



HAL
open science

Croissance épitaxiale et étude des propriétés structurales et magnétiques du composé antiferromagnétique Mn_5Si_3

Ismaila Kounta

► To cite this version:

Ismaila Kounta. Croissance épitaxiale et étude des propriétés structurales et magnétiques du composé antiferromagnétique Mn_5Si_3 . Physique [physics]. Aix Marseille Université (AMU), Marseille, FRA., 2023. Français. NNT: . tel-04731180

HAL Id: tel-04731180

<https://hal.science/tel-04731180v1>

Submitted on 10 Oct 2024

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

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



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

THÈSE DE DOCTORAT

Soutenue à Aix-Marseille Université
le 19 Octobre 2023 par

Ismâïla KOUNTA

Croissance épitaxiale et étude des propriétés structurales et magnétiques du composé antiferromagnétique Mn_5Si_3

Discipline

Physique et Sciences de la Matière

Spécialité

Matière Condensée et Nanosciences

École doctorale

ED 352

Laboratoire /Partenaires de recherche

CINAM (Centre Interdisciplinaire des
Nanosciences de Marseille)

IM2NP (Institut Matériaux Microélectronique
Nanosciences de Provence)

SPINTEC (SPINtronique et TEchnologie des
Composants)

FZU (Institut de Physique de l'Académie Tchèque
des Sciences)

TUD (Université Technique de Dresde)

Université de Constance

Université de Mayence Johannes Gutenberg

Composition du jury

Noëlle Gogneau
C2N

Rapporteuse

Florent Tournus
ILM

Rapporteur

Vincent Baltz
CEA

Examineur

Roland Hayn
IM2NP

Président du jury

Matthieu Petit
AMU

Co-directeur de thèse

Lisa Michez
AMU

Directrice de thèse

Affidavit

Je soussigné, Ismaïla Kounta, déclare par la présente que le travail présenté dans ce manuscrit est mon propre travail, réalisé sous la direction scientifique de Lisa Michez et Matthieu Petit, 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 12/07/2023



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](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

Liste de publications et participation aux conférences

Liste des publications réalisées dans le cadre du projet de thèse :

1. Competitive actions of MnSi in the epitaxial growth of Mn₅Si₃ thin films on Si(111), Phys. Rev. Materials 7, 024416 – Published 23 February 2023.
Ismâïla Kounta, Helena Reichlová, Dominik Kriegner, Rafael Lopes Seeger, Antonin Badura, Miina Leiviska, Amine Boussadi, Vasile Heresanu, Sylvain Bertaina, Matthieu Petit, Eva Schmoranzero, Libor Smejkal, Jairo Sinova, Tomas Jungwirth, Vincent Baltz, Sebastian T. B. Goennenwein, and Lisa Michez.
2. Observation of a spontaneous anomalous Hall response in an unconventional d-wave magnet candidate de Mn₅Si₃, Soumis à Nature Com le 17 octobre 2022.
H. Reichlová, R. Seeger, R. Hernández, **Ismâïla Kounta**, Richard Schlitz, Dominik Kriegner, Philipp Ritzinger, Michaela Lammel, Miina Leiviska, Vaclav Petricek, PetrDolezal, Eva Schmoranzero, Antonin Badura, Andy Thomas, Vincent Baltz, Lisa Michez, Jairo Sinova, Sebastian T.B. Goennenwein, Tomas Jungwirth, and Libor Smejkal.
3. Anisotropic anomalous Hall effect in the unconventional compensated d-wave magnet candidate Mn₅Si₃ films, en préparation.
Miina Leiviska, Rafael Lopes Seeger, **Ismâïla Kounta**, H. Reichlová, Antonin Badura, Javier Rial, Sebastian Beckert, Dominik Kriegner, Isabelle Joumard, Eva Schmoranzero, Jairo Sinova, Tomas Jungwirth, Sebastian T.B. Goennenwein, Lisa Michez, Libor Smejkal, Helen Gomonay, and Vincent Baltz.
4. Even-in-magnetic-field part of transverse resistivity as a quantitative probe of magnetic order : application to Mn₅Si₃ thin films, en préparation.
Antonin Badura, Dominik Kriegner, Eva Schmoranzero, Karel Vyborny, Miina Leiviska, Rafael Lopes Seeger, Vincent Baltz, Daniel Scheffler, **Ismâïla Kounta**, Lisa Michez, Libor Smejkal, Jairo Sinova, Sebastian T. B. Goennenwein, Jakub Zelezny and Helena Reichlová.

Participation écoles d'été au cours de la période de thèse :

1. "International conference JEMS 2023 will take place in Madrid, Spain from the 27th of August to the 1st of September 2023"
Présentation de Poster : "Epitaxy-driven altermagnetic phase in Mn₅Si₃ thin films".
Ismâïla Kounta, Helena Reichlová, Dominik Kriegner, Rafael Lopes Seeger, Antonin Badura, Miina Leiviska, Amine Boussadi, Vasile Heresanu, Sylvain Bertaina, Matthieu Petit, Eva Schmoranzero, Libor Smejkal, Jairo Sinova, Tomas Jungwirth, Vincent Baltz, Sebastian T. B. Goennenwein, and Lisa Michez.

2. "The European School on Magnetism 2021 (06 septembre 2021 - 17 septembre 2021) European School on Magnetism 2021 / Cluj-Napoca, Romania".
Présentation de Poster : "Epitaxy growth and structural and magnetic characterizations of the antiferromagnetic compound Mn_5Si_3 ". **Ismaila Kounta**, Helena Reichlová, Dominik Kriegner, Rafael Lopes Seeger, Antonin Badura, Miina Leiviska, Amine Boussadi, Vasile Heresanu, Sylvain Bertaina, Matthieu Petit, Eva Schmoranzero, Libor Smejkal, Jairo Sinova, Tomas Jungwirth, Vincent Baltz, Sebastian T. B. Goennenwein, and Lisa Michez.
3. ÉCOLE D'ÉTÉ PULSE 2021 (02 juillet 2021) "The French national research network (GDR) on the epitaxy of semiconductors / on the island of Porquerolles".
Présentation de Poster : "Epitaxy growth and structural and magnetic characterizations of the antiferromagnetic compound Mn_5Si_3 ".
Ismaila Kounta, Helena Reichlová, Dominik Kriegner, Rafael Lopes Seeger, Antonin Badura, Miina Leiviska, Amine Boussadi, Vasile Heresanu, Sylvain Bertaina, Matthieu Petit, Eva Schmoranzero, Libor Smejkal, Jairo Sinova, Tomas Jungwirth, Vincent Baltz, Sebastian T. B. Goennenwein, and Lisa Michez.

