir une croissance cristalline et stœchiométrique de WTe_2 du fait de la difficulté à incorporer le Te dans la couche. Lors d'une croissance déficiente en Te, les mesures STM ont mis en évidence la croissance d'agrégats métalliques. Les conditions limites de croissance du WTe_2 ont été étudiées montrant une température de croissance maximale de 350°C. Des mesures STM entre plusieurs recuits ont permis de montrer la bonne stabilité thermique des couches de WTe_2 au moins jusqu'à 400°C.

Nous avons également abordé brièvement la croissance de GeTe sur Si(111) et la présence de domaines miroirs dans les couches de GeTe, notamment pour des échantillons très fins.

Finalement, nous avons discuté de la façon dont les échantillons sont protégés de l'oxydation via un dépôt de Te à leur surface.

4. Etude de la nucléation et de la croissance du WTe_2

Les conditions de croissance évoquées dans le chapitre précédent sont un bon compromis pour obtenir un film de WTe_2 sans être sujet aux problèmes d'incorporation de Te et en un temps raisonnable. Cependant, ces conditions ne conduisent pas à l'obtention d'îlots de tailles latérales supérieures à 100nm qui serait un avantage pour la caractérisation via des techniques de sondes locales ou pour de potentielles applications. Yue et al [88] ont confirmé, pour la croissance de WSe_2 , que réduire la densité de nucléation augmente la taille des îlots (contrôle latéral), résultat par ailleurs attendu selon la loi de conservation de la masse. Le contrôle de l'épaisseur des îlots de WTe_2 est également un enjeu important (contrôle vertical) car les propriétés des TMDCs dépendent du nombre de couches. Dans ce chapitre, nous étudions l'impact de la densité de nucléation sur la croissance latérale et verticale des îlots WTe_2 dans le but d'obtenir une meilleure compréhension et ainsi de mieux la contrôler.

Les effets de la température de croissance et du flux de W sur la densité de nucléation des îlots sont mesurés par STM. L'impact de la densité de nucléation sur la croissance latérale et verticale des îlots de WTe_2 est également étudié. L'énergie de diffusion des adatomes, la taille et l'énergie de cohésion d'un îlot critique ont été extraites des mesures de densités de nucléation en se basant sur la théorie de la nucléation. Finalement, un modèle simple, basé sur l'équation de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA), est proposé permettant de déterminer la taille des îlots en fonction de la densité de nucléation et du taux de recouvrement.

4.1. Effets de la température et du flux de métal sur la nucléation

Dans un premier temps, l'effet de la température de croissance sur la nucléation des films de WTe_2 est étudié. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent au-dessus de 350°C une phase inconnue de W_xTe_y se forme. L'effet de la température de croissance est donc étudié sur la gamme de températures 220°C-330°C. La croissance des échantillons est faite sur 1 heure avec un flux de Te et de W constant pour un ratio Te:W de 800:1.

L'impact de la température de croissance est montré sur la figure 55. Tout d'abord, on peut voir que jusqu'à 300°C (figure 55 (c)) la deuxième couche de WTe_2 se forme mais, qu'à une température de croissance de 330°C (figure 55 (d)), des petits agrégats sont présents sur la première couche soulignant un déficit en tellure pour ce ratio de Te:W. Cela peut s'expliquer par la diminution du coefficient de collage du Te lorsque la température augmente, conduisant à un manque de Te lors de la formation des îlots de WTe_2. Comme discuté dans la partie 3.5, pour augmenter davantage la température de croissance, il serait nécessaire d'augmenter le rapport Te:W pour obtenir une croissance stœchiométrique. Nous en avons ici un exemple.

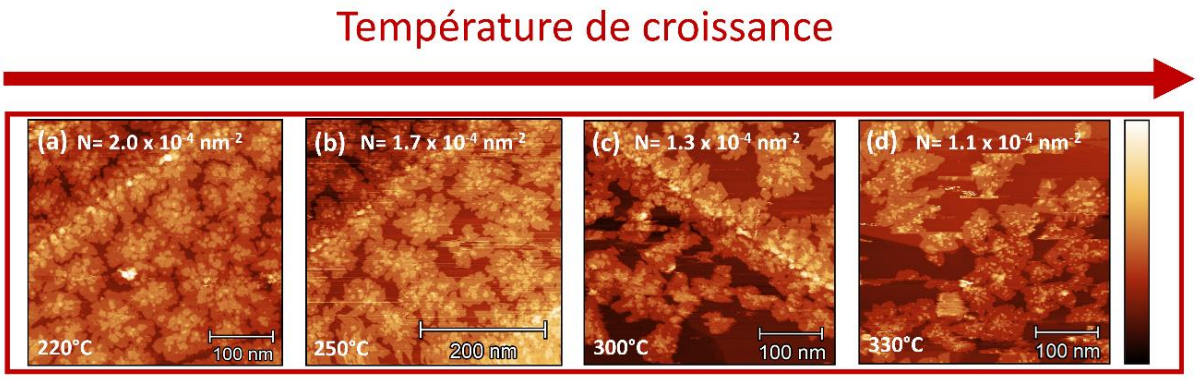


Figure 55. Images STM (400x400nm) d'échantillons de WTe_2 réalisés avec différentes températures de croissance (Te:W ratio : 800:1, Temps de dépôt : 1h). La température de croissance et la densité de nucléation mesurée sont indiquées sur les images.

L'augmentation de la température de croissance entraîne une diminution de la densité de nucléation (figure 55). Ceci s'explique par l'augmentation de la longueur de diffusion des adatomes en surface sous l'effet de la température, favorisant la croissance des îlots déjà nucléés, au détriment de la nucléation. L'augmentation de la désorbtion, avec la température, est observée au travers du taux de recouvrement de la surface. En effet, augmenter la température du substrat conduit à une croissance plus lente et entraîne un plus petit taux de couverture de la surface. Ainsi, à flux de matière constant, il a été observé un taux de recouvrement de 95% pour une température de croissance de 220°C (figure 55(a)), diminuant à 65% pour une température de croissance de 330°C (figure

55(d)). À l'échelle microscopique, l'augmentation de la désorption réduit la longueur de diffusion des adatomes et donc la probabilité de nucléation d'un îlot de taille critique, mais également la croissance.

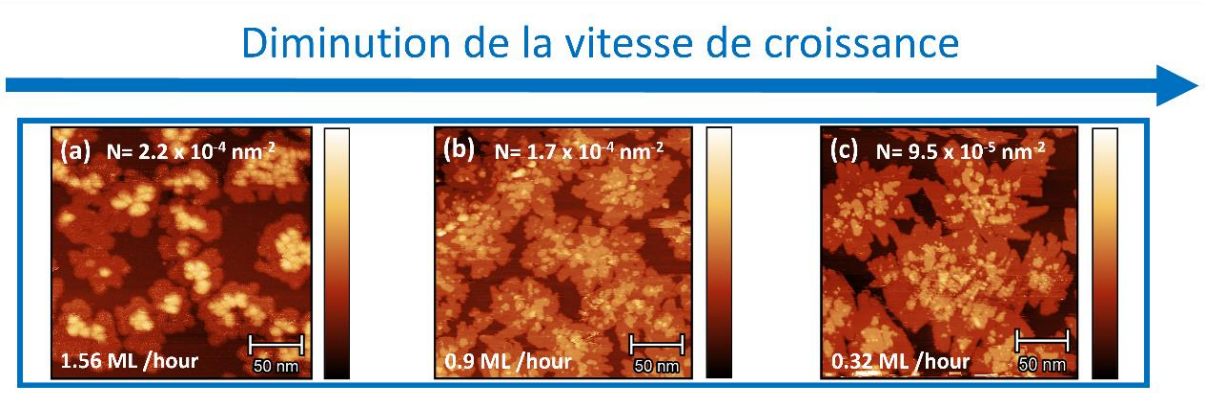


Figure 56. Images STM (250x250nm) d'échantillons de WTe_2 réalisés avec différentes vitesses de croissance (Te:W ratio : 800:1, températures de croissance : 250°C). La vitesse de croissance (déterminée par STM) et la densité de nucléation mesurée sont indiquées sur les images.

L'effet de la vitesse de croissance, contrôlé par le flux de W, a été étudié sur des échantillons ayant une vitesse de croissance comprise entre 0,32 ML/h et 2,64 ML/h. La température de croissance des échantillons étudiés est d'environ 250°C et leur taux de recouvrement compris entre 80% et 90%. La figure 56 montre des images STM des surfaces de ces échantillons. À 0,32 ML/h (figure 56 (c)), la taille moyenne des îlots est de 110 ± 10 nm, ce qui est trois à cinq fois plus grand que les valeurs rapportées dans la littérature [20] [77] [78]. Un taux de croissance plus lent est causé par un flux de métal plus faible, ce qui signifie moins d'adatomes sur la surface et donc une densité de nucléation plus faible. Les adatomes ont alors tendance à s'intégrer sur les rares îlots nucléés, favorisant la croissance plutôt que la nucléation, ce qui conduit à des îlots moins nombreux mais plus étendus. Autrement dit, diminuer le flux de W conduit à une plus petite densité de nucléation, et une augmentation de la taille des îlots.

Ainsi, nous avons montré qu'augmenter la température de dépôt et réduire la vitesse de croissance (en diminuant le flux de métal) permet de réduire la densité de nucléation, et permet d'augmenter la taille des îlots. Cette conclusion est corroborée dans la littérature pour la croissance de WSe_2 [88]. L'impact de la vitesse de croissance semble plus grand que celui de la température, probablement à cause de la gamme de température relativement limitée pour la croissance du WTe_2 (voir 3.6).

4.2. Etude de la densité de nucléation de WTe_2

Pour avoir un éclairage plus approfondi et une analyse plus quantitative des propriétés de croissance des films de WTe_2, nous nous tournons maintenant vers la théorie de la nucléation dont une revue peut être trouvée dans la référence [92].

4.2.1. Théorie de la nucléation

Lors du dépôt en phase vapeur, des atomes isolés en surface, appelés adatomes, s'adsorbent à la surface du substrat. Les adatomes peuvent diffuser à la surface jusqu'à leur désorption ou leur attachement à un bord de marche, participant ainsi à la croissance du matériau. Plusieurs adatomes peuvent également s'agréger en petits agrégats (2D ou 3D). On parle alors de nucléation d'un nouvel îlot. Ces différents processus, responsables de la croissance cristalline, sont représentés sur la figure 57. Les adatomes peuvent également diffuser dans le substrat, mais aux températures de croissance la diffusion volumique est généralement supposée négligeable.

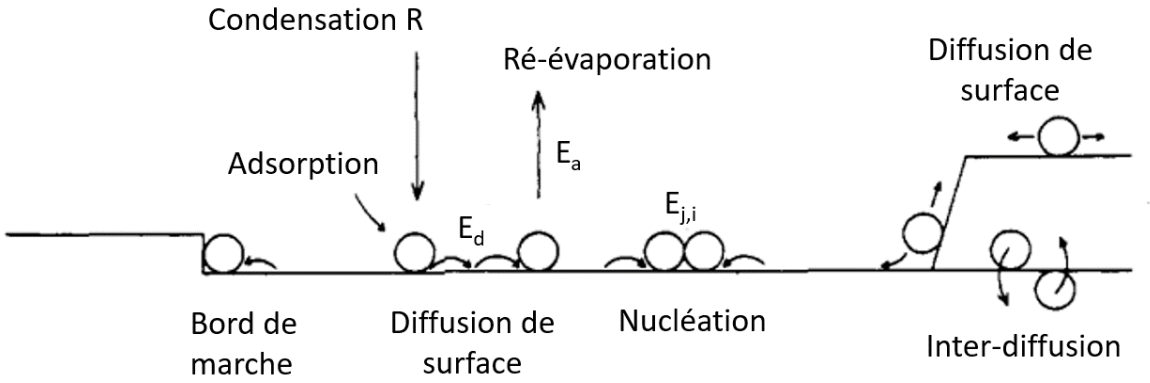


Figure 57 : Processus de surface entrant en jeu dans la nucléation et la croissance d'un film mince [95].

Dans le cadre de la théorie de la nucléation, le cas d'une surface plane et inerte est considéré et seuls les phénomènes de désorption, diffusion et nucléation sont pris en compte. Ces processus sont activés thermiquement et caractérisés par des temps caractéristiques $\tau_\alpha = \nu^{-1}\exp\left(\frac{E_\alpha}{k_B T}\right)$, où ν est la fréquence de vibration des atomes en surface, T la température de la surface, k_B la constante de Boltzmann et E_α la barrière d'énergie d'activation qu'un adatome doit franchir pour que l'un des phénomènes se produise. Les énergies d'activation, importantes pour décrire la nucléation et la croissance, sont les énergies de diffusion E_d , d'adsorption E_a et de cohésion E_i d'un îlot « critique » de taille *i* (en nombre d'atomes).

La taille *i* de l'îlot critique, représente le seuil de stabilité d'un agrégat. En dessous de cette taille, l'agrégat a tendance à disparaitre, tandis qu'au-delà de *i*, l'îlot croît. Cette évolution peut être décrite par la variation d'énergie libre de nucléation ou énergie libre de Gibbs des agrégats $\Delta G(j)$ en fonction du nombre d'atomes j au sein de l'agrégat. La taille critique *i* est atteinte lorsque l'énergie libre $\Delta G(i)$ est maximale, comme illustré sur la figure 58. La différence d'énergie entre le début de la nucléation et la taille critique correspond à la barrière d'énergie de nucléation de l'îlot critique E_i.

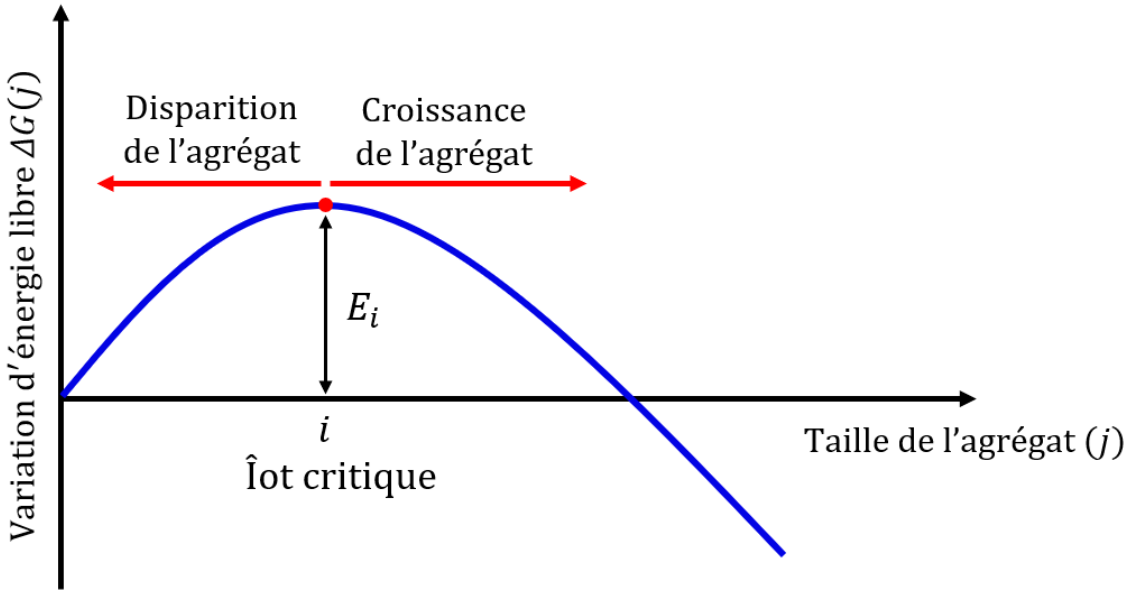


Figure 58 : Croissance ou disparition d'un agrégat nucléé déterminée par la variation d'énergie libre de l'agrégat en fonction sa taille.

La nucléation et la croissance sont décrites par les équations cinétiques décrivant l'évolution temporelle du nombre d'adatomes n_1 et d'agrégats stables $n_i = \sum_{j=i+1} n_j$ à la surface :

$$dn_1/dt = R - n_1/\tau_a - d(n_x w_x)/dt \qquad (4.1)$$

$$dn_i/dt = U_i - U_c - U_m \qquad (4.2)$$

Dans l'équation (4.1), R est le flux d'atomes arrivant à la surface, τ_a le temps caractéristique des adatomes à la surface avant leur désorption et le dernier terme de l'équation représente la perte des adatomes par leur capture par des n_x agrégats stables qui ont un nombre moyen d'atomes w_x. Le premier terme de l'équation (4.2) correspond au taux de nucléation d'îlots critiques de taille *i* :

$$U_i = \sigma_i D n_i n_1$$

où σ_i est le taux de capture d'adatomes d'un îlot de taille i. Il est proportionnel à la taille de l'agrégat et à la zone de capture d'adatomes. D est la constante de diffusion de surface des adatomes, généralement de la forme $\alpha \nu N_0^{-1} exp(E_d/k_B T)$, avec $\alpha \approx \frac{1}{4}$ une constante, ν

la fréquence de vibration atomique dans le plan (~ $1x10^{11}$ – $1x10^{13}$ s^{-1}) et N_0 le nombre de sites d'adsorption par unité de surface. Dans l'équation (4.2), les deux derniers termes sont les taux de coalescence (U_c) et de mobilité (U_m) des agrégats, qui réduisent le nombre d'agrégats stable. Ils sont généralement négligés.

La densité d'îlots stables à la surface $n_x(\theta)$, ou densité de nucléation $N(\theta)$, en fonction du taux de recouvrement θ, est obtenue par l'intégration des équations (4.1) et (4.2):

$$N \approx \eta(\theta) N_0 \left(\frac{R}{\nu N_0}\right)^p e^{\frac{E_n}{k_B T}} \qquad (4.3)$$

où η(θ) est un pré-facteur numérique dépendant du taux de recouvrement θ, du régime de condensation et de la taille critique i [92] (pour θ > 0.8 on prendra $\eta(\theta) \simeq 0.08$ pour la croissance de WTe_2) ; p est un exposant dépendant de la taille critique i et E_n est une énergie d'activation effective comprenant différentes énergies d'activation des processus de surface. Pour la croissance sur un substrat de graphène, $N_0 = 3{,}8x10^6$ μm^{-2} correspond l'inverse de l'aire de la cellule unitaire de graphène comportant 2 atomes de carbone.

Comme nous le verrons dans le paragraphe 4.2.2, nous supposerons la désorption négligeable par rapport à la diffusion et à la croissance des îlots. On parle alors de condensation complète. Dans le cas d'îlots critiques 2D, l'exposant p et l'énergie d'activation effective E_n ont pour expression :

$$p = \frac{i}{i+2} \text{ et } E_n = \frac{E_i + iE_d}{i+2} \qquad (4.4)$$

où E_i est l'énergie de cohésion d'un îlot de taille i et E_d est l'énergie de diffusion d'un pseudo-atome. En mesurant la densité d'îlots nucléés N et le recouvrement θ pour des mesures indépendantes en fonction de la température T et du flux R, nous pouvons déterminer la taille de l'îlot critique i ainsi que l'énergie de diffusion E_d.

4.2.2. Analyse des résultats

La théorie de la nucléation a été initialement développée pour les dépôts d'un seul élément chimique et a récemment été étendue aux matériaux binaires avec une désorption élémentaire négligeable [93]. Néanmoins, la sublimation de Te est très importante pour de températures supérieures à 200°C [94]. Par conséquent, les adatomes de Te ont une durée de vie très limitée sur la surface par rapport aux adatomes de W dans nos conditions expérimentales [87], et nous pouvons supposer que les atomes de Te ont besoin de se lier aux atomes de W pour diffuser sur la surface. En d'autres termes, les atomes de Te n'interviennent pas de manière indépendante des atomes de W dans le processus de nucléation. Deuxièmement, comme le flux de Te est nettement supérieur au flux de W, la surface peut être considérée comme saturée d'adatomes de Te. Par conséquent, nous pouvons négliger le temps nécessaire pour que les adatomes de W se

lient avec des atomes de Te. Le déséquilibre significatif du flux Te:W fait également des atomes de W l'espèce limitante et le mécanisme de croissance est alors contraint par la disponibilité des atomes de W. Pour ces raisons, nous modéliserons les atomes de W comme habillés d'atomes de Te. Ces "pseudo-atomes" seront à l'origine de la croissance de la couche de WTe_2 par formation, diffusion et agrégation sur le substrat. Pour simplifier l'analyse suivante, nous supposons que les pseudo-atomes sont composés d'une seule formule chimique (c'est-à-dire un atome de W entouré de deux atomes de Te).

La figure 59 (a) montre le diagramme d'Arrhenius de la densité de nucléation du WTe_2 où la pente de la droite donne la valeur de l'énergie d'activation $E_n = 0.127 \pm 0.016\ eV$. La figure 59 (b) montre le logarithme naturel de la densité de nucléation de WTe_2 en fonction du logarithme naturel de la vitesse de croissance (proportionnelle au flux de W) où la pente de la droite donne la valeur de $p = 0.56 \pm 0.04$.

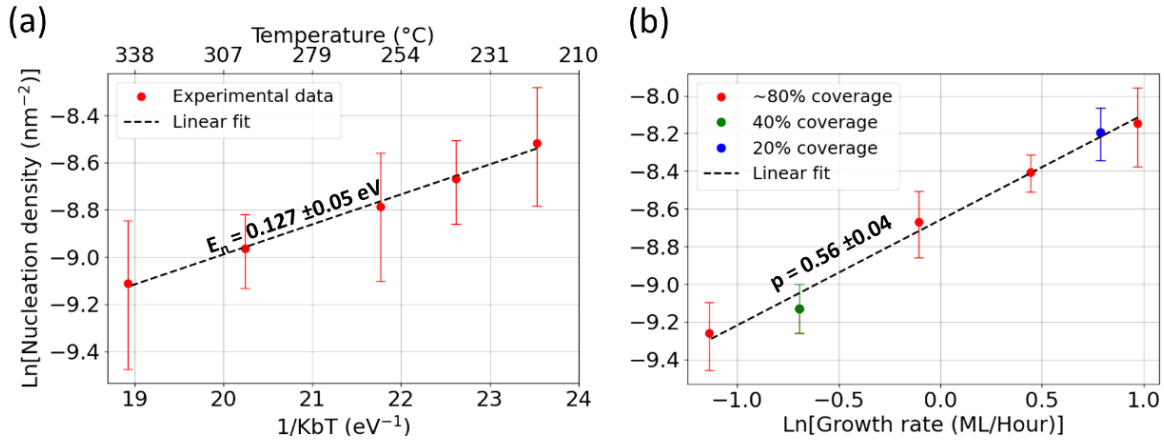


Figure 59. (a) Diagramme d'Arrhenius de la densité de nucléation du WTe_2. Les données expérimentales sont ajustées par une droite. La pente de cette droite correspond à l'énergie d'activation E_n (b) Diagramme Ln-Ln de la densité de nucléation du WTe_2 en fonction de la vitesse de croissance. Les données expérimentales sont ajustées par une droite. La pente de cette droite correspond à la valeur p.

Ici, la densité de nucléation a été mesurée et ajustée numériquement pour des échantillons avec un taux de recouvrement d'environ 80% (points rouges), 40% (point vert) et de 20% (point bleu). Tous les points des données sont alignés les uns avec les autres, que le taux de recouvrement soit élevé ou faible. Cela suggère que la nucléation est principalement présente durant les premières étapes de la croissance et peut être négligée au-dessus d'un certain taux de recouvrement, que l'on nommera recouvrement critique (ici $\theta_c < 0.2$ MC). Un tel taux de recouvrement critique, à un recouvrement de surface relativement faible de 0.15 monocouche, a été mis en évidence pour un matériau similaire, à savoir WSe_2 [88], et est en accord avec nos observations. La présence d'un recouvrement critique reste plutôt rare dans la croissance épitaxiale et son origine doit encore être élucidé. Avec les deux valeurs p et E_n , nous pouvons déterminer l'énergie de diffusion E_d des agrégats de WTe_2 et la taille critique i d'un îlot stable. De plus, nous pouvons déduire que le plus petit agrégat stable de WTe_2 a une taille $i = 2.5 \pm 0.5$. Cette valeur est compatible avec la taille d'une cellule unitaire de surface unique de T_d-WTe_2 qui contient 2 atomes de W et 4 atomes de Te soit 2 pseudo-atomes (voir figure 60). Nous pouvons donc déduire que, dans nos hypothèses, la barrière énergétique à surmonter

pour la nucléation de WTe_2 est comparable au coût énergétique lié à la formation d'une cellule unitaire de surface.

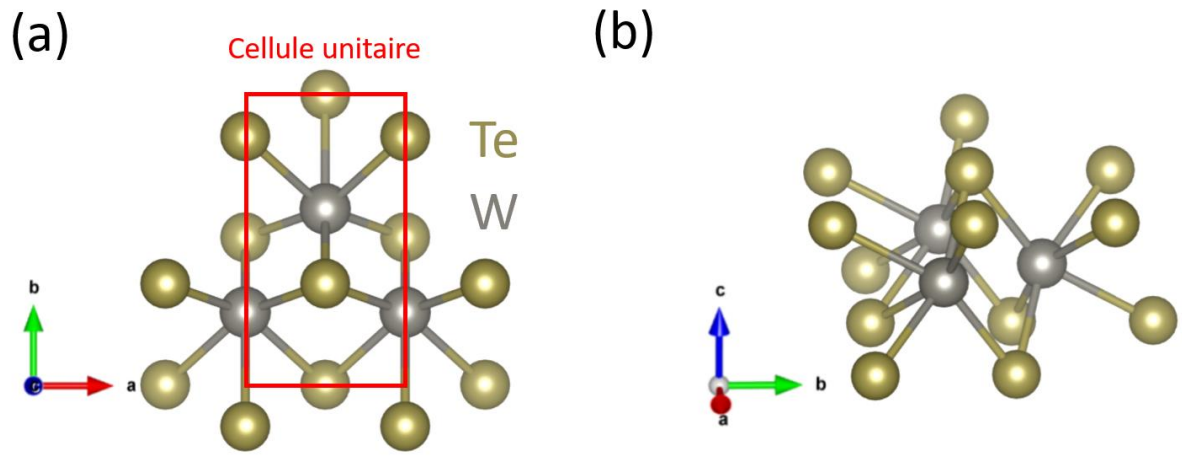


Figure 60 : Potentiel îlots critique de WTe_2 vue de dessus (a) et de profil (b).

Par ailleurs, à partir de l'énergie d'activation effective E_n, nous pouvons accéder à d'autres quantités thermodynamiques impliquées dans la croissance. Il nous faut estimer la valeur de l'énergie de cohésion de l'îlot critique E_i. Pour cela, nous prenons en compte l'enthalpie de formation du WTe_2 massif $H_F = 0.3938 \pm 0.052\ eV/WTe_2$ [95] et la structure de l'îlot critique. L'enthalpie de formation prend en compte toutes les liaisons du volume. Or, par rapport au volume, les liaisons reliant les bords de l'îlot au reste du volume sont brisées. Pour une même unité de volume, le nombre de liaisons dans le volume, et donc l'enthalpie de formation, sont plus importants que pour l'îlot critique. Il est alors nécessaire de seulement prendre en compte les liaisons intactes dans l'îlot n_i. Pour cela, le rapport entre le nombre de liaisons intactes dans l'îlot critique $n_i = 12$ et le nombre de liaisons d'une unité d'îlot critique dans le volume $n_{bulk} = 18$ (voir figure 60 (a)) est ajouté à l'énergie de cohésion. On notera que, comme le WTe_2 est un matériau lamellaire, on prend seulement en compte les liaisons dans les directions a et b et on néglige les liaisons van der Waals entre les différents plans de WTe_2. Finalement, l'énergie de cohésion de l'îlot critique est :

$$E_i = \frac{n_i}{n_{bulk}} H_F$$

Cela nous donne une énergie de cohésion de l'îlot critique de WTe_2 $E_i = 0.263 \pm 0.035\ eV$. Finalement, on déduit (avec l'équation 4.4) l'énergie de diffusion des pseudo-atomes de WTe_2 sur la surface de graphène comme étant $E_d = 0.123 \pm 0.050$ eV. Cette énergie de diffusion est relativement faible pour les petits agrégats (voir par exemple la référence [96]) et est en accord avec la valeur attendue pour l'épitaxie van der Waals de TMDC ($0.1eV$) [97]. En outre, la valeur attendue pour l'énergie d'adsorption ($1.5eV$) [97] est beaucoup plus élevée que l'énergie de diffusion et de cohésion d'un îlot critique, indiquant qu'à température de dépôt les pseudo-adatomes diffusent facilement à la surface et la plupart nucléent ou s'incorporent à des îlots déjà formés. Ce qui soutient l'hypothèse de départ comme quoi la condensation est complète.

4.3. Modèle analytique : taille des îlots en fonction du taux de recouvrement

On s'intéresse maintenant au lien entre densité de nucléation et taille des îlots. En particulier, nous avons développé un modèle analytique simple dans lequel la taille S d'un îlot de WTe_2 dépend de la nucléation et d'un taux de recouvrement critique θc pour lequel la nucléation devient négligeable. Comme point de départ, nous avons utilisé l'équation de Kolmogorov- Johnson-Mehl-Avrami ou équation KJMA [98] [99] [100] [101] où la plupart des paramètres expérimentaux (température, flux, etc…) sont traités de façon implicite pour déterminer la taille S des îlots au début de la croissance, lorsque la nucléation n'est pas négligeable. Pour décrire la croissance des îlots après la couverture critique θc, nous nous sommes basés sur une approche géométrique simple.

4.3.1. Equation KJMA

L'équation KJMA décrit la cinétique d'une transformation de phase dans un solide à température constante en prenant en compte la densité de nucléation. Elle peut être utilisée pour décrire la croissance d'un film mince en considérant l'apparition d'îlots sur la surface du substrat comme un changement de phase 2D [102].
L'équation KJMA repose sur un certain nombre d'hypothèses simplificatrices :

- La transformation de phase se produit par des processus de nucléation et de croissance.
- La nucléation apparaît de façon aléatoire et uniforme sur la surface du substrat.
- La croissance est isotrope et constante. Elle ne dépend pas du taux de nucléation.
- La taille critique des îlots est nulle.

Dans ce cadre, l'équation KJMA décrit la cinétique du taux de recouvrement de la surface. Le taux de recouvrement θ dans le régime sous monocouche est simplement :

$$\theta = 1 - P_E \qquad (4.5)$$

Où P_E est la probabilité d'exclusion, c'est-à-dire la probabilité pour une région donnée de ne contenir aucun germe de nucléation et ainsi de ne pas être recouverte par un îlot.

La distribution des îlots sur la surface peut être décrite par une loi de Poisson qui est une loi stochastique décrivant le nombre d'événements se produisant de façon aléatoire dans un intervalle de temps ou d'espace fixé. Si le nombre moyen d'événements dans un intervalle de temps donné est λ, alors la probabilité qu'il existe exactement *k* événements est :

$$P(k;\lambda) = \frac{\lambda^k}{k!} e^{-\lambda} \tag{4.6}$$

Avec cette loi, la probabilité d'exclusion, est alors :

$$P_E = P(0;\lambda) = e^{-\lambda} \tag{4.7}$$

Dans notre cas, l'évènement λ que nous décrivons est la transformation de la surface qui comprend à la fois la nucléation des îlots, mais aussi leur croissance, au cours du temps [102].

$$\lambda(t) = \int \dot{N}(t)\, A(t)\, dt \tag{4.8}$$

Avec $\dot{N}(t)$ le taux de nucléation et $A(t)$ l'aire des îlots, considérée comme circulaire. Pour simplifier, nous considérons que tous les germes nucléent au même instant et donc commencent à croître au même moment. Au temps *t,* le rayon de tous les îlots est alors R et donc leurs aires $A = \pi R^2$. Le taux de nucléation est égal au rapport du nombre d'îlots formés dN et du temps dt. Finalement, en reprenant l'équation (4.5), l'équation dite de KJMA, donnant le taux de recouvrement en fonction de la densité de nucléations N et du rayon moyen des îlots R, est :

$$\theta(t) = 1 - e^{-\pi N R^2} \tag{4.9}$$

Ici, nous nous intéressons à la détermination de la taille moyenne des îlots à un temps donné. On peut donc utiliser l'équation KJMA pour estimer la taille latérale moyenne des îlots, $S = 2\,R$, en fonction de la densité de nucléation N et du taux de recouvrement θ à un temps donné, qui sont deux quantités que l'on peut mesurer expérimentalement.

$$\mathrm{S} = 2\sqrt{\frac{-\ln(1-\theta)}{\pi N}} \tag{4.10}$$

4.3.2. Approche géométrique et recouvrement critique

L'équation de KJMA nous permet de modéliser la taille des îlots jusqu'à une certaine limite. En effet, lorsque le taux de recouvrement tend vers 1, la taille des îlots devient infinie, ce qui n'est pas réaliste. On introduit donc un taux de recouvrement critique θ_c au-delà duquel l'équation KJMA n'est plus valide. Les îlots sont alors caractérisés par un diamètre S_c . À partir de ce taux de recouvrement, la nucléation est considérée comme négligeable. Cette approximation est consistante avec les mesures évoquées dans la partie 4.2 où la densité de nucléation n'évolue pas entre 20% et 80% de taux de recouvrement ainsi que les observations expérimentales pour la croissance de WSe_2 [88].

La diminution de la nucléation est due au fait qu'il existe une zone de capture autour de chaque îlot où la probabilité de créer un nouvel îlot est négligeable [103], ce qui est illustré sur la figure 61 (a). La raison est que plus un adatome est proche d'un îlot, plus la probabilité qu'il soit capturé par l'îlot est grande. À partir d'un certain taux de recouvrement, si on suppose une distribution homogène des îlots sur la surface, les zones de capture des îlots percolent et recouvrent l'intégralité de la surface de l'échantillon. Les adatomes nouvellement formés à la surface sont alors capturés par les îlots déjà nucléés. Pour un taux de recouvrement $\theta > \theta_c$, la taille des îlots augmente donc seulement par le processus de croissance.

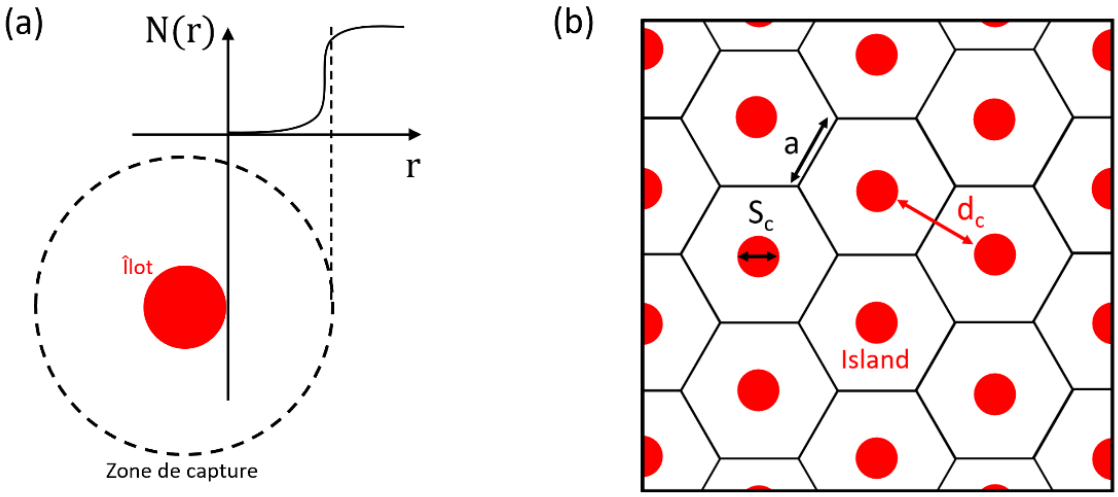


Figure 61. (a) Schéma représentant la zone de capture d'un îlot. La nucléation est fortement diminuée dans cette zone, car les adatomes ont une forte probabilité d'être capturés par l'îlot (b) Schéma représentant la surface au taux de recouvrement critique θ_c. Les îlots sont représentés par des cercles rouges avec comme diamètre S_c qui est la taille critique pour laquelle il n'y a plus de nucléation. La distance moyenne entre les îlots est d_c. Le plan est pavé par des hexagones de côté a pour lesquels les îlots sont en leurs centres.

Pour estimer la taille des îlots après le recouvrement θ_c , nous considérons un modèle géométrique simple. Les îlots sont assimilés à des cercles de diamètre S uniformément

répartis aux centres d'hexagones réguliers de côté a pavant le plan (voir figure 61 (b)). Ces hexagones représentent la zone de capture de chaque îlot. Les îlots peuvent, avant de coalescer, croître d'une quantité d_c, la distance moyenne qui les sépare au taux de recouvrement θ_c . On considère également que le diamètre, de deux îlots en situation de plus proche voisin augmente de façon linéaire, avec le recouvrement, jusqu'à $S_{\text{coal}} = S_c + d_c$, quand ils commencent à coalescer. Pour notre géométrie, les îlots coalescent à $\theta_{\text{coal}} = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \approx 0.91$, recouvrement pour lequel les cercles sont inscrits dans les hexagones. Après quoi, les îlots pavent progressivement le plan et ne conservent plus leur géométrie circulaire.

Comme on considère une vitesse de croissance linéaire, après le recouvrement critique, le gain de diamètre des îlots est le rapport du recouvrement ajouté $\theta - \theta_c$ sur le recouvrement encore disponible avant coalescence $\theta_{\text{coal}} - \theta_c$, multiplié par la distance moyenne entre les îlots d_c à θ_c . Soit la taille S des îlots pour un taux de recouvrement $\theta_{\text{coal}} > \theta > \theta_c$ est :

$$S = S_c + \frac{\theta - \theta_c}{\theta_{\text{coal}} - \theta_c} d_c \tag{4.11}$$

Cette approche nous permet de travailler avec la distance moyenne entre chaque îlot dans notre système. La distance moyenne bord à bord entre les îlots est alors deux fois la distance du centre au côté de l'hexagone moins le diamètre d'un îlot :

$$d_c = \sqrt{3}a - S_c \tag{4.12}$$

On peut remonter à la valeur de a depuis le taux de recouvrement critique. Le taux de recouvrement critique est donné par le rapport de la surface occupée par les îlots A_{ilots} sur la surface totale A_{tot} , soit $\theta_c = \frac{A_{ilots}}{A_{tot}}$. La surface totale correspond à la somme des surfaces $A_{hex} = \frac{3\sqrt{3}}{2} a^2$ des n hexagones pavant le plan, soit $A_{tot} = nA_{hex} = n \frac{3\sqrt{3}}{2} a^2$. La surface occupée par les n îlots est $A_{ilots} = n\,\pi \left(\frac{S_c}{2}\right)^2$. Ce qui nous donne :

$$a = S_c \sqrt{\frac{\pi}{6\sqrt{3}} \frac{1}{\theta_c}} \tag{4.13}$$

En réinjectant les équations (4.12) et (4.13) dans l'équation (4.11), on obtient la taille moyenne des îlots au taux de recouvrement $\theta > \theta_c$:

$$S = S_c \left(1 + \frac{\theta - \theta_c}{\frac{\pi}{2\sqrt{3}} - \theta_c} \left(\sqrt{\frac{\pi}{2\sqrt{3}} \frac{1}{\theta_c}} - 1 \right) \right) \tag{4.14}$$

En reprenant l'expression de la taille des îlots donnée par l'équation KJMA soit $S_c = 2\sqrt{\frac{-\ln(1-\theta_c)}{\pi N}}$, on obtient finalement une formule donnant la taille latérale des îlots en fonction de la densité de nucléation N , du taux de recouvrement θ et du taux de recouvrement critique θ_c :

$$S = 2\sqrt{\frac{-\ln(1-\theta_c)}{\pi N}}\left(1 + \frac{\theta - \theta_c}{\frac{\pi}{2\sqrt{3}} - \theta_c}\left(\sqrt{\frac{\pi}{2\sqrt{3}}\frac{1}{\theta_c}} - 1\right)\right) \qquad (4.15)$$

4.4. Densité de nucléation et contrôle latéral de la croissance des îlots de WTe_2

À partir de nos mesures STM, nous avons déterminé la taille moyenne des îlots (diamètre moyen) en fonction de la densité de nucléation pour des échantillons avec un recouvrement d'environ 86% (figure 62 (a)). Nous avons pris soin de considérer des échantillons avec des recouvrements similaires afin que les tailles des îlots soient comparables. Les images STM des échantillons avec la densité de nucléation la plus faible et la plus élevée mesurées sont également montrées sur la figure 62 (a). Comme attendu à partir de la loi de conservation de masse pour des expériences à recouvrement constante, la taille moyenne d'un îlot diminue lorsque la densité de nucléation augmente.

Ces données ont été ajustées numériquement avec l'équation (4.15) qui offre un bon accord avec nos valeurs expérimentales des tailles d'îlots en fonction de la densité de nucléation. Le seul paramètre d'ajustement est le taux de recouvrement critique qui est déterminé comme valant $\theta_c = 0.13$. Cette valeur est consistante avec un taux critique estimé <0.2 (voir figure 59) au-delà duquel la nucléation est négligeable ainsi qu'avec la valeur de 0.15 mesurée pour la croissance de WSe_2 [88].