Résumé

Les matériaux antiferromagnétiques (AF), grâce à leur dynamique rapide, leur robustesse aux champs magnétiques extérieurs et l'absence de champ de fuite ouvrent des pistes pour le développement d'une nouvelle génération de dispositifs pour les technologies de l'information et de la communication. Ce manuscrit porte sur la croissance par épitaxie par jets moléculaires de films minces de Mn_5Si_3 . C'est un matériau modèle présentant deux ordres AF distincts et dépendant de la température. Nous avons mis au point une technique de synthèse par co-dépôt de Si et Mn sur une surface de Si(111) reconstruite (7×7) . Une étude systématique des propriétés structurales, magnétiques et de magnéto-transport a été menée en fonction des paramètres de croissance. Cette dernière s'effectue selon la relation d'épitaxie $\text{Mn}_5\text{Si}_3(0001) - [01-10] // \text{Si}(111) - [1-10]$ par l'intermédiaire d'une interface complexe, composée soit d'une phase amorphe, soit d'une couche de MnSi. Des calculs d'énergie de surface par DFT indiquent une énergie importante pour le Mn_5Si_3 , rendant la surface Si(111)- (7×7) peu propice à sa nucléation. Une approche d'ingénierie d'interface consistant à modifier la reconstruction de surface s'avère efficace pour favoriser la croissance directe de Mn_5Si_3 sur Si(111). La caractérisation magnétique par SQUID confirme la présence d'un ordre magnétique compensé dans nos films. Le magnéto-transport met en évidence un effet Hall topologique témoignant d'une structure de spin non-coplanaire au-dessous de 70 K. De plus, un effet Hall anormal spontané est observé au-dessous de 240 K. Cet effet, absent dans le matériau massif, est attribué à la stabilisation, par effet d'épitaxie, d'une structure magnétique singulière, dite altermagnétique, brisant macroscopiquement la symétrie d'inversion temporelle. Les résultats expérimentaux sont en bon accord avec nos calculs théoriques et montrent que les matériaux altermagnétiques sont très prometteurs comme éléments actifs pour des applications spintroniques.

Mots clés : croissance épitaxiale, Mn_5Si_3 , altermagnétisme, antiferromagnétisme, DFT, spintronique, caractérisation structurale, effet Hall, SQUID.

Abstract

Antiferromagnetic (AF) materials, with their fast dynamics, robustness to external magnetic fields, and absence of stray fields, open up avenues for the development of a new generation of devices for information and communication technologies. This manuscript focuses on the epitaxial growth of thin films of Mn_5Si_3 by molecular beam epitaxy. This material is a model system exhibiting two distinct temperature-dependent AF orders. We have developed a co-deposition technique of Si and Mn on a reconstructed Si(111) (7×7) surface. A systematic study of the structural, magnetic, and magnetotransport properties was conducted as a function of the growth parameters. The growth occurs through a complex interface, composed either of an amorphous phase or a MnSi layer, with the following epitaxial relationship: $\text{Mn}_5\text{Si}_3(0001)\text{-}[01\text{-}10]//\text{Si}(111)\text{-}[1\text{-}10]$. Surface energy calculations by DFT indicate a high energy for Mn_5Si_3 , making the Si(111)-(7×7) surface unfavorable for its nucleation. An interface engineering approach involving the modification of the surface reconstruction proved to be effective in promoting the direct growth of Mn_5Si_3 on Si(111). Magnetic characterization by SQUID confirms the presence of a compensated magnetic order in our films. Magnetotransport measurements reveal a topological Hall effect, indicative of a non-coplanar spin structure below 70 K. Furthermore, a spontaneous anomalous Hall effect is observed below 240 K. This effect, absent in the bulk material, is attributed to the epitaxy-induced stabilization of a unique magnetic structure known as an altermagnetic structure, which macroscopically breaks time-reversal symmetry. The experimental results are in good agreement with our theoretical calculations and demonstrate that altermagnetic materials hold great promise as active elements for spintronic applications.

Keywords: epitaxial growth, Mn_5Si_3 , altermagnetism, antiferromagnetism, DFT, spintronics, structural characterization, Hall effect, SQUID.

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Centre Interdisciplinaire des Nanosciences de Marseille (CINaM), sous la direction de Madame Lisa Michez. Ses qualités scientifiques et humaines inestimables ont joué un rôle déterminant dans la réalisation de ce travail. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance, comme en témoigne cette expression de ma langue maternelle : "Jèrèjèf!". Je souhaite également adresser mes sincères remerciements à mon co-directeur, Monsieur Matthieu Petit. Collaborer avec eux a été enrichissant tant sur le plan des connaissances scientifiques que sur le plan personnel, grâce à leur écoute et leur patience tout au long de la réalisation de ce travail. C'est avec sincérité que je rends hommage à leur contribution.

Je me considère extrêmement chanceux d'avoir pu collaborer avec eux tout au long de ces années consacrées à cette thèse que nous présentons enfin. Enfin, qui est un soulagement de voir ce travail aboutir, car malgré ma détermination et mon courage, je me suis souvent demandé si un jour, j'arriverai à boucler cette thèse de la meilleure des manières. En écrivant ces lignes de remerciements, je ressens une profonde satisfaction personnelle.

Un grand merci à Cyril Coudreau pour son précieux soutien dans la maintenance du système MBE, et à tous les membres de l'équipe "Hétérostructure Si-Ge" qui se sont succédé durant mes années de thèse : Manel Missaoui, Mohamed Amine Guerboukha, Karim Ozeir, Sueyeong Kang et Charles Guillemard. Je tiens également à exprimer ma gratitude envers Vasile Heresanu, Damien Chaudanson, Alexandre Altié, Alain Ranguis, Sylvain Bertaina, Dominique Chatain et Blandine Courtois pour m'avoir donné l'opportunité de caractériser mes échantillons, ce qui m'a permis d'accéder aux propriétés structurales et magnétiques essentielles à mes recherches. Je souhaite aussi remercier Philippe Bindzi pour sa gentillesse et son aide précieuse lors de la réparation des molyblocks.

Leur contribution a été d'une importance capitale dans la réalisation de ce travail.

Je voudrais exprimer ma plus sincère gratitude envers Monsieur Andres Saul, qui s'est pleinement investi dans mon initiation à la DFT (Density Functional Theory) et qui m'a offert la chance d'avoir accès au cluster "ROSA".

Une partie importante de cette thèse repose sur des caractérisations magnéto-transport réalisées dans différents laboratoires dans le cadre du projet ANR-PRCI MATHEEIAS. Je tiens donc à remercier chaleureusement R. Lopes-Seeger, Miina Leveiska et Vincent Baltz de Spintec (CEA-Grenoble), Antonin Bad'ura, Tomas Jungwirth et Helena Reichlova (FZU, Prague), Sebastian Beckert et Sebastian Goennenwein (TUD, Dresde et Université de Constance), Eva Schmoranzero (université Charles de Prague) ainsi que L. Smejkal et J. Sinova (Université de Mayence Johannes Gutenberg). Leur collaboration et leur expertise ont été essentielles pour la réussite de ce travail. Je remercie également Dominik Kriegner pour son aide précieuse dans l'analyse des résultats de diffractions synchrotron.

Je ne saurais terminer sans exprimer ma profonde gratitude envers toute ma famille et mes amis, en particulier ma mère et mon oncle.

Dédicace

À Professeur **Cheikh Anta Diop**, “ Il faut veiller à ce que l’Afrique ne fasse pas les frais du progrès humain. (...) froidement écrasée par la roue de l’histoire.(...) On ne saurait échapper aux nécessités du moment historique auquel on appartient.”

Ainsi, je dédie humblement cette thèse à votre mémoire, en espérant que mes modestes contributions puissent, d’une manière ou d’une autre, contribuer à votre vision.

2 Étude Théorique des propriétés structurales et magnétiques du composé antiferromagnétique Mn₅Si₃	30
2.1 Description des méthodes de calcul	32
2.1.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	32
2.1.1.1 Motivation : Résolution de l'équation de Schrödinger pour un système physique à N corps	32
2.1.1.2 La Méthode de Hartree-Fock	33
2.1.1.3 Introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	34
2.1.1.4 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn	34
2.1.1.5 Résolution des équations de Kohn-Sham	35
2.1.1.6 Approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation	37
2.1.1.6.1 Approximation de la densité locale	37
2.1.1.6.2 Approximation du gradient généralisé	38
2.1.1.7 Pseudopotentiels	38
2.1.1.8 QUANTUM-ESPRESSO	40
2.1.1.9 SIESTA	40
2.1.2 Calcul des constantes de couplage d'échange	41
2.1.2.1 Hamiltonien d'Heisenberg	41
2.1.2.2 Le modèle d'Ising	41
2.1.2.2.1 Principe	41
2.1.2.2.2 Évaluation des constantes d'échange	43
2.1.3 Calculs théoriques d'énergie de surface par DFT	45
2.1.4 Détails des calculs DFT	47
2.2 Calcul des propriétés électroniques et magnétiques des composés Mn ₅ Ge ₃ et Mn ₅ Si ₃	48
2.2.1 Étude du composé modèle Mn ₅ Ge ₃	48
2.2.1.1 Équilibre et stabilité structurale	48
2.2.1.2 Les propriétés électroniques de la phase Mn ₅ Ge ₃	50
2.2.1.2.1 Les structures de bandes électroniques du composé Mn ₅ Ge ₃	50
2.2.1.2.2 La densité d'états électroniques de Mn ₅ Ge ₃	53
2.2.1.3 Les propriétés magnétiques de la phase Mn ₅ Ge ₃	54
2.2.1.3.1 Étude de la structure magnétique de la phase Mn ₅ Ge ₃	54
2.2.1.3.2 Constante de couplage d'échange magnétique dans le composé Mn ₅ Ge ₃	54
2.2.1.3.2.1 Approche conventionnelle : Modèle d'Ising	54
2.2.1.3.2.2 Approche par la méthode de la fonction de Green et de la théorie de la force magnétique	57
2.2.2 Calcul des propriétés structurales et magnétiques du Mn ₅ Si ₃	58
2.2.2.1 Évaluation théorique des énergies de surface de Si(111), MnSi(111) et Mn ₅ Si ₃ (0001) par DFT	58
2.2.2.2 Calculs des interactions magnétiques dans le Mn ₅ Si ₃	61
2.2.2.3 Propriété électronique : structure de bande électronique et densité d'états	63
2.3 Conclusion	65

3	Croissance par MBE et Techniques de caractérisation structurale et magnétique	66
3.1	Croissance par épitaxie par jets moléculaires des systèmes binaires Mn-Si	68
3.1.1	L'épitaxie par jets moléculaires	68
3.1.1.1	Principe physique de l'épitaxie par jets moléculaires	68
3.1.1.2	Cinétique de la croissance épitaxie	68
3.1.1.3	Mode de croissance	70
3.1.2	Les différentes méthodes de croissance par MBE	71
3.1.3	Formation des phases dans le cas des films minces	72
3.1.3.1	Le modèle Walser et Bené :	72
3.1.3.2	Le modèle de la chaleur effective de formation (EHF) :	73
3.1.4	Le cas des siliciures en bref	74
3.1.4.1	Le cas des siliciures de manganèse	75
3.1.4.2	L'effet d'une fine couche de dioxyde de silicium sur la formation séquentielle des phases dans le cas du système Mn-Si	76
3.2	Dépôt de films minces sous ultravide	80
3.2.1	Description générale de notre cluster de croissance	80
3.2.2	Description du bâti de croissance par MBE	81
3.2.2.1	Cellules de sublimation	82
3.2.2.2	Mesures de flux par la microbalance à quartz	83
3.2.3	Préparation des substrats de silicium	84
3.2.3.1	Nettoyage chimique	84
3.2.3.2	Nettoyage thermique	85
3.3	Les techniques de caractérisation structurales utilisées dans ce travail	86
3.3.1	La technique de diffraction d'électrons à haute énergie par réflexion (RHEED)	86
3.3.1.1	Principe de la caractérisation par RHEED	86
3.3.1.2	Interprétation des clichés de diffraction RHEED	88
3.3.2	Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	89
3.3.2.1	Diffractomètre à Anode tournante (AT)	90
3.3.2.2	Diffractomètre à géométrie $\theta - \theta$	92
3.3.2.3	Diffractomètre à 6 cercles	94
3.3.3	Caractérisation de la topographie de surface par microscopie à force atomique	95
3.3.3.1	Principe de Fonctionnement d'un dispositif AFM	95
3.3.3.2	Le mode de fonctionnement sans contact	96
3.3.4	Microscopie électronique à transmission	96
3.3.4.1	Préparation des échantillons	96
3.3.4.1.1	Préparation des spécimens TEM par la méthode FIB	96
3.3.4.1.2	Préparation des spécimens TEM par polissage	97
3.3.4.2	Principe de fonctionnement de la microscopie à transmission	98
3.3.5	Caractérisation de la microstructure par le technique EBSD	99
3.3.6	Caractérisation de la microstructure par le technique EBSD	99
3.3.6.1	Principe physique du EBSD	99
3.3.6.2	Méthodologie d'analyse des diagrammes de diffraction issus de la croissance épitaxie du film mince de Mn_5Si_3	100
3.3.7	Caractérisation des propriétés magnétiques	102
3.3.7.1	Principe de fonctionnement d'un SQUID	102
3.3.7.2	Méthode de suppression de contribution diamagnétique du substrat	103
3.3.8	Mesures de magnéto-transport	104