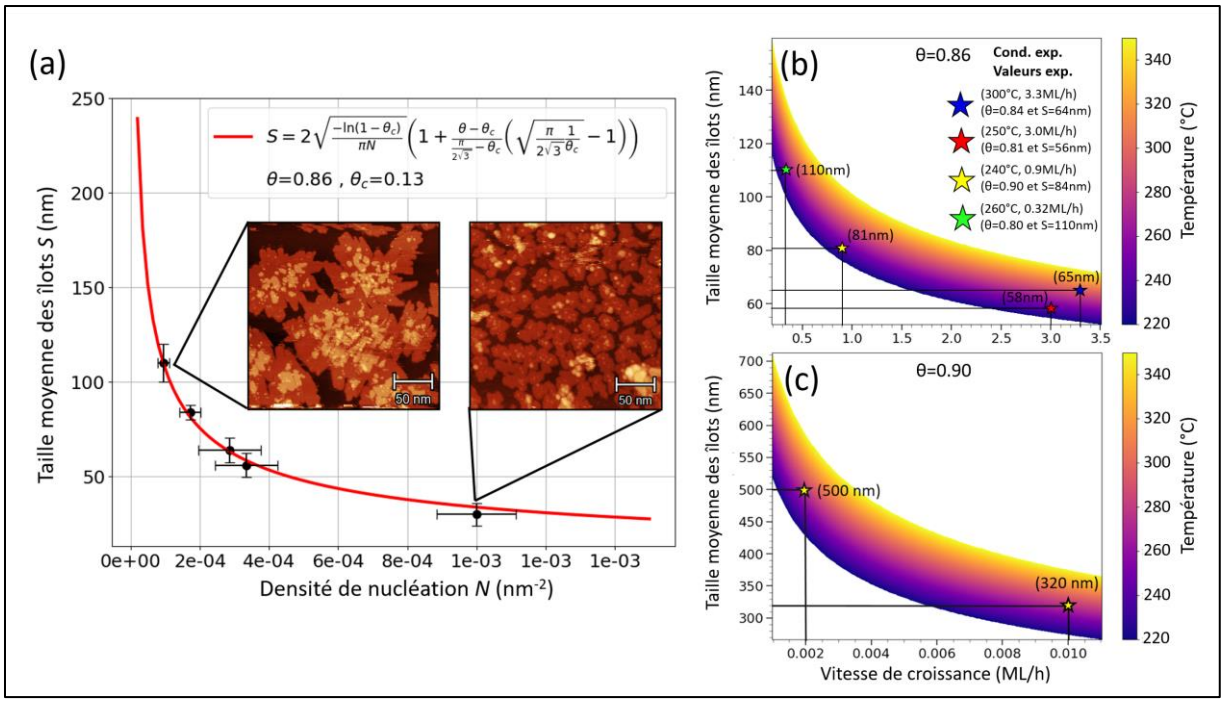


Figure 62 : (a) Largeur moyenne des îlots WTe_2 mesurée en fonction de la densité de nucléation pour un taux de recouvrement d'environ 0.86. (b) Modèle analytique de la taille moyenne des îlots en fonction des paramètres de croissance (vitesse de croissance et température), à θ=0.86, dans la gamme de conditions de croissance utilisée pour les échantillons de WTe_2. (c) Modèle analytique de la taille moyenne des îlots en fonction des paramètres de croissance, à θ=0.90, pour des densités de nucléation très faibles.

En combinant l'équation (4.3) de la théorie de la nucléation [92] et l'équation (4.15), nous pouvons également estimer la taille des îlots en fonction des paramètres expérimentaux (voir figure 62 (b)). La figure 62 (b) montre la taille d'îlot attendue dans la gamme de conditions de croissance (température et vitesse) utilisée lors de la croissance des échantillons à θ=0.86. Pour comparaisons, des étoiles sont situées au niveau des conditions expérimentales utilisées. Les tailles moyennes obtenues par le modèle analytique sont indiquées à côté des étoiles entre parenthèses et sont en bon accord avec les tailles moyennes d'îlots mesurées (S). Pour ce modèle, la fréquence de vibration atomique dans le plan est estimée comme valant $\nu = 3\text{x}10^{12} s^{-1}$. La figure 62 (c) représente la taille des îlots de WTe_2 en fonction de la vitesse de croissance et de la température à un taux de recouvrement de 90% pour une densité de nucléation faible. Dans nos expériences, nous atteignons des îlots avec une taille latérale moyenne légèrement supérieure à 100nm. D'après nos calculs, nous pouvons nous attendre à pouvoir augmenter la largeur des îlots de deux à trois fois, en réduisant le taux de croissance tout en restant dans des temps de croissance réalistes (ex : 90 heures pour des îlots de 320nm à 280°C). Cependant, pour obtenir des îlots d'une largeur supérieure à 500 nm, il est nécessaire, à une température de croissance d'environ 280°C, d'avoir un taux de croissance inférieur à 0.002ML/h, soit 500 heures pour faire un monocouche ce qui n'est pas réaliste. Une stratégie pour surmonter ce problème serait d'utiliser un taux de dépôt très faible uniquement jusqu'au recouvrement critique, puis d'augmenter la vitesse de croissance pour réduire le temps de dépôts global et conserver une densité de nucléation

très basse mais cela reste à expérimenter. L'utilisation d'autres substrats est également à explorer. De plus, notons que le processus de croissance des îlots peut rencontrer une limite correspondant à la largeur des terrasses du substrat, car les îlots de WTe_2 semblent nucléer préférentiellement en bords de marches (voir partie 3.4). Si l'objectif est d'avoir de grands îlots de WTe_2, il est préférable d'avoir un substrat avec de grandes terrasses. Avoir de grands îlots offre l'avantage d'une surface accrue pour la caractérisation. En effet, des îlots de tailles proches du micron peuvent faciliter leur étude détaillée en utilisant des techniques de sondes locales et servir de plateforme pour une optimisation supplémentaire des conditions de croissance. Une question subsiste quant à savoir si les îlots de WTe_2 sont à domaine unique ou multi-domaines, compte tenu de la forme irrégulière des îlots et de l'occurrence de trois domaines rotationnels équivalents (partie 3.2). Pour répondre à cette question des mesures STM se focalisant sur la résolution des domaines sur les îlots de WTe_2 sont nécessaire. Du STM à basse température faciliterait la résolution des domaines.

4.5. Densité de nucléation et contrôle vertical de la croissance des îlots de WTe_2

La figure 63 montre des images STM (250x250 nm (a), 2µmx2µm (b)) de l'échantillon de WTe_2 avec la plus haute densité de nucléation mesurée ($N = 1.0 \pm 0.1 \times 10^{-3}$ nm^{-2}) et donc également la taille d'îlot la plus petite (30nm), pour θ=0.9 (voir figure 62). Cette densité est un ordre de grandeur supérieur à celle des échantillons présentés sur la figure 55 et la figure 56 qui ont une taille moyenne d'îlots comprise entre 80 et 120nm ($N \sim 1.0 \times 10^{-4}$ nm^{-2}), à θ=0.8-0.9. Contrairement à ces derniers échantillons, nous n'observons pas de croissance de la seconde couche de WTe_2 sur la figure 63 avant que la monocouche ne recouvre complètement la surface sur cet échantillon. La petite taille des îlots induite par une forte densité de nucléation semble permettre une croissance couche par couche.

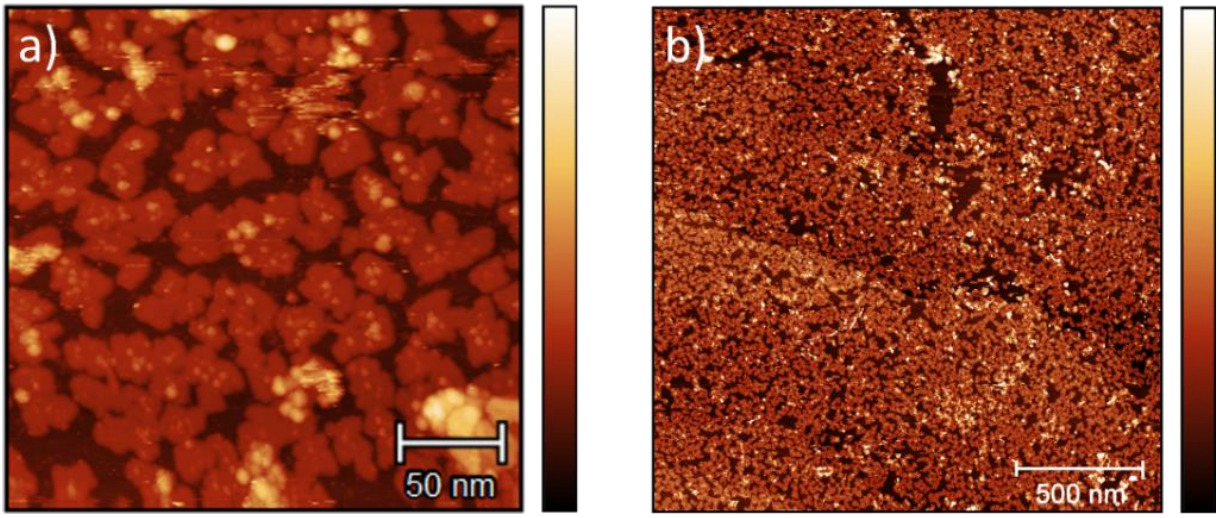


Figure 63. Images STM d'une monocouche de WTe_2 sans croissance de bicouche. La haute densité de nucléation engendre des îlots de petite taille (30 nm) et une croissance purement monocouche. La croissance est réalisée avec une température de substrat de 300°C. (a) image de 250x250 nm, (b) image de 2µmx2µm. Le taux de recouvrement de la surface est de 90%.

Cette observation peut s'expliquer grâce au modèle analytique proposé par Cuddy *et al.* [104]. Dans ce modèle, l'énergie de formation E_F d'un îlot de TMDC (formule chimique MX_2) résulte de la compétition entre l'énergie de bord (énergétiquement défavorable) et l'énergie de l'empilement de van der Waals qui stabilise le système :

$$E_F = N_c 3L\sigma + \frac{N_{MX_2}}{N_c} E_{vdW}(N_c - 1)$$

Le premier terme représente l'énergie de formation d'un bord d'îlot et le second terme l'énergie de stabilisation due à l'empilement des couches. N_c est le nombre de couches, L la longueur des bords de l'îlot (en unité de MX_2), σ est l'énergie de formation de bord (en eV/ MX_2), N_{MX_2} est la taille de l'îlot (en unité de MX_2), et E_{vdW} l'énergie van der Waals entre deux couches (eV/ MX_2/nombre d'inter-couches ($N_c - 1$)). Dans le cas du MoS_2 σ et E_{vdW} sont estimés respectivement comme valant 0.65 eV/ MoS_2 et -0.18 eV/MoS_2/($N_c - 1$) [104].

Ce modèle montre que lorsque la taille des îlots augmente, l'énergie de bord augmentant, alors le nombre de couches augmente pour diminuer l'énergie de formation de l'îlot. Ainsi, le contrôle de la densité de nucléation via le contrôle de la taille des îlots permet également de contrôler la croissance verticale des îlots de WTe_2. En outre, pour obtenir des îlots monocouches de WTe_2 il est nécessaire d'avoir une densité de nucléation importante ce qui est incompatible avec des îlots étendus. Un compromis est donc à trouver.

4.6. Conclusion

Pour conclure, nous avons caractérisé, dans ce chapitre, la croissance de WTe_2 en fonction de la densité de nucléation. Nous avons utilisé la théorie de la nucléation pour déterminer, à partir des mesures de densité de nucléation, des valeurs thermodynamiques entrant en jeu au cours de la croissance. Nous en avons déduit une taille critique d'îlots $i = 2.5 \pm 0.5$ WTe_2 ainsi que l'énergie de diffusion de surface du WTe_2 sur graphène $E_d = 0.123 \pm 0.050$ eV.

Nous avons montré que réduire la densité de nucléation permet d'augmenter la taille des îlots de WTe_2 et inversement. En outre, pour avoir des îlots étendus, il est nécessaire d'avoir une densité de nucléation très faible. Pour ce faire, il faut augmenter la température de croissance et réduire la vitesse de croissance. Ces conclusions sont cohérentes avec celles obtenues par Yue *et al.* pour la croissance de WSe_2. Dans notre cas, la vitesse de croissance a un impact plus significatif sur la densité de nucléation par rapport à la température de croissance, à cause de la fenêtre de température relativement réduite permettant la croissance de WTe_2. De ce fait, ici, le facteur principal agissant sur la taille des îlots est la vitesse de croissance. En s'appuyant sur ces conclusions, nous avons obtenu des îlots épitaxiés avec les tailles latérales les plus grandes de la littérature (> 100nm). En s'appuyant sur l'équation KJMA et des considérations géométriques, nous avons proposé un modèle simple pour déterminer la taille des îlots. Le modèle proposé est en bon accord avec les mesures expérimentales.

Nous avons observé que lorsque les îlots sont petits ($\leq 30\ nm$), il est possible d'obtenir une monocouche de WTe_2 sans une deuxième couche partielle, comparé à des échantillons avec les îlots plus larges. Cette observation est en accord avec le modèle proposé par Cuddy *et al.* pour lequel la compétition entre l'énergie de bord et l'énergie reliant les différentes couches d'un îlot de TMDC entraîne une dépendance entre le nombre de couches de l'îlot et sa taille. Ainsi, pour avoir une croissance couche par couche, il est nécessaire d'avoir de petits îlots.

Finalement, le contrôle de la densité de nucléation permet à la fois d'avoir un contrôle latéral et un contrôle vertical sur la croissance des îlots de WTe_2.

5. Cadre théorique et détails des simulations numériques

Afin d'aider à l'interprétation des données expérimentales obtenues par ARPES et de mieux comprendre les propriétés électroniques des systèmes étudiés, ce travail de thèse s'est appuyé sur des simulations des structures électroniques. Deux modèles théoriques ont été utilisés : la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et le modèle des liaisons fortes (TB).

La DFT permet une détermination précise et quantitative de la structure électronique des matériaux, qui peut être directement confrontée aux résultats expérimentaux. Toutefois, cette méthode est assez complexe et le temps et les ressources de calcul nécessaires sont relativement importants.

Le TB est moins précis pour déterminer la structure électronique que la DFT, mais apporte une approche simple et qualitative permettant d'obtenir une bonne vision sur la physique des matériaux tout en offrant des calculs nettement plus rapides et demandant beaucoup moins de ressources computationnelles que la DFT.

Dans ce chapitre, nous abordons de façon générale la théorie de la fonctionnelle de la densité et le modèle des liaisons fortes après avoir apporté quelques rappels généraux de physique du solide utiles pour ces deux modèles. Nous discutons également des détails des calculs DFT réalisés pour GeTe et WTe_2 et des détails du modèle des liaisons fortes développé au cours de ce travail de thèse pour GeTe.

5.1. Problème à N corps en physique du solide

Pour étudier les propriétés électroniques d'un cristal à l'échelle atomique, il est nécessaire de résoudre l'équation de Schrödinger à N corps [105] décrivant un système composé de N_e électrons et de N_n noyaux atomiques en interactions. Pour résoudre un tel système, il faut que la fonction d'onde du système $\Psi(\vec{R},\vec{r})$ satisfasse l'équation de Schrödinger indépendante du temps et non-relativiste :

$$\hat{H}\Psi(\vec{R},\vec{r}) = E\Psi(\vec{R},\vec{r})$$

Où $\hat{H}$ est l'Hamiltonien du système à N corps, $\vec{R} = \{\vec{R}_I, \dots, \vec{R}_{N_n}\}$ représente les positions noyaux atomiques, $\vec{r} = \{\vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{N_e}\}$ représente les positions des électrons et E est l'énergie total du système. L'Hamiltonien s'écrit :

$$\widehat{H} = \widehat{T_n}(\vec{R}) + \widehat{T_e}(\vec{r}) + \widehat{V_{nn}}(\vec{R}) + \widehat{V_{ee}}(\vec{r}) + \widehat{V_{en}}(\vec{R}, \vec{r})$$

Il est composé respectivement de l'énergie cinétique totale des noyaux, l'énergie cinétique totale des électrons, l'interaction coulombienne entre les noyaux, l'interaction coulombienne entre les électrons et l'interaction coulombienne entre électrons et noyaux (on pose $4\pi\varepsilon_0 = 1$).

$$\widehat{H} = \sum_i \frac{{p_i}^2}{2m} + \sum_I \frac{{P_I}^2}{2M} - \sum_i \sum_I \frac{Z_I e^2}{|\overrightarrow{r_i} - \overrightarrow{R_I}|} + \frac{1}{2}\sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\overrightarrow{r_i} - \overrightarrow{r_j}|} + \frac{1}{2}\sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\overrightarrow{R_I} - \overrightarrow{R_J}|}$$

Où, respectivement pour les électrons et les noyaux, m et M sont leurs masses, p_i et P_I leurs impulsions, e et $Z_I e$ leurs charges. Ici, l'Hamiltonien ne dépend pas du spin des électrons.

Analytiquement, l'équation de Schrödinger n'est cependant complètement soluble que dans le cas d'un système comprenant un seul électron. Il est donc nécessaire de simplifier le problème pour le résoudre.

5.2. Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [106], simplifie le problème en retirant les noyaux atomiques. Les électrons sont traités par la mécanique quantique, tandis que les noyaux sont traités de manière classique. L'idée est de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, ce qui nous permet de décrire le système avec une équation de Schrödinger pour les électrons seuls.
Cette approximation est justifiée par le fait que la masse des noyaux est beaucoup plus grande que celle des électrons (masse proton ≈ 1758 masses électron). Par conséquent, les noyaux se déplacent beaucoup plus lentement et peuvent être considérés comme "immobiles" du point de vue des électrons. L'énergie cinétique des noyaux est négligée, les interactions coulombiennes entre les noyaux sont constantes et l'interaction coulombienne entre les noyaux et les électrons est vue comme un potentiel extérieur par les électrons. Soit :

$$\hat{T}_n(\vec{R}) = 0\ ,\ \hat{V}_{nn}(\vec{R}) = cst \text{ et } \hat{V}_{en}(\vec{R}, \vec{r}) = \sum_i V_{ext}(\vec{r_i})$$

Le système, maintenant composé uniquement d'électrons percevant les noyaux comme immobiles et générant un potentiel extérieur. L'Hamiltonien du système est alors :

$$\widehat{H_e} = \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \sum_i V_{ext}(\vec{r_i}) + cst$$

Le système peut ainsi être décrit uniquement par la fonction d'onde électronique antisymétrique $\Psi_e(\vec{r})$ à N_e électrons.

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \dots \vec{r}_i, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{N_e}) = -\Psi_e(\vec{r}_1, \dots \vec{r}_j, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{N_e})$$

Une fonction d'onde antisymétrique assure le respect du principe d'exclusion de Pauli. L'échange de deux électrons change le signe de la fonction d'onde, reflétant le fait que deux électrons ne peuvent pas occuper le même état quantique.

Finalement, l'énergie totale du système E_e est déterminée en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps à N_e électrons :

$$\widehat{H}_e \Psi_e(\vec{r}) = E_e \Psi_e(\vec{r})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est un premier pas vers la résolution de l'équation de Schrödinger stationnaire, en séparant le mouvement des noyaux de celui des électrons. Cependant elle n'est pas suffisante car il s'agit toujours d'un problème à N électrons très difficile à résoudre du fait des interactions électrons-électrons représentées par le terme $\widehat{V}_{ee}(\vec{r})$. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) contourne cette difficulté en réduisant le problème multiélectronique en un système d'équations à une particule traitable numériquement, en considérant la densité électronique globale du système. Le modèle TB quant à lui est un modèle simple ne prenant pas en compte l'interaction entre les électrons.

Avant d'introduire la DFT et le modèle TB, il nous reste à introduire un théorème fondamental de la théorie de la matière condensée et essentiel pour la résolution de l'équation de Schrödinger dans des systèmes périodiques, comme un cristal : le théorème de Bloch.

5.3. Théorème de Bloch

Dans le cas d'un cristal, on considère un système défini par une cellule unité qui se répète périodiquement à l'infini. Chaque atome composant le cristal ayant un nombre fini d'électrons, le système contient donc un nombre infini d'électrons. Le théorème de Bloch permet de réduire le problème à un nombre fini d'électrons de la cellule unité du cristal pour chaque point k de la zone de Brillouin. Le nombre de points k est infini. Avant de donner la définition du théorème de Bloch, il est nécessaire de rappeler quelques définitions concernant le réseau cristallin, le réseau réciproque ainsi que la Zone de Brillouin.

Un réseau cristallin 3D peut être décrit par l'un des 14 réseaux de Bravais dont la plus petite unité périodique est appelée maille primitive. Le caractère périodique de la structure cristalline est défini par des vecteurs de translation $\vec{R}$, qui déplacent un point du réseau vers un autre point équivalent :

$$\vec{R} = l_1\overrightarrow{a_1} + l_2\overrightarrow{a_2} + l_3\overrightarrow{a_3}$$

Où l_1, l_2 et l_3 sont des entiers et $\overrightarrow{a_1}$, $\overrightarrow{a_2}$ et $\overrightarrow{a_3}$ les vecteurs de base de la maille primitive du cristal.

Pour chaque réseau réel il existe un réseau réciproque défini par les vecteurs $\vec{G}_m$:

$$\vec{G}_m = m_1\overrightarrow{a_1^*} + m_2\overrightarrow{a_2^*} + m_3\overrightarrow{a_3^*}$$

Où m_1, m_2 et m_3 sont des entiers et $\overrightarrow{a_1^*}, \overrightarrow{a_2^*}, \overrightarrow{a_3^*}$ les vecteurs de la base du réseau réciproque vérifiant la relation :

$$\overrightarrow{a_i} \cdot \overrightarrow{a_j^*} = 2\pi\delta_{ij}$$

Ainsi :

$$\overrightarrow{a_1^*} = 2\pi\frac{\overrightarrow{a_2} \times \overrightarrow{a_3}}{\overrightarrow{a_1} \cdot (\overrightarrow{a_2} \times \overrightarrow{a_3})} = 2\pi\frac{\overrightarrow{a_2} \times \overrightarrow{a_3}}{V_{maille}}$$

$$\overrightarrow{a_2^*} = 2\pi\frac{\overrightarrow{a_3} \times \overrightarrow{a_1}}{\overrightarrow{a_2} \cdot (\overrightarrow{a_3} \times \overrightarrow{a_1})} = 2\pi\frac{\overrightarrow{a_3} \times \overrightarrow{a_1}}{V_{maille}}$$

$$\overrightarrow{a_3^*} = 2\pi\frac{\overrightarrow{a_1} \times \overrightarrow{a_2}}{\overrightarrow{a_3} \cdot (\overrightarrow{a_1} \times \overrightarrow{a_2})} = 2\pi\frac{\overrightarrow{a_1} \times \overrightarrow{a_2}}{V_{maille}}$$

Avec V_{maille} le volume de la maille du réseau réel.

La maille primitive de l'espace réciproque est appelée première zone de Brillouin (BZ). La première zone de Brillouin permet de décrire complétement les propriétés électroniques des cristaux en se limitant à cette région réduite grâce au théorème de Bloch.

Dans un cristal, le potentiel électronique $V(r)$ est périodique par rapport à un vecteur de translation R du réseau cristallin :

$$V(r + R) = V(r)$$

Avec r une position quelconque d'un électron.

Le potentiel électronique $V(r)$ peut alors être exprimé sous la forme d'une série de Fourier, offrant une manière pratique et précise de le traiter :

$$V(\vec{r}) = \sum_m V(\vec{G}_m)e^{i\vec{G}_m.\vec{r}}$$

Le théorème de Bloch énonce que dans un tel potentiel périodique les solutions de l'équation de Schrödinger s'écrivent sous la forme d'ondes planes modulées par une fonction périodique. Soit les ondes de Bloch :

$$\Psi_k^n(r) = e^{ik.r}u_k^n(r)$$

Où $u_k^n(r) = u_k^n(r + R)$ est une fonction ayant la même périodicité que le réseau cristallin, k est le vecteur d'onde de l'électron et n représente l'indice de bande. Les fonctions d'ondes $\Psi_k^n(r)$ sont appelées fonctions d'ondes de Bloch.

Le théorème de Bloch est une conséquence directe de la nature périodique du potentiel dans le cristal et non une hypothèse supplémentaire. Grâce au théorème de Bloch, la résolution de l'équation de Schrödinger revient à développer la fonction périodique $u_k^n(r)$

dans une base de fonctions dépendantes des points k du réseau réciproque. Il nous permet de transformer un problème avec nombre infini d'électrons en un problème avec un nombre fini d'électrons (celui de la maille primitive) pour un nombre infini de points k dans la première zone de Brillouin. Pour résoudre numériquement, on utilise un nombre fini de points k répartis de façon régulière sur la zone de Brillouin pour lesquelles l'énergie du système est calculée. On parle d'échantillonnage de la zone de Brillouin. Plus l'échantillonnage est grand plus les calculs sont précis mais longs et coûteux en termes de mémoire.

5.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité

Pour résoudre le problème de système à N électrons, au lieu de considérer les électrons comme des entités individuelles, la DFT se base sur l'utilisation de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ du système dans son ensemble.

$$\rho(\vec{r}) = N \int |\Psi(\vec{r})|^2 d(\vec{r})$$

La DFT repose sur un principe fondamental, selon lequel toute propriété d'un système de particules interagissant entre elles, peut être considérée comme une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(\vec{r})$. L'idée centrale est de considérer l'énergie totale de l'état fondamental comme une fonctionnelle de la densité électronique globale $\rho(\vec{r})$ plutôt que de la fonction d'onde $\Psi(\vec{r})$ à N électrons : $E[\Psi] \rightarrow E[\rho]$.

L'utilisation de la densité électronique permet de réduire le nombre de degrés de liberté du système de $3N$ aux 3 degrés de liberté spatiaux de la densité électronique, indépendamment de la taille du système, simplifiant grandement le problème.

La DFT est basée sur les deux théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn [107] et les équations de Kohn-Sham [108] qui permettent de réduire le problème à N électrons en N problèmes à 1 électron soluble numériquement.

5.4.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn sont les suivants :

Théorème 1 : Le potentiel extérieur V_{ext} est uniquement déterminé par la densité électronique $\rho(\vec{r})$, à une constante additive près. Cela signifie que V_{ext} peut-être exprimé comme une fonctionnelle de $\rho(\vec{r})$. Par conséquent, l'état fondamental du système est défini par le potentiel externe et la densité de charge électronique. L'énergie totale d'un système électronique à l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ pour un potentiel externe V_{ext} donné.

$$E = E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})\, dr$$
$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})]$$

Où F_{HK} est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn et est indépendante du potentiel externe V_{ext}(r).

Ce premier théorème est un résultat fondamental de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) puisqu'il établit que la densité électronique contient toute l'information du système. On peut utiliser la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les systèmes quantiques, au lieu de la fonction d'onde à *N* électrons, plus complexe.

Théorème 2 : La densité électronique qui minimise la fonctionnelle universelle F_{HK} est celle correspondant à l'état fondamental du système $\rho_0(\vec{r})$. En d'autres termes, l'énergie minimale obtenue en utilisant la fonctionnelle universelle de Hohenberg-Kohn correspond à l'énergie de l'état fondamental E_0, et cette minimisation est obtenue lorsque la densité électronique associée est celle de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

$$E_0 = min\, E[\rho(\vec{r})] = E[\,\rho_0(\vec{r})] \leq E[\rho(\vec{r})]$$

D'après ce deuxième théorème, la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système à N électrons revient donc à rechercher la densité électronique $\rho_0(\vec{r})$ pour laquelle l'énergie du système est la plus basse.

5.4.2. Equations de Kohn-Sham

Après avoir présenté les théorèmes de Hohenberg et Kohn qui constituent les fondations de la DFT, nous allons maintenant nous pencher sur les équations de Kohn-Sham. Ces équations, sont essentielles pour la mise en pratique de la théorie.

En effet, bien que les théorèmes de Hohenberg et Kohn démontrent que la densité électronique est suffisante pour déterminer les propriétés du système, ils ne donnent pas de méthode directe pour calculer cette densité. C'est là que les équations de Kohn-Sham entrent en jeu.

Plutôt que de traiter un système complexe de *N* électrons en interaction, les équations de Kohn-Sham visent à traiter un système fictif de N particules sans interaction se déplaçant dans un potentiel effectif fictif V_{eff}, plus facile à résoudre, mais dont la densité électronique est identique à celle du système réel à l'état fondamental.

La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn devient :

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})]$$

L'énergie du système devient alors :

$$E = T_s[\rho(\vec{r})] + V = T_s[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})\, dr$$

Où :

- $T_s[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique des électrons sans interaction (que l'on sait calculer) :

$$T_s[\rho(\vec{r})] = \frac{-\hbar^2}{2m}\sum_i \int \varphi_i^* \nabla^2 \varphi_i \, d^3r$$

- $E_H[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie de Hartree due aux interactions de Coulomb entre les densités électroniques (que l'on sait calculer) :

$$E_H[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2}\int \frac{\rho_i(r_i)\rho_j(r_j)}{|\vec{r_i} - \vec{r_j}|} d^3_{r_i} d^3_{r_j}$$

- $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ est le terme d'échange-corrélation. C'est une fonctionnelle qui regroupe les termes que l'on ne connaît pas explicitement *a priori*. Elle comprend, l'énergie d'échange associée au principe d'exclusion de Pauli, l'énergie de corrélation qui provient du fait que le mouvement d'un électron est corrélé à celui des autres électrons, et la différence entre l'énergie cinétique réelle des électrons et celle des électrons non-interagissant.

La minimisation de l'énergie par rapport à un jeu de fonctions d'onde mono-électronique φ_i permet d'obtenir les équations de Kohn-Sham.

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right]\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i(r)$$

Où ε_i et φ_i sont les énergies propres et les orbitales de Kohn-Sham et $V_{eff}(r)$ le potentiel effectif fictif :

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r)$$

$V_H(r) = \frac{\partial E_H}{\partial \rho(r)}$ et $V_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}}{\partial \rho(r)}$ sont les potentiels associés à l'énergie de Hartree et au terme d'échange-corrélation.

Les équations de Kohn-Sham constituent un ensemble de *N* équations de Schrödinger à une particule. Leur résolution numérique permet d'obtenir l'ensemble des états propres du système $\{\varphi_i\}$, la densité électronique $\rho(\vec{r}) = \sum_i |\varphi_i|^2$ et l'énergie totale du système. Par minimisation itérative de cette énergie, l'état fondamental, caractérisé par la densité $\rho_0(\vec{r})$, est ainsi obtenu en vertu du second théorème de Hohenberg et Kohn (voir figure

64). Les équations de Kohn-Sham fournissent une méthode pratique pour l'application de la DFT, rendant la théorie applicable à l'étude de systèmes électroniques réels.

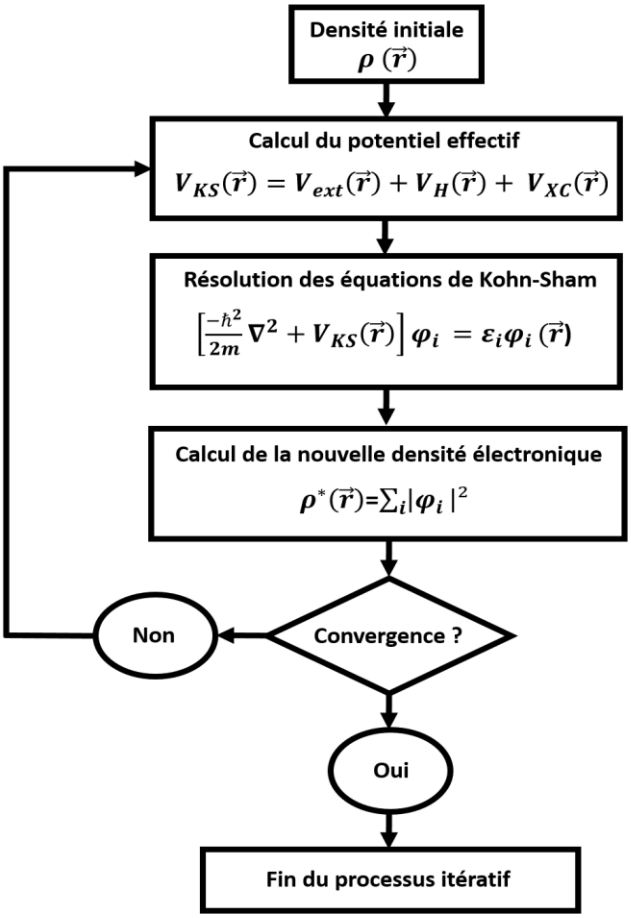


Figure 64 : Schéma expliquant le processus itératif permettant d'obtenir la densité électronique de l'état fondamental à partir des équations de Kohn-Sham.

5.4.3. Fonctionnelles d'échange-corrélation

Dans les équations de Kohn-Sham, le seul terme ambigu est le terme d'échange-corrélation que l'on ne connaît pas *à priori*. Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel. Parmi les méthodes d'approximation couramment utilisées, les plus populaires sont l'Approximation de la Densité Locale (LDA) [109] et l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) [110], que nous décrivons brièvement ici.

5.4.3.1. Approximation de la Densité locale (LDA)

L'Approximation de la Densité Locale (LDA), considérée comme la plus simple, repose sur une densité électronique uniforme. L'énergie totale d'échange-corrélation E_{XC} correspond à l'intégrale sur tout l'espace de la densité d'énergie d'échange-corrélation

ε_{XC} d'un gaz d'électrons homogène de densité électronique $\rho(\vec{r})$. Dans cette approximation, la fonction ε_{XC} est généralement séparée en un terme d'échange $\varepsilon_X[\rho(\vec{r})]$ et un terme de corrélation $\varepsilon_C[\rho(\vec{r})]$.

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]\, d\vec{r} = \int \rho(\vec{r})\{\varepsilon_X[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_C[\rho(\vec{r})]\}\, d\vec{r}$$

L'énergie d'échange est connue analytiquement [109], tandis que le terme de corrélation est calculé en utilisant la technique de Monte Carlo quantique [111] [112].

Cependant, la LDA n'est pas adaptée pour les systèmes où la densité électronique varie rapidement comme aux surfaces ou interfaces. De plus, elle a tendance à sous-estimer les propriétés liées aux interactions d'échange et de corrélation [113] comme le gap électronique ou les propriétés magnétiques. Malgré ces limitations, la LDA reste utilisée en raison de sa simplicité et de sa précision suffisante pour de nombreux systèmes.

5.4.3.2. Approximation du Gradient généralisé (GGA)

L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) considère des systèmes inhomogènes, plus proches de la réalité. La densité électronique présentant une variation spatiale, les termes d'échange et de corrélation dans cette approximation sont fonction non seulement de la densité mais aussi de son gradient pour prendre en compte les variations locales de la densité électronique. L'énergie d'échange-corrélation est alors écrite sous sa forme générale :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]\, d\vec{r} = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_X(\rho)F_{XC}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]\, d\vec{r}$$

où ε_X est l'énergie d'échange d'un système de densité électronique $\rho(\vec{r})$ et F_{XC} est la fonctionnelle d'échange-corrélation. Il en existe de nombreuses mais nous pouvons citer la fonctionnelle d'échange-corrélation PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [114] qui est l'une des plus utilisées.

En tenant compte de l'inhomogénéité de la densité électronique, la GGA améliore considérablement la précision des calculs d'énergies, de longueurs de liaisons et de paramètres de maille, par rapport à ceux obtenus avec la LDA. Ainsi la GGA est considérée comme une amélioration par rapport à la LDA et est largement utilisée en DFT.

5.4.4. Base d'onde planes

Comme nous l'avons vu précédemment, pour un cristal, le théorème de Bloch permet d'avoir un nombre fini d'équations de Kohn-Sham pour un ensemble de points k échantillonnés dans la première zone de Brillouin. Finalement, pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il est nécessaire de choisir une base pour la fonction périodique $u_i^k(\vec{r})$ des ondes de Bloch $\varphi_i^k(\vec{r}) = \exp(i\vec{k}.\vec{r})u_i^k(\vec{r})$.

Les ondes planes constituent un choix largement utilisé, en raison de leur simplicité mathématique et de leur adéquation particulière aux systèmes périodiques. C'est d'ailleurs la base utilisée pour les fonctions d'onde dans le logiciel Quantum Espresso [115] [116], utilisé pour les calculs DFT réalisés au cours de cette thèse. D'autres bases plus complexes peuvent être utilisées telles les fonctions d'ondes localisées (ex : la base des fonctions de Wannier [117]) permettant d'obtenir des propriétés physiques localisées sur les atomes.

Les ondes planes sont définies en utilisant les vecteurs du réseau réciproque du cristal. La fonction périodique $u_i^k(\vec{r})$ prend alors la forme :

$$u_i^k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{m=1}^{N_b} C_{i,m} \exp\,(i\,\vec{G}_m.\vec{r})$$

Où $\vec{G}_m$ est un vecteur du réseau réciproque, N_b la taille de la base et Ω le volume de la maille ou plus généralement de la boite de simulation. En conséquence, les fonctions d'onde sont exprimées comme une combinaison linéaire d'ondes planes, définies en fonction des vecteurs du réseau réciproque et du vecteur d'onde $\vec{k}$ dans la première zone de Brillouin :

$$\varphi_i^k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{m=1}^{N_b} C_{i,m} \exp\,(i\,(\vec{G}_m + \vec{k}).\vec{r})$$

Les coefficients $C_{i,m}(\vec{k})$ correspondent aux fonctions propres de l'Hamiltonien à une particule et est solution de l'équation :

$$\sum_{m'} H_{mm'}(\vec{k}) C_{i,m'}(\vec{k}) = \varepsilon_i(k) C_{i,m}(\vec{k})$$

Cette équation peut être écrite sous forme matricielle comme suit :

$$\begin{pmatrix} H_{11} & \cdots & H_{1N_b} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{N_b1} & \cdots & H_{N_bN_b} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{i,1} \\ \vdots \\ C_{i,N_b} \end{pmatrix} = \varepsilon_i \begin{pmatrix} C_{i,1} \\ \vdots \\ C_{i,N_b} \end{pmatrix}$$

où H est une matrice de taille $(N_b \times N_b)$, C_i est le vecteur des coefficients pour l'état i , et ε_i est l'énergie propre associée. La diagonalisation de cette matrice permet la détermination des valeurs propres et des vecteurs propres correspondants. En particulier, chaque valeur propre correspond à une énergie de bande d'indice i en un point k donné de la zone de Brillouin.

Cependant, puisqu'il y a techniquement un nombre infini de vecteurs dans le réseau réciproque, la taille de la base est théoriquement infinie. Pour résoudre ce problème, une énergie de coupure E_{cut} est introduite. Cette énergie de coupure représente l'énergie

maximale des ondes planes incluses dans le calcul, déterminant ainsi le degré de précision et le coût computationnel du calcul. En considérant l'ensemble de l'échantillonnage de la zone de Brillouin, le nombre total d'ondes planes dans la base est alors défini par :

$$N_b = N_k \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}{}^{3/2}$$

Où N_k est le nombre de vecteurs k utilisés pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin et Ω est le volume de la maille ou de la boite de simulation.

Il en résulte que plus l'énergie de coupure augmente, plus l'échantillonnage en k et la taille de la cellule augmentent, plus le calcul deviendra coûteux en temps et en ressources computationnelles, et ce, en raison de l'augmentation du nombre d'ondes planes dans la base.

5.4.5. Pseudo-potentiel

Pour encore simplifier les calculs, l'utilisation de pseudo-potentiels [118] est largement adoptée en DFT. Dans les régions proches des noyaux atomiques, la fonction d'onde varie rapidement, rendant les calculs très complexes. Les pseudo-potentiels remplacent le potentiel de Coulomb V dû aux noyaux et électrons de cœur par un potentiel effectif V_{pseudo}.

Dans la région des électrons de valence ($r>r_c$), V_{pseudo} et la fonction d'onde associée Ψ_{pseudo} sont similaires au potentiel V et à la fonction d'onde associée Ψ. Dans la région près du noyau ($r<r_c$), V_{pseudo} ne diverge pas contrairement à V. Cela permet d'avoir une fonction d'onde lisse (Ψ_{pseudo}) près de la région du noyau (voir figure 65). Ainsi, l'utilisation de pseudo-potentiels permet de résoudre les équations de Kohn-Sham uniquement pour les électrons de valence. Cela minimise le nombre de fonctions d'onde requises dans les calculs, ce qui permet un gain important des ressources informatiques ainsi qu'une meilleure convergence des calculs.

Les pseudo-potentiels sont généralement calculés à partir d'atomes isolés, ce qui permet leur application à divers systèmes. Parmi les différents types de pseudo-potentiels, on distingue les pseudo-potentiels "ultra soft" (USPP). Développés par Vanderbilt en 1990 [119], les USPP visent à effectuer des calculs avec l'énergie de coupure la plus faible possible pour la base d'ondes planes. Ils introduisent des fonctions d'ondes supplémentaires pour les électrons proches du noyau, qui permettent de maintenir le nombre d'ondes planes à un minimum et ainsi réduire les temps de calculs. Lors de cette thèse, ce type de pseudo-potentiel a été utilisé.

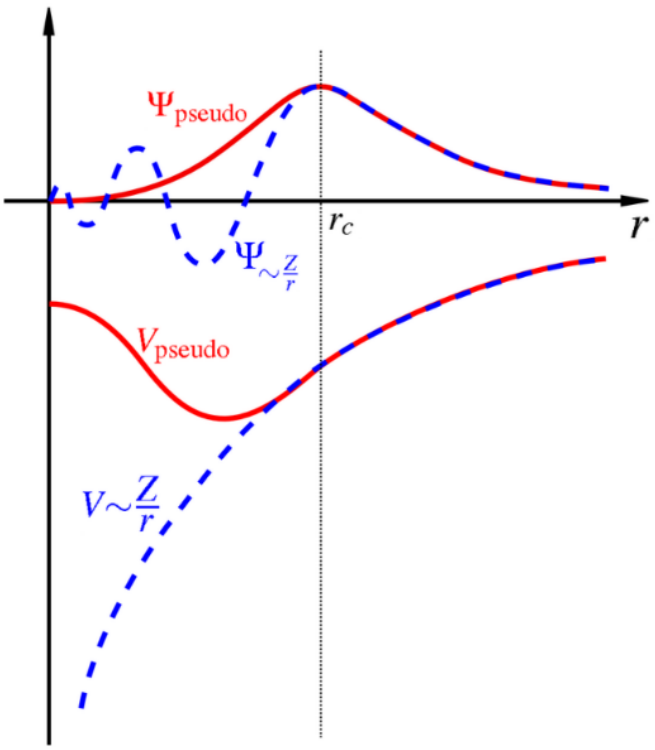


Figure 65 : Représentation d'un pseudo-potentiel. En bleu, la fonction d'onde et le potentiel avec tous les électrons et noyaux. En rouge, le pseudo-potentiel et la fonction d'onde qui en découle. Image de Wolfram Quester [120].

5.5. Détails des calculs DFT

Les calculs DFT ont été réalisés en utilisant la suite de codes de calculs *Quantum espresso* [115] [116]. Cet ensemble de codes *open-source* pour les calculs de structure électronique par DFT est basé sur l'utilisation de base d'ondes planes et de pseudo-potentiels. Il existe d'autres suites de code pour ce genre de calculs tel que *VASP* [121] ou *Wien2K* [122] par exemple. *VASP* comme *Quantum espresso* utilise des pseudo-potentiels et une base d'ondes planes mais n'est pas open-source. *Wien2K* n'utilise pas de pseudo-potentiels mais traite à la fois les électrons de valence et de cœur. Traiter également les électrons de cœur peut rendre les calculs plus précis mais les rend plus coûteux d'un point de vue computationnel et n'est pas nécessaire dans notre cas.

Le but des calculs DFT réalisés au cours de la thèse était de les comparer directement avec les structures de bandes expérimentales, des films minces de GeTe(111) et des monocouches et multicouches de WTe_2 obtenues par ARPES pour ainsi guider l'interprétation des résultats expérimentaux avec des résultats quantitatifs.

Dans le cas du GeTe, nous avons étudié, l'évolution de la structure de bandes du GeTe et de la constante Rashba, en fonction de l'épaisseur via le calcul des états de volume, par lesquels se manifestent l'effet Rashba. Les échantillons possèdent également des états électroniques dus à leurs surfaces que nous avons calculés à l'aide de « slab » qui permettent de simuler une surface.