4	Étude de la croissance épitaxiale de la phase Mn_5Si_3 sur Substrat de Si(111)	105
4.1	Élaboration des films minces de Mn_5Si_3 par co-dépôt	106
4.1.1	Stratégie de croissance du composé Mn_5Si_3 : choix du co-dépôt	106
4.1.2	Choix du substrat Si(111)	108
4.1.3	Étapes de la croissance des films minces de Mn_5Si_3	109
4.2	Épitaxie d'un film de Mn_5Si_3 sur substrat de Si(111)	111
4.2.1	Structure cristalline et paramètres de maille du Mn_5Si_3 à température ambiante	111
4.2.2	Relations d'épitaxie du Mn_5Si_3 sur Si(111)	114
4.2.3	Surfaces et interfaces Mn_5Si_3 sur Si(111)	118
4.2.4	Dépendance des paramètres de maille des films de Mn_5Si_3	119
4.2.4.1	Méthodologie et traitement des données de DRX	119
4.2.4.2	Variation des paramètres de maille en fonction de la température	120
4.3	Paramètres de croissance et formation de phase	125
4.3.1	Influence de la température de dépôt et du rapport de flux entre Mn et Si	125
4.3.1.1	Analyse par RHEED des films de siliciure	125
4.3.1.2	Analyse par DRX des films de siliciure	126
4.3.1.3	Bilan des conditions de croissance T_d et ϕ_{Mn}/ϕ_{Si}	129
4.3.2	Influence de la température de recuit	131
4.3.2.1	Effet de la température de recuit sur les propriétés structurales	131
4.3.2.2	Formation et séquence d'apparition de phases dans les couches minces de Mn-Si	135
4.3.2.2.1	Formation de phases en SPE	136
4.3.2.2.2	Étapes de croissance par co-dépôt d'un film de Mn-Si sur la surface de Si(111)	139
4.3.3	Compétition entre la formation des phases MnSi et Mn_5Si_3	141
4.3.3.1	Modèle décrivant la croissance de Mn_5Si_3 sur Si(111)	141
4.3.3.2	Énergie d'interfaces	144
4.4	Influence de l'état de Surface sur la morphologie et la nature des phases épitaxiales du couple binaire Mn-Si	145
4.4.1	Croissance épitaxiale de Mn_5Si_3 sur SiO_2	145
4.4.2	Co-dépôt de Mn-Si sur Sn/Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°	147
4.4.2.1	Préparation de la surface de Si(111)-Sn	148
4.4.2.2	Séquence de formation de phase Mn-Si sur Sn/Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)	150
4.4.2.3	Co-dépôt Mn-Si sur Sn/Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)	151
5	Propriétés magnétiques et magnéto-transport	156
5.1	Étude de l'effet de la qualité cristalline et de la composition des films siliciures sur leurs propriétés magnétiques	157
5.1.1	Études des propriétés magnétiques de la phase MnSi	158
5.1.1.1	Méthode de mesure des courbes ZFC et FC	158
5.1.1.2	Étude de l'aimantation en fonction de la température	158
5.1.1.3	Étude de l'aimantation en fonction du champ magnétique	159
5.1.2	Influence de la cristallinité des couches minces de Mn_5Si_3 sur leurs propriétés magnétiques	160
5.1.2.1	Effet de la cristallinité sur la dépendance en température de l'aimantation	160

5.1.2.2	Effet de cristallinité sur les variations de l'aimantation en fonction du champ magnétiques	162
5.2	Magnéto-transport dans les films minces de Mn_5Si_3	163
5.2.1	Bref introduction sur l'effet Hall	163
5.2.1.1	Effet Hall Ordinaire (OHE)	163
5.2.1.2	Effet Hall Anormal (AHE)	165
5.2.1.3	Effet Hall topologique	166
5.2.2	Résultats de mesures de magnéto-transport	167
5.2.2.1	Étude de la résistivité longitudinale dans les films minces de Mn_5Si_3	167
5.2.2.2	Réponse de Hall des films minces de Mn_5Si_3	168
5.2.2.3	Effet de la qualité cristalline sur la résistivité de Hall spontanée	170
5.2.2.4	Calculs théoriques de la structure de bande et de la conductivité Hall spontanée	172
	Conclusion générale	176
	Bibliography	180

List of Figures

1	Estimation de la consommation mondiale d'énergie liée aux technologies de l'information et de la communication [3].	1
2	(a) Structure hexagonale de Mn_5Si_3 . (b) Diagramme de phase de Mn_5Si_3 en fonction de la température et du champ magnétique pour un champ magnétique appliqué le long de l'axe c , montrant différents arrangements magnétiques [22].	3
1.1	Diagramme de phase pour le système Mn–Si. D'après [27].	6
1.2	Phases métastables du système Mn–Si. D'après [27, 77].	8
1.3	(a) Formation de nanofils de $MnSi$, α - Mn_5Si_3 , β - Mn_5Si_3 , et β - Mn_3Si par réaction de vapeur de Mn sur un substrat de Si. D'après [113]. (b) Illustration du principe de croissance des nanofils de Mn_5Si_3 de taille millimétrique [116]. (c) Formation de nanofils de $MnSi$ par diffusion d'atomes de Mn provenant des contacts et réaction avec les nanofils de Si [118].	12
1.4	Figure de gauche : représentation schématique du principe d'élaboration de nanoparticules de Mn_5Si_3 . Figure de droite : variation de l'aimantation des nanoparticules en fonction de la température dans un champ magnétique de 1 kOe. L'ordre ferromagnétique des nanoparticules subsistent jusqu'à 590 K (points rouges) en contraste avec le comportement antiferromagnétique du matériau massif (points bleus dans l'insert) [121].	13
1.5	Variation des paramètres de maille en fonction de la température (d'après la référence 10 de [123])	14
1.6	Structure cristallographique du composé Mn_5Si_3 en fonction de la température : a) symétrie hexagonale à température ambiante [45]. b) Symétrie orthorhombique obtenue à 77 K [57] et c) symétrie monoclinique mesurée à 12 K [58]. Les triangles vert et bleu sont respectivement les plans atomiques de manganèse à $3c/4$ et $c/4$	16
1.7	(a) Projection dans le plan de la structure hexagonale de la phase Mn_5Si_3 , la cellule hexagonale est représentée en noire et celle orthorhombique en rouge. (b) schéma mettant l'accent sur les deux types d'octaèdres existants dans le composé Mn_5Si_3 . Les triangles vert et bleu sont respectivement les plans atomiques de manganèse (de type Mn_2) à $3c/4$ et $c/4$	17
1.8	Structures magnétiques du composé Mn_5Si_3 selon les premiers modèles proposés dans la littérature. La représentation est la vue selon l'axe c . (a) Première proposition de la description de la phase antiferromagnétique non-colinéaire (AF1) par Landier et al. [55, 122]. (b) Première proposition de la description de la phase antiferromagnétique colinéaire (AF2) par Pozner et al. [133]. Configurations magnétiques proposées par Menshikov et al. pour les phase AF1 (c) et AF2 (d) [134]. Les amplitudes des moments magnétiques n'ont pas été prises en compte sur la norme des vecteurs de spin.	18