Dans le cas de WTe_2, comme il s'agit d'un matériau 2D, pour calculer sa structure électronique, nous avons eu recours à des « slab ».

Tant pour les calculs sur GeTe que WTe_2, nous avons utilisé l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) avec la fonctionnelle d'échange-corrélation PBE [114] et des pseudo-potentiels provenant de la librairie de pseudo-potentiels PSlibrary.1.0.0 [123].

Dans cette partie, nous détaillons comment les états de volume et les états de surface du GeTe ont été calculés ainsi que les paramètres utilisés dans les calculs. Les paramètres des calculs pour WTe_2 sont également abordés dans la dernière sous-partie.

5.5.1. Calculs des états de volume du GeTe

L'espace, dans lequel les atomes d'un cristal sont explicitement simulés, est appelé « boîte de calcul ». Cette boîte de calcul est périodique dans toutes les directions de l'espace. En fonction de ce que l'on veut étudier, la boite de calcul peut être constituée de plus ou moins d'atomes et de zones vides. Pour calculer les états de volume d'un cristal, il n'y a pas de région vide. La boîte est conçue de telle sorte que les atomes sur un bord sont considérés comme voisins de ceux sur le bord opposé, créant ainsi une répétition continue et infinie du motif cristallin.

Grâce au théorème de Bloch, on sait que tous les états électroniques d'un cristal sont compris dans sa zone de Brillouin primitive. Pour calculer la structure de bandes de volume du GeTe, on peut donc se contenter d'une boîte de calcul constituée seulement de la maille primitive du GeTe. La maille primitive comprend seulement deux atomes (voir figure 68 (a)), ce qui rend les calculs relativement peu coûteux et rapides du point de vue computationnel. Cependant, il est nécessaire d'échantillonner toute la zone de Brillouin pour obtenir tous les états.

Dans notre cas, la direction de l'espace réciproque qui nous intéresse est la direction A-Z-U car c'est là que l'effet Rashba est le plus important. En prenant comme système de coordonnée l'axe k_Z parallèle à la direction de croissance du GeTe(111) soit la direction [111] du cristal (voir figure 68 (b)), les états électroniques sont calculés sur le chemin A-Z-U tout le long de l'axe k_Z. La structure de bandes de volume du GeTe(111) est calculée avec un échantillonnage régulier le long de l'axe k_Z.

Lorsque l'épaisseur du cristal devient finie, par exemple dans le cas d'un film mince, le nombre d'états se réduit. Pour le GeTe(111), l'épaisseur devient finie le long de sa direction de croissance, soit l'axe k_Z dans l'espace réciproque. Il n'est alors plus nécessaire de faire un échantillonnage dense le long de la direction k_Z pour obtenir la structure de bandes d'un film d'épaisseur fini, mais seulement de calculer les états électroniques pour certaines composantes k_Z de la maille primitive. Mathématiquement, les différentes composantes k_Z de la maille primitive à utiliser dans le calcul de la structure de bandes d'un film mince composé de n mailles sont données par :

$$k_{Z,i} = R^* \frac{i}{n}$$

Avec i $= 1, 3, \ldots, n-1$ si n est pair, i $= 1, 3, \ldots, n$ si n est impair est $R^* = \frac{a^*+b^*+c^*}{2}$ où a^*, b^* et c^* sont les normes des vecteurs du réseau réciproque.

La démonstration de cette formule se trouve en annexe b. On notera qu'un film de GeTe (111) d'une épaisseur d'environ 1nm (6 atomes) correspond à trois mailles primitives de GeTe (2 atomes). Pour calculer les états de volume d'un film de *x* nm il faudra alors utiliser $n = 3x$ si les calculs sont faits avec la maille primitive de GeTe.

Pour ces calculs, les paramètres de maille utilisés (optimisés par DFT [8]) sont $a = b = c = 4.373$ Å et $\alpha = \beta = \gamma = 57{,}76°$, avec un déplacement de 0,14Å de l'atome central de la maille dans la direction [111] du cristal. La structure de bandes de volume a été calculée pour 1500 composante k_Z différentes. Nous avons utilisé une énergie de coupure E_{cut} de 200 Ry pour l'ensemble de bases d'ondes planes et un échantillonnage sur la zone de Brillouin avec un maillage de points k de 12 × 12 × 5 pour chaque calcul. Des pseudo-potentiels ultra-soft relativistes (incluant le couplage spin-orbite) ont été utilisés avec une configuration de valence contenant des orbitales 4s et 4p pour le Ge et 5s et 5p pour le Te.

5.5.2. Calculs des états de surface du GeTe

Pour calculer des états de surface d'un cristal, la « boîte de calcul » inclut du vide dans la direction perpendiculaire à la surface. Cela « casse » la répétition périodique du cristal simulant ainsi une surface. La « boîte de calcul » est donc constituée d'un slab, qui est une tranche finie d'un matériau périodique dans deux dimensions et possédant une épaisseur finie dans la troisième dimension. De chaque côté de ce slab, vient s'ajouter, une région de vide (Voir figure 66). L'épaisseur du vide dépend de l'épaisseur du slab mais est généralement de l'ordre de 15Å ou 20Å. Ce vide permet d'éviter les interactions périodiques entre les images successives du slab et ainsi obtenir les états de surface.

Un certain nombre d'atomes, supérieur au nombre d'atomes de la maille primitive, dans le slab est nécessaire pour assurer la convergence des calculs. La présence de vide, rend ce genre de calculs bien plus coûteux du point de vue computationnel que le calcul des états de volume seuls. Nous nous sommes donc limités aux calculs des états de surfaces du GeTe(111).

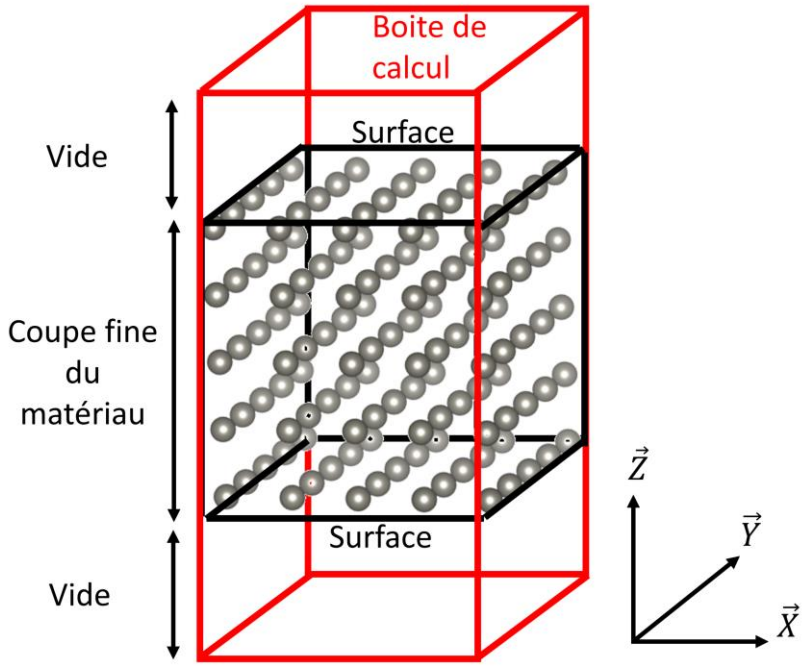


Figure 66 : Représentation d'un slab.

Pour le calcul des états de surface du GeTe, nous avons utilisé la maille hexagonale du GeTe dont les paramètres de mailles sont a = b = 4.224 Å , c = 10.89 Å et α = 60°. Cette maille n'est pas la maille primitive du GeTe mais est équivalente à la maille rhomboédrique et il est nécessaire de l'utiliser pour étudier la surface (111) du GeTe car l'axe Z correspond à la direction de croissance. Nous avons utilisé un slab de 15 bicouches de GeTe et d'une couche supplémentaire de Te pour uniquement simuler des surfaces terminées Te favorables d'un point de vue énergétique [9], un vide de 20Å, une énergie de coupure de 400 Ry, et un maillage de points k de 24 x 24 x 1. On notera que dans le cas d'un slab, un seul point pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin dans la direction k_Z suffit du fait de l'épaisseur de la boîte de calcul.

5.5.3. Calculs des structures de bandes du WTe_2

Pour calculer les structures de bandes de la monocouche et des multicouches de WTe_2, nous avons également eu recours à l'utilisation de slabs avec un vide de 20Å. Les paramètres de maille utilisés pour les calculs sont a = 3,501Å et b = 6,311Å et ont été optimisés par DFT pour la fonctionnelle PBE [58]. Le nombre de points *k* et l'énergie de coupure la densité de charge E_{cut} ont été optimisés en minimisant l'énergie totale obtenue après un calcul auto-cohérent. Nous avons utilisé une énergie de coupure de la densité de charge de 400Ry et une énergie de coupure des fonctions d'onde de 100Ry ($E_{cut}/4$). L'échantillonnage dans l'espace k de la zone de Brillouin a été réalisé avec un maillage de 20x10x1 points *k*. Des pseudo-potentiels ultra-soft entièrement relativistes ont été

utilisés avec une configuration de valence contenant les orbitales 5s, 6s, 5p et 5d pour le W et les orbitales 5s et 5p pour le Te.

5.6. Modèle des liaisons fortes

5.6.1. Principe du modèle des liaisons fortes

Le modèle tight-binding (TB) ou modèle des liaisons fortes est une méthode simple pour décrire les états électroniques dans les cristaux. L'idée centrale de cette approche est que les électrons sont fortement localisés autour des atomes et forment des orbitales atomiques, solutions de l'équation de Schrödinger. Le mouvement des électrons dans le cristal est décrit par le saut d'une orbitale atomique à une autre par des intégrales de saut.

5.6.1.1. Hypothèse de localisation des fonctions d'onde et base des orbitales atomiques

Dans le cadre du modèle TB, les fonctions d'onde électroniques sont considérées comme étant principalement localisées autour de sites atomiques spécifiques. Elles sont considérées comme des orbitales atomiques localisées ne se recouvrant pas entre différents sites. On suppose que l'état électronique $\Psi_i(\vec{r})$ pour un site i peut être approximativement décrit comme :

$$\Psi_i(r) = \varphi_i(r - R_i)$$

Où φ_i(r) est l'orbitale atomique localisée sur le site i, r la position de l'électron et R_i est la position du site i.

Chaque atome dans un cristal possède un ensemble d'orbitales atomiques (s, p, d, ...) avec une certaine énergie. Dans le modèle TB, nous nous concentrons sur un ensemble restreint de ces orbitales, généralement les plus pertinentes pour la gamme d'énergie que nous étudions, ici celles des électrons de valence. Le terme « site » se réfère alors à une combinaison d'orbitales atomiques associées à un atome donné. Par exemple, les orbitales de valence de l'atome. Pour décrire le système, on utilise comme base pour la fonction d'onde globale φ une combinaison linéaire des N orbitales atomiques φ_i du système :

$$\Psi = \sum_{i=1}^{N} C_i \varphi_i$$

On suppose que chaque électron est localisé sur un site atomique, ce qui impose ici qu'il n'y ait pas de superposition entre la fonction d'onde φ_i d'un électron du site i et la fonction d'onde φ_j d'un électron du site j. Ce qui est exprimé par :

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$$

5.6.1.2. Saut d'électrons entre les sites

Bien que les fonctions d'onde soient principalement localisées autour d'atomes spécifiques, il existe une probabilité non nulle qu'un électron « saute » d'un site à un autre. Mathématiquement, cela est représenté dans l'Hamiltonien TB par, un terme d'énergie de saut entre un site *i* et un site *j* voisin, l'intégrale de saut t_{ij}. Cette intégrale de saut dépend généralement de la nature des orbitales impliquées et de la distance entre les atomes *i* et *j*. Généralement, seules les intégrales de saut entre premiers voisins sont prises en compte.

5.6.2. Système de N atomes

Pour faire simple, considérons un système de N atomes avec pour chacun des sites une seule orbitale. L'équation de Schrödinger indépendante du temps pour un tel système est donnée par :

$$H\Psi = \left[\sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_i V_i\right]\Psi = \varepsilon\Psi$$

Où p_i, V_i, φ_i et ε_i sont respectivement l'opérateur quantité de mouvement, le potentiel, l'orbitale atomique et l'énergie du site *i*.
Chaque orbitale φ_i contribue à l'énergie totale du système selon la quantité $\langle\varphi_i|H|\Psi\rangle$, soit :

$$\begin{aligned}\langle\varphi_i|H|\Psi\rangle = C_i \int \varphi_i^*\left(\frac{P_i^2}{2m} + V_i\right)\varphi_i\, d^3r \; + \int \varphi_i^*\left(\frac{P_i^2}{2m} + V_i\right)\sum_{j\neq i} C_j\varphi_j\, d^3r \\ + \; C_i \int \varphi_i^* \sum_{j\neq i}(V_j)\,\varphi_i\, d^3r \; + \int \varphi_i^* \sum_{j\neq i}(V_j)\, C_j\varphi_j\, d^3r \\ = \varepsilon C_i \int |\varphi_i|^2 d^3r + \varepsilon \sum_{j\neq i} C_j \int \varphi_i^*\varphi_j\, d^3r\end{aligned}$$

Les termes non nuls de cette équation sont :

- Le premier terme du membre de gauche qui correspond à l'énergie ε_i du site i :

$$\int \varphi_i^*\left(\frac{P_i^2}{2m} + V_i\right)\varphi_i\, d^3r = \varepsilon_i$$

- Le second terme du membre de gauche qui correspond aux intégrales de saut t_{ij} entre l'orbitale i et les orbitales j :

$$\int \varphi_i^*\left(\frac{P_i^2}{2m} + V_i\right)\sum_{j\neq i}\varphi_j\, d^3r = \sum_{j\neq i} t_{ij}$$

- Le premier terme du membre de droite correspondant à l'énergie totale du système :

$$\varepsilon \int |\varphi_i|^2 d^3r = \varepsilon$$

Les autres termes sont considérés comme nuls. Le troisième terme du membre de gauche correspond au champ cristallin $\Delta\varepsilon_i$ (nul ou constant, compris dans le terme ε_i), le quatrième terme du membre de gauche et le second terme du membre de droite correspondent au recouvrement des orbitales φ_i et φ_j avec $i \neq j$.

Nous obtenons ainsi une équation pour chaque orbitale de chaque site :

$$C_i\varepsilon_i + \sum_{j \neq i} C_j t_{ij} = \varepsilon C_i$$

La nature couplée de ces équations pour chaque site nous permet de représenter l'équation de Schrödinger sous forme matricielle :

$$HC = \varepsilon C$$

Où C est un vecteur de dimension N contenant les coefficients des orbitales atomiques, et l'Hamiltonien H est une matrice de dimension $N \times N$ dans la base des orbitales atomiques dont les éléments de matrice sont :

$$H_{ij} = \langle \varphi_i | H | \varphi_j \rangle = \varepsilon_i \delta_{ij} + \sum_{j \neq i}^{g} t_{ij}$$

Pour simplifier le traitement analytique et les calculs numériques, on considère seulement un nombre limité de voisins g pour chaque site (généralement les premiers voisins) ainsi qu'un nombre limité d'orbitales pour chaque site.

L'équation de Schrödinger matricielle est alors :

$$HC = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & t_{12} & \cdots & t_{1N} \\ t_{21} & \varepsilon_2 & & t_{2N} \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ t_{N1} & t_{N2} & \cdots & \varepsilon_N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \vdots \\ C_N \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \vdots \\ C_N \end{pmatrix}$$

Mathématiquement, pour déterminer les états énergétiques du système, il est nécessaire de résoudre le déterminant de la matrice H , ce qui nous donne les valeurs propres associées à l'énergie du système.

5.6.3. Cas d'un cristal : Théorème de Bloch

Comme on s'intéresse à des systèmes cristallins, nous pouvons utiliser le théorème de Bloch. La fonction d'onde globale dans la base des orbitales atomiques devient alors :

$$\Psi_{n,k}(r) = \sum_{\vec{R}} e^{ik.R}\varphi(r-R) = e^{ik.r}\sum_{\vec{R}}\sum_{i}\sum_{\alpha_i} e^{ik.(r-R)}C^{n}_{i,\alpha_i}\varphi_{i,\alpha_i}$$

Où $\Psi_{n,k}(r)$ est la fonction d'onde électronique dans le cristal, n est l'indice de la bande, k est le vecteur d'onde dans la première zone de Brillouin, $\vec{R}$ est un vecteur de translation du réseau cristallin, i est l'indice des atomes de la cellule unité et α_i l'indice des orbitales atomiques de l'atome i.

Le théorème de Bloch nous permet de nous limiter à la cellule unité pour décrire le cristal. Ainsi la matrice de l'Hamiltonien est de dimension $M \times M$, où M est le nombre d'orbitales des électrons de la maille unité. Les éléments de matrice de l'Hamiltonien s'écrivent alors :

$$H_{\alpha,\beta}(k) = \varepsilon_{\alpha}\delta_{\alpha\beta} + \sum_{j=1}^{g} t_{\alpha,\beta}(R_j)\, e^{ik.R_j}$$

Où α et β parcourent les orbitales, ε_{α} est l'énergie de site de l'orbitale α ; $\vec{R}_j$ sont les coordonnées des g premiers voisins, et $t_{\alpha,\beta}(R_j)$ est l'intégrale de saut entre l'orbitale α de l'atome du site i à la position $\vec{R} = 0$ et l'orbitale β de l'atome du site j à la position R_j.

5.6.4. Paramètre de Slater-Koster

Les intégrales de saut peuvent être exprimées à l'aide des tables de Slater-Koster [124]. Ces tables expriment les éléments de matrice du saut d'un électron entre deux orbitales d'atomes adjacents dans la base des fonctions harmoniques cubiques. Les harmoniques cubiques sont des combinaisons linéaires d'harmoniques sphériques. Elles sont solutions de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène dans un système de coordonnées cartésien.

Les intégrales de saut de Slater-Koster sont basées sur le type des orbitales impliquées (*s, p, d, etc*…), leurs orientations relatives et la distance qui les sépare. L'orientation et la distance entre les orbitales font intervenir les cosinus directeurs l, m et n entre les différentes orbitales. Dans le modèle TB utilisé pour GeTe (voir 5.7), nous nous sommes contentés des orbitales *4s* et 4*p* pour les atomes de Ge et *5s* et 5*p* pour les atomes de Te. Les expressions explicites des intégrales de saut entre deux sites de ces orbitales, en fonction des cosinus directeurs, sont :

$$t_{ss} = t_{ss\sigma}$$

$$t_{sp_x} = l\, t_{sp\sigma}$$

$$t_{sp_y} = m\, t_{sp\sigma}$$

$$t_{sp_z} = n\, t_{sp\sigma}$$

$$t_{p_x p_x} = l^2\, t_{pp\sigma} + (1 - l^2) t_{pp\pi}$$

$$t_{p_y p_y} = m^2\, t_{pp\sigma} + (1 - m^2) t_{pp\pi}$$

$$t_{p_z p_z} = n^2\, t_{pp\sigma} + (1 - n^2) t_{pp\pi}$$

$$t_{p_x p_y} = lm\, t_{pp\sigma} - lm\, t_{pp\pi}$$

$$t_{p_x p_z} = ln\, t_{pp\sigma} - ln\, t_{pp\pi}$$

$$t_{p_y p_z} = mn\, t_{pp\sigma} - mn\, t_{pp\pi}$$

Où $t_{\alpha\beta}$ représente le saut entre une orbitale α et une orbitale β. Les indices σ et π sont ceux utilisés pour caractériser les liaisons covalentes en chimie et font référence respectivement à des interactions selon l'axe des orbitales ou de manière latérale.

Les paramètres $t_{\alpha\beta\sigma}$ et $t_{\alpha\beta\pi}$ sont appelés paramètres de Slater-Koster. Leur détermination requiert soit des calculs *ab initio* soit des analyses expérimentales. On peut par exemple calculer les bandes d'un matériau par DFT et réduire l'erreur quadratique entre les bandes obtenues par DFT et celles obtenues avec le TB pour déterminer les valeurs des intégrales de saut. Cette approche sera utilisée dans le cadre de cette thèse pour le système GeTe.

5.6.5. Couplage spin-orbite

Dans les systèmes étudiés dans ce travail de thèse, on s'intéresse à la physique qui découle du couplage spin-orbite. Il est donc nécessaire d'introduire ce dernier dans le modèle TB. Le couplage spin-orbite lève la dégénérescence en spin des électrons. La taille de la base est alors doublée. Pour GeTe, la base utilisée passe de $\{|s\rangle, |p_x\rangle, |p_y\rangle, |p_z\rangle\}$ à $\{|s\uparrow\rangle, |p_x\uparrow\rangle, |, |p_y\uparrow\rangle, |p_z\uparrow\rangle, |s\downarrow\rangle, |p_x\downarrow\rangle, |p_y\downarrow\rangle|p_z\downarrow\rangle\}$. Il faut également ajouter à l'Hamiltonien de base H_0, l'Hamiltonien de couplage spin-orbite H_{SO} pour avoir l'Hamiltonien total. Soit :

$$H = H_0 + H_{SO}$$

L'Hamiltonien de couplage spin-orbite H_{SO}, pour chaque atome, est défini par :

$$H_{SO} = \xi\, \vec{L}.\vec{S} = \xi \left[L_x S_x + L_y S_y + L_z S_z \right]$$

Où le paramètre ξ est le paramètre de couplage spin-orbite dont il représente l'intensité. Il peut être différent entre des atomes de différentes natures chimiques pour une même

maille cristalline. S_x, S_y et S_z sont les composantes du spin $\vec{S}$. L_x, L_y et L_z sont les composantes du moment angulaire orbital $\vec{L}$.

Pour une particule de nombre quantique de spin $S = 1/2$ comme l'électron, les composantes de spin S_i sont définies par les matrices de Pauli σ_i tel que $S_i = \frac{\hbar}{2}\sigma_i$, soit :

$$S_x = \frac{\hbar}{2}\begin{bmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{bmatrix}, S_y = \frac{\hbar}{2}\, i\begin{bmatrix}0 & -1\\ 1 & 0\end{bmatrix} \text{ et } S_z = \frac{\hbar}{2}\begin{bmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{bmatrix}.$$

Le moment angulaire orbital L est défini par le nombre quantique l tel que $L^2 = \hbar^2 l(l+1)$. Dans le cas des orbitales *s,* le nombre quantique $l = 0$. Le moment angulaire orbital et donc le couplage spin-orbite est nul. On considère alors, ici, seulement les orbitales *p* dont le nombre quantique $l = 1$.

Dans les paramètres de Slater-Koster, la base utilisée pour les orbitales atomique est la base des fonctions harmoniques cubiques. On utilise alors ici la même base. Pour un nombre quantique $l = 1$, dans la base des harmoniques cubiques, les composantes du moment orbital sont :

$$L_x = \hbar\begin{bmatrix}0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & i\\ 0 & -i & 0\end{bmatrix}, L_y = \hbar\begin{bmatrix}0 & 0 & i\\ 0 & 0 & 0\\ -i & 0 & 0\end{bmatrix} \text{ et } L_z = \hbar\begin{bmatrix}0 & i & 0\\ -i & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0\end{bmatrix}.$$

Les composantes du spin et du moment angulaire peuvent également s'exprimer comme :

$$S_+ = \frac{1}{2}(S_x + iS_y) = \hbar\begin{bmatrix}0 & 1\\ 0 & 0\end{bmatrix} \text{ et } S_- = \frac{1}{2}(S_x - iS_y) = \hbar\begin{bmatrix}0 & 0\\ 1 & 0\end{bmatrix}$$

$$L_+ = \frac{1}{2}(L_x + iL_y) = \hbar\begin{bmatrix}0 & 0 & -1\\ 0 & 0 & i\\ 1 & -i & 0\end{bmatrix} \text{ et } L_- = \frac{1}{2}(L_x - iL_y) = \hbar\begin{bmatrix}0 & 0 & 1\\ 0 & 0 & i\\ -1 & -i & 0\end{bmatrix}$$

L'Hamiltonien de couplage spin-orbite H_{SO}, peut alors également s'exprimer en fonction de L_+, L_-, L_z , S_+, S_- et S_z comme :

$$H_{SO} = \frac{\xi}{2}[L_+S_- + L_-S_+] + \xi\, L_zS_z = \frac{\xi}{2}\hbar\begin{bmatrix}0 & 0\\ L_+ & 0\end{bmatrix} + \frac{\xi}{2}\hbar\begin{bmatrix}0 & L_-\\ 0 & 0\end{bmatrix} + \xi\frac{\hbar}{2}\begin{bmatrix}L_z & 0\\ 0 & -L_z\end{bmatrix}$$

$$H_{SO} = \frac{\xi\,\hbar}{2}\begin{bmatrix}L_z & L_-\\ L_+ & -L_z\end{bmatrix}$$

Finalement, dans notre base $\{|p_x\uparrow\rangle, |p_y\uparrow\rangle, |p_z\uparrow\rangle, |p_x\downarrow\rangle, |p_y\downarrow\rangle|p_z\downarrow\rangle\}$, l'Hamiltonien SO est constitué de 4 blocs de taille 3×3 (L_z, L_-, L_+). L'ensemble forme alors une matrice H_{SO} de taille 6×6 :

$$\mathrm{H_{SO}} = \frac{\xi\hbar^2}{2}\begin{bmatrix}0 & \mathrm{i} & 0 & 0 & 0 & 1\\ -\mathrm{i} & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathrm{i}\\ 0 & 0 & 0 & -1 & -\mathrm{i} & 0\\ 0 & 0 & -1 & 0 & -\mathrm{i} & 0\\ 0 & 0 & \mathrm{i} & \mathrm{i} & 0 & 0\\ 1 & -\mathrm{i} & 0 & 0 & 0 & 0\end{bmatrix}$$

5.7. Détails du modèle des liaisons fortes

Le TB étant moins précis que la DFT, ce modèle est utilisé pour aborder la physique de façon plus empirique qu'avec la DFT avec des résultats qualitatifs et des calculs rapides et peu coûteux du point de vue computationnel.

Pour construire l'Hamiltonien du GeTe nous avons seulement pris en compte les orbitales de valence *s* et *p* du Ge et du Te c'est-à-dire respectivement leurs orbitales *4s*, *4p* et *5s*, *5p*. Soit, sans couplage spin-orbite la base :

$$|S, Ge>, |P_x, Ge>, |P_y, Ge>, |P_z, Ge>, |S, Te>, |P_x, Te>, |P_y, Te>, |P_z, Te>.$$

Pour inclure le couplage spin-orbite dans nos calculs, la taille de la base est doublée devenant :

$$|S, Ge, \uparrow>, |S, Ge, \downarrow>, |P_x Ge, \uparrow>, |P_x Ge, \downarrow>, |P_y, Ge, \uparrow>, |P_y, Ge, \downarrow>, |P_z, Ge, \uparrow>, |P_z, Ge, \downarrow>$$
$$, |S, Te, \uparrow>, |S, Te, \downarrow>, |P_x, Te, \uparrow>, |P_x, Te, \downarrow>, |P_y, Te, \uparrow>, |P_y, Te, \downarrow>, |P_z, Te, \uparrow>, |P_z, Te, \downarrow>.$$

L'Hamiltonien passe ainsi d'une matrice de taille 8x8 à une matrice de taille 16x16 à laquelle on ajoute l'Hamiltonien de couplage spin-orbite H_{SO} (voir figure 67).

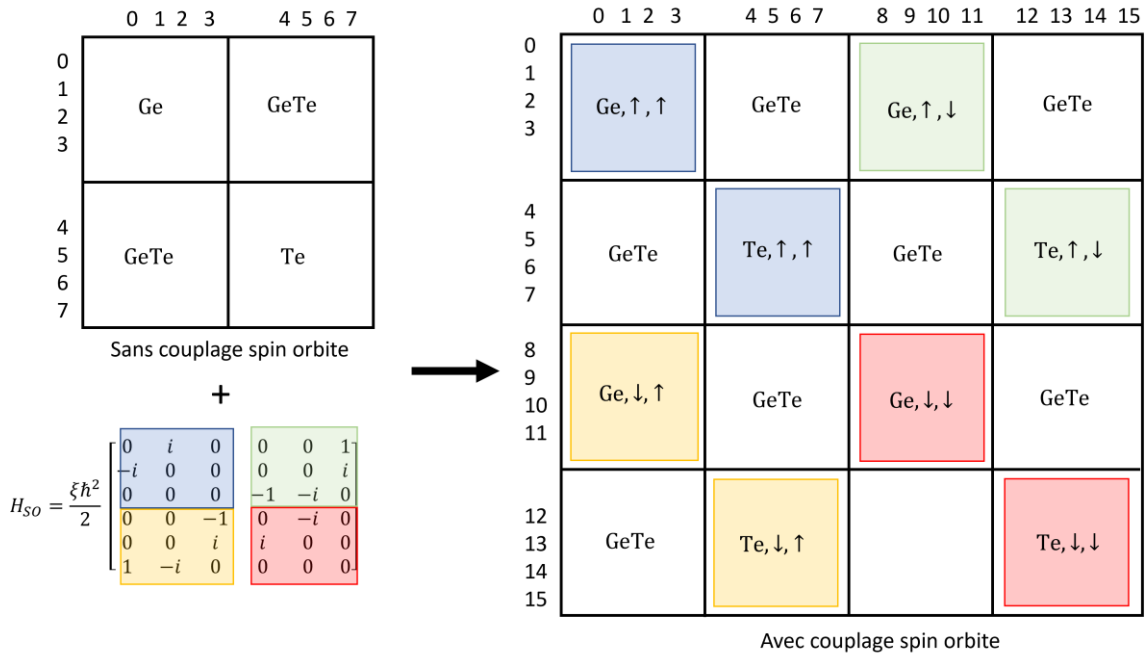


Figure 67 : Passage de l'Hamiltonien du GeTe du modèle de liaisons fortes sans couplage spin-orbite à l'Hamiltonien avec couplage spin-orbite.

Les paramètres de maille du GeTe utilisés pour les calculs (déterminés par DFT) sont a=b=c= 4,373 Å et α = β = γ = 57,76°, avec un déplacement de 0,14Å de l'atome central de la maille le long de la direction [111] du cristal. Pour décrire la maille primitive de GeTe, il est possible de choisir plusieurs systèmes de coordonnées. Ici, nous avons choisi de

prendre un axe $\vec{Z}$ parallèle à la direction [111] de la maille de GeTe (figure 68 (a)), pour correspondre à la direction de croissance des échantillons épitaxiés. Les transformations permettant de passer du système de coordonnées cristallines (ibrav5) à un système de coordonnées cartésiennes peuvent être trouvées dans la documentation en ligne de Quantum Espresso.

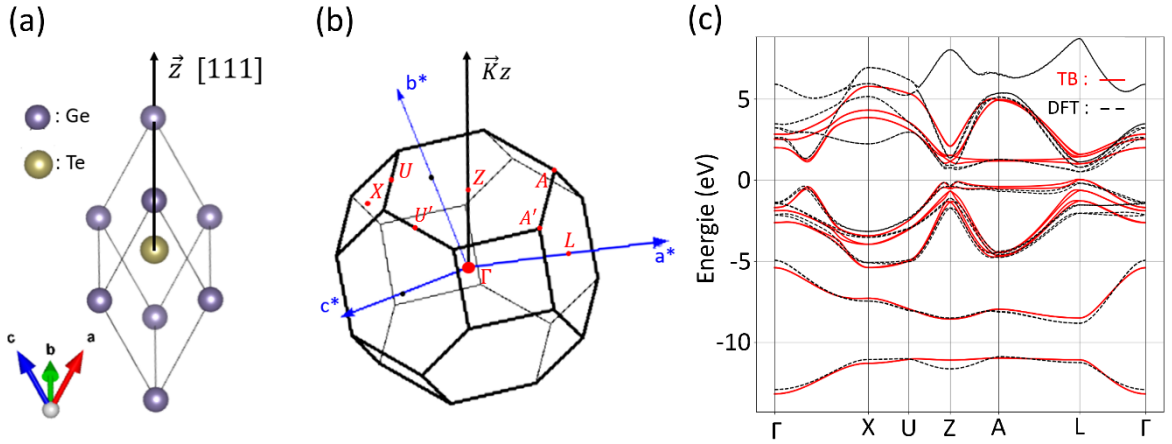


Figure 68 : (a) Maille primitive du GeTe (b) Zone de Brillouin du GeTe (c) Structure de bandes du GeTe obtenue par TB (rouge) et DFT (noir).

Dans les calculs, l'interaction entre les atomes de Ge et les atomes de Te voisins (paires A-B) ainsi que l'interaction entre les atomes de Ge (Te) et les atomes de Ge (Te) voisins (paires A-A) ont été pris en compte. Plus de détails sur les atomes pris en compte sont donnés en Annexe a. Les paramètres énergétiques du modèle sont donc 4 énergies de sites notés $E_{i,\alpha}$ et 13 intégrales de saut différentes $t_{ij,\alpha\beta}$. Les indices i et j (indiqués une seule fois s'ils se répètent) réfèrent aux orbitales et les indices α et β réfèrent aux atomes considérés. L'intégrale de saut $t_{ij,\alpha\beta}$ correspond ainsi au saut d'un électron de l'orbitale i de l'atome α à l'orbitale j de l'atome β. Les valeurs des différentes intégrales de saut ont été calculées en minimisant l'erreur quadratique entre les bandes calculées par DFT et celles calculées avec le modèle TB, sans couplage spin-orbite, le long du chemin Γ-X-U-Z-A-L-Γ. Ces points de haute symétrie de la zone de Brillouin sont indiqués sur la figure 68 (b). Les valeurs des constantes de couplage spin-orbite pour les atomes de Te $\boldsymbol{\alpha_{Te}}$ et de Ge $\boldsymbol{\alpha_{Ge}}$ ont été affinées empiriquement en partant des valeurs (en eV) reportées dans la référence [125]. Ces différentes valeurs sont indiquées dans le tableau 1 :

$\boldsymbol{E_{s,Ge}}$	$\boldsymbol{E_{s,Te}}$	$\boldsymbol{E_{p,Ge}}$	$\boldsymbol{E_{p,e}}$	$\boldsymbol{t_{s,Ge}}$	$\boldsymbol{t_{s,Te}}$	$\boldsymbol{t_{p\pi,Ge}}$
-8.3144	-10.4426	0.91568	-0.50193	-0.0348	0.09175	0.19642
$\boldsymbol{t_{p\pi,Te}}$	$\boldsymbol{t_{p\sigma,Ge}}$	$\boldsymbol{t_{p\sigma,Te}}$	$\boldsymbol{t_{sp,Ge}}$	$\boldsymbol{t_{sp,Te}}$	$\boldsymbol{t_{s,GeTe}}$	$\boldsymbol{t_{sp,GeTe}}$
-0.21754	0.04593	0.044039	0.006643	-0.1965	-0.65421	0.14725
$\boldsymbol{t_{sp,TeGe}}$	$\boldsymbol{t_{p\sigma,GeTe}}$	$\boldsymbol{t_{p\pi,GeTe}}$	$\boldsymbol{\alpha_{Ge}}$	$\boldsymbol{\alpha_{Te}}$		
-0.78754	1.8717	-0.49397	0.1	0.2		

Tableau 1 : Energies des différentes intégrales de saut du GeTe pour le modèle des liaisons fortes.

Ces valeurs ont été utilisées dans les calculs incluant le couplage spin-orbite. La structure de bandes de volume obtenue avec le modèle TB et celle obtenue par DFT, en relativement bon accord l'une par rapport à l'autre, sont montrées sur la figure 68 (c).

5.8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons abordé les deux modèles utilisés dans les simulations des structures électroniques du GeTe et du WTe_2 : la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et le modèle des liaisons fortes (TB). Ces deux modèles ont été abordés de façon générale pour situer le cadre théorique des simulations numériques avant que nous abordions les détails des calculs DFT et du modèle TB utilisé.

Les calculs DFT sont réalisés pour déterminer la structure électronique du GeTe et du WTe_2 de façon précise et ainsi être comparés aux expériences. Un modèle TB a été développé pour l'instant seulement pour GeTe dans le but d'aborder la physique du GeTe de manière plus simple et rapide qu'avec la DFT. Les résultats obtenus grâce à ces deux modèles sont décrits dans le chapitre suivant.

6. Résultats des simulations sur les structures électroniques

Dans ce chapitre, nous allons détailler les résultats des calculs DFT et TB réalisés sur GeTe et DFT réalisés sur WTe_2. Dans le but d'apporter une compréhension claire de l'effet Rashba dans le GeTe(111), la structure de bandes résolue en spin, la composition orbitale de ces bandes et la texture en spin du GeTe(111) sont calculées. L'influence de la polarisation ferroélectrique sur la polarisation des bandes et la texture en spin sont également regardées, grâce au modèle TB. Ensuite, dans le but d'avoir des résultats quantitatifs et comparables avec les expériences, la structure électronique de volume du GeTe(111), son évolution et celle de la constante Rashba en fonction de l'épaisseur sont calculées par DFT. Les états de surfaces du GeTe(111) sont également calculés. Finalement, l'évolution de la structure de bandes du WTe_2 en fonction du nombre de couches, est étudiée à l'aide de calculs DFT dans le but de déterminer quelle épaisseur est la plus propice à la manipulation du spin. Les structures de bandes obtenues par DFT ont également vocation à être comparées à celle obtenue expérimentalement sur WTe_2.

6.1. Résultats du modèle des liaisons fortes pour GeTe

6.1.1. Effet Rashba

L'effet Rashba se manifeste à travers la levée de dégénérescence des états de volume du GeTe. Il est le plus important le long du chemin U-Z-A de l'espace réciproque [8], notamment au niveau des deux bandes de volume proches du niveau de Fermi notées B1 et B2 (figure 69 (a)). L'effet Rashba lève la dégénérescence en spin des bandes. Il est causé par le couplage spin-orbite (SOC) et la brisure de symétrie d'inversion de la maille de GeTe elle-même due au déplacement de l'atome central de la maille de GeTe le long de l'axe cristallin [111]. En effet, si on retire du calcul le SOC (figure 69 (b)) ou si on y retire la brisure de symétrie en remplaçant l'atome au centre de la maille (figure 69 (c)), il n'y a pas de levée de dégénérescence des bandes.

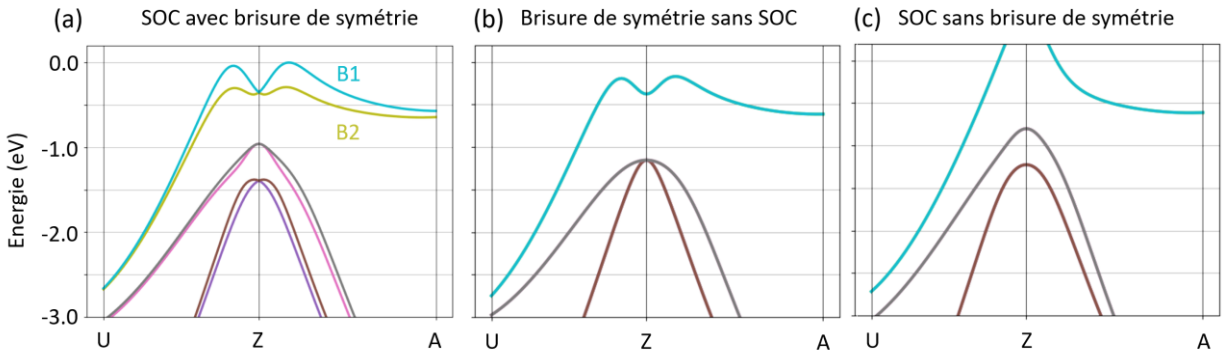


Figure 69 : Effet Rashba dans le GeTe. Structure de bande du GeTe le long de de la direction U-Z-A calculée grâce au modèle de liaisons fortes, avec couplage spin-orbite et brisure de symétrie de la maille (a), sans couplage spin-orbite et avec brisure de symétrie de la maille (b), avec couplage spin-orbite mais sans brisure de symétrie de la maille (c).

Ainsi, l'effet Rashba engendre une structure de bandes polarisée en spin et une texture en spin dans GeTe. La structure de bandes résolue en spin calculée pour la direction U-Z-A est montrée sur la figure 70. Les composantes du spin S_+ , S_- et S_z sont représentées respectivement sur les figures (a), (b) et (c). Les composantes S_+ et S_- correspondent aux composantes du spin dans le plan (111) du GeTe et la composante S_z à la composante du spin perpendiculaire à ce plan. Seule les bandes le long du chemin Z-A, ont une composante S_z non nulle.

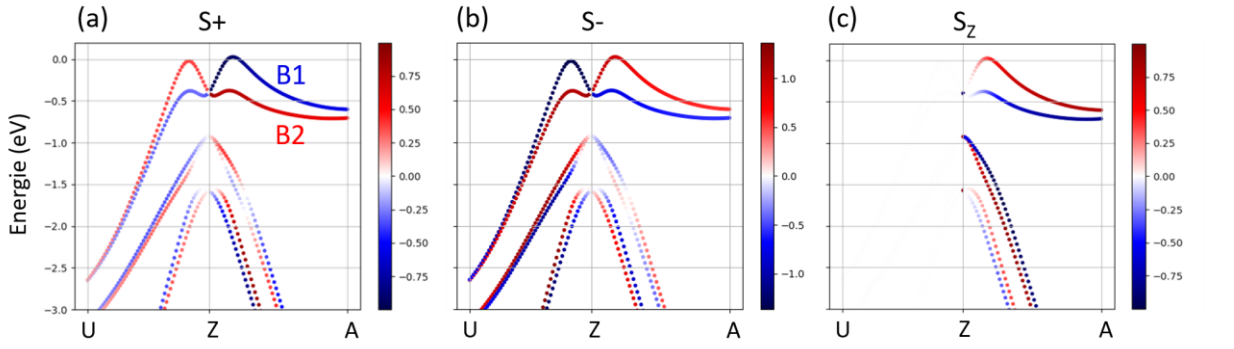


Figure 70 : Structure de bande du GeTe résolue en spin calculée par modèle des liaisons fortes le long du chemin U-Z-A. (a) Composante S+ du spin. (b) Composante S- du spin. (c) Composante S_z du spin.

La texture en spin du GeTe calculée avec le modèle TB est montrée sur la figure 71 . La figure 71 (a) et la figure 71 (b) montrent respectivement les surfaces de Fermi à 0.2 eV et 0.35 eV en dessous du niveau de Fermi ainsi que la distribution du spin dans le plan. À 0.2 eV en dessous du niveau de Fermi, les contours de la surface de Fermi, dont le spin tourne dans le sens horaire, sont seulement dus à la bande B1 (voir figure 71 (c)). À 0.35 eV en dessous du niveau de Fermi, les bandes B1 et B2 se croisent au point Z. Les contours de la surface de Fermi sont dus aux bandes B1 et B2 (voir figure (c)). Ainsi, le spin tourne dans le sens horaire sur le contour extérieur de la surface de Fermi et dans le sens opposé pour les contours intérieurs. La composante en spin hors du plan S_z de la bande B1 projetée sur la surface de la zone de Brillouin est montrée sur la figure 71 (d). On peut voir sur cette figure que S_z est nulle à chaque point U et est opposée entre chaque point de haute symétrie A.

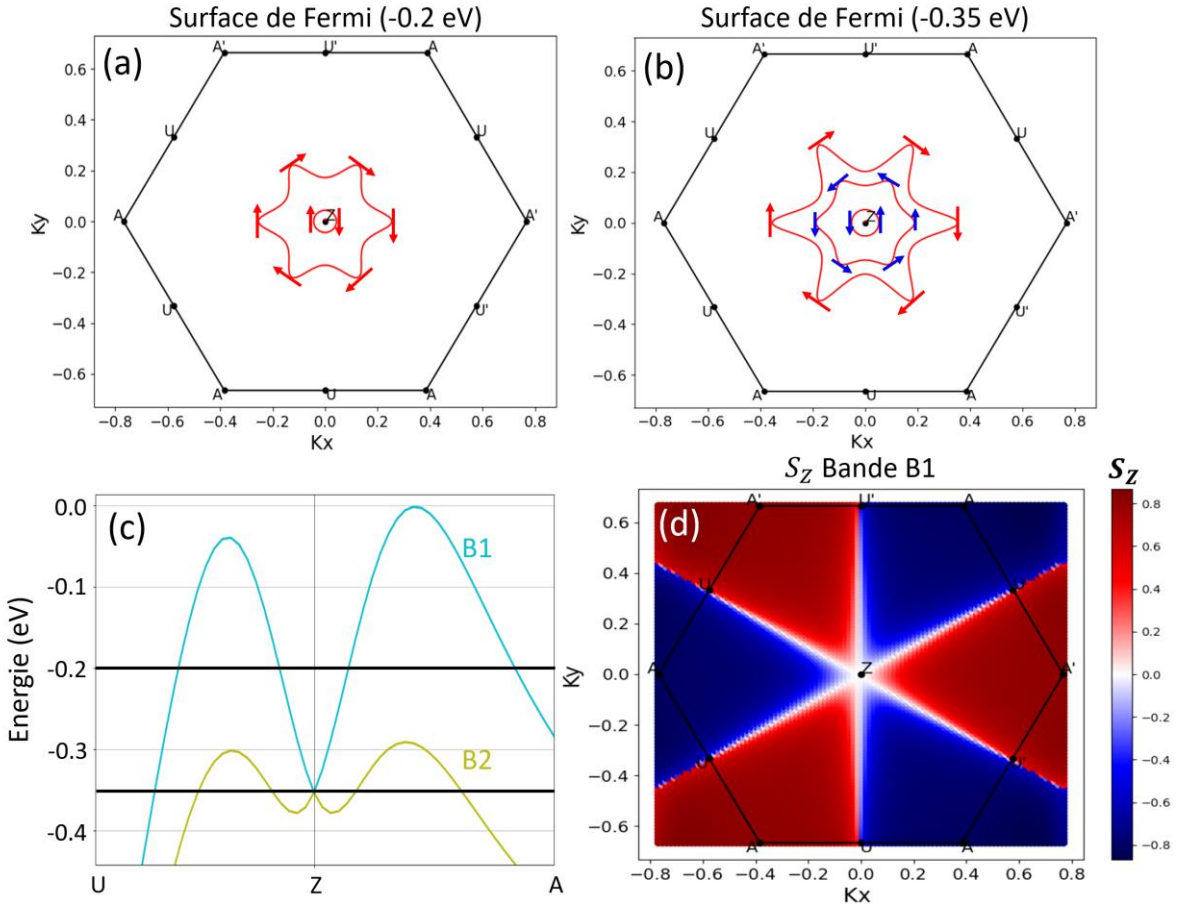


Figure 71 : Texture en spin du GeTe. (a) Surface de Fermi à 0.2eV en dessous du niveau de Fermi et composante du spin dans le plan. (b) Surface de Fermi à 0.35eV en dessous du niveau de Fermi et composante du spin dans le plan. (c) Bandes de volume B1 et B2. À 0.2eV en dessous du niveau de Fermi, la surface de Fermi coupe seulement la bande B1, tandis qu'à 0.35eV en dessous du niveau de Fermi, la surface de fermi coupe les bandes B1 et B2. (b) Représentation de la composante de spin Sz de la bande B1 projetée dans le plan (k_x, k_y).

6.1.2. Contrôle de la texture en spin

La figure 72 montre l'effet de la position de l'atome central de la maille de GeTe sur la polarisation de la structure de bandes. La polarisation en spin des bandes est opposée lorsque l'atome central est décalé dans la direction [111] (figure 72 (a)) et dans la direction [-1-1-1] (figure 72 (c)), en passant par une polarisation nulle lorsque l'atome est au centre de la maille (figure 72 (b)). Ces configurations correspondent respectivement à des polarisations ferroélectriques hors du plan (111), dans le plan (111) et nulle. Cette figure illustre ce contrôle ferroélectrique de l'effet Rashba et donc de la polarisation en spin des bandes de volume du GeTe.

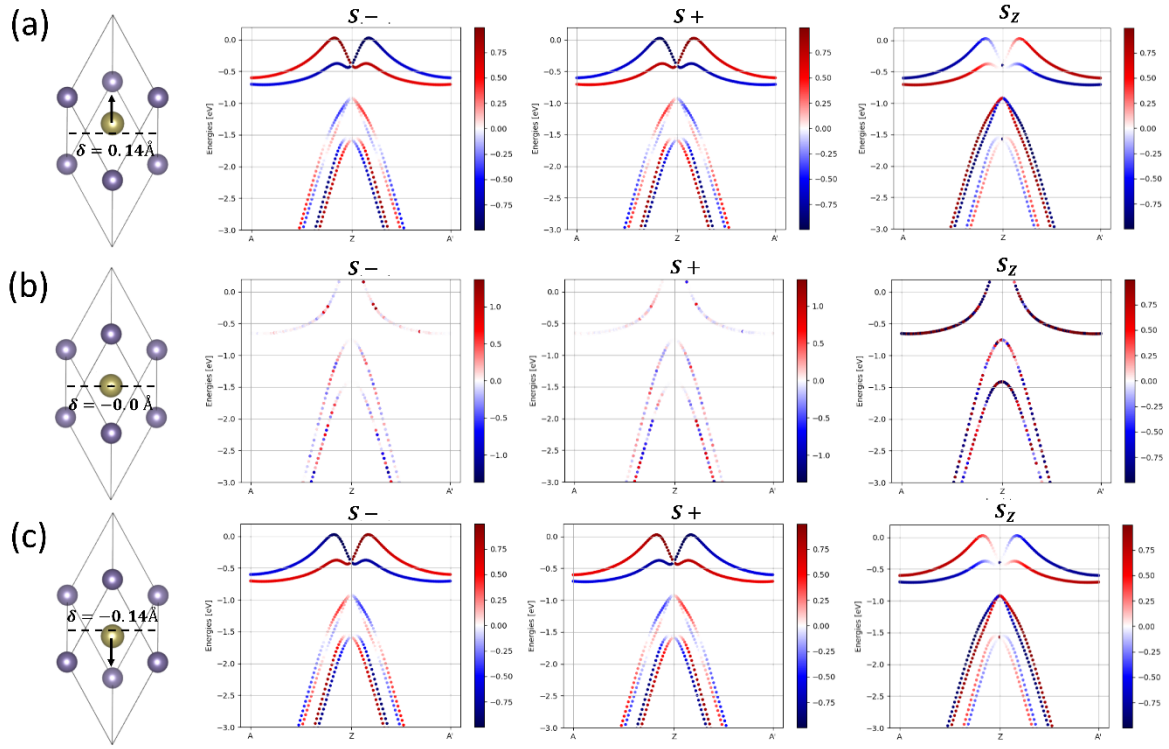


Figure 72 : Contrôle ferroélectrique de la polarisation en spin des bandes GeTe. (a) Structures de bandes du GeTe résolues en spin le long de la direction A-Z-A' pour une polarisation ferroélectrique positive (a), nulle (b) et négative (c).

De la même façon, la texture en spin peut être contrôlée par la position de l'atome central et donc ferroélectriquement. La figure 73 montre la texture en spin dans le plan à 0.2eV en dessous du niveau de Fermi et la projection de la composante S_z de la bande B1, en fonction de la polarisation ferroélectrique. La figure 73 (a) et la figure 73 (b) les représentent pour une polarisation ferroélectrique positive (figure 73 (c)). La figure 73 (d) et la figure 73 (e) les montrent pour une polarisation ferroélectrique négative (figure 73 (f)). Ces figures confirment qu'inverser la polarisation ferroélectrique permet, d'inverser le sens de rotation du spin dans le plan, passant du sens horaire (polarisation positive) au sens antihoraire (polarisation négative), ainsi que l'évolution de la polarisation du spin hors du plan dans l'espace réciproque.

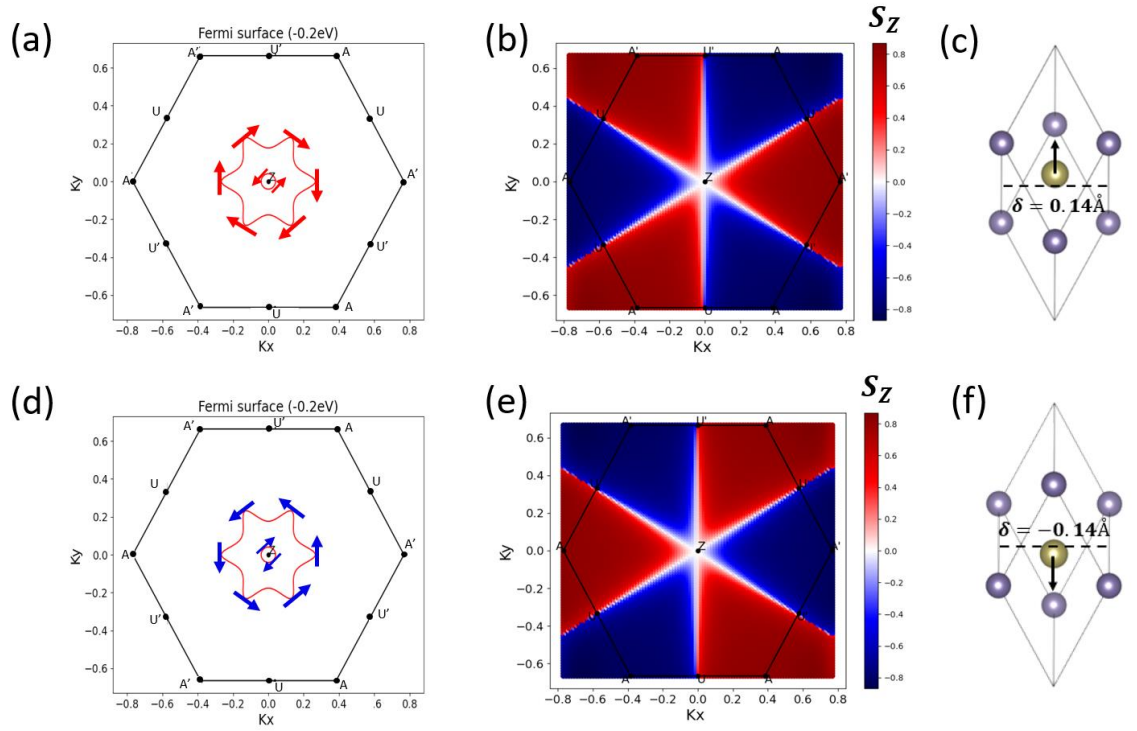


Figure 73 : Contrôle ferroélectrique de la texture en spin du GeTe. Composante du spin dans le plan de la surface de Fermi à 0.2eV en dessous du niveau de Fermi (a) et projection de la composante de spin Sz de la bande B1 sur la surface de la zone de Brillouin (b) pour une polarisation ferroélectrique positive (c). Composante du spin dans le plan de la surface de Fermi à 0.2eV en dessous du niveau de Fermi (d) et projection de la composante de spin Sz de la bande B1 sur la surface de la Zone de Brillouin (e) pour une polarisation ferroélectrique négative (f).

6.1.3. Asymétrie dans la structure de bandes de volume

La figure 74 (a) et la figure 74 (b) montrent les structures de bandes du GeTe, calculées par TB, pour différentes composantes k_Z de l'espace réciproque de k_Z= 0.0 unité de réseau réciproque (URR) (point Γ) à k_Z= 0.5 URR (point Z), respectivement pour le chemin U-Z-A et le chemin U'-Z-A' (voir figure 68 (b)). Nous observons que les structures de bandes calculées le long des chemins Z-A et Z-A' sont similaires tandis que les structures de bandes calculées le long des chemins Z-U et Z-U' sont différentes. Cela met en évidence une asymétrie entre les points U' et U au niveau de la structure de bande. Cette asymétrie n'est pas présente entre deux points de haute symétrie A.

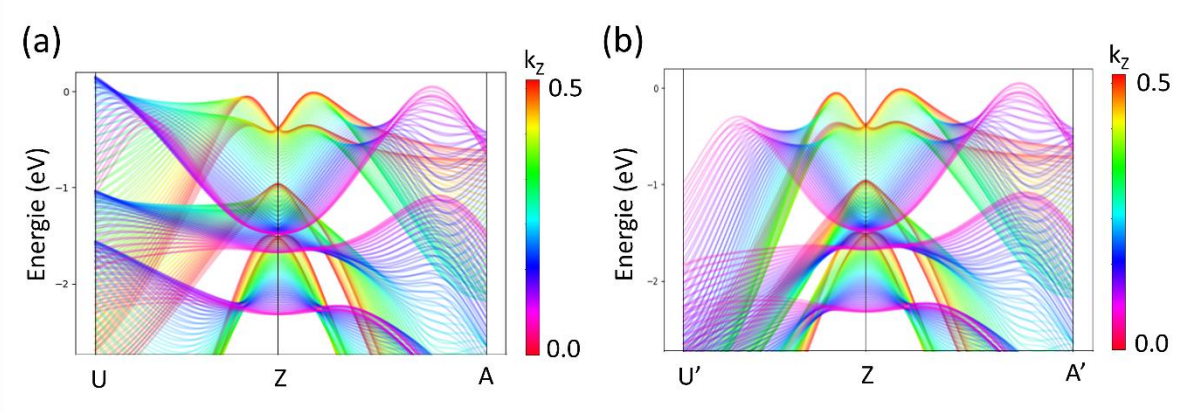


Figure 74 : Asymétrie de point de haute symétrie U et U' au niveau de la structure de bandes. Structures de bandes du GeTe pour différentes composantes k_Z calculées le long des chemins U-Z-A (a) et U'-Z-A' (b).

De plus, on notera qu'entre la partie supérieure ($k_Z > 0.0$) et inférieure ($k_Z < 0.0$) de la zone de Brillouin les points des hautes symétrie U et U' sont inversés. Pour calculer la structure de bandes de volume du GeTe (voir partie 5.5.1), il est nécessaire de sommer tout le long de la zone de Brillouin de k_Z=-0.5 URR à k_Z =0.5 URR, pour obtenir la structure de bandes volumique complète le long du chemin Z-U. Cela est utilisé dans le calcul de la structure de bandes de volume du GeTe en DFT.

6.1.4. Nature chimique des bandes

Le modèle TB nous permet d'identifier la nature chimique et orbitale des bandes de valence au voisinage du niveau de Fermi, bandes impliquées dans les propriétés de transport. La figure 75 montre les bandes du GeTe et leurs compositions chimiques calculées le long du chemin U-Z-A. Comme le montrent la figure 75 (a) et la figure 75 (b) les bandes de GeTe(111) proches du niveau de Fermi sont clairement dominées par la contribution de l'orbitale 5p du Te qui présente une densité d'états locale normalisée supérieure par rapport à la contribution de l'orbitale 4p du Ge. Les bandes B1 et B2 sont proches d'une hybridation Ge-Te égale seulement dans le voisinage direct du point de croisement situé au point Γ. Plus spécifiquement, dans cette région, les bandes B1 et B2 sont principalement hybridées Ge p_Z et Te p_Z (figure 75 c-d). À proximité de $|k| \simeq 0{,}12$ Å^{-1}, la contribution Ge 4p aux bandes B1 et B2 passe d'une contribution majoritaire p_z à p_x et la contribution Te p_x sur la bande B2 reste faible. À proximité du point de haute symétrie K, les bandes B1 et B2 sont principalement hybridées Ge p_xp_z et Te p_yp_z tandis qu'à proximité du point A, les bandes B1 et B2 sont hybridées Ge p_xp_z et Te p_xp_z.

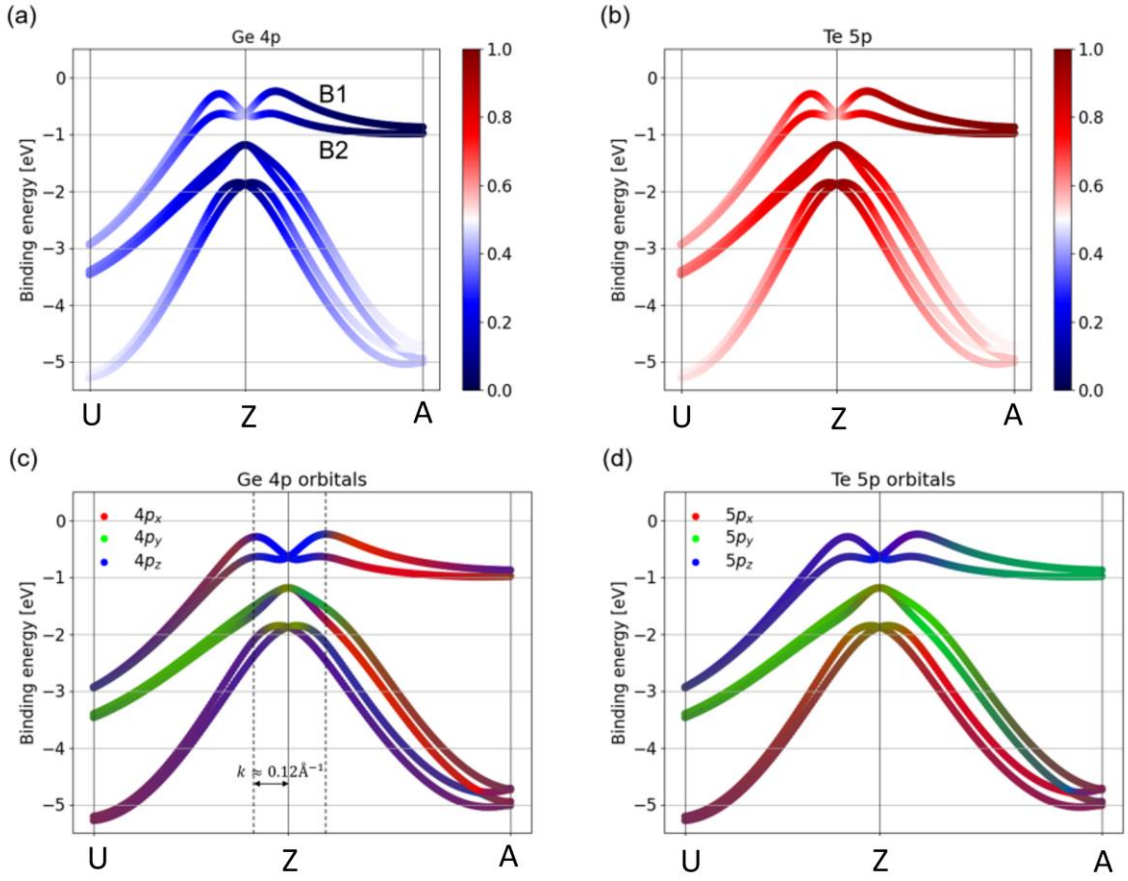


Figure 75 : Nature chimique des bandes de valence du GeTe. Contribution des orbitales 4p du Ge (a) et 5p du Te (b). Décomposition des composantes p_x, p_y et p_z de la contribution de l'orbitale 4p du Ge (c). Décomposition des composantes p_x, p_y et p_z de la contribution de l'orbitale 5p du Te (c).

6.2. Résultats des calculs DFT pour GeTe

6.2.1. Structure de bandes de volume du GeTe

Dans cette partie, nous allons détailler les résultats obtenus par DFT sur la structure de bandes de volume du GeTe avec couplage spin-orbite. Les calculs sont réalisés le long de la direction $\overline{K} - \overline{\Gamma} - \overline{M}\left(\overline{M'}\right)$ de la zone de Brillouin, représentée en rouge sur la figure 76(a), de la surface de la maille hexagonale du GeTe(111) (figure 76(b)). Les points $\overline{K}$ et $\overline{M}$ correspondent respectivement aux points A et U de la zone de Brillouin du volume pour la surface hexagonale.

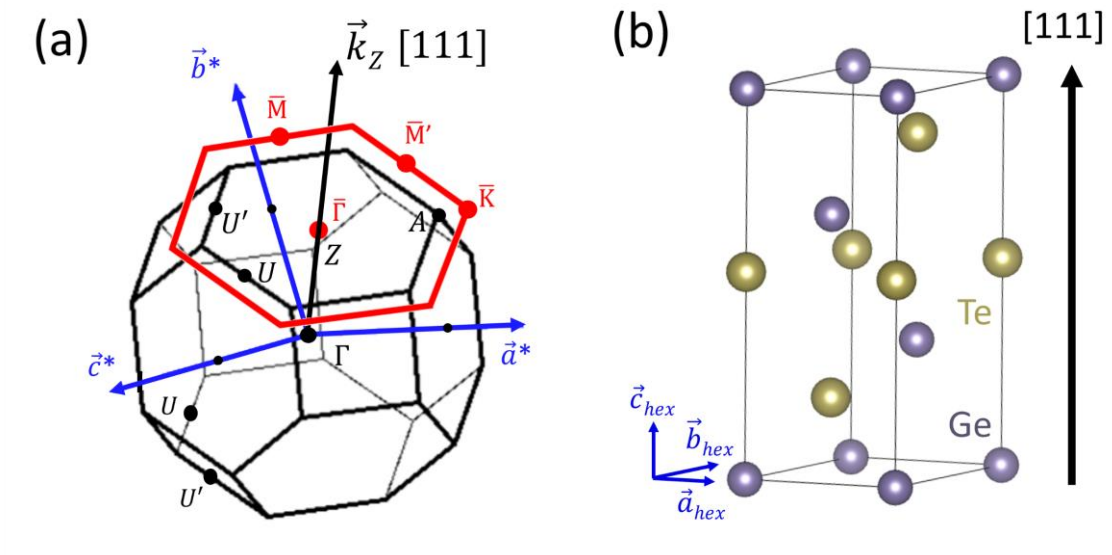


Figure 76. (a) Brillouin zone du volume de GeTe (noir) et Brillouin zone de la surface de la maille hexagonale de GeTe (rouge). (b) Maille hexagonale de GeTe.

La structure de bandes de volume du GeTe(111) obtenue par DFT, avec le couplage spin-orbite, le long du chemin $\overline{K} - \overline{\Gamma} - \overline{M}$ est montrée sur la figure 77 . La structure de bandes calculée est similaire à celle calculée dans la référence [9].

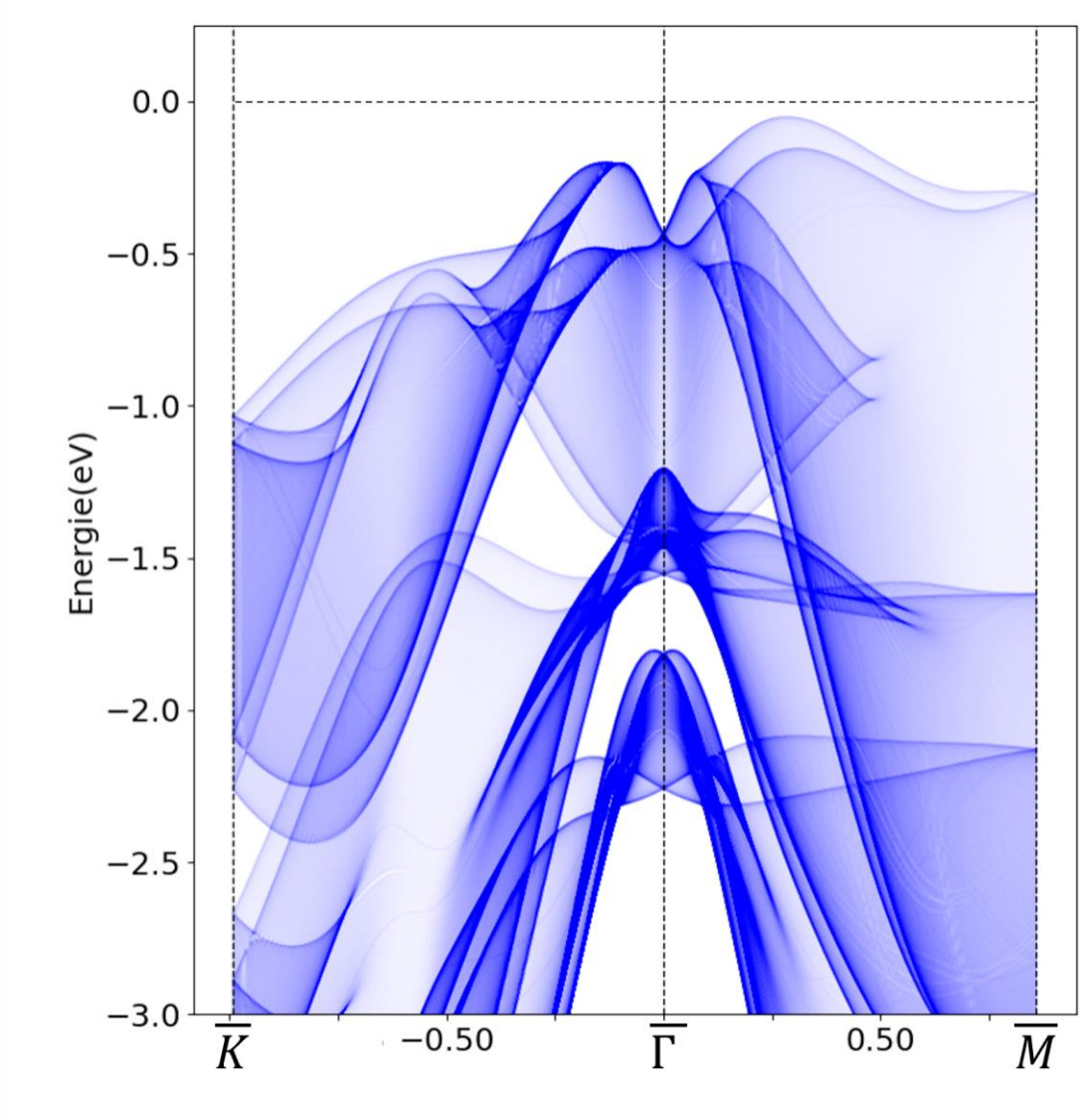


Figure 77 : Structure de bandes de volume du GeTe(111), le long de la direction $\overline{K} - \overline{\Gamma} - \overline{M}$ de l'espace réciproque, calculé par DFT. Le couplage spin-orbite est inclus dans le calcul.

Cette figure est obtenue en sommant les états calculés le long de la direction k_Z de l'espace réciproque. Toutes les bandes sont tracées avec la même transparence pour que la figure soit lisible. Les zones plus foncées sont alors des zones où le nombre d'états électroniques est plus dense. L'intensité de couleur correspond à une densité d'états, mais ne prend pas en compte l'occupation de ces différents états.

La figure 78 détaille la construction de la figure 77 en représentant la structure de bandes sur le chemin $\overline{K} - \overline{\Gamma} - \overline{M}$ pour différentes valeurs de la composante k_Z. Comme nous l'avons dit dans la partie 6.1.3, il y a une asymétrie entre les points U et U' (ici $\overline{M}$ et $\overline{M}'$) qui s'inversent entre le haut et le bas de la zone de Brillouin du fait de la symétrie de la zone de Brillouin (voir figure 76 (a)).

Pour obtenir la structure de bandes complète du GeTe pour la direction $\overline{\Gamma} - \overline{M}$ il est nécessaire de sommer les états de k_Z=-0.5 URR à k_Z=0.5 URR. Cependant, pour être plus

lisible, plutôt que de montrer les états de k_Z=-0.5 URR à k_Z=0.5 URR la figure 78 (a) et la figure 78 (b) montrent de façon équivalente les états de volume calculés le long des chemins $\overline{K}-\overline{\Gamma}-\overline{M}$ et $\overline{K}-\overline{\Gamma}-\overline{M}'$ pour 10 composantes k_Z réparties de k_Z=0.0 URR à k_Z=0.5 URR.

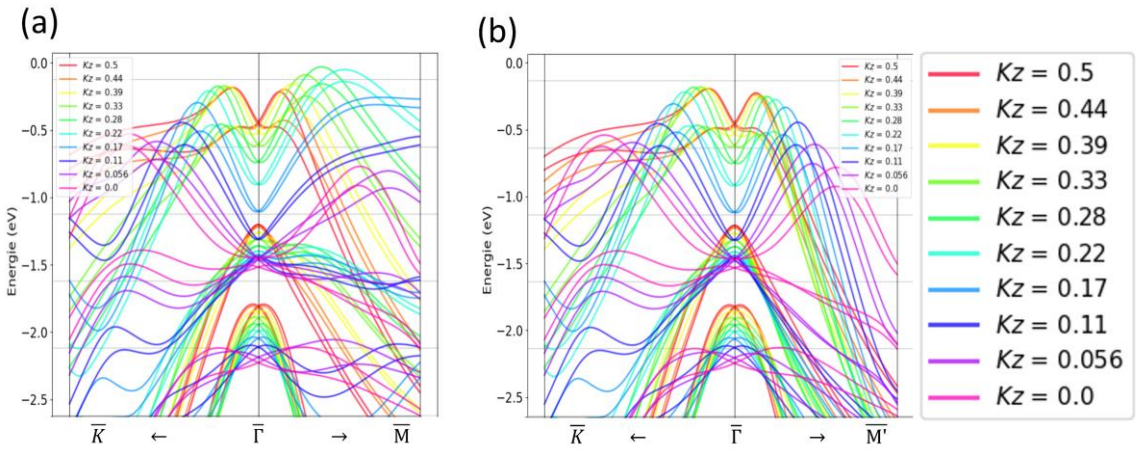


Figure 78 : Différentes composantes k_Z des états de volume du GeTe, calculées par DFT le long de la direction $\overline{K}-\overline{\Gamma}-\overline{M}$ (a) et $\overline{K}-\overline{\Gamma}-\overline{M}$ (b).

À partir de la structure de bandes calculée, la constante Rashba α_R du GeTe(111) massif peut-être déterminée selon la formule $\alpha_R = \frac{2E_R}{k_0}$, où k_0 et E_R correspondent respectivement à la position du vecteur d'onde et à l'énergie aux maximas des bandes qui ont subi la levée de dégénérescence (voir figure 79). Ici, ces maximas sont dus aux états proches de k_Z=0.5 URR.

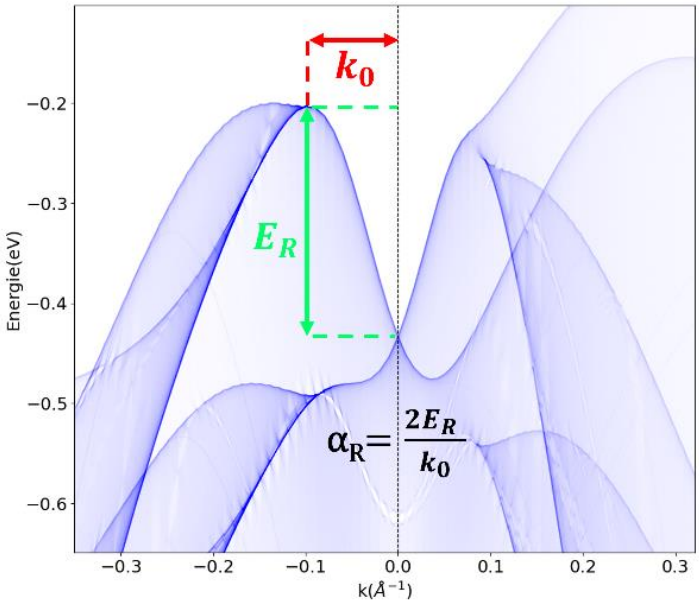


Figure 79 : Détermination de la constante Rashba avec la structure de bandes de volume du GeTe(111) calculée par DFT.

Ainsi, le long de la direction $\overline{K}-\overline{\Gamma}$ il est possible de déterminer les grandeurs $E_R = 0.23\ eV$ et $k_0 = 0.096$ Å ce qui nous donne une constante Rashba $\alpha_R = 4.8\ eV.$Å. Le long de la direction $\overline{K}-\overline{M}(\overline{M'})$, $E_R = 0.203\ eV$ et $k_0 = 0.083$ Å ce qui nous donne une constante Rashba $\alpha_R = 4.9\ eV.$Å. Entre les directions $\overline{K}-\overline{\Gamma}$ et $\overline{\Gamma}-\overline{M}(\overline{M'})$, la valeur de la constante Rashba varie peu et correspond à un effet Rashba géant observé dans GeTe.

6.2.2. Etats de surface de GeTe

Afin de calculer les états de surface de GeTe(111), il est nécessaire de réaliser des simulations sur des systèmes d'épaisseur finie appelés *slab* présentant du vide autour de la couche mince. Ces états caractéristiques des atomes en surface liés à un environnement atomique différent du volume ne sont, en effet, pas reproduits par les calculs réalisés sur des systèmes périodiques 3D sans vide. Les états de surface du GeTe (111) ont été obtenus en utilisant un slab de 15 bicouches GeTe complété d'une couche atomique de Te (soit environ 5nm) avec un vide de 20Å (figure 80 (a)). La couche de Te supplémentaire permet de simuler la surface énergétiquement favorable (terminaison Te) [9] et de bien reproduire les états de surface obtenue en ARPES (ce sera discuté dans le chapitre 7).

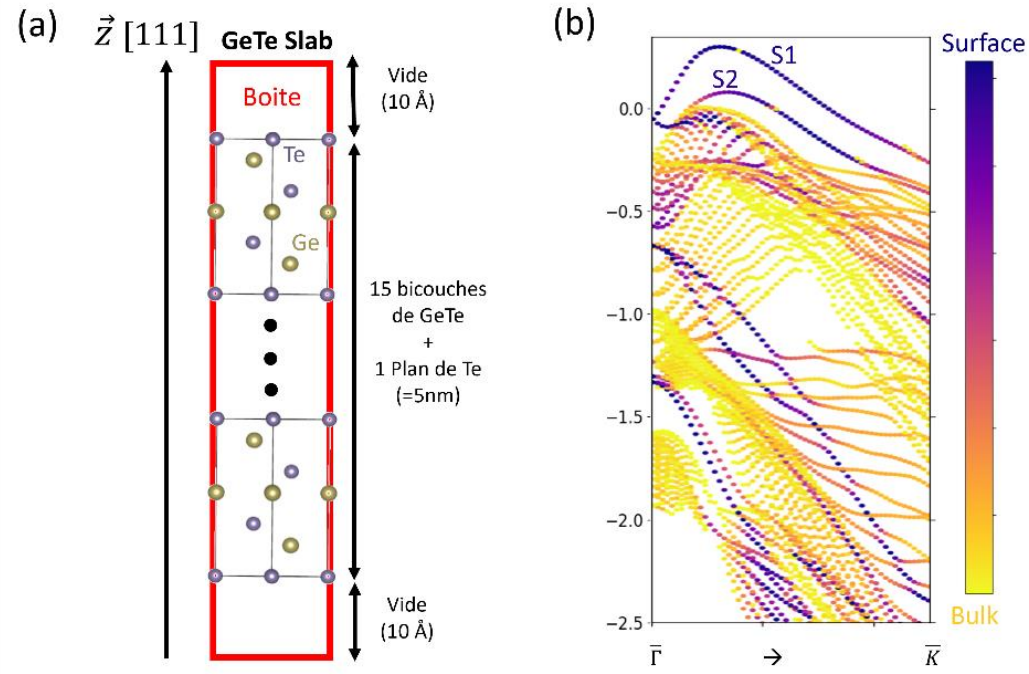


Figure 80 : (a) Slab de 5nm de GeTe utilisé pour calculer les états de surface. (b) Structure de bandes du slab de 5nm de GeTe. Les états de surfaces sont représentés en bleu et ceux de volume en jaune.

La structure de bandes de ce slab de 5nm est montrée sur la figure 80 (b). Les états de surface sont représentés en bleu et les états de volume en jaune. Les états de surfaces notés S1 et S2 sont présents dans le gap du GeTe et sont tous deux polarisés en spin, dû à l'effet Rashba [9]. Cependant, il s'agit d'un effet Rashba de surface et non de volume dont la valeur de la constante Rashba est de 5.1eV.Å.

6.2.3. Evolution de la structure de bandes en fonction de l'épaisseur

Pour ensuite être comparé avec les résultats expérimentaux du chapitre 7 visant à étudier la limite en épaisseur de l'effet Rashba du GeTe(111), nous avons étudié l'évolution de la structure de bandes du GeTe(111) en fonction de l'épaisseur. Comme l'effet Rashba se manifeste à travers les états de volume, les calculs sont seulement réalisés pour les états de volume. La figure 81 montre l'évolution de la structure de bandes du GeTe(111) pour des épaisseurs allant de 1 à 10nm le long de la direction $\overline{K} - \overline{\Gamma} - \overline{K}$. La structure de bandes volume est également montrée en comparaison. Du fait du confinement quantique, le continuum d'états observé dans la gamme d'énergie [-0.5, -1.4] eV se discrétise quand l'épaisseur diminue. Au contraire, plus l'épaisseur augmente, plus le nombre d'états augmente formant ainsi des continuums d'énergie et des bandes interdites, que l'on retrouve dans la structure de bandes volume.

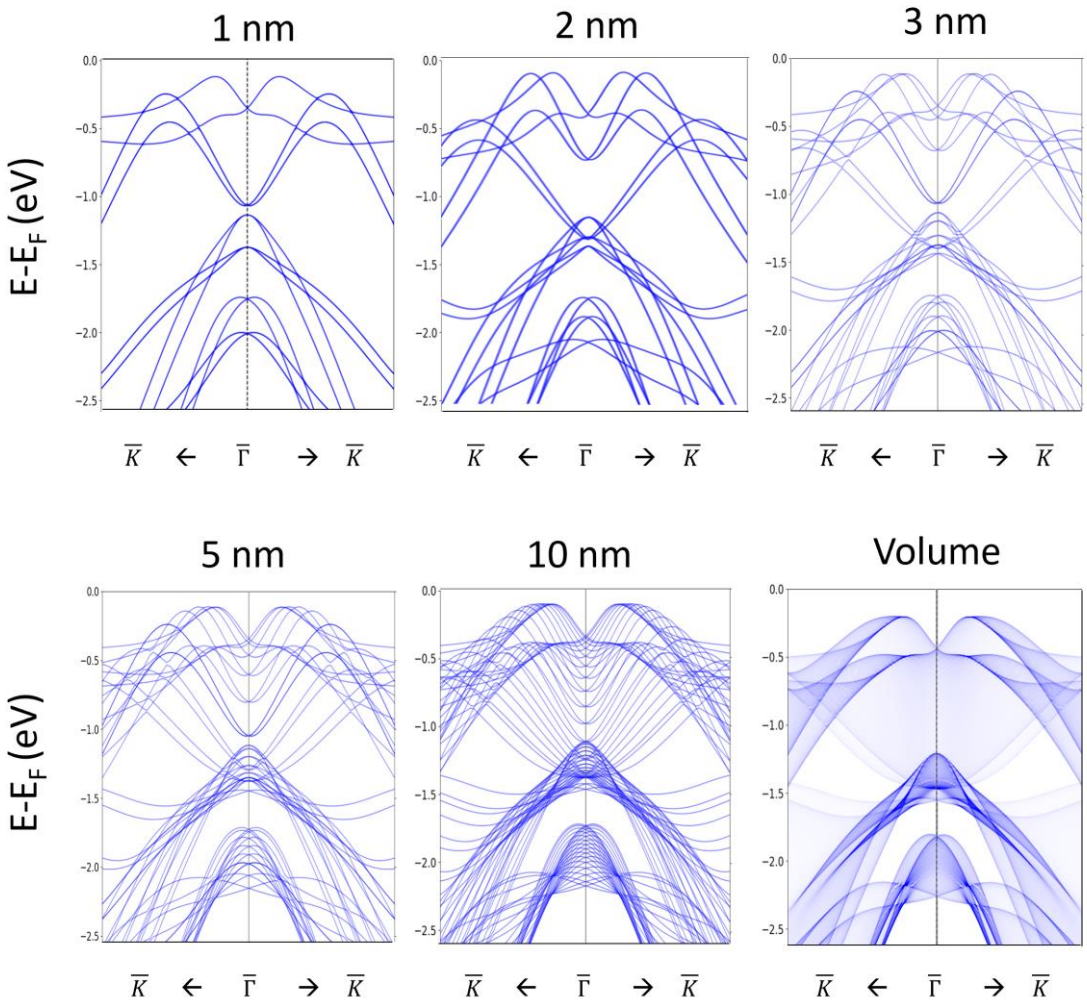


Figure 81 : Evolution de la structure de bandes du GeTe en fonction de l'épaisseur, calculée par DFT, le long de la direction $\overline{K} - \overline{\Gamma} - \overline{K}$.

Grâce à ces calculs, il est possible de déterminer la constante Rashba pour les différentes épaisseurs de GeTe. Dans la littérature [21], il a été mesuré une diminution de la constante Rashba de films de GeTe(111)/Si(111) avant sa disparition à une épaisseur inférieure à 2.5nm (figure 82 (a)). Ici, on observe une persistance de l'effet Rashba lorsque l'épaisseur diminue. La levée de dégénérescence des bandes reste présente. L'évolution de la valeur de la constante Rashba pour les différentes épaisseurs de GeTe est représentée sur la figure 82 (b). Contrairement à ce qui a été mesuré dans la littérature [21], nous n'observons pas de diminution de la constante Rashba qui reste constante avec une valeur semblable à celle du volume de 4.8-4.9 eV.Å mis à part à 2nm où elle est légèrement plus importante avec une valeur de 5.25 eV.Å.