1.9	Structures magnétiques des différentes phases de composé Mn_5Si_3 (projetées dans le plan (ab) de la cellule orthorhombique : (a) modèle de Brown et al. pour la phase antiferromagnétique colinéaire AF2 [57] ; (b) modèle de Brown et al. pour la phase antiferromagnétique non-colinéaire AF1 sans champ magnétique appliqué [56] ; (c) modèle de Gottschilch et al. pour la phase antiferromagnétique colinéaire AF2 avec un champ magnétique de 4 T appliqué le long de l'axe c de la phase orthorhombique [58].	20
1.10	Vue le long de la direction c de la structure magnétique de Mn_5Si_3 à 80 K et 70 K. Les flèches indiquent l'amplitude et le sens des moments ordonnés (échelle : 0,7 A correspond à $1 \mu_B$) [58].	21
1.11	Configuration des spins de Mn_5Si_3 (projeté dans le plan ab de la cellule orthorhombique) à différents champs magnétiques appliqués le long de l'axe c selon les modèles de Bisnikos. Seuls sont représentés les atomes de Mn qui ont un moment magnétique dont l'orientation est indiquée sous forme de flèches. L'échelle de couleur fait référence à la projection dans le plan (verdâtre) ou hors du plan (bleu, rouge, jaune) des spins. Les flèches bleues (rouges/jaunes) pointent vers l'intérieur (l'extérieur) du plan, respectivement. Les lignes pointillées indiquent les transitions de phase possibles induites par le champ. Les figures de part et d'autre des pointillés montrent la configuration du spin immédiatement avant et après la transition de phase (tiré de la référence [24]).	22
1.12	Dépendance de l'aimantation d'un monocristal de Mn_5Si_3 en fonction du champ magnétique extérieur [82]. Le champ magnétique est appliqué (a) dans le plan basal suivant l'axe a et (b) le long de l'axe c	24
1.13	Dépendance en température de la susceptibilité magnétique et de la susceptibilité magnétique inverse [58].	24
1.14	Diagramme de phase magnétique du composé antiferromagnétique Mn_5Si_3 . Les triangles orange correspondent aux mesures de magnétisation tandis que les symboles rouges ouverts représentent les données recueillies à partir des mesures d'effet Hall et les points de données bleues celles des mesures de résistivité. Les orientations non coplanaires relatives sont visualisées par les flèches des moments Mn_1 (vert) et des moments Mn_1 (violet) dans les phases AF1 et AF1'. D'après la référence [22].	25
1.15	Densité d'état (DOS) de la phase Mn_5Si_3 calculée a) dans la symétrie hexagonale pour une configuration non-magnétique, b) dans la symétrie monoclinique pour une configuration de spin antiferromagnétique. [58]	26
1.16	Résistivité longitudinale ρ_{xx} en fonction de la température (a) pour un monocristal de Mn_5Si_3 avec différents champs magnétiques appliqués dans la direction de l'axe c ; (b) pour un film mince de Mn_5Si_3 de 160 nm d'épaisseur pour différents champs magnétiques appliqués perpendiculairement au plan des films c . L'insert montre la variation en température de $d\rho_{xx}/dT$ où on peut remarquer des points d'inflexion au voisinage des températures de transition magnétique [108].	27
1.17	Résistivité transverse ρ_{xy} en fonction du champ magnétique extérieur appliqué (a) pour un monocristal de Mn_5Si_3 avec différentes température ; (b) pour un film mince de Mn_5Si_3 de 160 nm d'épaisseur. L'insert montre la variation en température de $d\rho_{xx}/dT$ où on peut remarquer des points d'inflexion au voisinage des températures de transition magnétique [108].	28

1.18 (a) Chaleur spécifique mesurée à 0 T (courbe rouge) et à 3 T (courbe bleue). (b) Variation de l'entropie entre 0 T et 3 T déterminée à partir des équations 1.1, 1.2 [58].	28
2.1 Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham	37
2.2 Image schématique de la structure cristalline et des couplages d'échanges. Les lignes de différentes couleurs indiquent les différentes distances Mn-Mn et les couplages d'échanges J_i correspondants. (a) Cellule unitaire de la phase Mn_5Ge_3 ($P6_3/mcm$). Les fines lignes noires indiquent la taille de la cellule unitaire dont les paramètres de maille à 300 K sont : $a = 7,184 \text{ \AA}$ et $c = 5.053 \text{ \AA}$ [135]. Les atomes de type Mn_1 et Mn_2 sont marqués en rose et en mauve, respectivement. Les atomes de Ge sont représentés en gris. (b) Vue de la structure cristalline du Mn_5Ge_3 dans le plan xy .	43
2.3 Représentation graphique des résultats obtenus dans la référence [179] en utilisant la procédure d'ajustement des moindres carrés : pour chaque configuration, l'énergie relative $\epsilon_\alpha^{DFT} - \epsilon_0$ est représentée en fonction de l'énergie d'Ising optimisée. Les meilleures valeurs d'ajustement sont indiquées dans l'encart. Selon la convention utilisée dans l'équation 2.17, les couplages positifs correspondent aux interactions antiferromagnétiques, et ceux négatifs aux interactions ferromagnétiques.	45
2.4 Schéma illustrant la création de surface de type "slab" à partir d'un cristal infini. Les liaisons entre deux plans cristallographiques adjacents selon une direction définie sont coupées. Cela provoque une rupture de symétrie par rapport aux atomes du volume modifiant les forces agissant sur les atomes en surface.	45
2.5 (a) Structure cristalline du silicium ($Fd-3m$) dans laquelle les plans (111) sont représentés en rouge. (b) Clivage de la cellule unitaire de Si avec la surface (111). (c) Modèle de "slab" le long de la direction c pour les calculs d'énergie de surface. Nous montrons ici l'épaisseur de 7 cellules unitaires à titre d'exemple, avec une espace de vide de 3 \AA .	46
2.6 Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire. L'énergie a été ajustée avec l'équation de Birch-Murnaghan (équation 2.26).	49
2.7 Première zone de Brillouin du réseau hexagonal, montrant les lignes et les points de symétrie [196].	51
2.8 Structures de bandes des électrons de spin minoritaire (a) et majoritaire (c). (b) et (d) représentent respectivement leur zoom au voisinage du niveau de Fermi.	51
2.9 Structure de bandes projetées pour les orbitales : a) d des atomes de Mn, b) sp des atomes de Ge, c) d des atomes de Mn_2 et d) d des atomes de Mn_1 .	52
2.10 (a) Densité d'états totale représentée par la ligne noire. (b), (c) et (d) Densités d'états projetées pour les orbitales des atomes de Mn_1 , Ge et Mn_1 , respectivement.	53
2.11 Variation de l'énergie $E_\phi^{DFT} - E_0$ (meV) en fonction de $\Delta E_{ij} = \sum_{k=1}^7 a_{\phi k} J_k$. Les différentes constantes de couplage magnétique trouvées dans notre travail et dans les références [132, 201] sont représentées dans le graphe en encart.	56
2.12 Variation des moments magnétiques des 10 atomes de Mn, par rapport au 50 configurations magnétiques.	57
2.13 Densité d'états électroniques totale du composé Mn_5Ge_3 calculé avec SIESTA.	58