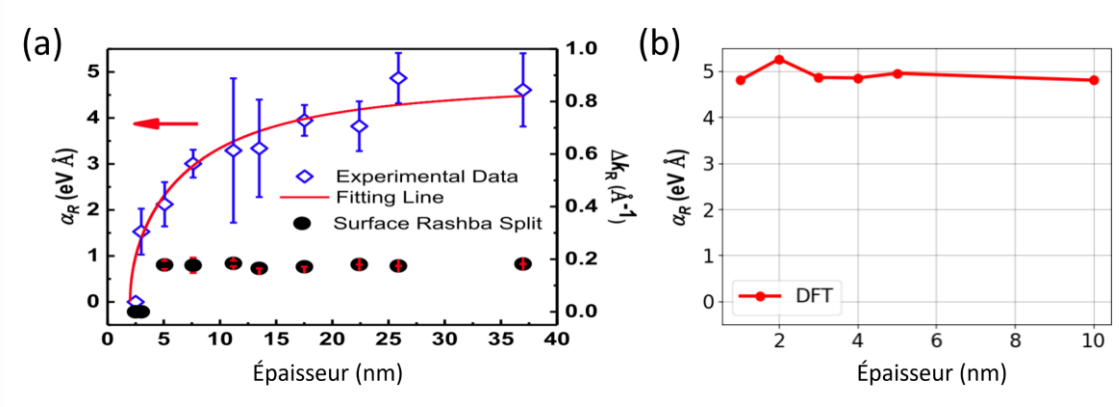


Figure 82 : (a) Evolution de la constante Rashba en fonction de l'épaisseur des films minces de GeTe(111)/Si(111) mesurée expérimentalement [21]. Evolution de la constante Rashba en fonction de l'épaisseur de GeTe, calculée par DFT.

6.2.4. Possible symétrie d'inversion aux très faibles épaisseurs

La perte de l'effet Rashba observée dans la littérature pourrait s'expliquer par une modification structurale du film mince de GeTe pour des épaisseurs très faibles qui engendrerait progressivement l'apparition d'une symétrie d'inversion et donc la disparition de l'effet Rashba. Cette hypothèse est corroborée par des calculs de relaxation d'un slab de 1nm de GeTe. La figure 83 (a) montre un slab de 1nm de GeTe non relaxé, présentant, une alternance de liaisons courtes et longues entre les bicouches de GeTe, due à la brisure de symétrie intrinsèque à la maille de GeTe. La figure 83 (b) montre un slab de 1nm de GeTe relaxé. Après relaxation par DFT la structure se symétrise. Le slab présente maintenant une symétrie d'inversion qui engendre donc la disparition de l'effet Rashba. Cependant, si la brisure de symétrie est conservée du fait de la présence d'une monocouche d'antimoine utilisée pour la croissance du GeTe (voir 3.8.2) et/ou du fait de la présence du substrat, alors l'effet Rashba doit également être conservé pour les très faibles épaisseurs.

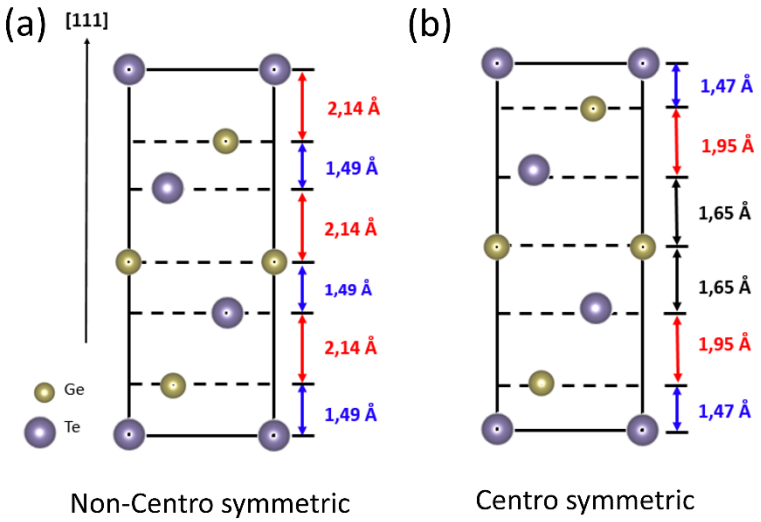


Figure 83 : Relaxation d'un slab de 1nm de GeTe(111). (a) Avant relaxation. (b) Après relaxation.

6.3. Structure électronique du WTe_2 calculée par DFT

De la même façon que pour le GeTe, le but des calculs DFT sur WTe_2 est de simuler l'évolution des structures de bandes en fonction l'épaisseur du film de WTe_2 et de pouvoir comparer les structures de bandes calculées avec celles mesurées expérimentalement.

6.3.1. Evolution de la structure de bandes du WTe_2 en fonction du nombre de couches

Les structures de bandes du WTe_2 sont calculées le long du chemin X-Γ-Y (k_Z=0 URR). La figure 84 montre une vue du haut de la zone de Brillouin du WTe_2. La structure de bandes du WTe_2 est caractérisée par la présence de deux poches d'électrons le long de la direction X-Γ passant par le niveau de Fermi. Elles sont représentées sur la figure 84.

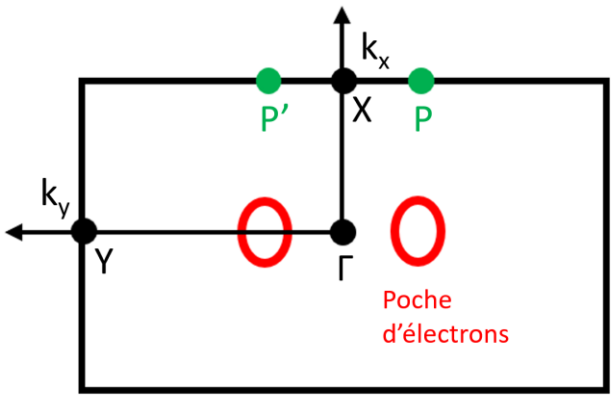


Figure 84 : Zone de Brillouin du WTe_2.

Pour calculer les structures de bande du WTe_2, nous avons utilisé la structure T_d comme structure cristalline du WTe_2 pour chaque épaisseur (voir 1.4.1). La figure 85 montre l'évolution de la structure de bandes du WTe_2 en fonction du nombre de couches, respectivement la monocouche (MC) (a), la bicouche (BC) (c) et la tri-couche (TC) (e) couches. Les figures (b), (d) et (f) sont des agrandissements mettant en évidence les poches d'électrons obtenues pour les différentes épaisseurs. Les poches d'électrons sont respectivement formées par 1, 2 et 3 paires de bandes dont la dégénérescence en spin a été levée par un effet Rashba/Dresselhaus (les flèches bleu et rouge réfèrent à la polarisation en spin des bandes). En effet, comme la structure T_d est caractérisée par une brisure de symétrie d'inversion, l'interaction spin-orbite lève la dégénérescence en spin des bandes.

La séparation en énergie de la paire de bandes formant la poche d'électrons de la MC est de $E_R^{MC} = 0.0015\ eV$ (voir figure 85 (b)). Les séparations en énergie des paires de bandes formant la poche d'électrons de la BC sont, du niveau de plus bas au plus élevé, respectivement $E_{R1}^{BC} = 0.0345\ eV$ et $E_{R2}^{BC} = 0.0242\ eV$ (voir figure 85 (d)). Les séparations en énergie des paires de bandes formant la poche d'électrons de la TC sont, du niveau de plus bas au plus élevé, respectivement $E_{R1}^{TC} = 0.003\ eV$, $E_{R2}^{TC} = 0.006\ eV$ et $E_{R2}^{TC} = 0.0145\ eV$ (voir figure 85 (f)).

La levée de dégénérescence est très peu marquée dans le cas de la MC qui a une brisure de symétrie minime (voir 1.4.1). La levée de dégénérescence est la plus marquée pour le BC dont la séparation des bandes en énergie est environ 23 fois plus élevée que pour la MC. La levée de dégénérescence redevient moins marquée pour la TC dont la séparation des bandes en énergie est jusqu'à 10 fois moins élevée pour la BC.

Ces résultats, en accord avec la référence [126], semblent indiquer que la séparation en spin des bandes du WTe_2 est plus importante lorsque le nombre de couches est pair. Il est suggéré, dans la référence [126] que cette différence est due à une polarisation ferroélectrique plus importante pour un nombre de couches impair que pour un nombre de couches pair. D'après ces calculs, la bicouche semble être l'épaisseur la plus prometteuse pour un transport dépendant du spin dans les couches minces de WTe_2, étant donné que la levée de dégénérescence des bandes est la plus importante à cette épaisseur.

On notera que, pour ces calculs, la fonctionnelle d'échange-corrélation utilisée (PBE) sous-estime le gap. Il n'est donc pas possible de dire à quel niveau les poches d'électrons coupent le niveau de Fermi. Pour avoir une meilleure estimation du gap, la fonctionnelle HSE [127] peut être utilisée [58]. Cette fonctionnelle n'est cependant pas implémentée dans Quantum espresso avec le SOC. Pour réaliser ces calculs, il est nécessaire d'utiliser d'autres codes de calcul de structure électronique comme VASP pour lequel l'utilisation de la fonctionnelle HSE avec le SOC est implémentée.

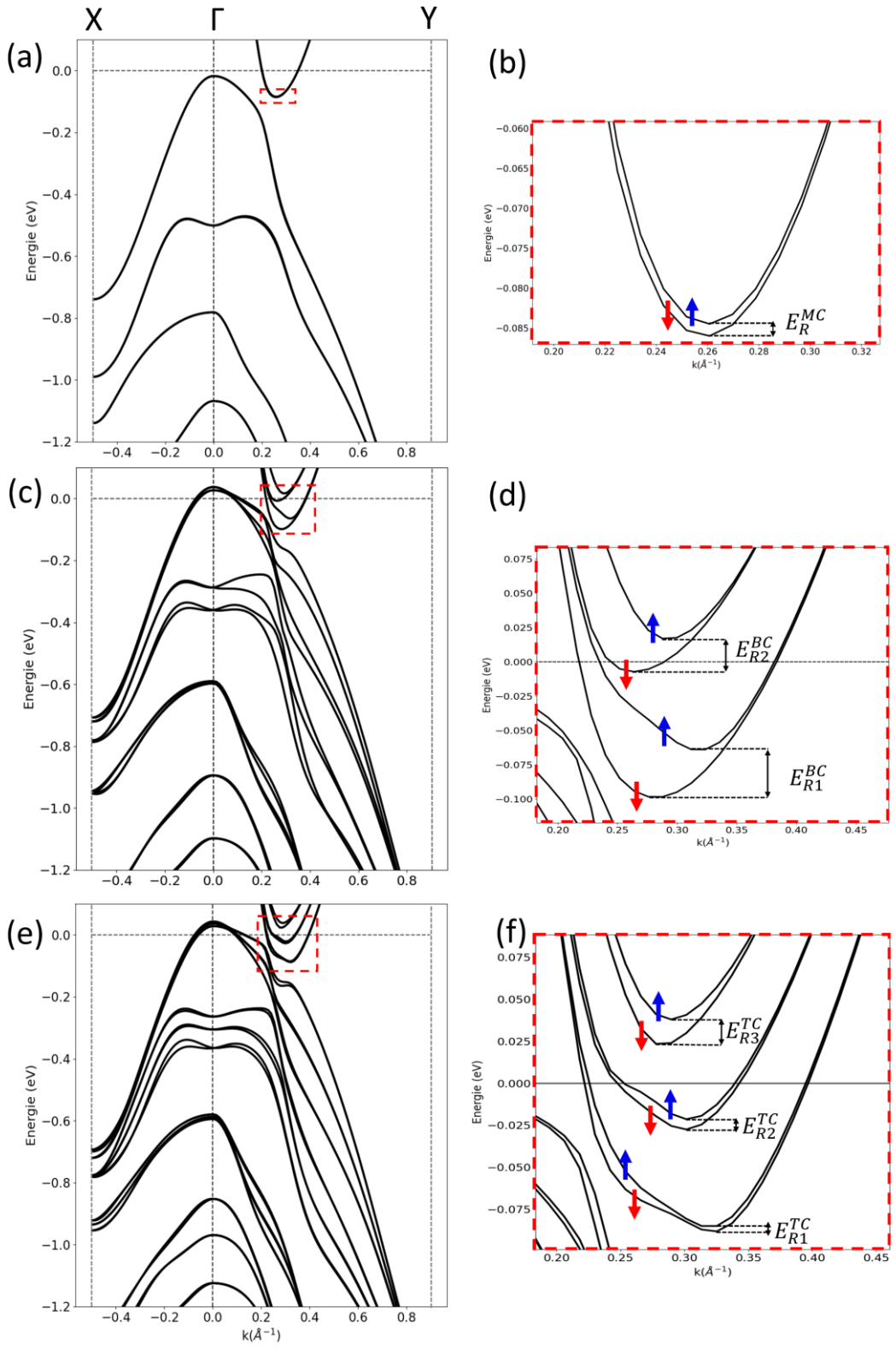


Figure 85 : Evolution de la structure de bandes du T_d-WTe_2, en fonction du nombre de couches, calculée par DFT avec couplage spin-orbite, pour respectivement 1 couche (a), 2 couches (c) et 3 couches (e). Zooms sur les poches d'électrons des différentes épaisseurs (b), (d) et (f).

6.3.2. Bandes supplémentaires pour les spectres expérimentaux

Dans le but de correctement comparer les spectres expérimentaux avec les structures de bandes obtenues par DFT (chapitre 8), nous avons également calculé la structure de bandes de la MC et BC de WTe_2 pour la direction P'- Γ-P (voir figure 84). En effet, du fait de la présence, sur graphène, de domaines de WTe_2 tournés de 120° les uns par rapport aux autres (voir 3.2), mesurer la structure de bandes le long de la direction Γ-Y revient également à mesurer dans la direction Γ-P (Γ-P') pour les domaines tournés (voir figure 27 (d)). Les structures de bandes de la direction Γ-P et Γ-Y sont alors superposées sur le spectre ARPES. La figure 86 (a) et la figure 86 (b) montrent respectivement les structures de bandes de la MC et BC de WTe_2 calculées par DFT le long de la direction P'-Γ-P.

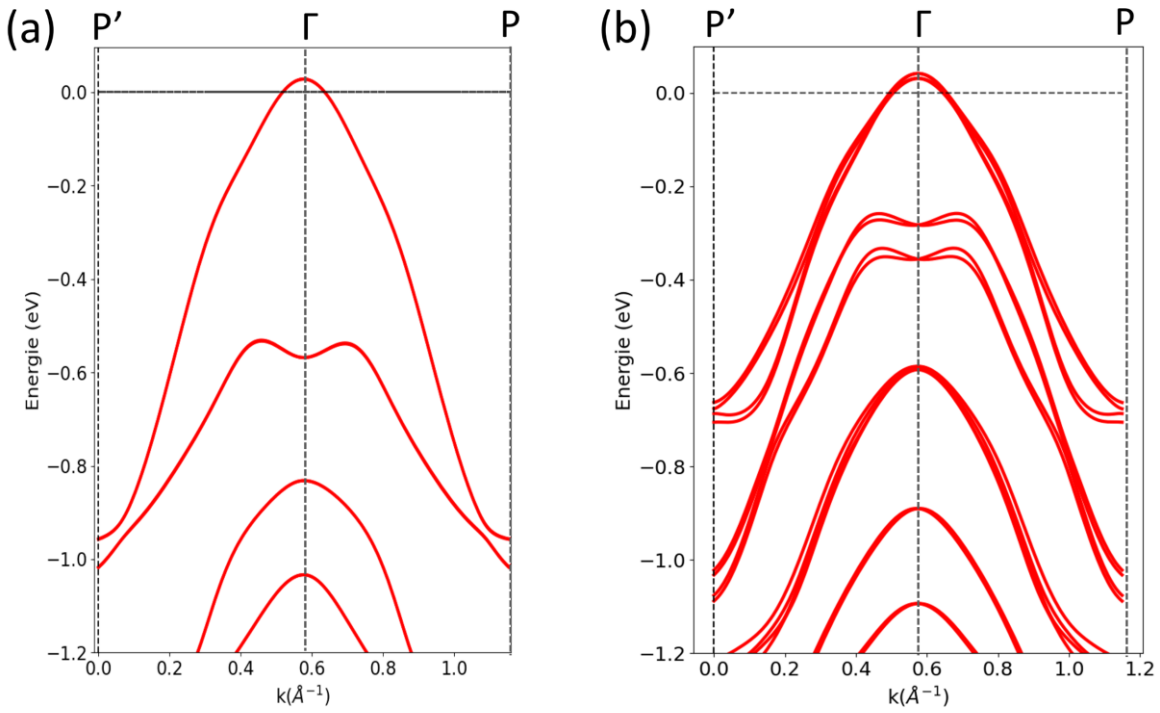


Figure 86 : Structures de bandes de la monocouche (a) et de la bicouche de WTe_2 calculées par DFT le long de la direction P'-Γ-P.

6.4. Conclusions

Au cours de ce chapitre, nous avons dans un premier temps abordé les résultats obtenus à l'aide du modèle des liaisons fortes (TB) développé pour les films minces de GeTe(111). La structure de bandes résolue en spin, la texture en spin ainsi que la composition orbitale des bandes du GeTe ont été obtenues. Nous avons également, avec ce modèle TB, abordé la manipulation ferroélectrique de la polarisation des bandes et de

la texture en spin du GeTe. Ainsi, les résultats montrent que l'inversion de polarisation ferroélectrique inverse de manière cohérente la polarisation des bandes et le sens de rotation du spin dans le plan. Bien sûr, ces résultats ne nous donnent pas la structure de bandes ou la texture en spin détaillée du GeTe, mais offrent une approche simple et qualitative pour aborder la physique due à l'effet Rashba dans GeTe.

En outre, l'une des perspectives avec le TB est la simulation des spectres ARPES avec le code Chinook [128] qui est basé sur un modèle TB.

Pour des résultats plus quantitatifs, nous nous sommes tournés vers la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La structure de bandes du volume, l'évolution de la structure de bandes et de la constante Rashba ainsi que les états de surface du GeTe(111) ont été calculés. Il en ressort que si la brisure de symétrie est conservée pour les très faibles épaisseurs de films, l'effet Rashba ainsi que la valeur de la constante Rashba du volume de GeTe sont également peu affectés.

Des calculs DFT ont également été réalisés pour des films de WTe_2. L'évolution de la structure de bandes du WTe_2 en fonction du nombre de couches a été étudiée. Les structures de bandes de la monocouche, bicouche et tri-couche de WTe_2 ont ainsi été calculées. Il en ressort qu'un nombre de couches pair et notamment la bicouche semble être plus favorables à un transport dépendant du spin dans les films minces de WTe_2.

Les structures de bandes de la monocouche et de la bicouche de WTe_2 dans les directions P'-Γ-P ont également été calculées dans le but de les comparer aux spectres expérimentaux.

7. Propriétés électroniques du GeTe : Expérience contre théorie

Dans ce chapitre, nous investiguons la limite d'épaisseur de l'effet Rashba et de la ferroélectricité du GeTe(111)/Si(111)-Sb par ARPES, SARPES et CD-ARPES. Le but est de voir si, la couche d'antimoine utilisée pour la croissance du GeTe permet de conserver la non-centro-symétrie du GeTe responsable de l'effet Rashba et de la ferroélectricité, au-delà de 2.5nm par rapport à l'étude réalisée pour GeTe/Si(111) [21]. Dans un premier temps, nous étudions la structure de bandes de volume du GeTe et identifions les différents états de volume et de surface avec l'aide des calculs DFT. Dans un second temps, nous suivons l'évolution de la structure de bandes du GeTe, toujours avec l'appui des calculs DFT, et quantifions l'évolution de la constante Rashba pour voir l'influence de la couche d'antimoine. Pour compléter nos mesures, la polarisation en spin des bandes d'un échantillon de 5nm est mesurée par ARPES résolue en spin (SARPES). Ensuite, basé sur une analyse stœchiométrique, nous étudions l'influence du dépôt d'antimoine sur la structure cristalline des couches de GeTe, par XPS, afin de mieux comprendre les résultats obtenus par ARPES. Finalement, nous mesurons la courbure de Berry par CD-ARPES pour déterminer si la brisure de symétrie d'inversion et donc la ferroélectricité est conservée pour des films très minces. Les mesures ARPES et XPS ont été réalisées au synchrotron SOLEIL sur la ligne de lumière CASSIOPEE.

7.1. Structure électronique de volume du GeTe

Dans un premier temps, nous nous intéressons à la structure de bandes du GeTe massif, avant de discuter de l'évolution de la structure de bandes du GeTe en fonction de l'épaisseur. Pour cela, la structure de bandes d'un échantillon de 400nm de GeTe(111) est mesurée expérimentalement par ARPES.

L'axe de la brisure de symétrie responsable de l'effet Rashba est parallèle à l'axe de croissance, soit l'axe [111] du cristal. Ainsi, l'effet Rashba est le plus important dans le plan (111) de la maille primitive de GeTe, notamment le long des directions *A – Z et U – Z* ($\overline{K}-\overline{\Gamma}$ et $\overline{M}-\overline{\Gamma}$ pour la surface) de l'espace réciproque (figure 87 (a)). Les mesures sont donc réalisées le long de ces chemins de l'espace réciproque.

Les structures de bandes de volume du GeTe(111), respectivement mesurées le long des directions *A – Z – A et U – Z – U'* sont montrées sur la figure 87 (b) et la figure 87 (c). Les mesures sont comparées avec la structure de bandes de volume du GeTe obtenue par

DFT (figure 87 (d)) et la structure de bandes d'un slab de 5nm obtenue par DFT (figure 87 (e)) permettant de mettre en évidence les états de surface (en bleu).

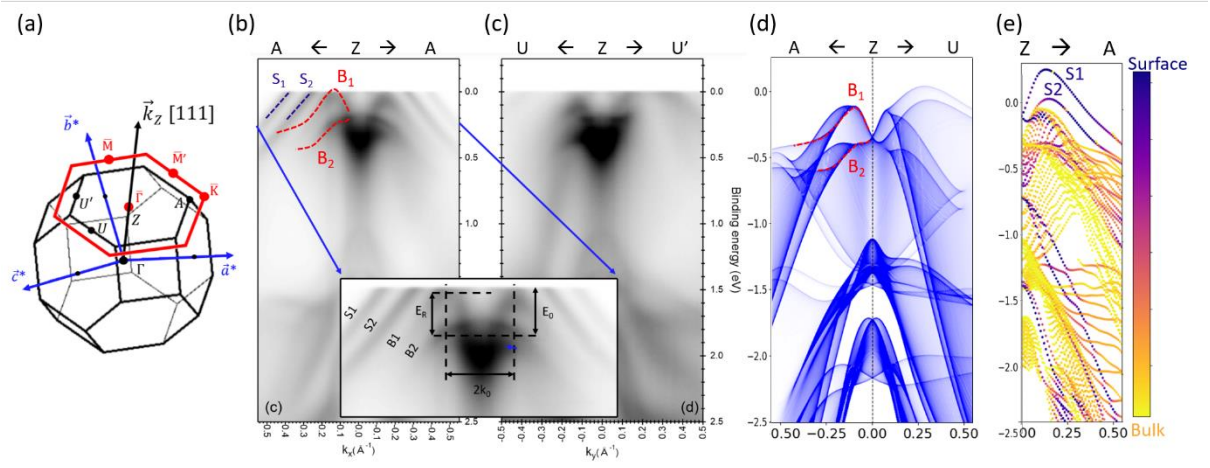


Figure 87 : (a) Zone de Brillouin et surface de zone de Brillouin (rouge) de la maille primitive de GeTe. Structures de bandes de volume du GeTe mesurées par ARPES avec une énergie de photons de 25eV (b) le long de la direction A – Z, (c) le long de la direction U – Z. et (d) calculée par DFT dans la direction A-Z-U. (e) Structure de bandes d'un slab de 5nm de GeTe avec une couche additionnelle de Te, calculée par DFT, mettant en évidence les états de surface.

D'une manière générale, la structure de bandes mesurée correspond bien au calcul DFT. Le long de la direction $A - Z - A$, à proximité du niveau de Fermi, la relation de dispersion est caractérisée par deux états de surface S1 et S2 (figure 87 (b)), que l'on retrouve dans le calcul du slab de 5nm (figure 87 (e)), et des bandes de volume B1 et B2. On retrouve les bandes B1 et B2, dans le calcul de structure de bandes, qui sont indiquées par les deux bandes rouges (figure 87 (d)), qui correspondent aux états ayant une composante proche de k_Z =0.5 unité de réseau réciproque (URR) (voir 6.2.1).

Le long de la direction $U - Z - U'$ (figure 87 (c)), les états de surface sont généralement moins intenses. On observe une asymétrie dans l'intensité ARPES pour les états de volume entre $k_y > 0$ et $k_y < 0$. Cette asymétrie est due à une non-équivalence entre les points U et U' dont nous avons discuté dans la partie 6.1.3.

Les quatre bandes B1, B2 et S1, S2 proviennent de la levée de dégénérescence en spin de l'effet Rashba, comme nous l'avons vu avec les résultats de simulation (6.1.1 et 6.2.2). Grâce aux mesures ARPES, nous pouvons mesurer la valeur de la constante Rashba α_R et la masse effective des porteurs de charges à l'aide de la relation de dispersion de l'effet Rashba au voisinage des extrema des bandes :

$$E_{\pm}(k) = \frac{\hbar^2 \mathrm{k}^2}{2m^*} \pm \alpha_R |k| + E_0 = \frac{\hbar^2 (\mathrm{k} \pm k_0)^2}{2m^*} + E_R$$

où $\hbar$ est la constante de Planck réduite, k est le vecteur d'onde du porteur, m^* est la masse effective du porteur, α_R est la constante de Rashba, E_0 est l'énergie de liaison au point de croisement des bandes, et k_0 et E_R correspondent respectivement à la position du vecteur d'onde et à l'énergie aux extrema des bandes qui ont subi la levée de dégénérescence.

Cette relation de dispersion nous donne les relations $\alpha_R = \frac{2E_R}{k_0}$ et $m^* = \frac{\hbar^2 {k_0}^2}{2E_R}$, nous permettant d'estimer expérimentalement la constante Rashba et la masse effective. Ainsi le long de la direction Z – A la constante Rashba mesurée (voir l'encart de la figure 87 (b) à l'énergie de liaison ≃ 0,35 eV) est égale à $\alpha_R = 4.8 \pm 0.3$ eV. Å. Cette valeur correspond bien aux valeurs mesurées dans la littérature $\alpha_R \sim 4.2$ eV.Å [47], $\alpha_R = 4.86$ eV·Å [21] (pour des films > 20nm), celle obtenue avec nos calcul DFT $\alpha_R \sim 4.8$ eV.Å et celle obtenue par DFT dans la littérature $\alpha_R \sim 4.9$ eV.Å en utilisant la fonctionnelle PBE [8]. La masse effective mesurée, quant à elle, est de $\sim 0.195\ me$, ce qui est différent de ce qui a été mesuré dans la littérature $\sim 0.65\ me$ [21].

7.2. Evolution de la structure de bandes de films minces de GeTe en fonction de l'épaisseur

De la même façon que pour le volume, les structures de bandes de films minces de GeTe (111) d'épaisseurs différentes, ont été mesurées par ARPES, dans le but d'étudier la limite d'épaisseur de l'effet Rashba. La figure 88 montre les structures de bandes mesurées pour des échantillons de 8nm, 3nm, 2nm et 1nm (a-d) ainsi que la dérivée seconde des images correspondantes (e-h). Ces dernières permettent de mieux distinguer les transitions entre les bandes. Les structures de bandes calculées par DFT (états de volume) sont également présentes en bleu sur les dérivées secondes.

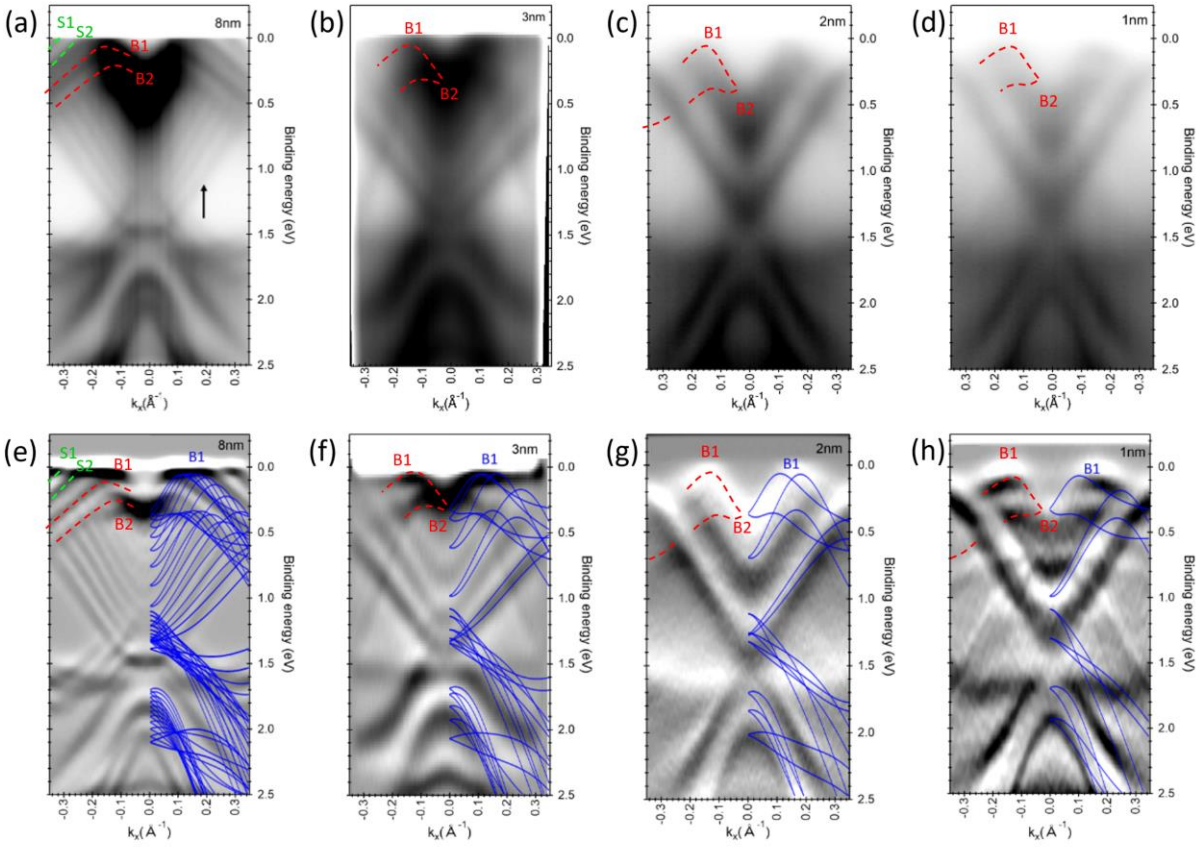


Figure 88 : Structures de bandes mesurées par ARPES, le long de la direction A-Z-A, de films minces de GeTe d'épaisseur (a) 8nm, (b) 3nm, (c) 2nm, (d) 1nm. Dérivées secondes respectives des spectres ARPES (e)-(h) avec en bleu les états de volume calculés par DFT pour chaque épaisseur.

La structure de bandes de volume calculée par DFT pour une épaisseur de 8nm de GeTe est en très bon accord avec la structure de bandes mesurée. Les bandes B1 et B2 ainsi que les bandes S1 et S2 restent clairement visibles dans les spectres expérimentaux (figure 88 (a)). Lorsque l'épaisseur de GeTe(111)/Si(111)-Sb diminue jusqu'à ~5 nm, la structure de bandes reste qualitativement inchangée mis à part le continuum d'états électroniques compris entre environ 0.5 et 1.2 eV (voir figure 87 (d)) qui se discrétise et est maintenant constitué de plusieurs états distincts en forme de 'V' (voir flèche noire dans la figure 88 (a)). Cette discrétisation est due à la réduction du nombre de cellules élémentaires dans la direction verticale.

Ces états correspondent en effet à des bandes de puits quantiques en raison du confinement quantique des états électroniques dans la direction de croissance des films minces [129]. Des films minces possèdent un nombre d'électrons moins important comparé au volume 3D, considéré comme un cristal infini. Dans un matériau supposé infini en 3D, la structure de bandes le long de l'axe k_z par exemple correspond, en raison du repliement de la zone de Brillouin, à la superposition d'une infinité de structures de bandes déterminées à différentes composantes k_z. La structure de bandes d'un film mince résulte alors de la superposition d'un nombre désormais limité de bandes électroniques.

Ainsi, la zone de Brillouin étant de moins en moins repliée sur elle-même, quand l'épaisseur du film mince diminue, le nombre d'états électroniques diminue également. Ceci est confirmé, avec les mesures sur des échantillons ultra minces compris entre 1 et 3 nm d'épaisseur, par un nombre décroissant d'états en formes de 'V' dans le continuum, à mesure que l'épaisseur du film diminue (voir les dérivées secondes de la structure de bandes sur la figure 88 (e-h)). Cette discrétisation des états de volume se retrouve également dans les résultats obtenus par DFT, superposés aux dérivées secondes.

À 3 nm, la structure de bandes des états de volume, calculée par DFT est toujours en bon accord avec celle mesurée. Les bandes de surfaces S1 et S2 ne sont plus visibles. On peut distinguer que les bandes B1 et B2 sont toujours présentes (soulignés en rouge), à l'aide de la dérivée seconde (figure 88 (f)). Le calcul DFT nous aide à les identifier. Ceci confirme la persistance d'une levée de dégénérescence en spin des bandes électroniques du GeTe/Si(111)-Sb au moins jusqu'à 3nm.

En dessous de 3 nm, bien qu'avec quelques différences, les structures de bandes mesurées sont toujours en bon accord celles obtenues par DFT (figure 88 (g-h)) confirmant que les bandes mesurées sont majoritairement dues aux états de volume du GeTe. Les bandes de surface (S1/S2) disparaissent et les bandes de volume (B1/B2) apparaissent plus larges (figure 88 (c-d)). Les dérivées secondes correspondantes et les calculs DFT aident à analyser les changements apparents (figure 88 (g-h)). L'apparente largeur des bandes B1 et B2 est due à la diminution du nombre d'états. Les bandes B1/B2 ne sont maintenant plus définies par une superposition d'états et l'enveloppe (c'est-à-dire la superposition de plusieurs bandes à une position (k, E) donnée) qui les caractérisait pour les films épais, mais par seulement deux bandes. Ces deux états sont visibles grâce à la dérivée seconde (soulignés en rouge). Les calculs DFT nous montrent que ces deux états résultent de la levée de dégénérescences en spin d'une même bande. Ceci confirme la persistance d'une levée de dégénérescence en spin des bandes électroniques du GeTe/Si(111)-Sb même pour des films très minces.

Les maxima B1/B2 restent clairement visibles et situés à un vecteur d'onde et une énergie de liaison différents du point de croisement de bande. Cela nous permet de quantifier l'effet Rashba et la masse effective à l'aide la relation de dispersion de l'effet Rashba. La figure 89 résume l'évolution de la constante Rashba α_R et de la masse effective $m^\star$ par rapport aux épaisseurs du film GeTe, telle que déterminée à partir des expériences ARPES et des calculs DFT. La masse effective des porteurs reste constante dans toute la gamme d'épaisseur couverte ($m^\star \simeq 0{,}19$ me) qui se situe entre les valeurs de la littérature pour la masse effective GeTe déterminée à partir des mesures ARPES [21] [8]. Nous ne constatons pas d'augmentation de la masse effective en dessous de 10 nm, comme indiqué dans la référence [21].

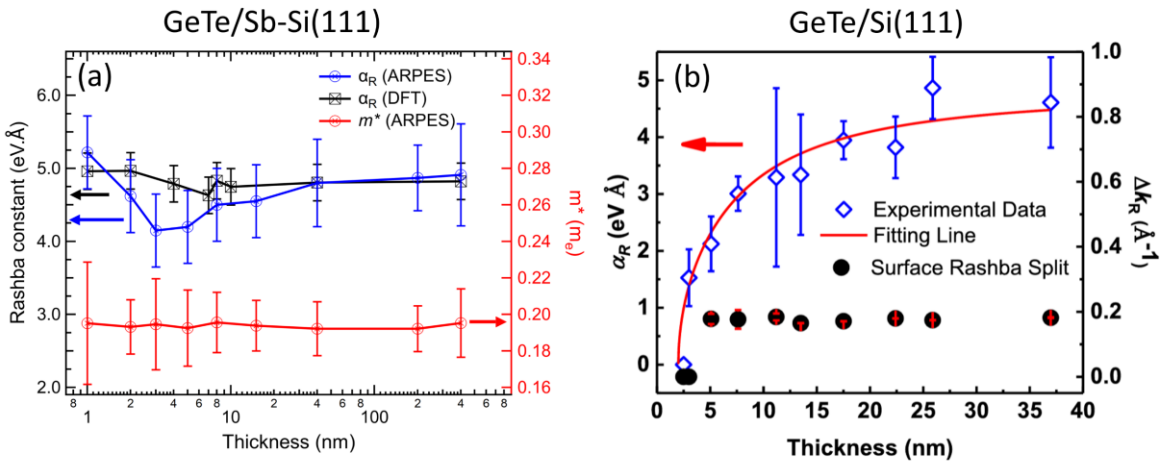


Figure 89 : Constante Rashba en fonction de l'épaisseur de film mince de GeTe sur (a) Si(111)-Sb et (b) Si(111) [21]. Sur la figure (a) les masses effectives mesurées (courbe rouge) ainsi que les valeurs de constante Rashba des états de volume calculés par DFT sont également montrées.

La valeur de la constante Rashba dans la direction Z – A ne varie pas jusqu'à au moins 40nm par rapport à la valeur mesurée pour l'échantillon de 400nm $\alpha_R \simeq 4.8 \pm 0.3$ eV.Å. La constante Rashba semble légèrement diminuer à partir d'une épaisseur inférieure à 40nm. À 5nm, nous mesurons toujours un effet Rashba géant avec une constante Rashba de 4,2±0,3 eV.Å. Après un minimum à 3nm, la constante de Rashba semble augmenter, avec une valeur maximale mesurée pour un film de 1 nm de 5,2±0,5 eV.Å. Cependant, en raison des incertitudes expérimentales, nous ne pouvons conclure de manière certaine à une augmentation de l'effet Rashba. Globalement, la valeur de la constante Rashba reste similaire à celle du volume et correspond donc toujours à un effet Rashba géant.

Ces résultats diffèrent des résultats obtenus par X. Yang et al. [21] pour des échantillons de GeTe/Si(111). X. Yang *et al.* ont mesuré une réduction de la constante de Rashba d'un facteur $\simeq 2$, par rapport au volume pour, des films de 5 nm d'épaisseur (2,12 eV.Å) avant qu'elle ne disparaisse en dessous d'une épaisseur critique de 2,5±0,5 nm (figure 89 (b)). Les auteurs attribuent la diminution de l'effet Rashba à un déclin de la brisure de symétrie de la maille de GeTe induite par une transition du groupe spatial R3m vers le groupe spatial $R\bar{3}m$ de symétrie supérieure à faibles épaisseurs de GeTe. Dans le chapitre 6, nous avons vu qu'en effet la diminution de l'effet Rashba pourrait être due à l'apparition, à faibles épaisseurs, d'une relaxation de la structure vers une structure présentant une symétrie centrale et donc non-ferroélectrique. Cependant, ici, nos résultats indiquent qu'un effet Rashba géant se produit encore dans les films GeTe/Si(111)-Sb de 1-5 nm, ce qui signifierait une persistance de la brisure de symétrie d'inversion dans laquelle le rôle de l'antimoine sera étudié dans la partie 7.4. La conservation de la rupture de symétrie est corroborée par les calculs DFT réalisés sur des films minces de GeTe sans antimoine. En accord avec les calculs, la conservation de la rupture de symétrie semble permettre de conserver une constante Rashba proche de la valeur du GeTe massif. Cela peut s'expliquer par le fait que ce sont les mêmes états électroniques volumiques, ou avec des relations de

dispersion proches autour du point Z, qui sont responsables de l'effet Rashba géant dans le volume et les films minces, et qu'ils sont conservés avec la structure cristalline. Cependant, les calculs DFT n'incluent pas les effets dus à la surface et à l'interface avec le substrat ou à la diffusion du Sb dans le GeTe (voir partie 7.4). L'augmentation de la constante Rashba, que suggère la figure 89, en dessous de 2nm pourrait ainsi être due à ces effets.

Pour résumer, nos données expérimentales et théoriques combinées montrent une persistance de l'effet Rashba géant dans le GeTe jusqu'à 1nm qui reste due aux états de volume. Cela serait dû à la conservation de la brisure de symétrie, permise par l'ajout de la couche d'antimoine avant la croissance des films de GeTe, et permettrait de conserver une valeur de la constante Rashba proche de celle du GeTe massif dans les films minces et ultra mince. L'ajout de la couche d'antimoine, avant la croissance, permet de doubler l'intensité de l'effet Rashba pour des films minces de 3-5 nm de GeTe/Si(111)-Sb, par rapport au GeTe/Si(111) ($\alpha_R \simeq 2.1 \pm 0.5$ [21]), avec une valeur de la constante Rashba de 4.2±0.3 eV.Å. Pour compléter ces résultats, des mesures ARPES résolues en spin (SARPES) sont abordés dans la partie 7.3.

Le rôle de l'antimoine dans la conservation de l'effet Rashba est abordé dans la partie 7.4. Finalement, pour corroborer une persistance de la brisure de symétrie d'inversion dans les films ultra minces de GeTe/ Si(111)-Sb, des mesures de la courbure de Berry par CD-ARPES sont abordées dans la partie 7.5.

7.3. Mesure de la texture en spin

Pour compléter nos résultats et quantifier la polarisation en spin des bandes due à l'effet Rashba ainsi que la chiralité de la structure de bandes, dans les films minces, nous avons réalisé des mesures de photoémission résolues en spin et en angles (SARPES) sur un échantillon de 5nm. Le principe du SARPES reste le même que celui de l'ARPES à l'exception que le dispositif expérimental est muni d'un détecteur de spin permettant d'effectuer la mesure de la polarisation des photoélectrons dans les trois directions de l'espace. Une cible ferromagnétique se trouve au centre du détecteur sur laquelle est appliqué un champ magnétique. Les photoélectrons arrivant sur le détecteur sont diffusés par la couche magnétique différemment selon leur composante de spin. Cette technique permet de mesurer l'intensité des photoélectrons émis en fonction de leur polarisation en spin. La polarisation en spin peut ensuite être calculée à partir de la relation :

$$P = \frac{1}{S_{eff}} \frac{I_\uparrow - I_\downarrow}{I_\uparrow + I_\downarrow}$$

Où $I_\uparrow$ et $I_\downarrow$ sont les intensités de photoélectrons mesurées dans les cas où la cible ferromagnétique est polarisée ↑ ou ↓. S_{eff} est la fonction de Sherman, un coefficient expérimental caractéristique du détecteur. Ici, $S_{eff} = 0.2$.

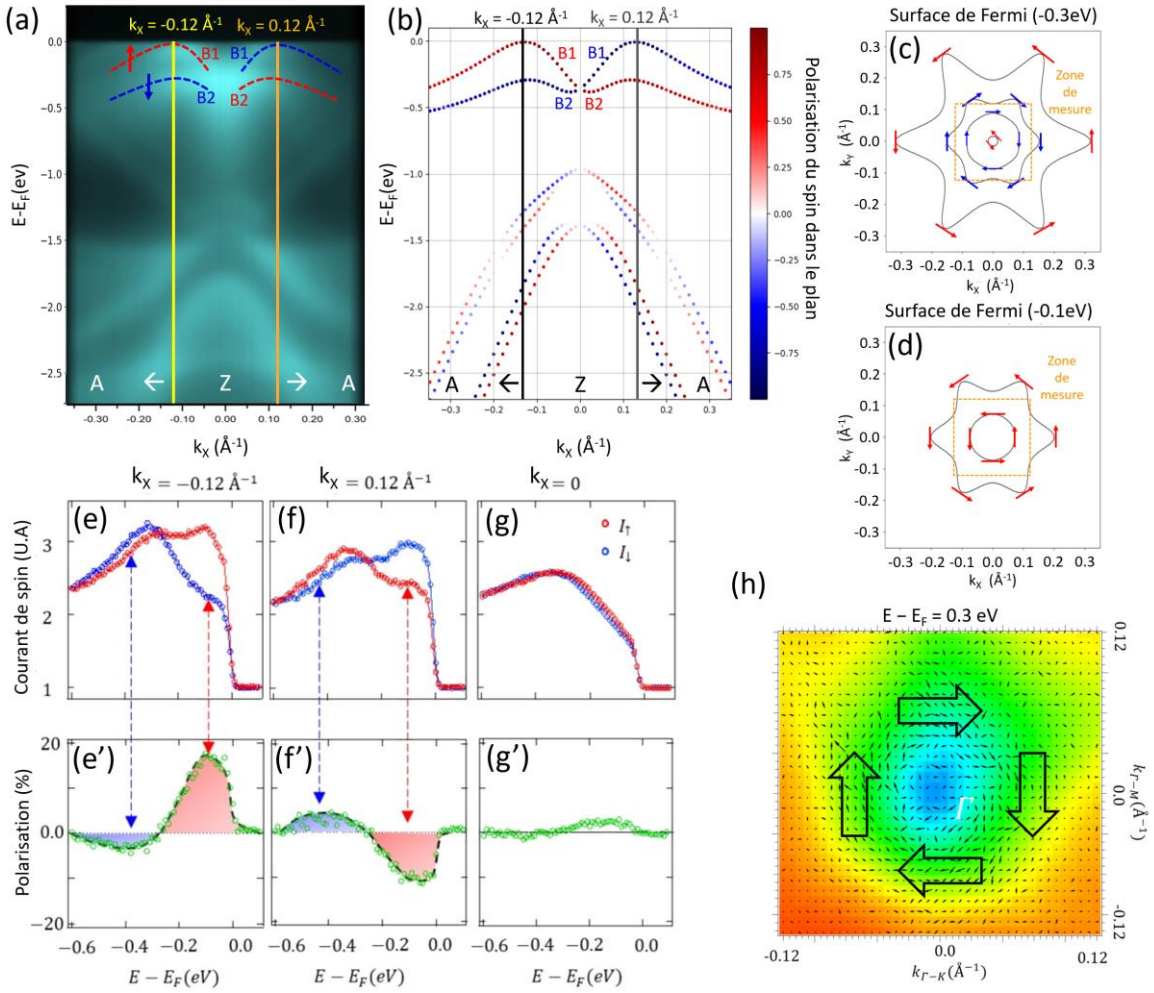


Figure 90 : Texture en spin du GeTe 5nm : Structure de bandes du GeTe 5nm mesurée le long de la direction A-Z-A' (a). Les barres jaunes référents aux zones mesurées pour les mesures de polarisation en spin. Structure de bande résolue en spin du GeTe calculée par modèle de liaisons fortes, sur le chemin A-Z-A'(b). Seule la composante du spin dans le plan est montrée. Surfaces de fermi résolues en spin, calculées par modèle de liaisons fortes à 0.3eV (c) et 0.1eV (d) en dessous du niveau de Fermi. Courbes de distribution du moment résolu en spin mesurées à vecteur d'onde fixe (e) $k_x = +0.12$ Å^{-1}, (f) $k_x = -0.12$ Å^{-1} et (g) $k_x = 0.0$ Å^{-1} et polarisations en spin respectives (e')-(f'). (d) Texture en spin mesurée à 0.3eV en dessous du niveau de Fermi. Les flèches représentent la direction du spin dans le plan et la couleur l'intensité du spectre ARPES.

La figure 90 résume les mesures SARPES réalisées sur un échantillon du 5nm de GeTe. L'intensité de photoémission est mesurée en fonction de l'énergie à un vecteur d'onde k_x fixé. Les positions des scans en énergie sont montrées par des barres verticales jaune sur la figure 90 (a). La figure 90 (a) montre la structure de bandes de l'échantillon obtenue avec l'analyseur SARPES, le long de la direction A-Z-A. Nous avons réalisé les mesures pour les composantes $k_x = +0.12$ Å^{-1} et $k_x = -0.12$ Å^{-1}. À ces coordonnées, la coupe de la structure de bandes passe approximativement par les maximas des bandes B1 et B2, dont la polarisation en spin est censée être opposée. Ces bandes sont également représentées sur la figure 90 (a). La structure de bandes résolue en spin, calculée avec le

modèle des liaisons fortes le long de la direction A-Z-A, est représentée sur la figure 90 (b). Ces calculs montrent que la structure de bandes est polarisée en spin. La polarisation en spin de ces bandes s'inverse entre les k_x positifs et négatifs. Cette inversion de polarisation, que l'on s'attend à mesurer, indique une chiralité de la structure de bandes (rotation du spin dans le plan). Cette chiralité est représentée sur la figure 90 (c) et la figure 90 (d). Ces figures montrent, respectivement les surfaces de Fermi ainsi que la composante du spin dans le plan, obtenues par le modèle de liaisons fortes, à 0.3 eV et 0.1 eV en dessous du niveau de Fermi.

Les figures 90 (e)-(g) montrent les mesures des composantes $I_\uparrow$ (courbe rouge) et $I_\downarrow$ (courbe bleue) à $k_x = +0.12$ Å^{-1} , $k_x = -0.12$ Å^{-1} et $k_x = 0.0$ Å^{-1} et les figures 90 (e')-(g') montrent les polarisations en spin correspondantes. À $k_x = 0.0$ Å^{-1}, comme attendue, la polarisation est globalement nulle, les bandes se croisent, compensant leurs polarisations respectives au point Z. La polarisation résiduelle est due au mauvais alignement avec le point Z. À $k_x = +0.12$ Å^{-1} et $k_x = -0.12$ Å^{-1}, les polarisations sont quant à elles non nulles et s'inversent à une énergie d'environ -0.25eV. Cette inversion de polarisation, correspond à la transition entre les bandes de volume B1 et B2, ce qui est en accord avec les calculs et confirme clairement l'effet Rashba. De plus, la polarisation entre $k_x = +0.12$ Å^{-1} et $k_x = -0.12$ Å^{-1}, comme attendue, est opposée, confirmant la chiralité des bandes. Cette chiralité s'inverse à E ≈ -0.25eV, comme le montre l'inversion de signe de la polarisation (figure 90 (e'-f')). Cela est en accord avec les calculs de la texture en spin à -0.3eV et -0.1eV (figure 90 (c, d)).

Pour ces valeurs de k_x, la polarisation en spin est principalement due aux bandes de volume, comme le confirment les résultats de la partie 7.2. Pour la gamme d'énergie de 0.6 à 0.25 eV en dessous du niveau de Fermi, la polarisation est due principalement à la bande de volume B2 avec une polarisation allant jusqu'à environ 5% pour $k_x = +0.12$ Å^{-1} et $k_x = -0.12$ Å^{-1}. Pour la gamme d'énergie de 0.25 à 0.00 eV en dessous du niveau de Fermi, la polarisation est due principalement à la bande de volume B1. Les polarisations sont maximales, pour le passage par la bande B1, à 0.1eV en dessous du niveau de Fermi, avec des valeurs respectives de 18% et 10% à $k_x = +0.12$ Å^{-1} et $k_x = -0.12$ Å^{-1}. Cela correspond à une polarisation importante de la structure de bandes. Ces valeurs de polarisation en spin sont deux fois plus élevées (en pourcentage) que celles mesurées par Rinaldi *et al.* [9] dans des films de 23nm de GeTe. Les films de 5nm de GeTe semblent donc prometteurs pour des applications en spintronique basées sur la manipulation la polarisation en spin comme la conversion spin charge [26].

Finalement, pour résoudre la texture en spin complète, et confirmer expérimentalement le sens de rotation du spin dans le plan, nous avons mesuré une cartographie de spin dans le plan à l'énergie constante de -0.3eV (figure 90 (h)). Les flèches noires représentent l'orientation des spins dans le plan. L'orientation globale du spin dans le plan est plus visiblement représentée par les flèches blanches, montrant une rotation dans le sens horaire, comme dans le calcul de la texture en spin à -0.3 eV (figure 90 (c)).

7.4. Rôle de l'antimoine dans la persistance de l'effet Rashba géant dans les films minces de GeTe

Pour mieux comprendre pourquoi nous observons une persistance de l'effet Rashba, nous allons maintenant étudier le rôle de l'antimoine dans les couches minces de GeTe/Si(111)-Sb à l'aide de mesures XPS. Dans un article précédent, la morphologie et la structure des films de GeTe déposés sur Si(111)-Sb, pour le régime ultramince (0,1-4 nm) [130], a été étudiée. Il a été montré que les films de GeTe/ Si(111)-Sb présentaient une structure de surface $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ induite par l'antimoine, qui disparaît au-dessus de 4 nm. Il a été déterminé que le Sb agit comme un surfactant ce qui permettrait d'améliorer significativement la cristallinité des couches ultra minces de GeTe.

La présence d'antimoine à la surface des films ultra minces de GeTe a été mise en évidence, en augmentant la sensibilité à la surface de mesures XPS avec l'augmentation de l'angle de détection des photoélectrons, par rapport à la normale à la surface (voir figure 91).

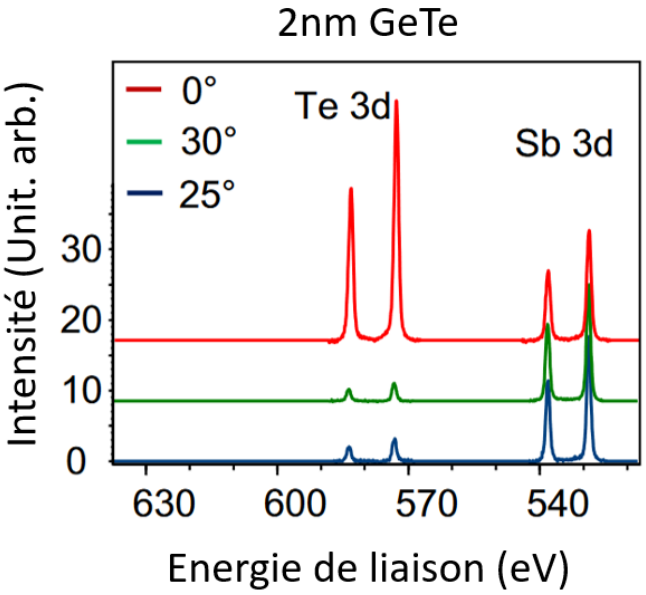


Figure 91 : Spectre XPS d'un échantillon de 2nm de GeTe/Sb-Si(111)-Sb à différents angles. La contribution croissante du Sb 3d par rapport au signal du Te 3d, lorsque l'angle de détection augmente, rend compte de la présence d'antimoine à la surface du film de 2nm GeTe [130].

Ici, nous nous intéressons au rôle joué par le Sb dans les films ultraminces de GeTe(111) sur Si(111)-Sb du point de vue chimique et de la structure de bandes. Les mesures XPS obtenues sur les films GeTe(111)/Si(111)-Sb pour différentes épaisseurs (1-400 nm) sont montrées sur la figure 92. Pour le volume, la figure 92 montre le spectre XPS obtenu pour un film de 400 nm d'épaisseur dans la fenêtre d'énergie de liaison de 24-

44 eV, où les niveaux Te 4d et Ge 3d sont observés. Pour les niveaux Te et Ge, deux doublets sont nécessaires pour ajuster adéquatement les données expérimentales. Les doublets à des énergies de liaison (EL) plus élevées ($EL_{Te,4d,3/2}$ = 41,5 eV, $EL_{Te,4d,5/2}$ = 40,03 eV et $EL_{Ge,3d,3/2}$ = 29,98 eV, $EL_{Ge,3d,5/2}$ = 29,43 eV) sont identifiés comme des contributions du volume tandis que les doublets à des énergies de liaison plus faibles ($EL_{Te,4d,3/2}$ = 41,03 eV, $EL_{Te,4d,5/2}$ = 39,58 eV et $EL_{Ge,3d,3/2}$ = 29,53 eV, $EL_{Ge,3d,5/2}$ = 28,98 eV) sont attribués aux contributions de surface [9]. Nous attribuons le petit épaulement proche de l'énergie de liaisons EL = 32,5 eV aux états oxydés du Ge [41], probablement résultant de la diffusion d'oxygène à travers la couche de capping de Te. Cette contribution reste négligeable par rapport aux contributions principales. Les mesures XPS n'ont montré aucun signal lié au Sb dans les films épais. La stœchiométrie des échantillons de GeTe(111) épais sur Si(111)-Sb obtenue à l'aide de ces mesures XPS est $Ge_{0.46\pm0.02}Te_{0.54\pm0.02}$. Cette valeur est en excellent accord avec le fait que le GeTe a une tendance intrinsèque à faire des lacunes de Ge (environ 10%) [94].

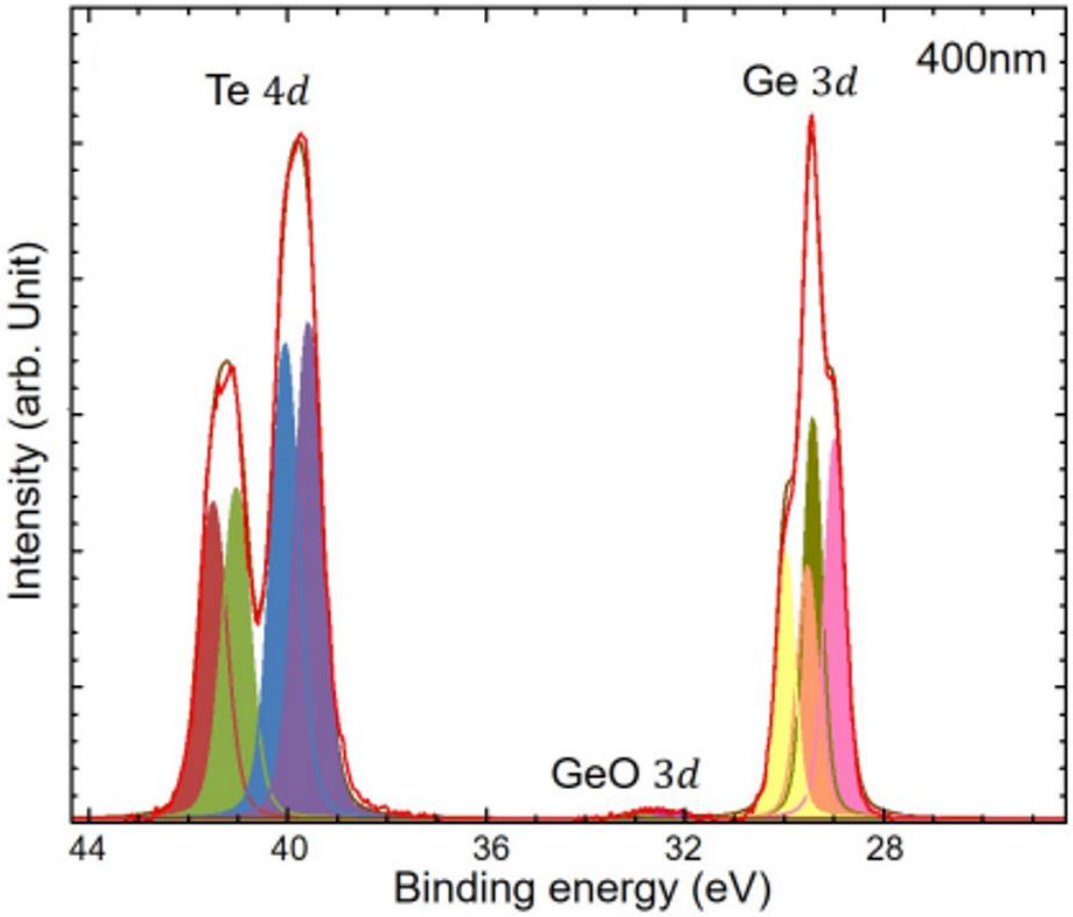


Figure 92 : Mesures XPS des films minces de GeTe/Si(111)-Sb. Spectre XPS d'un échantillon de 400nm de GeTe.

Le tableau 2 ci-dessous résume les différentes énergies de liaisons pour les éléments Ge et Te en fonction de l'épaisseur du film.

Epaisseur	Te 4d volume	Te 4d surface	Ge 3d volume	Ge 3d surface
400 nm	41.50 eV	41.06 eV	29.98 eV	29.98 eV
200 nm	41.76 eV	41.30 eV	30.23 eV	29.79 eV
40 nm	41.70 eV	41.24 eV	30.18 eV	29.73 eV
5 nm	41.79 eV	41.34 eV	30.29 eV	29.87 eV
2 nm	41.21 eV	41.73 eV	29.76 eV	29.29 eV
1 nm	40.91 eV	40.40 eV	29.33 eV	28.86 eV

Tableau 2 : Energies de liaison des composantes de volume et de surface du GeTe en fonction de l'épaisseur du film.

Un examen plus approfondi des spectres XPS des films ultrafins permet d'identifier deux pics croissants centrés autour de EL = 32 eV pour les échantillons d'épaisseurs diminuant de 5nm à 1nm (figure 93). Cette contribution est attribuée aux niveaux 4d de l'antimoine. La diminution de la contribution du Sb 4d, pour des films plus épais, observée dans la figure 93, montre que les atomes de Sb sont progressivement incorporés dans le GeTe pour devenir négligeables au-dessus de 5 nm.

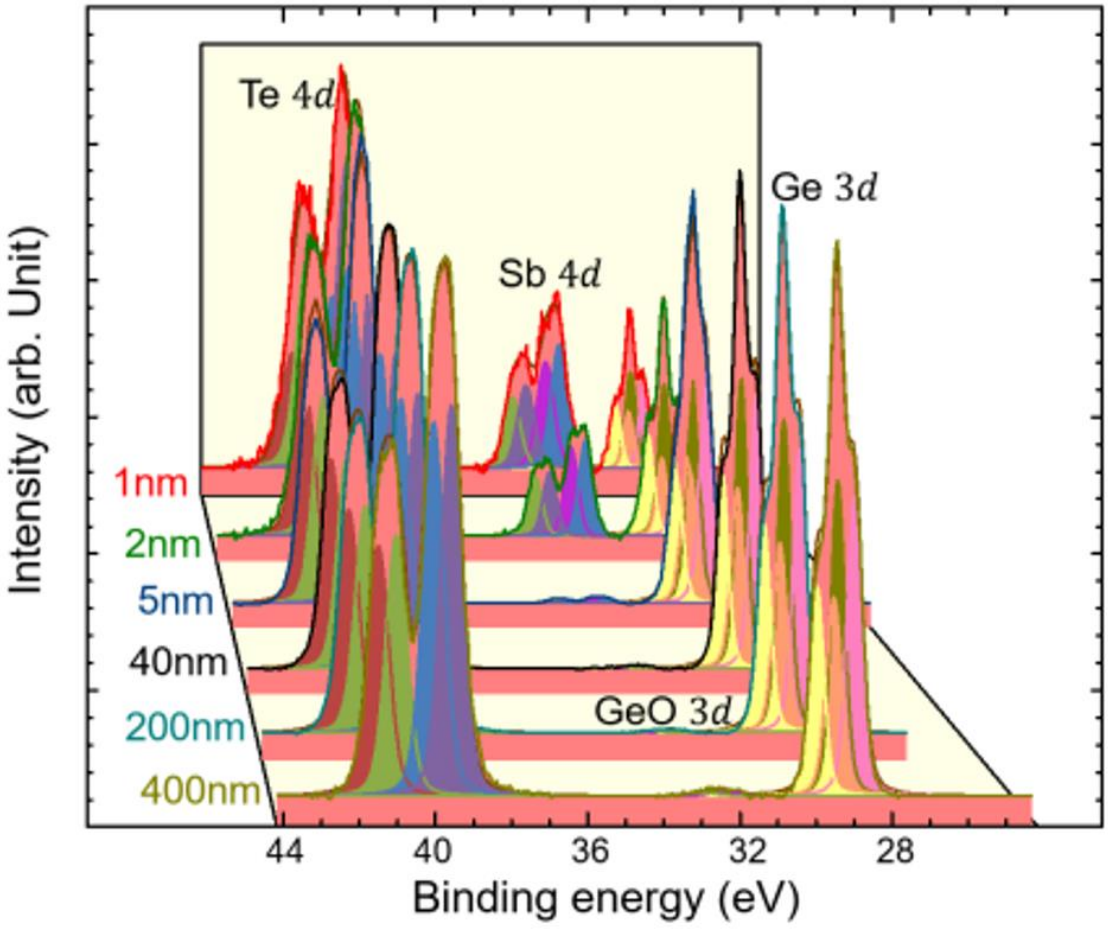


Figure 93 : Evolution du spectre XPS des films minces de GeTe/Si(111)-Sb en fonction de l'épaisseur (hν =800eV, T=20K) .

En considérant une couverture de Sb de 1 ML de la surface de Si(111) ($7{,}83\times10^{14}$ atomes de Sb/cm^2) et une densité de GeTe de $6{,}45\times10^{14}$ cellules unitaires/cm^2, on peut

déduire qu'environ 1,2 atomes de Sb sont disponibles à l'interface film/substrat pour chaque cellule unitaire de surface GeTe. Lors du dépôt, cette quantité limitée d'atomes de Sb peut être incorporée (substitution, insertion, ...) dans le film de GeTe. De plus, la stœchiométrie précédemment déterminée de $Ge_{0,46\pm0,02}Te_{0,54\pm0,02}$ implique une fraction de lacunes de Ge d'environ 8 %. Cela signifie qu'en moyenne, un prisme rhomboédrique de GeTe de base définie par la cellule unitaire de surface GeTe et une épaisseur de 5 nm (où le signal Sb devient négligeable, c'est-à-dire que les atomes de Sb sont principalement incorporés dans le film GeTe) contient environ 1,2 lacune de Ge.

Les résultats de ces calculs simples suggèrent que les atomes de Sb sont progressivement incorporés dans le film GeTe et compensent les lacunes de Ge dans les couches minces jusqu'à une épaisseur de 5 nm où tous les atomes de Sb disponibles à l'interface film/substrat sont incorporés. La substitution de Ge par Sb dans les cristaux de GeTe a été décrite, pour des compositions similaires dans la référence [131], corroborant nos conclusions.

Pour aller plus loin dans notre analyse du système, nous décomposons les spectres XPS en incluant l'élément Sb en plus du Ge et du Te. Les contributions de surface, de volume et totales de tous les éléments dans les films GeTe ultraminces sont présentées dans la figure 94.

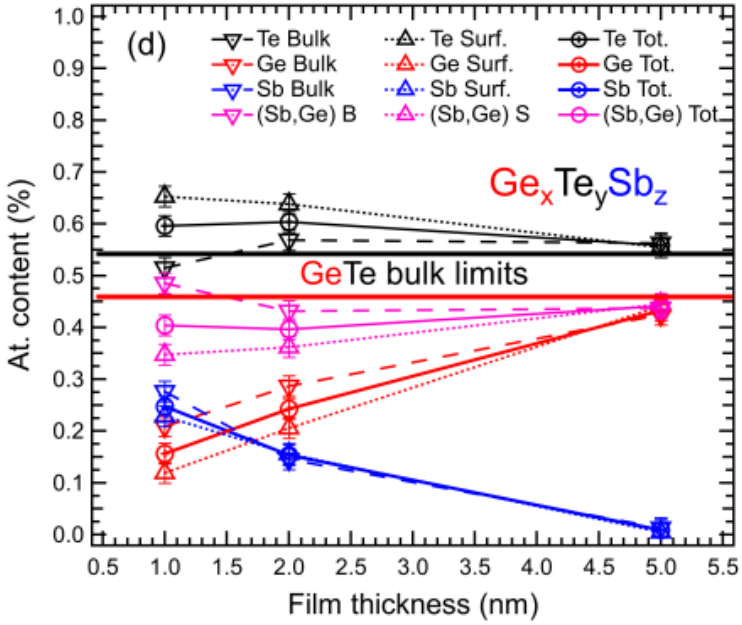


Figure 94 : Evolution de la contribution de l'orbitale 4d du Sb dans le système $Ge_xTe_ySb_z$ pour les films de GeTe en dessous de 5nm, obtenue par XPS.

La concentration atomique de Sb diminue linéairement avec l'épaisseur du film, jusqu'à disparaître au-delà de 5nm. Les atomes de Sb sont uniformément répartis dans le film, car les contributions de surface et de volume suivent quantitativement la même évolution. La concentration atomique de Te diminue lentement avec l'épaisseur du film, avec un enrichissement plus significatif en Te à la surface du film pour les films ultraminces. La déplétion atomique de Ge décroit à mesure que l'épaisseur du film augmente. Fait intéressant, les concentrations de Ge et Sb s'additionnent pour atteindre

une valeur de 40 ± 2 % pour les films ultraminces, proche de la teneur $Ge_{0,46\pm0,02}Te_{0,54\pm0,02}$ du volume. Cette tendance est accentuée lorsqu'on ne considère que les contributions volumiques du film GeTe de 1 nm, où une stœchiométrie $(Ge,Sb)_{0,49\pm0,02}Te_{0,51\pm0,02}$ est atteinte.

À partir de ces observations, nous pouvons conclure, qu'en diffusant à la surface [130], les atomes de Sb sont facilement incorporés dans les films de GeTe. En d'autres termes, en maintenant le niveau de lacune de Ge proche de la limite volumique de GeTe, la couche interfaciale de Sb facilite le début de la croissance épitaxiale de GeTe et contribue à maintenir les propriétés électroniques intrinsèques du α-GeTe jusqu'à 1 nm.

Nous supposons que la compensation des lacunes de Ge par le Sb permet de conserver la brisure de symétrie d'inversion de la maille de GeTe. Cela expliquerait pourquoi nous observons une persistance de l'effet Rashba dans les films de GeTe(111)/Si-Sb tandis qu'elle n'est pas observée pour les films de GeTe(111)/Si(111) (voir 7.2). La conservation de la brisure de symétrie est corroborée par les mesures de la partie 7.5.

Notons enfin que les niveaux 4d du Te et 5d du Ge rapportés dans le tableau 2 se déplacent progressivement vers des énergies de liaison plus faibles lorsque l'épaisseur du film est réduite. Cela semble contradictoire avec le dopage de type *n* du Sb dans les films GeTe rapporté dans les références [131] [132]. Au-delà des possibles effets de courbure de bandes, nous supposons que la concentration de défauts de Ge à l'interface est significativement plus élevée que dans le GeTe massif et ne peut pas être entièrement compensée par la substitution de Sb.

7.5. Mesure de la courbure de Berry

Pour valider la persistance de l'effet Rashba, ainsi que la ferroélectricité, dans les films ultra-minces de GeTe, nous avons cherché à confirmer la présence de la brisure de la symétrie d'inversion, directement liée à ces deux effets. Rappelons que cette brisure de symétrie se manifeste par le décalage par rapport à la position centrale de l'atome de Te à l'intérieur de la maille rhomboédrique de GeTe. Pour cela, nous avons réalisé par ARPES des mesures de la courbure de Berry qui, comme nous allons le voir, est reliée à la brisure de symétrie d'inversion [133].

La courbure de Berry [134] est une manifestation locale des propriétés géométriques de la fonction d'onde d'un cristal. Elle reflète la manière dont l'état quantique d'un système évolue en réponse à des variations de paramètres externes. Dans le cas d'un cristal, lorsque l'Hamiltonien évolue adiabatiquement, la fonction d'onde peut acquérir un terme de phase (géométrique) supplémentaire, s'exprimant comme : $\Psi_k^n(r) = e^{i\gamma_n}\, e^{ik.r} u_k^n(r)$, où n est l'indice du niveau d'énergie, k le vecteur d'onde, et $u_k^n(r)$ une fonction de même périodicité que le cristal (voir 5.3). La phase $\gamma_n(k)$ est connue sous le nom de phase de Berry. Mathématiquement, elle est définie par :

$$\gamma_n(k) = \oint_C A_n(k)dk$$

avec C un contour fermé dans l'espace des k et $A_n(k)$ la connexion de Berry. Cette dernière décrit la phase acquise localement par la fonction d'onde en raison de déplacements dans l'espace des k et est définie par :

$$A_n(k) = i\langle u_k^n|\nabla_k|u_k^n\rangle$$

La courbure de Berry est alors définie par le rotationnel de la connexion de Berry :

$$\Omega_n(k) = \nabla_k \times A_n(k)$$

Dans un système possédant une symétrie d'inversion, la courbure de Berry est invariante, selon cette transformation, dans l'espace des k, soit :

$$\Omega_n(-k) = \Omega_n(+k)$$

Dans un système présentant une brisure de la symétrie d'inversion, la courbure de Berry varie dans l'espace des k, soit :

$$\Omega_n(-k) \neq \Omega_n(+k)$$

Expérimentalement, il a été établi que la courbure de Berry présentait la même évolution dans l'espace des k que le moment angulaire orbital local (L) (auquel est sensible la photoémission) et l'intensité dichroïque circulaire (I_{CD}) obtenue par ARPES, dans des échantillons exfoliés de WSe_2 (figure 95) [135]. Soit : $\Omega_n(k) \propto I_{CD}$.

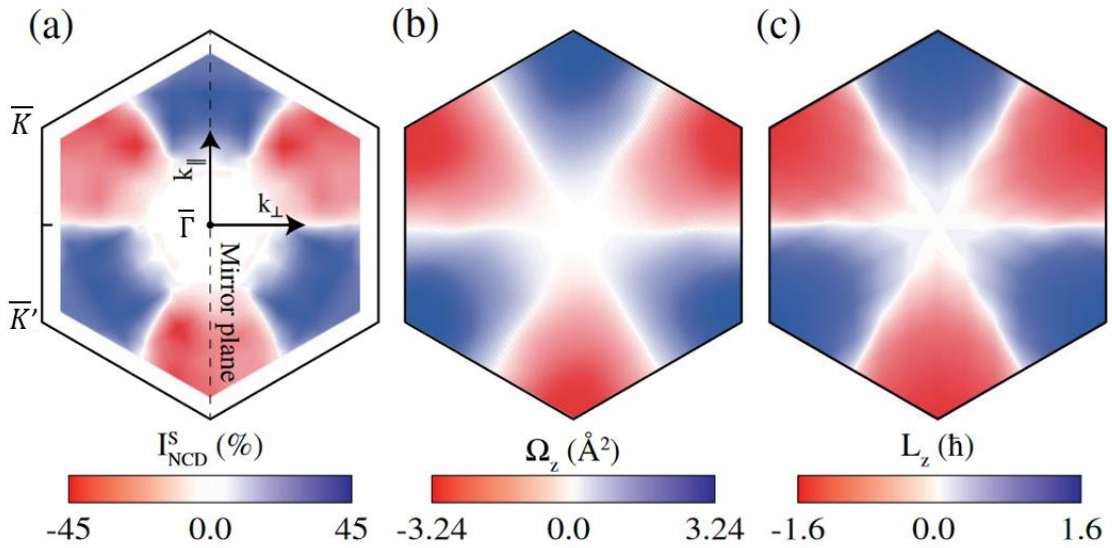


Figure 95 : Relation linéaire entre l'intensité dichroïque circulaire, la courbure de Berry et le moment angulaire orbital dans WSe_2 [140]. (a) Mesure expérimentale de l'intensité dichroïque circulaire (I^S_{NCD}) au niveau de la zone de Brillouin. (b) Courbure de Berry (Ω_Z) calculée. (c) Moment angulaire orbital calculé (L_Z).

Le signal dichroïque circulaire correspond à une différence d'intensités ARPES obtenue en utilisant des photons polarisés circulairement droit et gauche. En d'autres termes, il est possible de déterminer grâce à des mesures de CD-ARPES un signal proportionnel à la courbure de Berry et donc de mettre en évidence une brisure de symétrie d'inversion ainsi que la présence d'une polarisation ferroélectrique [135] [136].

L'intensité dichroïque circulaire (I_{CD}) est obtenue en faisant la différence entre l'intensité mesurée pour la polarisation circulaire droite (I_D) et la polarisation circulaire gauche (I_G) :

$$I_{CD} = I_D - I_G$$

Cette intensité peut être décomposée en deux contributions. La contribution symétrique :

$$I_{CD}^{sym} = \frac{I_{CD}(+k) + I_{CD}(-k)}{2} \sim Courbure\ de\ Berry$$

Et la contribution antisymétrique :

$$I_{CD}^{asym} = \frac{I_{CD}(+k) - I_{CD}(-k)}{2} \sim effets\ géométriques$$

Grâce à ces décompositions, nous pouvons discriminer la contribution du moment angulaire orbital de la contribution des effets géométriques de l'expérience de dichroïsme

circulaire [137]. En effet, lorsque le plan d'incidence (défini par le faisceau de photons incidents et la normale à la surface) coïncide avec un plan miroir du cristal (voir figure 96 (a)), les effets géométriques dépendent de la contribution antisymétrique tandis que le moment angulaire orbital, et donc la signature de la courbure de Berry, est contenue dans la contribution symétrique [135].

Dans le cas d'un échantillon présentant une brisure de symétrie d'inversion, le signe de la courbure de Berry étant opposé entre les points de symétrie $\overline{K}$ et $\overline{K}'$ (voir figure 95), nous devrions observer une inversion de l'intensité dichroïque entre les mesures le long des chemins $\overline{K}$- $\overline{K}$ et $\overline{K}'$- $\overline{K}'$ de l'espace réciproque. Expérimentalement, pour passer d'une mesure le long de la direction $\overline{K}$- $\overline{K}$ à la direction $\overline{K}'$- $\overline{K}'$, il suffit en principe de tourner l'échantillon de 180° autour de la normale à la surface. Cependant, le dispositif expérimental de la ligne CASSIOPEE ne permet pas d'effectuer une telle rotation (voir figure 96 (b)). Nous avons alors utilisé, lors de la croissance des échantillons, des substrats de Si(111) coupés dans la direction [11$\bar{2}$] dont les deux morceaux sont tournés de 180° l'un par rapport à l'autre. Cela permet, en plaçant les échantillons tête-bêche sur le manipulateur ARPES, d'avoir accès aux deux directions $\overline{K}$- $\overline{K}$ et $\overline{K}'$- $\overline{K}'$ pour une même configuration expérimentale (voir figure 96 (b)) et ainsi, par simple translation sur l'axe *x*, de mesurer dans les deux directions en s'affranchissant de tout effet géométrique potentiel.

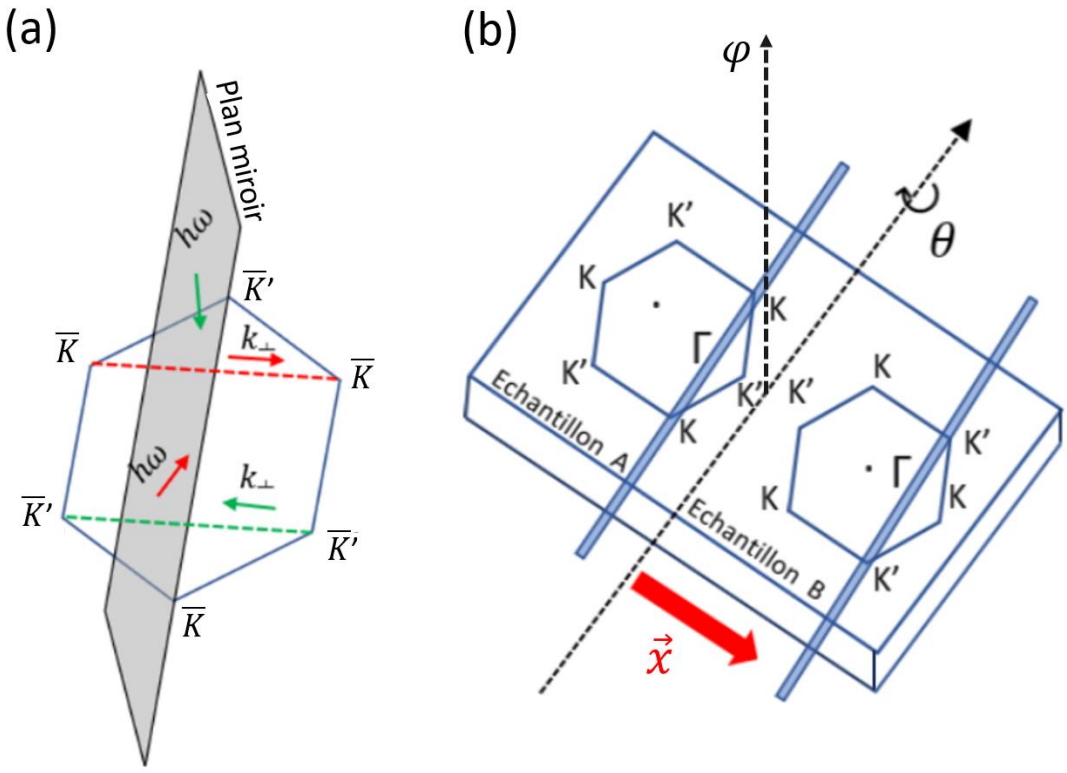


Figure 96 (a) Schéma de la géométrie expérimentale utilisée avec la surface de la zone de Brillouin du GeTe. Les photons incidents passent par le plan miroir de l'échantillon. (b) Schéma de deux échantillons montés tête-bêche.

La figure 97 (a), montre le spectre ARPES du GeTe, dans la direction $\overline{K}$- $\overline{K}$, obtenu par sommation des spectres mesurés dans les directions $\overline{K}$- $\overline{K}$ et $\overline{K}'$- $\overline{K}'$, à l'aide d'une lumière ayant une polarisation circulaire droite (figure 97 (b, c)) puis gauche (figure 97 (b', c')), pour un échantillon de 400nm d'épaisseur de GeTe. Le calcul DFT dans la direction $\overline{K}$- $\overline{K}$ de l'espace réciproque, nous permettent d'identifier les états de volumes (figure 97 (d)) et de surface (figure 97 (e)). Ces calculs sont réalisés à partir d'un slab de 5nm de GeTe terminé d'une couche de Te supplémentaire. La figure 97 (d) est une projection de la densité d'états au centre du slab (bicouche centrale de GeTe), ce qui permet de mettre en évidence les états de volumes. La figure 97 (e) est une projection de la densité d'états à la surface (dernière bicouche de GeTe), ce qui permet de mettre en évidence les états de surface.

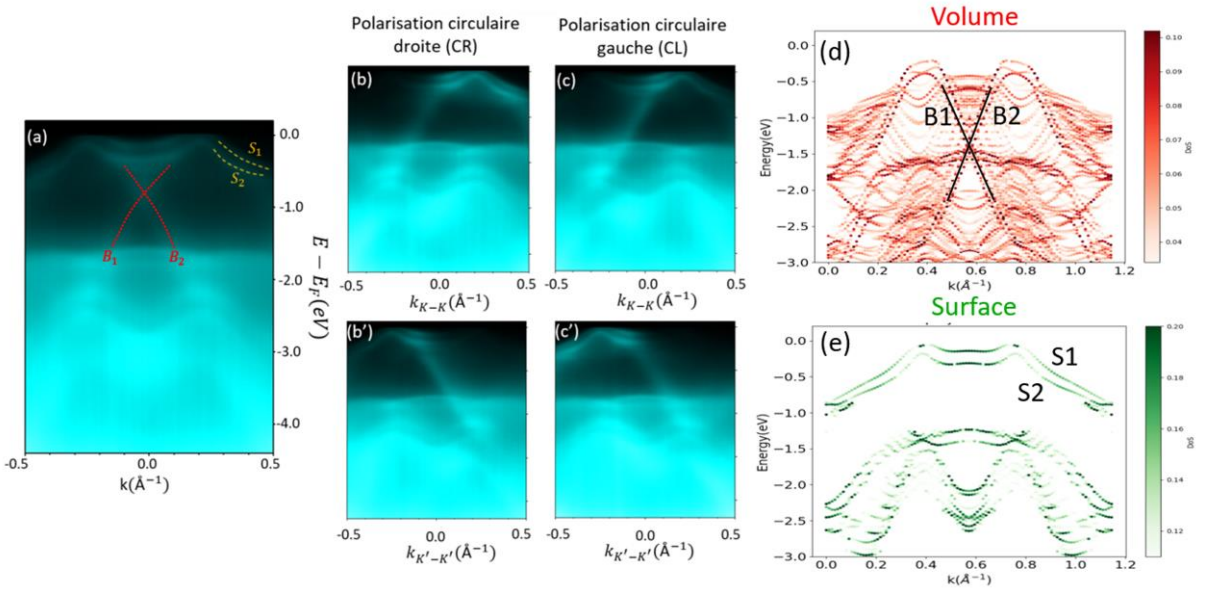


Figure 97 : (a) Spectre reconstruit par sommation des spectres ARPES mesurés, avec une énergie de photons de 25 eV, sur un échantillon de GeTe de 400 nm d'épaisseur, dans la direction $\overline{K}$- $\overline{K}$ avec une polarisation circulaire droite (CR) (b) et circulaire gauche (CL) (c), et dans la direction $\overline{K}'$- $\overline{K}'$ avec une polarisation CR (b') et CL (c'). Calculs DFT des états de volumes (d) et de surface (e) d'un slab de 5nm de GeTe terminé d'une couche supplémentaire de Te.

La figure 98 montre les contributions symétriques des intensités dichroïques mesurées pour des échantillons de 400nm (jouant le rôle d'un échantillon témoin), de 20 nm, de 5nm et un échantillon ultra mince de 2nm d'épaisseur. Les contributions, obtenues le long de la direction $\overline{K}$- $\overline{K}$, pour ces différentes épaisseurs, sont montrées respectivement en (a), (b), (c) et (d), et celle obtenue le long de la direction et $\overline{K}'$- $\overline{K}'$ en (a'), (b'), (c') et (d').