2.14	(a) Extraction de l'énergie totale du cristal massif orienté (111) (voir encart) à l'aide de la relation 2.24. (b) Variation de l'énergie de surface en fonction de l'épaisseur du vide $n(\text{Å})$. (c) Variation de l'énergie de surface en fonction du nombre de couches atomiques N dans le "slab" (voir encart (b) pour modèle "slab")	59
2.15	Modèle de "slab" de la structure cristalline de MnSi (111). (a) Vue latérale où les atomes de silicium sont représentés en bleu et les atomes de manganèse en violet. (b) Vue de dessus du modèle, mettant en évidence la disposition des atomes de Si et de Mn dans le plan de la surface.	60
2.16	Variation de l'énergie de surface en fonction de l'espace vide n (Å) pour les phases (a) MnSi(111) et (b) Mn ₅ Si ₃ (0001), respectivement. Les encarts illustrent des exemples de structures "slab" de MnSi(111) et Mn ₅ Si ₃ , représentées en (a) et (b) respectivement. Dans l'encart (a), les atomes de silicium sont représentés en bleu et les atomes de manganèse en violet pour MnSi. Dans l'encart (b), les sphères vertes, violettes et bleues représentent respectivement les atomes de Mn ₁ , Mn ₂ et Si.	61
2.17	Schéma de la structure magnétique AF2 de Mn ₅ Si ₃ selon le modèle de Brown et al. [57]. Les carrés en rouge et noire symbolisent respectivement la maille orthorhombique et hexagonale associée. Les sphères grises, meuves et noires correspondent respectivement aux atomes Mn ₁ , Mn ₂ et Si.	62
2.18	Variation de l'énergie totale de la phase Mn ₅ Si ₃ en fonction de celle du volume du cellule hexagonale. L'énergie totale DFT a été ajustée avec l'équation de Birch-Murnagan 2.26.	62
2.19	Structure de bandes de la phase Mn ₅ Si ₃ : (a) calculée dans la structure orthorhombique (phase AFM2) et (c) calculée dans la structure hexagonale (phase paramagnétique (PM)). (b) et (d) illustrent les parcours des zones de Brillouin utilisés pour la symétrie orthorhombique et hexagonale respectivement.	64
2.20	a) Densité d'état totale pour un calcul magnétique dans la symétrie orthorhombique du composé de la phase Mn ₅ Si ₃ et b) la densité d'état projetée sur les atomes de Mn et Si.	65
3.1	Schéma illustrant les différents processus intervenant au cours d'une croissance épitaxiale par MBE	70
3.2	Schéma illustrant les différents modes de croissance : (a) mode Frank Van der Merwe, (b) mode Volmer-weber et (c) mode Stranski-Krastanov	71
3.3	Les méthodes SPE, RDE et de co-dépôt.	72
3.4	Réactions chimiques et interdiffusion aux interfaces métal/silicium puis métal/siliciures et siliciures/silicium dans le cas de la croissance par la méthode SPE. (a)-(d) Processus de formation du composé intermétallique à l'interface, (e)-h) processus avec interdiffusion. D'après ref.[228].	74
3.5	(gauche) Évolution des enthalpies effectives de Mn ₃ Si, Mn ₅ Si ₃ et MnSi en fonction de la concentration en Mn à 298 K (diagrammes triangulaires). (droite) Diagramme de phase du système Mn-Si, le point eutectique central est mis en évidence.	76
3.6	Image TEM en coupe transverse d'un échantillon préparé par Zhang <i>et al.</i> avant l'étape de recuit thermique de la méthode SPE [100].	77
3.7	Récapitulatif de la séquence de formation des phases Mn-Si dans le cas de l'expérience de Zhang et al. D'après [100]. (Les flèches symbolisent les flux de diffusion de Mn (cyan) ou de Si (gris).	79
3.8	Vue d'ensemble du cluster de croissance	80