Pour l'échantillon de 400nm on observe un changement de signe de la composante symétrique de l'intensité dichroïque, des états de volume, entre les deux directions. Cela signifie que la courbure de Berry change de signe entre les points de symétrie $\overline{K}$ et $\overline{K}'$.

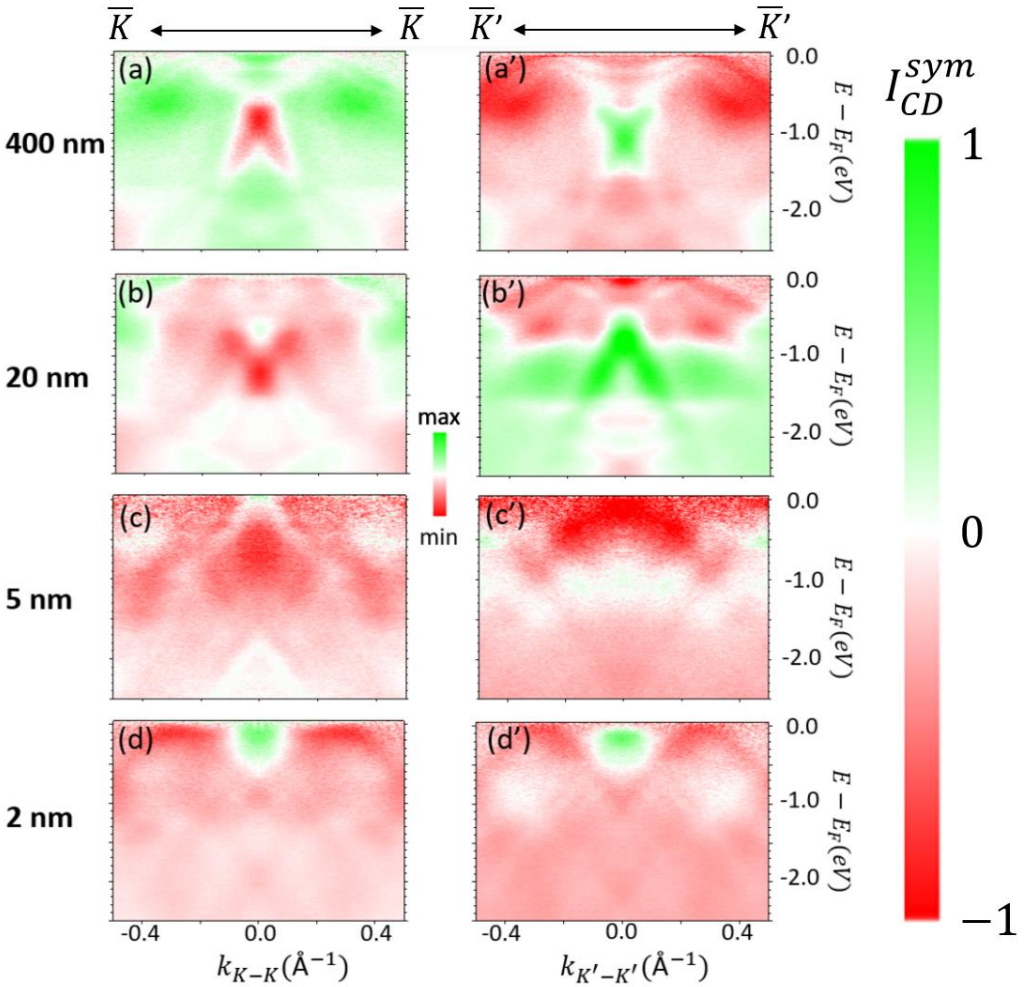


Figure 98 : Mesure de l'intensité dichroïque circulaire dans les films de GeTe : Composante symétrique de l'intensité dichroïque circulaire mesurée par CD-ARPES, le long de la direction $\overline{K}$- $\overline{K}$ pour des échantillons de 400 nm (a), 20 nm (b), 5 nm (c) et 2 nm (d) d'épaisseur, et le long de la direction $\overline{K}'$- $\overline{K'}$ respectivement (a'), (b'), (c') et (d').

Ce résultat attendu, est dû à la présence de la brisure de symétrie d'inversion de la maille de GeTe et confirme la possibilité de déterminer la présence de cette brisure de symétrie dans les films de GeTe. Cette inversion de l'intensité dichroïque se retrouve également pour l'échantillon de 20 nm d'épaisseur. Cela confirme la présence de la brisure de symétrie d'inversion jusqu'à au moins 20 nm d'épaisseur de GeTe.

Pour les échantillons de 5 nm et 2 nm d'épaisseur, on n'observe pas ce changement de signe de la composante symétrique de l'intensité dichroïque entre les deux chemins dans l'espace réciproque. Cela pourrait signifier le retour d'une symétrie d'inversion, ce qui aurait pour conséquence une suppression de la ferroélectricité et de l'effet Rashba dans les couches ultra-minces de GeTe. Cependant, les mesure ARPES, discutées plus tôt, montrent qu'à 5nm l'effet Rashba est toujours présent à 5nm et semble persister à 2nm ce qui signifierait également la présence d'une brisure de symétrie d'inversion.

La mesure d'une courbure de Berry identique en apparence sur les chemins $\overline{K}$- $\overline{K}$ et $\overline{K}$'- $\overline{K}'$ peut également être due à la présence de domaines miroirs, présents à environ 40% dans les échantillons de 2nm et à environ 30% pour les échantillons de 5 nm (voir 3.9). En effet, la taille du faisceau de photons incident (300x300 μm^2) étant supérieure à la taille des domaines dans les couches de GeTe (~100nm^2 [23]), mesurer la courbure de Berry pour un échantillon présentant des domaines miroirs (pour lesquels le réseau cristallin est tourné dans le plan de 180°) revient à mesurer simultanément le long des directions $\overline{K}$- $\overline{K}$ et $\overline{K}$'- $\overline{K}'$. Les contributions des deux chemins à la mesure de la courbure de Berry s'additionnent donc et réintroduisent de manière artificielle une symétrie d'inversion se manifestant par le non-changement de signe de la courbure de Berry observée entre les points de symétrie $\overline{K}$ et $\overline{K}$'.

Pour vérifier cela, des mesures de signal dichroïque circulaire, sur des échantillons de GeTe déposés sur des substrats vicinaux de Si(111)-Sb, ont été réalisées. Les substrats vicinaux ont un angle de "miscut" de 4° par rapport au plan (111) ce qui génère une forte densité de marches atomiques à la surface des substrats. Il a été montré que la croissance sur surface vicinale réduit fortement la quantité de domaines miroirs, la croissance mono-domaine étant favorisée en bord de marche [130].

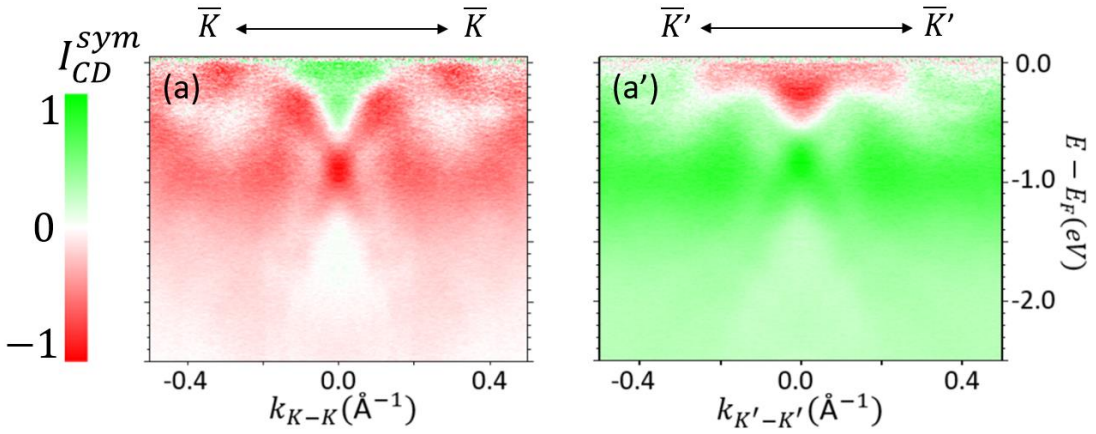


Figure 99 : Signaux dichroïques symétriques mesurés dans les directions $\overline{K}$- $\overline{K}$ (a) et $\overline{K}$'- $\overline{K}'$ (a') de la zone de Brillouin d'un échantillon de GeTe de 3 nm d'épaisseur déposé sur le substrat vicinal.

La figure 99 montre la composante symétrique du signal dichroïque mesurée pour un échantillon de 3 nm de GeTe sur substrat vicinal. Nous observons une inversion de la composante symétrique du signal dichroïque entre les directions $\overline{K}$- $\overline{K}$ et $\overline{K}'$- $\overline{K}'$, indiquant un changement de signe de la courbure de Berry entre les points $\overline{K}$ et $\overline{K}'$. Ces mesures montrent également que la brisure de symétrie d'inversion du GeTe est au moins présente jusqu'à une épaisseur de 3 nm et que l'apparente non-inversion de courbure de Berry des échantillons ≤ 5nm déposés sur Si(111)-Sb (figure 98 (c, c')) est due à la présence des domaines miroirs. La persistance de la symétrie d'inversion pour des échantillons plus fins et la présence d'une éventuelle limite en épaisseur restent à étudier. Nous pouvons

toutefois supposer qu'une brisure de symétrie d'inversion est présente jusqu'au moins 1nm, en considérant la persistance de l'effet Rashba observée avec les mesures ARPES (partie 7.2).

7.6. Conclusion

Pour conclure, l'évolution de la structure de bandes électronique en fonction de l'épaisseur des films de GeTe(111) déposés sur Si(111)-Sb a été caractérisée par XPS et ARPES et avec l'appui de calculs DFT et TB.

La constante de Rashba et la masse effective des porteurs ont été déterminées à partir des mesures ARPES et des simulations numériques. Nos résultats suggèrent que l'effet Rashba géant persiste jusqu'à une épaisseur de films de GeTe sur Si(111)-Sb de 1 nm, avec une constante de Rashba similaire à celle du volume. L'influence du Sb sur les propriétés électroniques a été étudiée. En compensant les lacunes de Ge, la substitution de Sb permet de maintenir les propriétés électroniques intrinsèques du GeTe en maintenant la brisure de symétrie d'inversion de la maille. Le Sb est progressivement incorporé dans GeTe et n'est pas détecté au-dessus de 5 nm.

La texture en spin de films de GeTe d'une épaisseur de 5nm a été mesurée grâce à des mesures de photoémission résolues en spin. Une polarisation en spin de 18% a été mesurée. Cette valeur est élevée, quasiment le double de celle mesurée par Rinaldi *et al*. [9] dans des films de 23nm, rendant les films de 5nm de GeTe prometteurs pour la conversion spin charge notamment.

Nous avons étudié la présence d'une brisure de symétrie d'inversion dans les films de GeTe sur Si(111)-Sb à l'aide de mesures de CD-ARPES. Le changement de signe de la courbure de Berry entre les points de haute symétrie $\overline{K}$ et $\overline{K'}$ pour les épaisseurs de films supérieures à 20nm confirme la présence d'une brisure de symétrie d'inversion dans ces échantillons. Ces mesures ne montrent pas de changement de signe de la courbure de Berry pour des épaisseurs de 5 nm et 2 nm suggérant un retour de la symétrie d'inversion.

Des mesures de CD-ARPES sur un échantillon de 3nm de GeTe sur substrat vicinal, réduisant fortement la présence de domaines miroirs, ont été réalisées et montrent un changement de signe de la courbe de Berry entre les points de haute symétrie $\overline{K}$ et $\overline{K'}$. Il est donc possible de conclure que la brisure de symétrie d'inversion et donc l'effet Rashba et la ferroélectricité sont conservés jusqu'à 3nm, en accord avec la littérature [43]. Par ailleurs, la courbure de Berry identique sur des chemins inéquivalents obtenue dans des échantillons ultra-minces sur Si(111)-Sb semble attribuée à la présence de domaines miroirs plutôt qu'à un retour de la symétrie d'inversion. Comme nous avons observé une persistance de l'effet Rashba jusqu'à 1nm d'épaisseur due aux états de volume du GeTe, il est raisonnable de penser que la ferroélectricité est également conservée dans cette gamme d'épaisseurs.

8. Propriétés électroniques des couches épitaxiales de WTe_2

Dans ce chapitre, nous investiguons les structures de bandes de monocouches et bicouches de WTe_2 épitaxiées. Notre étude débute par l'analyse des résultats obtenus par ARPES sur des échantillons monocouches au synchrotron SOLEIL, sur la ligne de lumière CASSIOPEE. Des résultats préliminaires obtenus sur la bicouche, sont ensuite présentés.

8.1. Monocouche de WTe_2

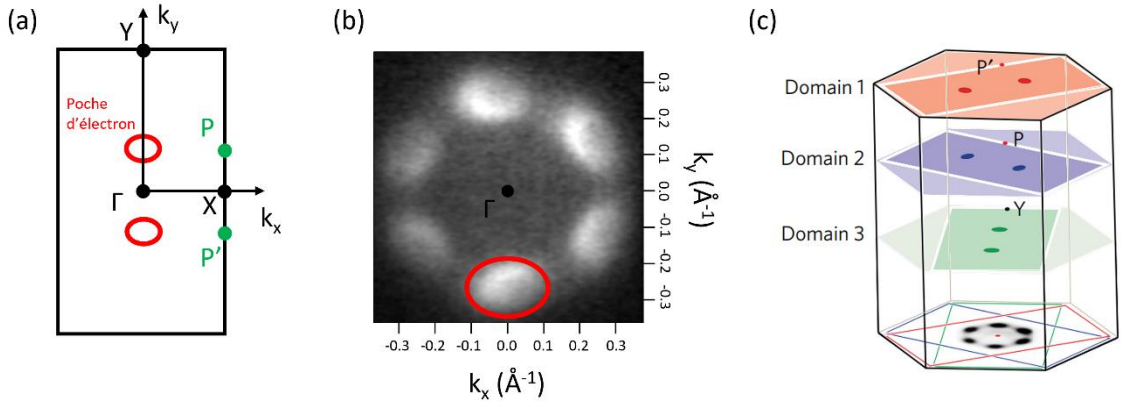


Figure 100 : (a) Zone de Brillouin du WTe_2. (b) Mesure expérimentale de la surface de Fermi de la monocouche de WTe_2 déterminée à 0.03 eV en dessous du niveau de Fermi. (c) surface de Fermi de la monocouche de WTe_2 mesuré dans [20] et les trois domaines équivalents du WTe_2.

La zone de Brillouin du WTe_2 est rappelée sur la figure 100 (a). Les positions des deux poches d'électrons du WTe_2 sont indiquées sur cette figure. La surface de Fermi de la monocouche de WTe_2, mesurée par ARPES, est montrée sur la figure 100 (b). On peut y observer six poches d'électrons. Pour un échantillon mono-domaine, la surface de Fermi ne devrait comporter que deux poches d'électrons alignées le long de la direction Γ-Y. La présence de ces six poches d'électrons indique que le film se compose de trois domaines équivalents. L'angle entre deux poches d'électrons voisines est de 60.5° $\pm$ 2° , indiquant que les domaines sont tournés de 120° les uns par rapport aux autres, comme observé par LEED (voir partie 3.2) et dans la référence [20]. Ainsi la superposition des poches d'électrons des différents domaines rectangulaires donne une surface de Fermi à six poches d'électrons (figure 100(c)).

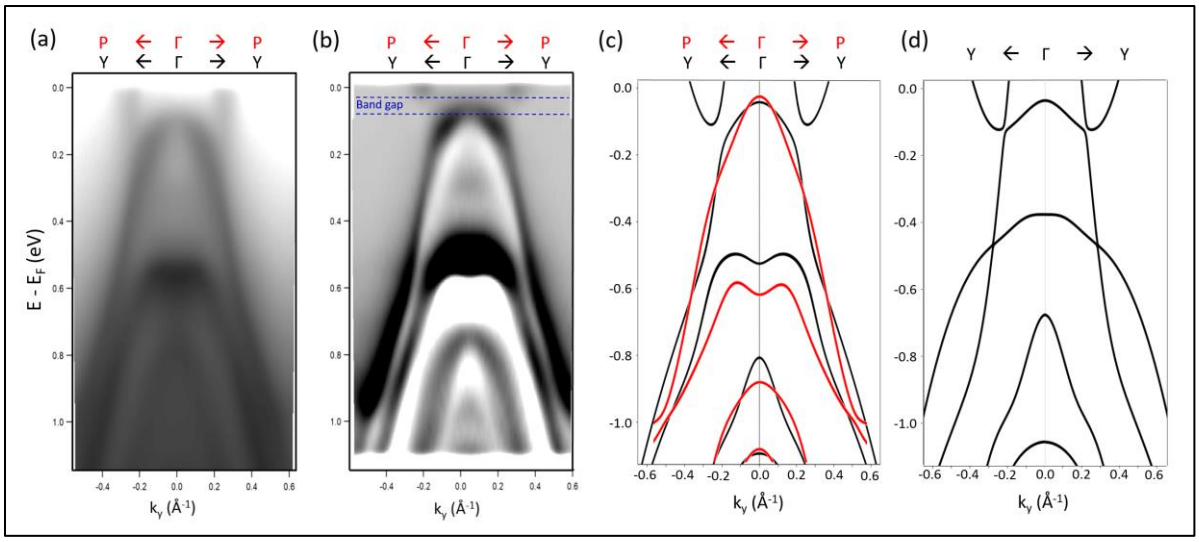


Figure 101 : Structure de bandes (a) et dérivée seconde de l'image (b) de la monocouche de WTe_2 mesuré par ARPES. Structures de bandes de la monocouche de WTe_2 calculées par DFT le long de la direction Γ-Y en noir et Γ-P en rouge avec couplage spin –orbite(c) et sans couplage spin-orbite long de la direction Γ-Y (d)

La direction Γ-Y a été privilégiée pour les mesures de structures de bandes du WTe_2 pour observer les poches d'électrons. La structure de bandes de la monocouche de WTe_2/graphène mesurée par ARPES le long de la direction Y-Γ-Y est montrée sur la figure 101 (a). La dérivée seconde de l'image, permettant de mieux distinguer l'emplacement des bandes (entre les changements de contraste blanc/noir de l'image) est montrée sur la figure 101 (b). Pour comparaisons, les structures de bandes de la monocouche de WTe_2 calculées par DFT le long de la direction Γ-Y et Γ-P sont également représentées sur la figure 101 (b). La structure de bandes de la direction Γ-P est également montrée car du fait de la présence des domaines, mesurer le long de la direction Γ-Y d'un des domaines revient inévitablement à mesurer également le long de la direction Γ-P(P') des autres domaines (voir figure 100 (c)).

La structure de bandes mesurée est en bon accord avec celle calculée par DFT et celles mesurées dans la littérature [20]. La structure de bandes mesurée le long du chemin de haute symétrie Γ-Y est principalement caractérisée par deux poches d'électrons et une poche de trous légèrement en dessous du niveau de Fermi.

La présence d'une bande interdite entre la poche de trous et d'électrons est observée sur les mesures ARPES. Lorsque nous examinons la dérivée seconde de l'image de la structure de bandes (figure 101 (b)), le gap devient plus discernable. Le gap mesuré depuis la dérivée seconde est de 56 ± 11meV. Cette valeur est en accord avec les valeurs précédemment mesurées dans la littérature [20]. On notera que le gap est bien sous-estimé par le calcul DFT en figure 101 (c). Ce gap, ouvert par l'interaction spin-orbite et où des états de bords non triviaux se croisent [63] [64], est caractéristique du caractère d'isolant topologique ou isolant à effet Hall quantique de spin (QSHI) de la monocouche de WTe_2 (voir partie 1.4.5). La figure 101 (d) montre la structure de bandes de la monocouche de WTe_2 calculée par DFT sans couplage spin-orbite. En l'absence de couplage spin-orbite, les poches d'électrons et de trous s'intersectent à $\sim 0.1 eV$ en dessous

du niveau de Fermi, indiquant que le gap disparaît. Ainsi, la mesure de ce gap consolide les preuves expérimentales de la nature de QSHI de la monocouche de WTe_2.

Les poches d'électrons sont légèrement en dessous du niveau de Fermi sur le spectre mesuré, avec une profondeur de 46 ± 5meV. Cette valeur représente une différence significative avec celle de la littérature pour le WTe_2 monocouche sur des bicouches de graphène [20] qui a été rapportée comme étant moins importante (26 meV). Cette différence peut être attribuée à un transfert de charges entre la couche de WTe_2 et le substrat, résultant en un dopage de type *n* accru pour le WTe_2 sur monocouche de graphène. Cette différence est en accord avec les calculs DFT effectués dans la référence [138].

Pour aller plus loin dans notre analyse, nous pouvons faire une estimation de la densité bidimensionnelle de porteurs de charge avec ces mesures ARPES dont l'expression dans le cas d'un gaz de fermions libres est :

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mathrm{m}^*}$$

Avec m^* la masse effective de l'électron. Comme vu précédemment, la surface de Fermi de la monocouche de WTe_2 est caractérisée par des poches d'électrons de forme ellipsoïdale (figure 100 (b)). Nous pouvons donc faire l'hypothèse d'une relation de dispersion paraboloïdale :

$$E(k) = \frac{\hbar^2 \mathrm{k_x}^2}{2m_\mathrm{x}} + \frac{\hbar^2 \mathrm{k_y}^2}{2m_\mathrm{y}}$$

Où $k^2 = \mathrm{k_x^2} + \mathrm{k_y}^2$ et $\mathrm{m_x}$ et $\mathrm{m_y}$ sont respectivement les masses effectives des électrons le long des directions k_x et k_y de l'espace réciproque. La transformation des coordonnées du système ellipsoïdal vers un système sphérique via la substitution $\mathrm{k}'_\alpha = \mathrm{k}_\alpha\sqrt{m_0/m_\alpha}$, où $\alpha = \mathrm{x, y}$ et $\mathrm{m}_0 = \sqrt{\mathrm{m_x m_y}}$ est la moyenne arithmétique des masses effectives, nous permet d'écrire la relation de dispersion sous une forme simplifiée :

$$E(k') = \frac{\hbar^2 \mathrm{k'}^2}{2m_0}$$

Où $\mathrm{k'}^2 = \mathrm{k}_\mathrm{x}'^2 + \mathrm{k}_\mathrm{y}'^2$. Ainsi, pour une telle relation de dispersion parabolique la densité de porteurs bidimensionnels $\mathrm{n_{2D}}$ est définie par :

$$\mathrm{n_{2D}} = \int_{\mathrm{E_{min}}}^{\mathrm{E_F}} f(E) g_{2D}(E) dE$$

Avec $f(E)$ la fonction de Fermi Dirac et $g_{2D}(E)$ la densité d'état bidimensionnelle du système. Ici, $g_{2D}(E)dE = \frac{1}{2\pi^2} 2\pi k dk$ et l'élément de surface $d^2k = 2\pi k dk$. En utilisant le changement de variables décrit précédemment, l'élément de surface

devient $d^2k\sqrt{m_x m_y/m_0^2}d^2k' = \sqrt{m_x m_y/m_0^2}2\pi k'dk'$. La densité de porteurs s'écrit alors comme une intégrale sur la variable k':

$$n_{2D} = \frac{1}{2\pi^2}\int_{E_{max}}^{E_F} f(E)\sqrt{m_x m_y/m_0^2}2\pi k'dk'$$

Or $dE(k') = \frac{\hbar^2}{m_0}k'dk'$ ce qui nous permet finalement de retourner à une densité de porteurs intégrée sur l'énergie :

$$n_{2D} = \frac{1}{\pi\hbar^2}\sqrt{m_x m_y}\int_{E_{min}}^{E_F} f(E)d(E) \qquad 8.1$$

Ici E_{min} correspond à l'énergie minimale de la poche d'électrons et E_F à l'énergie de Fermi.

La masse m_y des porteurs de charges est estimée d'après la courbure des poches d'électrons mesurées expérimentalement le long de la direction Γ-Y ajustée avec une relation de dispersion parabolique (voir figure 102 (a)). Nous obtenons $m_y = 0.094 \pm 0.028\, m_e$ (m_e est la masse de l'électron).

La masse effective m_x est déterminée à partir de la forme elliptique des poches d'électrons permettant de déterminer les deux points de la courbe de dispersion au niveau de Fermi, et de leurs profondeurs, supposées égales au minimum d'énergie des poches d'électrons du spectre ARPES de la figure 101 (b), donnant le point du minimum de la relation de dispersion. Une interpolation parabolique est ensuite réalisée entre ces points (voir figure 102 (b)). La masse effective correspondant à la courbure des poches d'électrons le long de la direction Γ-X est estimée comme étant $m_x = 0.237 \pm 0.032\, m_e$.

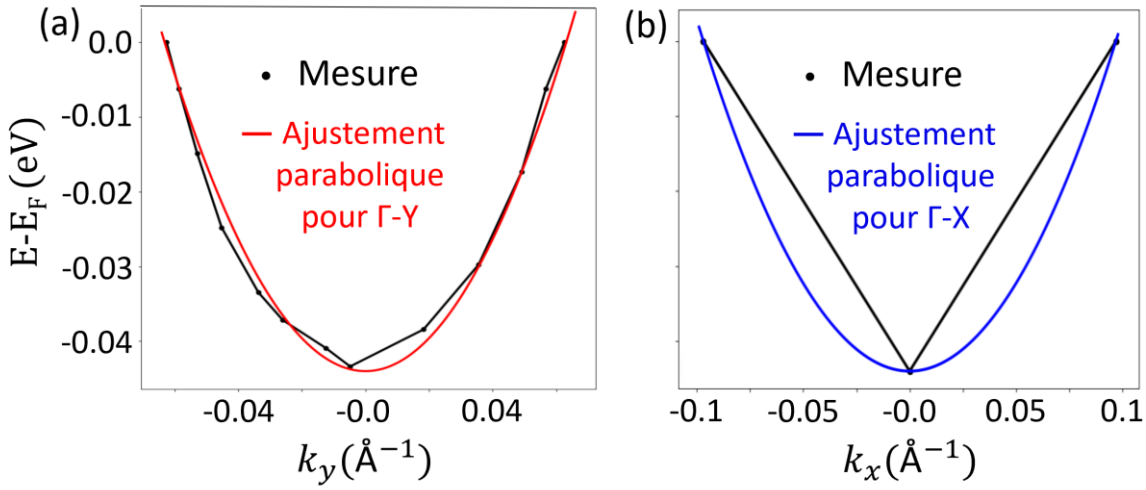


Figure 102 : Ajustement parabolique des relations de dispersions, le long de la direction Γ-Y (a) et Γ-X (b), des poches d'électrons.

À l'aide des masses effectives déterminées expérimentalement et de l'équation 8.1, il est alors possible de déterminer la densité de porteurs 2D pour une seule poche d'électrons comme $n = 2.0 \pm 0.5 \times 10^{12} cm^{-2}$. Cette valeur dépasse la densité mesurée dans la littérature pour des échantillons de WTe_2 exfoliés [139] et est en bon accord avec les calculs sur WTe_2/graphène [138]. Cela soutient l'hypothèse d'un transfert de charges entre la couche de WTe_2 et le substrat de graphène. D'après la référence [138], ce transfert de charges est dû à une différence de travail de sortie des électrons entre la monocouche de WTe_2 (4,45 eV) et le graphène (4,40 eV) faisant que les électrons ont tendance à être transférés du graphène vers la monocouche de WTe_2 entrainant ainsi un léger dopage du type *n* du WTe_2.

8.2. Bicouche de WTe_2

La structure de bandes de la bicouche mesurée par ARPES le long de la direction Γ-Y est montrée sur la figure 103 (a). Les structures de bandes de la bicouche de WTe2 calculées par DFT le long des directions Γ-Y et Γ-P sont montrées sur la figure 103 (b) et correspondent bien à la mesure.

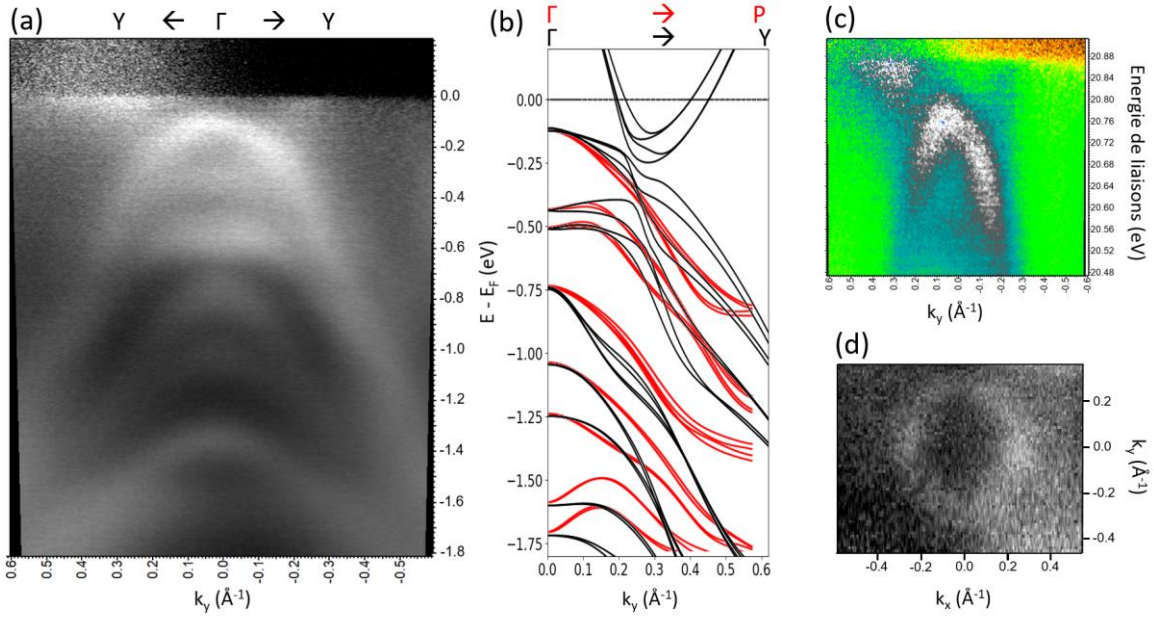


Figure 103 : Structures de bandes de la bicouche de WTe_2 mesurée par ARPES le long de la direction Y-Γ-Y (a) et calculée par DFT le long de la direction Γ-Y en noir et Γ-P en rouge (b). Agrandissement de la structure de bande proche du niveau de Fermi pour mettre en évidence les poches d'électrons (c). Mesure expérimentale de la surface de Fermi de la bicouche de WTe_2 déterminée à 0.02 eV en dessous du niveau de Fermi.

Les poches d'électrons sont toujours visibles légèrement en dessous du niveau de Fermi. Cependant, le spectre ARPES de la bicouche n'est pas d'aussi bonne qualité que celui de la monocouche, ce qui est attribué à une oxydation de l'échantillon mesuré. Un

contraste différent que celui de la figure 103 (a) et un zoom proche du niveau de Fermi permet de mieux distinguer l'une des poches d'électrons (figure 103 (c)) dont l'intensité est la plus importante. On suppose que la différence d'intensité entre les deux poches d'électrons est due à une inclinaison de l'échantillon pendant la mesure.

Ces mesures ne permettent pas de discerner si les bandes ont subi une levée de dégénérescence bien que les calculs ARPES le prédisent (voir 6.3.1). D'après la DFT, la séparation en énergie de la première paire de bande formant la poche d'électrons est $E_{R1}^{BC} = 0.0345\ eV$(voir 6.3.1). La résolution énergétique de l'analyseur (18meV) devrait permettre la résolution de cette paire de bandes, pour un échantillon de meilleure qualité, nous donnant une première confirmation de la levée de dégénérescence en spin des états électroniques de la bicouche de WTe_2. Pour les bandes de valence, la superposition avec des bandes dans la direction Γ-P rend les choses plus compliquées. Cependant, des mesures SARPES peuvent être réalisées pour confirmer la polarisation en spin de la structure de bandes.

La différence d'énergie mesurée entre le haut de la poche de trous et le bas de la poche d'électrons est de 10 ± 6 meV. Il est difficile de dire si un gap énergétique est toujours présent pour la bicouche du fait de l'incertitude de mesure. Cependant s'il reste présent, il est clair que le gap diminue par rapport à la monocouche, ce qui est en accord avec des mesures réalisées sur des bicouches exfoliées de WTe_2 [139].

Le minimum de la poche d'électrons est à 56 ± 6meV en dessous du niveau de Fermi ce qui suggère également un transfert de charges entre le graphène et le WTe_2 pour la bicouche. De la même façon que pour la monocouche, avec la mesure de la surface de Fermi (figure 103 (d)) et de la structure de bandes dans la direction Γ-Y (figure 103 (c)), la densité de porteurs de charges bidimensionnelles de la bicouche peut être estimée.

La masse effective mesurée le long de la direction Γ -Y est $m_y = 0.09 \pm 0.04\ m_e$ et celle le long de la direction Γ -X $m_x = 0.23 \pm 0.07\ m_e$. Ces masses effectives sont similaires à celles mesurées pour la monocouche. Nous avons estimé, à l'aide de ces masses effectives, la densité de porteurs de charges de la bicouche à $n = 3.1 \pm 0.7 \times 10^{12} cm^{-2}$ pour chaque poche d'électrons. Cette valeur est plus élevée que pour la monocouche, ce qui est en accord avec la valeur rapportée sur des bicouches exfoliées de WTe_2 $n \approx 3.6 \times 10^{12} cm^{-2}$ [139].

8.3. Conclusions

Nous avons investigué les structures électroniques de la monocouche et de la bicouche de WTe_2 par ARPES. Les structures de bandes des deux échantillons sont consistantes avec la littérature. Les mesures ARPES sur la monocouche ont mis en évidence la présence d'un gap énergétique caractéristique de la nature d'isolant topologique du WTe_2. Nous avons mesuré un niveau de Fermi plus haut en énergie que dans la littérature pour la monocouche de WTe_2 suggérant un transfert de charges entre la couche de WTe_2 et le

substrat de graphène, résultant en un dopage de type *n*. Finalement, la densité de porteurs de charges bidimensionnelles de la monocouche a été estimée, confirmant un dopage de type *n*. Des résultats préliminaires sur la bicouche de WTe_2 ont également été obtenus. Nous avons mesuré la structure de bandes de la bicouche et, de la même façon que pour la monocouche, nous avons estimé la densité de porteurs de charges de la bicouche et obtenu des résultats en accord avec la littérature.

D'autres mesures ARPES sur des échantillons bicouches de meilleures qualités sont nécessaires pour confirmer la levée de dégénérescence des bandes en s'appuyant sur les calculs DFT. Des mesures sur des échantillons plus épais sont également nécessaires pour déterminer expérimentalement l'épaisseur permettant la plus grande séparation en spin des bandes et déterminer notamment si un nombre de couches pair donne une telle séparation plus importante comme annoncée dans la littérature. Des mesures SARPES sont également envisagées dans le but de déterminer la polarisation en spin des bandes. De plus, des mesures de CD-ARPES pourraient permettre de déterminer si les échantillons de WTe_2 et notamment la monocouche sont ferroélectriques.

Conclusion générale

Ce travail de thèse s'est basé sur l'étude de deux matériaux prometteurs pour contrôler un transport dépendant du spin via la polarisation ferroélectrique : le WTe_2 (TMDC avec une brisure de symétrie d'inversion et un fort couplage spin-orbite) et le α-GeTe (premier membre de la famille des FERSCs). Au cours de cette thèse, il a été question de développer la croissance épitaxiale du WTe_2 et d'étudier les propriétés électroniques du WTe_2 et du α-GeTe par spectroscopie de photoélectrons (ARPES, SAPRES, CD-ARPES). En outre, l'étude des propriétés électroniques s'est appuyée sur des simulations numériques basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et le modèle des liaisons fortes (TB).

Concernant le WTe_2, nous avons développé la croissance de films minces par épitaxie par jet moléculaire (MBE). Nous avons trouvé les conditions permettant une croissance cristalline et stœchiométrique pour des films multicouches et monocouche. Les films minces ont été caractérisés par RHEED, TEM, spectroscopie Raman, mettant en évidence une phase T_d, et par microscopie à effet tunnel (STM). La présence de domaines rotationnels et leurs orientations sur graphène ont été mises en évidence par RHEED et LEEM. Nous avons mis en évidence que le contrôle de la densité de nucléation permet de contrôler la croissance latérale et verticale des îlots de WTe_2. Plus précisément, réduire la densité de nucléation avec la réduction du flux de métal (W) permet d'augmenter la taille des îlots. Ainsi, nous avons obtenu des îlots avec une taille latérale de 110 nm, 3 fois plus importante que dans la littérature. Augmenter la densité de nucléation, en réduisant la taille des îlots, permet d'avoir une croissance couche par couche. Nous avons obtenu des îlots purement monocouches pour une taille latérale d'environ 30 nm. La limite de taille pour laquelle la croissance se fait couche par couche reste cependant à déterminer. En outre, en analysant la nucléation du WTe_2, la taille d'îlot critique et l'énergie de diffusion du WTe_2 sur graphène ont été déterminées. L'élaboration d'un modèle analytique a permis de prédire la taille latérale moyenne des îlots de WTe_2 en fonction des conditions de croissance et du recouvrement.

De premières mesures de structures de bandes sur les échantillons de WTe_2 épitaxiés, monocouche et bicouches, ont été réalisées. Ces mesures ont mis en évidence une bande interdite entre les niveaux de valence et de conduction du WTe_2, caractéristique d'un isolant topologique. La largeur de cette bande interdite diminue pour la bicouche. Un transfert de charges entre le graphène et le WTe_2, résultant en un dopage de type *n* du WTe_2 a également été observé. En outre, les calculs DFT ont mis en évidence le fait que la polarisation en spin des bandes du WTe_2 est plus importante pour un nombre de couches pair. Pour vérifier cela, des mesures ARPES haute résolution et SARPES, sur des échantillons de différentes épaisseurs, sont en perspectives. Des mesures de CD-ARPES sont également envisagées dans le but d'étudier la ferroélectricité des couches de WTe_2.

Le développement d'un modèle de liaisons fortes pour le WTe_2, qui permettrait d'approfondir notre compréhension de la structure électronique est aussi envisagé.

Concernant le GeTe, nous avons développé un modèle de liaisons fortes, dans le but de faciliter la compréhension de la physique dans GeTe. L'aspect principal a été l'étude expérimentale de l'effet de l'épaisseur des films minces sur l'effet Rashba et la ferroélectricité. Cette étude s'est appuyée sur des calculs DFT réalisés au cours de la thèse et du modèle TB développé. Nous avons mis en évidence, par les mesures ARPES, couplées aux calculs DFT, la conservation d'un effet Rashba géant jusqu'à l'épaisseur du nanomètre, grâce à l'ajout d'une couche d'antimoine interfaciale entre le GeTe (111) et le substrat de Si(111). Les calculs DFT ont montré que les états responsables de l'effet Rashba restent les états de volume. L'ajout de la couche d'antimoine permet de conserver une valeur de constante Rashba géante dans GeTe, lorsque l'épaisseur du film diminue. Notre hypothèse est que la couche d'antimoine permet de conserver la brisure de symétrie d'inversion en comblant les lacunes de Ge lors des premiers stades de croissance par incorporation du Sb dans le GeTe. Cette hypothèse est corroborée par des mesures XPS. Des calculs DFT/TB introduisant du Sb dans la maille de GeTe permettrait également de corroborer notre hypothèse. Avec des mesures SARPES, nous avons montré que la polarisation en spin des bandes des films de 5 nm de GeTe/Si(111)-Sb est presque deux fois supérieure à celle mesurée dans la littérature. Cela fait que, cette épaisseur est idéale pour la conversion spin-charge. L'évolution du signe de la courbure de Berry dans les films de GeTe a été mesurée par CD-ARPES. Ces mesures ont permis de mettre en évidence la persistance de la brisure de symétrie d'inversion, dans les films minces de GeTe/Si(111)-Sb, jusqu'à une épaisseur de 3 nm. Pour cela, des substrats vicinaux, réduisant fortement la quantité de domaines miroirs dans le GeTe, ont été utilisés. Nous avons supposé, en tenant compte de la persistance de l'effet Rashba, que la brisure de symétrie d'inversion est également présente pour des épaisseurs de 2 nm et 1 nm. Des mesures de CD-ARPES sur substrat vicinaux pour ces épaisseurs sont envisageables pour confirmer cela.

Bibliographies

[1] S. A. Wolf *et al.*, « Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future », *Science*, vol. 294, nº 5546, p. 1488-1495, nov. 2001, doi: 10.1126/science.1065389.

[2] I. Žutić, J. Fabian, et S. Das Sarma, « Spintronics: Fundamentals and applications », *Rev Mod Phys*, vol. 76, nº 2, p. 323-410, avr. 2004, doi: 10.1103/RevModPhys.76.323.

[3] M. N. Baibich *et al.*, « Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices », *Phys Rev Lett*, vol. 61, nº 21, p. 2472-2475, nov. 1988, doi: 10.1103/PhysRevLett.61.2472.

[4] S. Manipatruni, D. E. Nikonov, et I. A. Young, « Beyond CMOS computing with spin and polarization », *Nat. Phys.*, vol. 14, nº 4, p. 338-343, avr. 2018, doi: 10.1038/s41567-018-0101-4.

[5] E. I. Rashba et V. I. Sheka, « Symmetry of Energy Bands in Crystals of Wurtzite Type II. Symmetry of Bands with Spin-Orbit Interaction Included. », *New J Phys 17 050202 Orig. Publ. Fiz Tverd Tela Collect. Pap. 2 62–76 1959*.

[6] « Soviet Physics Solid State, Ussr, 13(12) :3023–3026, 1972 ».

[7] V. M. Edelstein, « Spin polarization of conduction electrons induced by electric current in two-dimensional asymmetric electron systems », *Solid State Commun.*, vol. 73, nº 3, p. 233-235, janv. 1990, doi: 10.1016/0038-1098(90)90963-C.

[8] D. Di Sante, P. Barone, R. Bertacco, et S. Picozzi, « Electric control of the giant Rashba effect in bulk GeTe. », *Adv. Mater. Deerfield Beach Fla*, vol. 25, nº 4, p. 509-513, janv. 2013, doi: 10.1002/adma.201203199.

[9] C. Rinaldi *et al.*, « Ferroelectric Control of the Spin Texture in GeTe », *Nano Lett.*, vol. 18, nº 5, p. 2751-2758, 2018, doi: 10.1021/acs.nanolett.7b04829.

[10] J. Krempaský *et al.*, « Operando Imaging of All-Electric Spin Texture Manipulation in Ferroelectric and Multiferroic Rashba Semiconductors », *Phys Rev X*, vol. 8, nº 2, p. 021067, juin 2018, doi: 10.1103/PhysRevX.8.021067.