3.9	(a) schéma des porte-échantillons de type molyblocks dont un (celui du bas) porte un substrat de Si(111) de 2cm x 2cm, (b) Système MBE1 utilisé pour la croissance épitaxiale de nos échantillons.	81
3.10	Exemple de cellule de sublimation : source de sublimation de silicium SUSI [235].	83
3.11	Variation des vitesses de dépôt de Mn, Si et Sn en fonction de la température, telles que mesurées par la microbalance à quartz.	83
3.12	Images RHEED du substrat de Si(111) avant nettoyage thermique (a et b) et après nettoyage (c et d) le long des azimuts $[1\bar{1}0]$ pour a et c, et $[11\bar{2}]$ pour b et d. Les tiges de Si(1×1) sont indiquées par de grands traits blancs verticaux et les tiges de reconstructions par des traits plus petits.	85
3.13	Images AFM du substrat de Si(111) avant dépôt de la couche tampon (a) et après dépôt de la couche tampon (b). L'image (a) révèle une rugosité RMS de 0,648 nm, tandis que l'image (b) présente une rugosité RMS de 0,316 nm.	86
3.14	a) Schéma montrant la construction de la sphère d'Ewald et la formation de l'image de diffraction par intersection de cette dernière avec le réseau réciproque ; b) vue de profil d'un système RHEED, le réseau réciproque 2D est constitué de "tiges" équidistants et c) vue de dessus, le réseau est constitué de nœuds équidistants.	87
3.15	Principe de fonctionnement d'un système de diffraction RHEED.	88
3.16	Représentation schématique de divers types de surfaces présentant des topographies différentes dans le réseau direct, du réseau réciproque associé et du cliché RHEED résultant [240].	89
3.17	Schéma de principe de la diffraction de rayons X par un réseau cristallin.	90
3.18	(a) Vue d'ensemble du diffractomètre à anode tournante (AT) du CINaM, (a) zoom sur les différents éléments le composant.	91
3.19	(a) Cartographie 2D des taches de diffraction correspondant à un film mince d'un alliage de Mn et de Si co-déposé sur Si(111). L'indexation des pics sera détaillée dans le chapitre "résultats". (a) Profil d'intensités en fonction de l'angle 2θ obtenu par intégration de la carte 2D présentée en (a).	92
3.20	Schéma d'un diffractomètre à détecteur ponctuel (gauche), image du diffractomètre à détecteur ponctuel, modèle Panalytical, X'Pert PRO MPD à droite.	92
3.21	Exemple de courbe de réflectivité et des informations qu'elle peut apporter.	93
3.22	Diffractomètre PANalytical – Empyrean	94
3.23	Photo du diffractomètre à 6 cercles de la ligne CRISTAL	94
3.24	Schéma des degrés de liberté d'un diffractomètre à 6 cercles.	95
3.25	(a) Schéma illustrant le principe de fonctionnement d'une microscopie à force atomique (AFM). (a) Schéma représentant le modes de fonctionnement AFM sans contact.	96
3.26	Image de micrographie MEB d'un semi-conducteur à large bande interdite préparé pour une observation TEM, par FIB [248]	97
3.27	Schéma illustrant la préparation d'un échantillon en vue transverse pour la microscopie électronique en transmission. (a) Les échantillons sont collés tête-bêche puis après amincissement mécanique, (b) ils sont collés à un anneau métallique et amincis à l'aide d'un bombardement ionique d'argon (Ar^+). (c) L'épaisseur des échantillons après polissage mécanique ne doit pas dépasser $50 \mu m$ pour rentrer dans le support du TEM.	98

3.28 (a) Image du microscope à transmission utilisé (JEOL 3010). Schéma du principe de fonctionnement d'un microscope électronique (a) en mode microscopie et (c) en mode de diffraction.	99
3.29 Formation d'un diagramme de Kikuchi. La diffraction des électrons sur un plan cristallin s'effectue suivant deux cônes très ouverts, formant ainsi deux lignes qui apparaissent quasiment droites sur l'écran fluorescent. Ces deux lignes forment une bande. La ligne centrale de cette bande correspond à la projection du plan diffractant sur l'écran. De la même manière, tous les plans diffractant vont former une bande sur l'écran, constituant ainsi un diagramme de diffraction [249].	100
3.30 (a) schéma de la plateforme PICSI, (a) position de l'échantillon dans le microscope par rapport au faisceau d'électrons incident et (c) exemple de cliché de diffraction d'une surface de Si(110) (site web Oxford Instruments).	101
3.31 (a) Variations de l'aimantation M (kA/m) en fonction de la température T (K), d'un échantillon de silicium (substrat) de (0,5cm X 0,5cm). Le champ magnétique H (0,01 T) est dirigé dans le plan de Si(111). (a) Variations de l'aimantation M (kA/m) en fonction du champ magnétique H (T), orienté le long du plan de l'échantillon (film + substrat), à la température T = 200 K. Les données brutes sont en bleues et celles traitées en rouges. la pente négative sur la courbe bleue est due à la contribution diamagnétique du substrat de Si. La susceptibilité diamagnétique est estimée à $-3,10 \cdot 10^{-6}$ SI, pour T = 300 K, elle est du même ordre de grandeur que celle due Si.	103
3.32 Image de microscope de la barre de Hall obtenue après lithographie électronique.	104
4.1 a) Diagramme de la chaleur effective de formation en fonction du pourcentage atomique de silicium, b) Diagramme de phase du couple binaire Mn–Si. À la composition effective à 37,5%, on peut voir que la phase Mn ₅ Si ₃ a la chaleur effective de formation la plus négative.	107
4.2 Schéma de la technique d'épitaxie par co-dépôt. ϕ_{Mn} et ϕ_{Si} sont les flux atomiques de Mn et Si, respectivement. Ils sont ajustés de tel sorte qu'à la région interfaciale, la concentration effective en silicium soit de 37,5 %, et celle de Mn soit 62,5 %. Ce qui donne un rapport de flux théorique ϕ_{Mn}/ϕ_{Si} , idéal pour la croissance de la phase Mn ₅ Si ₃ de 1,67. Cette valeur a été calculée à partir du rapport des concentrations effectives théoriques dans l'interface réactive entre Mn et Si.	108
4.3 (a) cellule unitaire du cristal de Si, les plans perpendiculaires à la direction [111] sont représentés en vert. (b) Représentations schématiques de la structure de Si en projection dans le plan (111). Cela donne un désaccord de maille de +3,9 %.	109