[11] S. Varotto *et al.*, « Room-temperature ferroelectric switching of spin-to-charge conversion in germanium telluride », *Nat. Electron.*, vol. 4, nº 10, p. 740-747, oct. 2021, doi: 10.1038/s41928-021-00653-2.

[12] J. A. Wilson et A. D. Yoffe, « The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties », *Adv. Phys.*, vol. 18, nº 73, p. 193-335, mai 1969, doi: 10.1080/00018736900101307.

[13] B. Feng *et al.*, « Spin texture in type-II Weyl semimetal WTe 2 », *Phys. Rev. B*, vol. 94, nº 19, p. 195134, nov. 2016, doi: 10.1103/PhysRevB.94.195134.

[14] P. K. Das *et al.*, « Layer-dependent quantum cooperation of electron and hole states in the anomalous semimetal WTe2 », *Nat. Commun.*, vol. 7, nº 1, p. 10847, févr. 2016, doi: 10.1038/ncomms10847.

[15] P. Sharma *et al.*, « A room-temperature ferroelectric semimetal », *Sci. Adv.*, vol. 5, nº 7, p. eaax5080, doi: 10.1126/sciadv.aax5080.

[16] Z. Fei *et al.*, « Ferroelectric switching of a two-dimensional metal », *Nature*, vol. 560, nº 7718, p. 336-339, août 2018, doi: 10.1038/s41586-018-0336-3.

[17] B. Zhao *et al.*, « Observation of charge to spin conversion in Weyl semimetal WTe 2 at room temperature », *Phys. Rev. Res.*, vol. 2, nº 1, p. 013286, mars 2020, doi: 10.1103/PhysRevResearch.2.013286.
[18] B. Zhao *et al.*, « Unconventional Charge–Spin Conversion in Weyl-Semimetal WTe 2 », *Adv. Mater.*, vol. 32, nº 38, p. 2000818, sept. 2020, doi: 10.1002/adma.202000818.
[19] H. Jafari, A. Roy, et J. Sławińska, « Ferroelectric control of charge-to-spin conversion in WTe 2 », *Phys. Rev. Mater.*, vol. 6, nº 9, p. L091404, sept. 2022, doi: 10.1103/PhysRevMaterials.6.L091404.
[20] S. Tang *et al.*, « Quantum spin Hall state in monolayer 1T'-WTe2 », *Nat. Phys.*, vol. 13, nº 7, p. 683-687, juill. 2017, doi: 10.1038/nphys4174.
[21] X. Yang *et al.*, « Three-Dimensional Limit of Bulk Rashba Effect in Ferroelectric Semiconductor GeTe », *Nano Lett.*, vol. 21, nº 1, p. 77-83, janv. 2021, doi: 10.1021/acs.nanolett.0c03161.
[22] R. Wang *et al.*, « Toward Truly Single Crystalline GeTe Films: The Relevance of the Substrate Surface », *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, nº 51, p. 29724-29730, déc. 2014, doi: 10.1021/jp507183f.
[23] B. Croes, « Croissance et ferroélectricité du GeTe sur Si (111) », 2022. [En ligne]. Disponible sur: http://www.theses.fr/2022AIXM0033/document
[24] Yu. A. Bychkov et É. I. Rashba, « Properties of a 2D electron gas with lifted spectral degeneracy », *Sov. J. Exp. Theor. Phys. Lett.*, vol. 39, p. 78, janv. 1984.
[25] G. Dresselhaus, « Spin-Orbit Coupling Effects in Zinc Blende Structures », *Phys. Rev.*, vol. 100, nº 2, p. 580-586, oct. 1955, doi: 10.1103/PhysRev.100.580.
[26] W. Han, Y. Otani, et S. Maekawa, « Quantum materials for spin and charge conversion », *Npj Quantum Mater.*, vol. 3, nº 1, p. 27, mai 2018, doi: 10.1038/s41535-018-0100-9.
[27] P. Noël, « Dynamical spin injection and spin to charge current conversion in oxide-based Rashba interfaces and topological insulators », 2019.
[28] M. I. Dyakonov, « Spin Hall Effect », 2012, doi: 10.48550/ARXIV.1210.3200.
[29] C. Chappert, A. Fert, et F. N. Van Dau, « The emergence of spin electronics in data storage », *Nat. Mater.*, vol. 6, nº 11, p. 813-823, nov. 2007, doi: 10.1038/nmat2024.
[30] C. Brüne *et al.*, « Evidence for the ballistic intrinsic spin Hall effect in HgTe nanostructures », *Nat. Phys.*, vol. 6, nº 6, p. 448-454, juin 2010, doi: 10.1038/nphys1655.
[31] J. Wunderlich *et al.*, « Spin Hall Effect Transistor », *Science*, vol. 330, nº 6012, p. 1801-1804, déc. 2010, doi: 10.1126/science.1195816.
[32] D. Wei, M. Obstbaum, M. Ribow, C. H. Back, et G. Woltersdorf, « Spin Hall voltages from a.c. and d.c. spin currents », *Nat. Commun.*, vol. 5, nº 1, p. 3768, avr. 2014, doi: 10.1038/ncomms4768.
[33] H. Djani *et al.*, « Rationalizing and engineering Rashba spin-splitting in ferroelectric oxides », *Npj Quantum Mater.*, vol. 4, nº 1, p. 51, sept. 2019, doi: 10.1038/s41535-019-0190-z.
[34] L. G. D. Da Silveira, P. Barone, et S. Picozzi, « Rashba-Dresselhaus spin-splitting in the bulk ferroelectric oxide BiAlO 3 », *Phys. Rev. B*, vol. 93, nº 24, p. 245159, juin 2016, doi: 10.1103/PhysRevB.93.245159.
[35] A. Schlieper, Y. Feutelais, S. G. Fries, B. Legendre, et R. Blachnik, « Thermodynamic evaluation of the Germanium — Tellurium system », *Calphad*, vol. 23, nº 1, p. 1-18, mars 1999, doi: 10.1016/S0364-5916(99)00012-7.
[36] K. Jeong *et al.*, « Evolution of crystal structures in GeTe during phase transition », *Sci. Rep.*, vol. 7, nº 1, p. 955, avr. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-01154-z.

[37] D. Kriegner *et al.*, « Ferroelectric Self-Poling in GeTe Films and Crystals », *Crystals*, vol. 9, nº 7, p. 335, juin 2019, doi: 10.3390/cryst9070335.
[38] M. J. Polking *et al.*, « Ferroelectric order in individual nanometre-scale crystals », *Nat. Mater.*, vol. 11, nº 8, p. 700-709, août 2012, doi: 10.1038/nmat3371.
[39] A. V. Kolobov *et al.*, « Ferroelectric switching in epitaxial GeTe films », *APL Mater.*, vol. 2, nº 6, p. 066101, juin 2014, doi: 10.1063/1.4881735.
[40] V. L. Deringer, M. Lumeij, et R. Dronskowski, « Ab Initio Modeling of α-GeTe(111) Surfaces », *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, nº 29, p. 15801-15811, juill. 2012, doi: 10.1021/jp304455z.
[41] L. V. Yashina, R. Püttner, V. S. Neudachina, T. S. Zyubina, V. I. Shtanov, et M. V. Poygin, « X-ray photoelectron studies of clean and oxidized α-GeTe(111) surfaces », *J. Appl. Phys.*, vol. 103, nº 9, p. 094909, mai 2008, doi: 10.1063/1.2912958.
[42] A. S. Frolov *et al.*, « Atomic and Electronic Structure of a Multidomain GeTe Crystal », *ACS Nano*, vol. 14, nº 12, p. 16576-16589, déc. 2020, doi: 10.1021/acsnano.0c05851.
[43] R. Wang *et al.*, « Formation of resonant bonding during growth of ultrathin GeTe films », *NPG Asia Mater.*, vol. 9, nº 6, p. e396-e396, juin 2017, doi: 10.1038/am.2017.95.
[44] R. Wang *et al.*, « Ordered Peierls distortion prevented at growth onset of GeTe ultra-thin films », *Sci. Rep.*, vol. 6, nº 1, p. 32895, sept. 2016, doi: 10.1038/srep32895.
[45] J. Nitta, T. Akazaki, H. Takayanagi, et T. Enoki, « Gate Control of Spin-Orbit Interaction in an Inverted I n 0.53 G a 0.47 As/I n 0.52 A l 0.48 As Heterostructure », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, nº 7, p. 1335-1338, févr. 1997, doi: 10.1103/PhysRevLett.78.1335.
[46] S. LaShell, B. A. McDougall, et E. Jensen, « Spin Splitting of an Au(111) Surface State Band Observed with Angle Resolved Photoelectron Spectroscopy », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, nº 16, p. 3419-3422, oct. 1996, doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3419.
[47] J. Krempaský *et al.*, « Disentangling bulk and surface Rashba effects in ferroelectric α -GeTe », *Phys. Rev. B*, vol. 94, nº 20, p. 205111, nov. 2016, doi: 10.1103/PhysRevB.94.205111.
[48] M. Liebmann *et al.*, « Giant Rashba-Type Spin Splitting in Ferroelectric GeTe(111) », *Adv. Mater.*, vol. 28, nº 3, p. 560-565, janv. 2016, doi: 10.1002/adma.201503459.
[49] C. Rinaldi *et al.*, « Evidence for spin to charge conversion in GeTe(111) », *APL Mater.*, vol. 4, nº 3, p. 032501, mars 2016, doi: 10.1063/1.4941276.
[50] J.-C. Rojas-Sánchez *et al.*, « Spin Pumping and Inverse Spin Hall Effect in Platinum: The Essential Role of Spin-Memory Loss at Metallic Interfaces », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 112, nº 10, p. 106602, mars 2014, doi: 10.1103/PhysRevLett.112.106602.
[51] T. Jungwirth, J. Wunderlich, et K. Olejník, « Spin Hall effect devices », *Nat. Mater.*, vol. 11, nº 5, p. 382-390, mai 2012, doi: 10.1038/nmat3279.
[52] H. Wang, P. Gopal, S. Picozzi, S. Curtarolo, M. Buongiorno Nardelli, et J. Sławińska, « Spin Hall effect in prototype Rashba ferroelectrics GeTe and SnTe », *Npj Comput. Mater.*, vol. 6, nº 1, p. 7, janv. 2020, doi: 10.1038/s41524-020-0274-0.
[53] F. Eberle, D. Schuh, B. Grünewald, D. Bougeard, D. Weiss, et M. Ciorga, « Controlled Rotation of Electrically Injected Spins in a Nonballistic Spin-Field-Effect Transistor », *Nano Lett.*, vol. 23, nº 11, p. 4815-4821, juin 2023, doi: 10.1021/acs.nanolett.3c00369.
[54] S. Datta et B. Das, « Electronic analog of the electro-optic modulator », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 56, nº 7, p. 665-667, févr. 1990, doi: 10.1063/1.102730.
[55] B. E. Brown, « The crystal structures of WTe_2 and high-temperature $MoTe_2$ », *Acta Crystallogr.*, vol. 20, nº 2, p. 268-274, févr. 1966, doi: 10.1107/S0365110X66000513.

[56] S.-Y. Xu *et al.*, « Electrically switchable Berry curvature dipole in the monolayer topological insulator WTe2 », *Nat. Phys.*, vol. 14, nº 9, p. 900-906, sept. 2018, doi: 10.1038/s41567-018-0189-6.
[57] X. Qian, J. Liu, L. Fu, et J. Li, « Title: Quantum Spin Hall Effect and Topological Field Effect Transistor in ».
[58] F. Zheng *et al.*, « On the Quantum Spin Hall Gap of Monolayer 1T′-WTe 2 », *Adv. Mater.*, vol. 28, nº 24, p. 4845-4851, juin 2016, doi: 10.1002/adma.201600100.
[59] Z. Fei *et al.*, « Edge conduction in monolayer WTe2 », *Nat. Phys.*, vol. 13, nº 7, p. 677-682, juill. 2017, doi: 10.1038/nphys4091.
[60] F.-X. Xiang *et al.*, « Thickness-dependent electronic structure in WTe 2 thin films », *Phys. Rev. B*, vol. 98, nº 3, p. 035115, juill. 2018, doi: 10.1103/PhysRevB.98.035115.
[61] X. Liu, Y. Yang, T. Hu, G. Zhao, C. Chen, et W. Ren, « Vertical ferroelectric switching by in-plane sliding of two-dimensional bilayer WTe 2 », *Nanoscale*, vol. 11, nº 40, p. 18575-18581, 2019, doi: 10.1039/C9NR05404A.
[62] Q. Yang, M. Wu, et J. Li, « Origin of Two-Dimensional Vertical Ferroelectricity in WTe 2 Bilayer and Multilayer », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 9, nº 24, p. 7160-7164, déc. 2018, doi: 10.1021/acs.jpclett.8b03654.
[63] C. L. Kane et E. J. Mele, « Quantum Spin Hall Effect in Graphene », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, nº 22, p. 226801, nov. 2005, doi: 10.1103/PhysRevLett.95.226801.
[64] B. A. Bernevig, T. L. Hughes, et S.-C. Zhang, « Quantum Spin Hall Effect and Topological Phase Transition in HgTe Quantum Wells », *Science*, vol. 314, nº 5806, p. 1757-1761, déc. 2006, doi: 10.1126/science.1133734.
[65] J. E. Moore, « The birth of topological insulators », *Nature*, vol. 464, nº 7286, p. 194-198, mars 2010, doi: 10.1038/nature08916.
[66] K.-A. N. Duerloo, Y. Li, et E. J. Reed, « Structural phase transitions in two-dimensional Mo- and W-dichalcogenide monolayers », *Nat. Commun.*, vol. 5, nº 1, p. 4214, juill. 2014, doi: 10.1038/ncomms5214.
[67] I. Knez, R.-R. Du, et G. Sullivan, « Evidence for Helical Edge Modes in Inverted InAs / GaSb Quantum Wells », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, nº 13, p. 136603, sept. 2011, doi: 10.1103/PhysRevLett.107.136603.
[68] S. Wu *et al.*, « Observation of the quantum spin Hall effect up to 100 kelvin in a monolayer crystal », *Science*, vol. 359, nº 6371, p. 76-79, janv. 2018, doi: 10.1126/science.aan6003.
[69] L. Peng *et al.*, « Observation of topological states residing at step edges of WTe2 », *Nat. Commun.*, vol. 8, nº 1, p. 659, sept. 2017, doi: 10.1038/s41467-017-00745-8.
[70] Y. Shi *et al.*, « Imaging quantum spin Hall edges in monolayer WTe 2 », *Sci. Adv.*, vol. 5, nº 2, p. eaat8799, févr. 2019, doi: 10.1126/sciadv.aat8799.
[71] J. Zhou *et al.*, « Large-Area and High-Quality 2D Transition Metal Telluride », *Adv. Mater.*, vol. 29, nº 3, p. 1603471, janv. 2017, doi: 10.1002/adma.201603471.
[72] H. C. Diaz, R. Chaghi, Y. Ma, et M. Batzill, « Molecular beam epitaxy of the van der Waals heterostructure MoTe 2 on MoS 2 : phase, thermal, and chemical stability », *2D Mater.*, vol. 2, nº 4, p. 044010, nov. 2015, doi: 10.1088/2053-1583/2/4/044010.
[73] K. E. Aretouli *et al.*, « Two-dimensional semiconductor HfSe2 and MoSe2/HfSe2 van der Waals heterostructures by molecular beam epitaxy », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, nº 14, p. 143105, avr. 2015, doi: 10.1063/1.4917422.
[74] O. Lang, R. Schlaf, Y. Tomm, C. Pettenkofer, et W. Jaegermann, « Single crystalline GaSe/WSe2 heterointerfaces grown by van der Waals epitaxy. I. Growth conditions », *J. Appl. Phys.*, vol. 75, nº 12, p. 7805-7813, juin 1994, doi: 10.1063/1.356562.

[75] L. A. Walsh *et al.*, « W Te 2 thin films grown by beam-interrupted molecular beam epitaxy », *2D Mater.*, vol. 4, nº 2, p. 025044, mars 2017, doi: 10.1088/2053-1583/aa61e1.
[76] Z.-Y. Jia *et al.*, « Direct visualization of 2D topological insulator in single-layer 1T'-WTe2 ».
[77] H. Li *et al.*, « Molecular beam epitaxy growth and strain-induced bandgap of monolayer 1T′-WTe2 on SrTiO3(001) », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 117, nº 16, p. 161601, oct. 2020, doi: 10.1063/5.0020804.
[78] Y. Maximenko *et al.*, « Nanoscale studies of electric field effects on monolayer 1T′-WTe2 », *Npj Quantum Mater.*, vol. 7, nº 1, p. 29, mars 2022, doi: 10.1038/s41535-022-00433-x.
[79] F. Cheynis *et al.*, « Combining low-energy electron microscopy and scanning probe microscopy techniques for surface science: Development of a novel sample-holder », *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 85, nº 4, p. 043705, avr. 2014, doi: 10.1063/1.4871437.
[80] R. Schlaf, N. R. Armstrong, B. A. Parkinson, C. Pettenkofer, et W. Jaegermann, « Van der Waals epitaxy of the layered semiconductors SnSe2 and SnS2: morphology and growth modes », *Surf. Sci.*, vol. 385, nº 1, p. 1-14, août 1997, doi: 10.1016/S0039-6028(97)00066-6.
[81] A. Michon *et al.*, « Effects of pressure, temperature, and hydrogen during graphene growth on SiC(0001) using propane-hydrogen chemical vapor deposition », *J. Appl. Phys.*, vol. 113, nº 20, p. 203501, mai 2013, doi: 10.1063/1.4806998.
[82] A. Raj et J. Eapen, « Phonon dispersion using the ratio of zero-time correlations among conjugate variables: Computing full phonon dispersion surface of graphene », *Comput. Phys. Commun.*, vol. 238, p. 124-137, mai 2019, doi: 10.1016/j.cpc.2018.12.008.
[83] Y. C. Jiang, J. Gao, et L. Wang, « Raman fingerprint for semi-metal WTe2 evolving from bulk to monolayer », *Sci. Rep.*, vol. 6, nº 1, p. 19624, janv. 2016, doi: 10.1038/srep19624.
[84] Y. Kim, Y. I. Jhon, J. Park, J. H. Kim, S. Lee, et Y. M. Jhon, « Anomalous Raman scattering and lattice dynamics in mono- and few-layer WTe 2 », *Nanoscale*, vol. 8, nº 4, p. 2309-2316, 2016, doi: 10.1039/C5NR06098B.
[85] M. Bauer, A. M. Gigler, A. J. Huber, R. Hillenbrand, et R. W. Stark, « Temperature-depending Raman line-shift of silicon carbide », *J. Raman Spectrosc.*, vol. 40, nº 12, p. 1867-1874, déc. 2009, doi: 10.1002/jrs.2334.
[86] P. Lu *et al.*, « Origin of superconductivity in the Weyl semimetal WT e 2 under pressure », *Phys. Rev. B*, vol. 94, nº 22, p. 224512, déc. 2016, doi: 10.1103/PhysRevB.94.224512.
[87] Y. Nie *et al.*, « First principles kinetic Monte Carlo study on the growth patterns of WSe 2 monolayer », *2D Mater.*, vol. 3, nº 2, p. 025029, mai 2016, doi: 10.1088/2053-1583/3/2/025029.
[88] R. Yue *et al.*, « Nucleation and growth of WSe 2 : enabling large grain transition metal dichalcogenides », *2D Mater.*, vol. 4, nº 4, p. 045019, sept. 2017, doi: 10.1088/2053-1583/aa8ab5.
[89] L. Zhang, N. Liu, W. Li, L. Luo, et Y. Wang, « Thermal stability study of Weyl semimetal WTe2 by polarized micro-Raman scattering », *Solid State Commun.*, vol. 342, p. 114620, févr. 2022, doi: 10.1016/j.ssc.2021.114620.
[90] Y. Li *et al.*, « Nonreciprocal charge transport up to room temperature in bulk Rashba semiconductor α-GeTe », *Nat. Commun.*, vol. 12, nº 1, p. 540, janv. 2021, doi: 10.1038/s41467-020-20840-7.

[91] F. Ye, J. Lee, J. Hu, Z. Mao, J. Wei, et P. X. -L. Feng, « Environmental Instability and Degradation of Single- and Few-Layer WTe_2 Nanosheets in Ambient Conditions », *Small*, vol. 12, nº 42, p. 5802-5808, nov. 2016, doi: 10.1002/smll.201601207.
[92] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, et M. Hanbucken, « Nucleation and growth of thin films », *Rep. Prog. Phys.*, vol. 47, nº 4, p. 399-459, avr. 1984, doi: 10.1088/0034-4885/47/4/002.
[93] M. Einax, S. Ziehm, W. Dieterich, et P. Maass, « Scaling of Island Densities in Submonolayer Growth of Binary Alloys », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, nº 1, p. 016106, juill. 2007, doi: 10.1103/PhysRevLett.99.016106.
[94] K. Perumal, « Epitaxial growth of Ge-Sb-Te based phase change materials », 2013.
[95] P. A. G. O'Hare et G. A. Hope, « Thermodynamic properties of tungsten ditelluride (WTe2) II. Standard molar enthalpy of formation at the temperature 298.15 K », *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 24, nº 6, p. 639-647, juin 1992, doi: 10.1016/S0021-9614(05)80035-7.
[96] G. L. Kellogg, « Field ion microscope studies of single-atom surface diffusion and cluster nucleation on metal surfaces », *Surf. Sci. Rep.*, vol. 21, nº 1, p. 1-88, déc. 1994, doi: 10.1016/0167-5729(94)90007-8.
[97] Y. Nie, C. Liang, P.-R. Cha, L. Colombo, R. M. Wallace, et K. Cho, « A kinetic Monte Carlo simulation method of van der Waals epitaxy for atomistic nucleation-growth processes of transition metal dichalcogenides », *Sci. Rep.*, vol. 7, nº 1, p. 2977, juin 2017, doi: 10.1038/s41598-017-02919-2.
[98] « Kolmogorov A N 1937 Bull. Acad. Sci. URSS (cl. Sci. Math. Nat.) 3 355. ».
[99] « Johnson W A and Mehl R F 1939 Trans. Am. Inst. Min., Metall. Pet. Eng. 135 416. ».
[100] M. Avrami, « Kinetics of Phase Change. I General Theory », *J. Chem. Phys.*, vol. 7, nº 12, p. 1103-1112, déc. 1939, doi: 10.1063/1.1750380.
[101] M. Avrami, « Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei », *J. Chem. Phys.*, vol. 8, nº 2, p. 212-224, févr. 1940, doi: 10.1063/1.1750631.
[102] M. Fanfoni et M. Tomellini, « Film growth viewed as stochastic dot processes », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 17, nº 17, p. R571-R605, mai 2005, doi: 10.1088/0953-8984/17/17/R02.
[103] J. A. Venables, « Additional processes in thin film nucleation kinetics », *Thin Solid Films*, vol. 18, nº 1, p. S11-S14, oct. 1973, doi: 10.1016/0040-6090(73)90235-6.
[104] M. J. Cuddy, K. P. Arkill, Z. W. Wang, H.-P. Komsa, A. V. Krasheninnikov, et R. E. Palmer, « Fabrication and atomic structure of size-selected, layered MoS_2 clusters for catalysis », *Nanoscale*, vol. 6, nº 21, p. 12463-12469, août 2014, doi: 10.1039/C4NR04317K.
[105] E. Schrödinger, « An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules », *Phys. Rev.*, vol. 28, nº 6, p. 1049-1070, déc. 1926, doi: 10.1103/PhysRev.28.1049.
[106] M. Born et R. Oppenheimer, « Zur Quantentheorie der Molekeln », *Ann. Phys.*, vol. 389, nº 20, p. 457-484, janv. 1927, doi: 10.1002/andp.19273892002.
[107] P. Hohenberg et W. Kohn, « Inhomogeneous Electron Gas », *Phys. Rev.*, vol. 136, nº 3B, p. B864-B871, nov. 1964, doi: 10.1103/PhysRev.136.B864.
[108] W. Kohn et L. J. Sham, « Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects », *Phys. Rev.*, vol. 140, nº 4A, p. A1133-A1138, nov. 1965, doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133.

[109] P. A. M. Dirac, « Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom », *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.*, vol. 26, nº 3, p. 376-385, juill. 1930, doi: 10.1017/S0305004100016108.
[110] J. P. Perdew et W. Yue, « Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation », *Phys. Rev. B*, vol. 33, nº 12, p. 8800-8802, juin 1986, doi: 10.1103/PhysRevB.33.8800.
[111] D. Ceperley, « Ground state of the fermion one-component plasma: A Monte Carlo study in two and three dimensions », *Phys. Rev. B*, vol. 18, nº 7, p. 3126-3138, oct. 1978, doi: 10.1103/PhysRevB.18.3126.
[112] D. M. Ceperley et B. J. Alder, « Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, nº 7, p. 566-569, août 1980, doi: 10.1103/PhysRevLett.45.566.
[113] A. D. Becke, « Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics », *J. Chem. Phys.*, vol. 140, nº 18, p. 18A301, mai 2014, doi: 10.1063/1.4869598.
[114] J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, « Generalized Gradient Approximation Made Simple », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, nº 18, p. 3865-3868, oct. 1996, doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
[115] P. Giannozzi *et al.*, « QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, nº 39, p. 395502, sept. 2009, doi: 10.1088/0953-8984/21/39/395502.
[116] P. Giannozzi *et al.*, « Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 29, nº 46, p. 465901, nov. 2017, doi: 10.1088/1361-648X/aa8f79.
[117] G. H. Wannier, « The Structure of Electronic Excitation Levels in Insulating Crystals », *Phys. Rev.*, vol. 52, nº 3, p. 191-197, août 1937, doi: 10.1103/PhysRev.52.191.
[118] P. Schwerdtfeger, « The Pseudopotential Approximation in Electronic Structure Theory », *ChemPhysChem*, vol. 12, nº 17, p. 3143-3155, déc. 2011, doi: 10.1002/cphc.201100387.
[119] D. Vanderbilt, « Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism », *Phys. Rev. B*, vol. 41, nº 11, p. 7892-7895, avr. 1990, doi: 10.1103/PhysRevB.41.7892.
[120] « Pseudopotential ». [En ligne]. Disponible sur: https://en.wikipedia.org/wiki/Pseudopotential
[121] G. Kresse et J. Hafner, « *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals », *Phys. Rev. B*, vol. 47, nº 1, p. 558-561, janv. 1993, doi: 10.1103/PhysRevB.47.558.
[122] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, et S. B. Trickey, « Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems », *Comput. Phys. Commun.*, vol. 59, nº 2, p. 399-415, juin 1990, doi: 10.1016/0010-4655(90)90187-6.
[123] A. Dal Corso, « Pseudopotentials periodic table: From H to Pu », *Comput. Mater. Sci.*, vol. 95, p. 337-350, déc. 2014, doi: 10.1016/j.commatsci.2014.07.043.
[124] J. C. Slater et G. F. Koster, « Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem », *Phys. Rev.*, vol. 94, nº 6, p. 1498-1524, juin 1954, doi: 10.1103/PhysRev.94.1498.
[125] C. S. Lent, M. A. Bowen, J. D. Dow, R. S. Allgaier, O. F. Sankey, et E. S. Ho, « Relativistic empirical tight-binding theory of the energy bands of GeTe, SnTe, PbTe, PbSe, PbS, and their alloys », *Superlattices Microstruct.*, vol. 2, nº 5, p. 491-499, janv. 1986, doi: 10.1016/0749-6036(86)90017-0.

[126] M. Sakano *et al.*, « Odd-even layer-number effect of valence-band spin splitting in WTe 2 », *Phys. Rev. Res.*, vol. 4, nº 2, p. 023247, juin 2022, doi: 10.1103/PhysRevResearch.4.023247.
[127] A. D. Becke, « A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories », *J. Chem. Phys.*, vol. 98, nº 2, p. 1372-1377, janv. 1993, doi: 10.1063/1.464304.
[128] R. P. Day, B. Zwartsenberg, I. S. Elfimov, et A. Damascelli, « Computational framework chinook for angle-resolved photoemission spectroscopy », *Npj Quantum Mater.*, vol. 4, nº 1, p. 54, nov. 2019, doi: 10.1038/s41535-019-0194-8.
[129] T.-C. Chiang, « Photoemission studies of quantum well states in thin films », *Surf. Sci. Rep.*, vol. 39, nº 7-8, p. 181-235, sept. 2000, doi: 10.1016/S0167-5729(00)00006-6.
[130] B. Croes, F. Cheynis, Y. Fagot-Revurat, P. Müller, S. Curiotto, et F. Leroy, « Early-stage growth of GeTe on Si(111)-Sb », *Phys. Rev. Mater.*, vol. 7, nº 1, p. 014409, janv. 2023, doi: 10.1103/PhysRevMaterials.7.014409.
[131] E. M. Levin, « Effects of Ge substitution in GeTe by Ag or Sb on the Seebeck coefficient and carrier concentration derived from Te 125 NMR », *Phys. Rev. B*, vol. 93, nº 4, p. 045209, janv. 2016, doi: 10.1103/PhysRevB.93.045209.
[132] Y. Jin, D. Wang, Y. Qiu, et L.-D. Zhao, « Boosting the thermoelectric performance of GeTe by manipulating the phase transition temperature *via* Sb doping », *J. Mater. Chem. C*, vol. 9, nº 20, p. 6484-6490, 2021, doi: 10.1039/D1TC01714D.
[133] D. Xiao, M.-C. Chang, et Q. Niu, « Berry phase effects on electronic properties », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 82, nº 3, p. 1959-2007, juill. 2010, doi: 10.1103/RevModPhys.82.1959.
[134] « Quantal phase factors accompanying adiabatic changes », *Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Sci.*, vol. 392, nº 1802, p. 45-57, mars 1984, doi: 10.1098/rspa.1984.0023.
[135] S. Cho *et al.*, « Experimental Observation of Hidden Berry Curvature in Inversion-Symmetric Bulk 2 H − WSe 2 », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 121, nº 18, p. 186401, oct. 2018, doi: 10.1103/PhysRevLett.121.186401.
[136] S. Cho *et al.*, « Studying local Berry curvature in 2H-WSe2 by circular dichroism photoemission utilizing crystal mirror plane », *Sci. Rep.*, vol. 11, nº 1, p. 1684, janv. 2021, doi: 10.1038/s41598-020-79672-6.
[137] Y. Wang et N. Gedik, « Circular dichroism in angle-resolved photoemission spectroscopy of topological insulators », *Phys. Status Solidi RRL – Rapid Res. Lett.*, vol. 7, nº 1-2, p. 64-71, févr. 2013, doi: 10.1002/pssr.201206458.
[138] L. Hu, L. Kang, J. Yang, B. Huang, et F. Liu, « Significantly enhanced magnetoresistance in monolayer WTe_2 *via* heterojunction engineering: a first-principles study », *Nanoscale*, vol. 10, nº 47, p. 22231-22236, 2018, doi: 10.1039/C8NR04391D.
[139] I. Cucchi *et al.*, « Microfocus Laser–Angle-Resolved Photoemission on Encapsulated Mono-, Bi-, and Few-Layer 1T′-WTe_2 », *Nano Lett.*, vol. 19, nº 1, p. 554-560, janv. 2019, doi: 10.1021/acs.nanolett.8b04534.

ANNEXES

A. Modèle de liaisons fortes : informations supplémentaires

En général, seules les interactions entre les premiers voisins sont prises en compte. Ici les premiers voisins des atomes de Ge (Te) sont les atomes de Te (Ge) que nous appelons paires A-B. Ce sont les 6 atomes entourant l'atomes central de la maille. Du fait du décalage de l'atome central par rapport au centre de la maille, il y a une différence de distance entre les atomes au-dessus et en dessous de plan central. Bien qu'au sens strict il n'y a que 3 premiers voisins, il est nécessaire de prendre en compte les 6 atomes car sans cela notre modèle ne rendrait pas compte de la brisure de symétrie du système. En coordonnées cristallines, les positions de ces 6 voisins sont (-1,0,0), (0,-1,0), (0,0,-1), (-1,-1,0), (-1,0, -1) et (0,-1,-1) (voir figure 104 (a)).

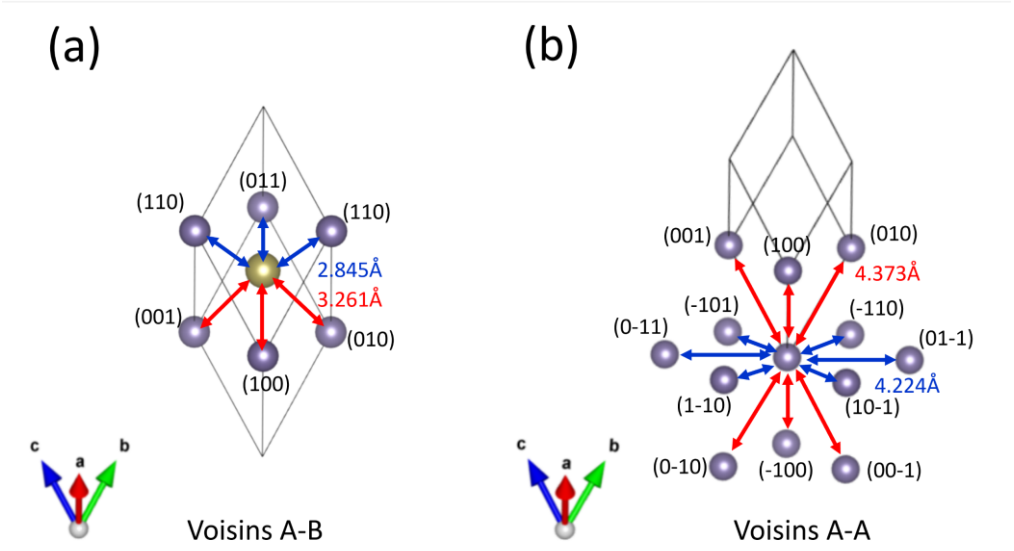


Figure 104 : Atomes pris en comptes dans le modèle TB avec leurs positions en coordonnées cristallines. (a) Premier voisins Ge(Te) et Te(Ge) nommés paires A-B. (b) Second voisins Ge(Te) et Ge(Te) nommés paires A-A.

Nous avons également pris en compte l'interaction entre les atomes de Ge (Te) et les atomes de Ge (Te) qui correspondent aux seconds voisins et que nous appelons paires A-A. Les voisins pris en compte pour les paires A-A sont les six atomes du plan (111) à une distance de 4,224Å. En coordonnées de maille, ils sont aux positions (±1, 0, $\mp$1), (0, ±1, $\mp$1) et (±1, $\mp$1, 0) (voir figure 104 (b)). En tenant compte du fait que les distances sont très proches, il nous a semblé pertinent d'également considérer les six voisins situés à la

distance de paramètre de maille (4,373 Å). En coordonnées de maille, ces voisins sont aux positions (±1,0,0), (0, ±1,0) et (0,0, ±1) (voir figure 104 (b)).

La prise en compte de l'interaction des paires A-A (figure 105 (b)) permet un meilleur accord avec la structure de bandes obtenue par DFT (figure 105 (c)), que celle sans l'interaction des paires A-A (figure 105 (a)). Le dégradé de couleurs des structures de bandes de la figure 105 calculé par TB correspond aux différentes composantes k_Z le long de la direction [111]. L'introduction des paires A-A permet d'obtenir une bande interdite entre 0.75 et 1.5 eV plus large (cercle noir figure 105) et d'abaisser le maximum en énergie de certaines bandes (flèche noire figure 105) ce qui correspond plus à la structure de bandes obtenue par DFT sans ajouter de coup en calcul très important.

Il reste cependant quelques bandes qui ne correspondent pas bien à le DFT, notamment les bandes violettes proches de $k_Z \sim 0.0$ (figure 105 (b)) qui sont trop haute en énergie. Cependant, la structure de bandes obtenue par TB proche du point de haut symétrie Z reste très satisfaisante. C'est cette zone de la structure de bandes qui nous intéresse car c'est là que l'effet Rashba est le plus important.

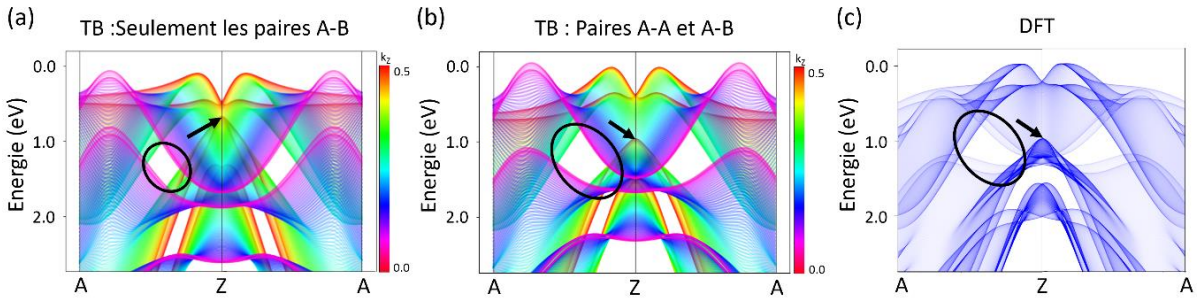


Figure 105 : Structures de bande de volume du GeTe le long de la direction A-Z-A, calculés avec le modèle des liaisons fortes, en prenant en compte seulement l'interaction entre les premier voisins Ge(Te) et Te(Ge) nommés paires A-B (a), en prenant en compte l'interaction entre les paires A-B et celle des atomes de Ge(Te) avec les atomes de Ge(Te) nommés paire A-A (b), et structure de bandes de volume du GeTe calculée par DFT. La prise en compte de l'interaction entre les paires A-A en plus de celle des paires A-B permet un meilleur accord avec les résultats des calculs DFT.

B. Repliement de la zone de Brillouin

Quand la taille d'une maille cristalline augmente, la taille de la zone de Brillouin (BZ) diminue de façon inversement proportionnelle, en se repliant. Dans le cas d'une augmentation de l'épaisseur du cristal le long de l'axe Z dans l'espace réel, la BZ se replie le long de l'axe k_Z de l'espace réciproque.

Considérons un segment de longueur 1 représentent la moitié de la BZ (voir figure 106 (a)). Lorsque la taille du cristal est multipliée par 2 dans la direction Z, la BZ se découpe en 2 intervalles de longueurs égales, respectivement $\left[1, \frac{1}{2}\right]$ et $\left[\frac{1}{2}, 0\right]$. Ensuite,

l'intervalle $\left[1,\frac{1}{2}\right]$se replie sur l'intervalle $\left[\frac{1}{2},0\right]$. Les états de l'intervalle $\left[\frac{1}{2},1\right]$sont alors superposés avec ceux de l'intervalle $\left[\frac{1}{2},0\right]$ après 1 repliement qui résulte en une BZ de longueur $\frac{1}{2}$ (voir figure 106 (b)). Au niveau du point Z de cette zone de Brillouin, il y a l'état de composante $k_z = \frac{1}{2}$ de la BZ primitive.

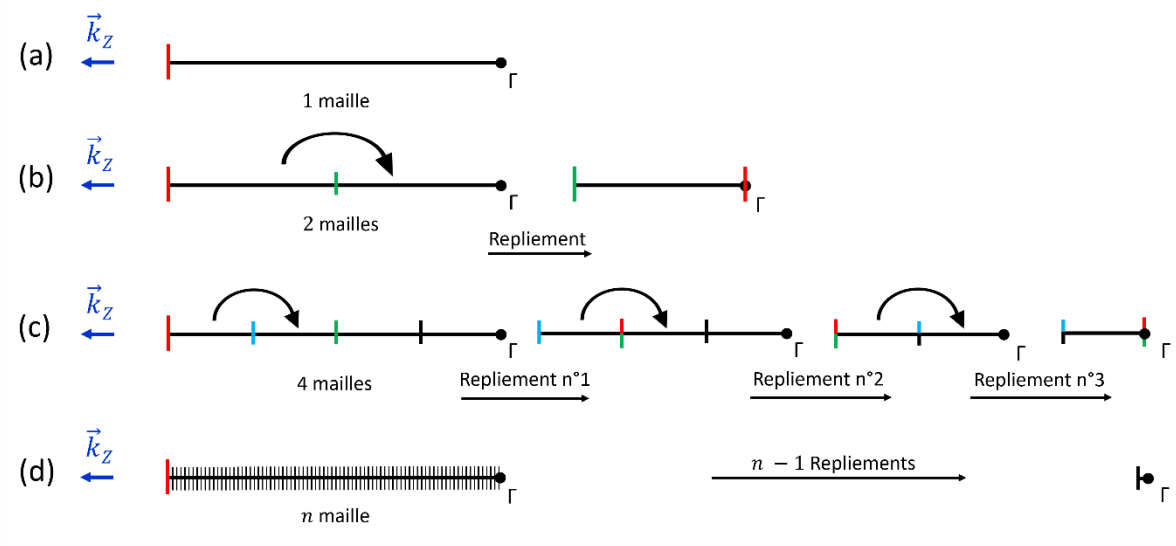


Figure 106 : Schéma représentatif du repliement de la Zone de Brillouin. (a) Zone de Brillouin non replié : 1 maille. (b) 2 mailles. (c) 4 mailles. (d) n mailles.

De la même façon, si la taille de la maille est multipliée par 4, la BZ se découpe en 4 intervalles de longueurs égales, respectivement $\left[1,\frac{3}{4}\right]$, $\left[\frac{3}{4},\frac{2}{4}\right]$, $\left[\frac{2}{4},\frac{1}{4}\right]$, $\left[\frac{1}{4},0\right]$ se repliant 3 fois, résultant en une BZ de longueur $\frac{1}{4}$ (voir figure 106 (c)). Au niveau du point Z de cette zone de Brillouin, les états de composante $k_z = \frac{3}{4}$ et $k_z = \frac{1}{4}$ de la BZ primitive se superposent.

Par récurrence, on peut déterminer que la BZ d'un cristal de n maille d'épaisseur, se découpe donc en n intervalles $\left[1,\frac{n-1}{n}\right]$, $\left[\frac{n-1}{n},\frac{n-2}{n}\right]$, … , $\left[\frac{1}{n},0\right]$, et subit $n-1$ repliements (voir figure 106 (d)). Ainsi, au niveau du point Z de la zone de Brillouin replié, les états de la BZ primitive se superposant ont les composantes :

- $K_{Z,i} = \frac{i}{n}$ pour i = $1, 3, 5, \ldots, n-1$. Si n est pair
- $K_{Z,i} = \frac{1}{n}$ pour i = $1, 3, 5, \ldots, n$. Si n est impair

Il reste à multiplier ces composantes $K_{Z,i}$ par la norme de la coordonnée k_Z du point Z la BZ non repliée $R^* = \frac{a^*+b^*+c^*}{2}$ où a^*, b^* et c^* sont les normes des vecteurs du réseau réciproque non replié, pour obtenir la formule donnée dans la partie 5.5.1.