4.4	Schéma illustrant les étapes d'élaboration de la phase Mn_5Si_3 : a) Schéma représentant le substrat de Si(111) avant co-dépôt. (b) Image RHEED de la surface du substrat de Si(111). La surface est toujours reconstruite (7×7) après le dépôt de 10 nm de buffer de Si. (c) Projection dans le (111) de la structure cristalline de Si. Elle permet de visualiser à quoi correspond l'écart entre les tiges de la figure (b). (d) Schéma illustrant l'étape de co-dépôt avec un rapport $\phi_{Mn}/\phi_{Si} = 1,67$ et une température de dépôt $T_d = 170^\circ C$, (e) image RHEED associée, après 1,5 nm de co-dépôt de Mn-Si, le fond diffus est caractéristique d'une surface amorphe. (f) Schéma représentant la structure cristalline à la fin du co-dépôt (12 nm). (g) Image RHEED de l'échantillon à la fin du co-dépôt, elle montre une nouvelle reconstruction dont les écarts entre les tiges de diffraction sont caractéristiques de la phase Mn_5Si_3 . (h) Analyse cristallographique de la structure de $Mn_5Si_3(0001)$ faisant sortir l'écart entre les tiges. Cette analyse est cohérente avec l'observation RHEED de la figure (g). (i) Schéma représentatif de l'étape de recuit post co-dépôt avec $T_r = 300^\circ C$ la température de recuit. (j) Image RHEED montrant une surface typique de la phase Mn_5Si_3 et une amélioration nette de l'état de surface. (k) Analyse de la structure cristallographique $Mn_5Si_3(0001)$ avec la direction du faisceau RHEED faisant sortir l'écart entre les tiges de diffraction. Ce qui est cohérente avec la valeur trouvée sur l'image RHEED de la figure (j).	110
4.5	Motifs RHEED pris le long des azimuts $Mn_5Si_3(0001)$ - $[01\bar{1}0]$ (a) et des azimuts $Mn_5Si_3(0001)$ - $[2\bar{1}\bar{1}0]$ (b). Une reconstruction de surface typique ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° est observée avec des espacements entre les tiges RHEED correspondant à 11,96 Å et 6,95 Å caractéristiques de la phase Mn_5Si_3 . Cela est en accord avec les analyses cristallographiques de la structure de surface de $Mn_5Si_3(0001)$ par VESTA le long des deux azimuts respectivement: (c) et (d)	112
4.6	(a) Diagramme DRX-2D de films de Mn_5Si_3 dans lequel des pics caractéristiques de la phase MnSi sont visibles. (b) Profils des intensités intégrées pour un même rayon sur l'image de diffraction représentée en (a).	113
4.7	Images de HR-TEM, AFM et XRR sont présentées pour un échantillon modèle obtenu par co-dépôt de Mn-Si avec un rapport de flux $\phi_{Mn}/\phi_{Si} = 1,67$, une température de dépôt de 170 °C et une température de recuit post-co-dépôt de 300 °C. Cet échantillon est désigné sous le nom E2 . (a) Une vue agrandie de la section transversale HR-TEM montre un film mince de Mn_5Si_3 d'une épaisseur de 13 nm, (b) un zoom près de l'interface, et (c) une image AFM de la surface Mn_5Si_3 avec une rugosité moyenne quadratique (RMS) de 0,7 nm. L'encart représente le résultat de la réflectivité des rayons X (XRR) : les données mesurées sont en noir et les données simulées par le logiciel IMD sont en rouge.	114
4.8	cartographie d'orientation du film de Mn_5Si_3 dans les directions X, Y et Z respectivement (a), (b) et (c). (d) Figure de pôles inverse (FPI). (e) et (f) sont des figures de pôles (FP) correspondantes pour les familles de plan (0001) et (10-10), respectivement.	115
4.9	Analyse EBSD du substrat de Si dans les directions, (a), (b) et (c) sont des figures de pôles (FP) correspondantes pour les familles de plan (110), (100) et (111), respectivement. (d) figure de pôles inverse (FPI).	117
4.10	Représentation schématique de la relation d'épitaxie entre Si, MnSi et Mn_5Si_3 : $Mn_5Si_3(0001)[01\bar{1}0]//MnSi(111)[11\bar{2}]/Si(111)[1\bar{1}0]$	117

4.11 a) Une zone sélectionnée du diagramme de diffraction des rayons X synchrotron de Mn ₅ Si ₃ , montrant le pic (0002) à 20 K (à gauche) et sa transformation en profil d'intensité en fonction de la norme du vecteur réseau réciproque radial $Q = \sqrt{(q_x)^2 + (q_y)^2 + (q_z)^2}$	120
4.12 Pics de diffraction de la famille de plans (0002) pour quelques températures.	121
4.13 Variation de la position des pics de (0002), (30 $\bar{3}$ 0), (21 $\bar{3}$ 0) et (10 $\bar{1}$ 2) en fonction de la température (K).	122
4.14 Variation des paramètres de maille de Mn ₅ Si ₃ en fonction de la température : (K) a) pour le paramètre c dans le cas du matériau Mn ₅ Si ₃ massif (sphères noires) et des films minces (sphères rouges) en fonction de la température et b) pour les paramètres dans le plan dans le cas de Mn ₅ Si ₃ en film (sphères rouges), du matériau massif a _{massif} (en bleu) et b _{massif} (en orange) et du silicium a _{Si} (sphères vertes).	123
4.15 Cartographie de diffraction des rayons x synchrotron de quelques points de mesure, de la famille de plans (30 $\bar{3}$ 0), (21 $\bar{3}$ 0) en fonction de la température, en (a) et (b), respectivement. Les lignes grises ont été obtenues par simulation à partir des données de la référence 3.31. Il apparaît clairement que les paramètres dans le plan Mn ₅ Si ₃ ne subissent pas de distorsions importantes dues à un changement de symétrie cristalline.	124
4.16 Motifs RHEED pris le long des azimuts Si(111)-[1 $\bar{1}$ 0] [(a);(b)et(c)] et des azimuts Si(111)-[11 $\bar{2}$] [(d);(e)et(f)]. (a) et (d) : clichés RHEED de la surface de Si(111)-(7×7) avant le cô-dépôt de Mn et Si; (b) et (e) : motifs RHEED observés après co-dépôt d'un film épais d'environ 20 nm de Mn et Si à 300 °C. Une reconstruction de surface typique ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° est observée avec un espacement entre les tiges RHEED correspondant à 11,27 Å et 6,60 Å dans MnSi(111)-[2 $\bar{1}$ 1] et [0 $\bar{1}$ 1], respectivement. (c) et (f) : une reconstruction similaire ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° est obtenue après un cô-dépôt de Mn et Si à 170 °C et un recuit court jusqu'à 300 °C (échantillon 2). L'épaisseur de l'échantillon est d'environ 20 nm. Les distances extraites de l'espacement des tiges sont 11,96 Å et 6,92 Å pour Mn ₅ Si ₃ (0001)-[01 $\bar{1}$ 0] et [2 $\bar{1}$ 10], respectivement) sont caractéristiques de la phase Mn ₅ Si ₃ . (g), (h) et (i) : structures cristallines de Si, MnSi et Mn ₅ Si ₃ , respectivement. Les sphères bleues et violettes indiquent les positions des atomes de Si et du Mn (de type Mn ₂ dans le cas du Mn ₅ Si ₃). Les sphères vertes représentent les atomes de Mn de type Mn ₁ du Mn ₅ Si ₃ . Les plans jaunes indiquent les plans perpendiculaires à la direction de croissance. (j), (k) et (l) : représentations schématiques des structures de Si, MnSi et Mn ₅ Si ₃ le long de la direction de croissance (c'est-à-dire (111) pour Si et MnSi, et (0001) pour Mn ₅ Si ₃). Les arcs de cercles en rouges illustrent les modulations d'intensités.	126
4.17 (a), (c) et (e) : diagramme DRX-2D de films de MnSi (à T _d = 250 °C et ϕ_{Mn}/ϕ_{Si} = 1,2), Mn ₅ Si ₃ et MnSi (à T _d = 250 °C et ϕ_{Mn}/ϕ_{Si} = 1,6) et Mn ₅ Si ₃ et MnSi (à T _d = 170 °C et ϕ_{Mn}/ϕ_{Si} = 1,6), respectivement. (b), (d) et (f) : profils intégrés des images de diffraction représentées en (a), (c) et (e), respectivement.	127
4.18 (a) Proportion de Mn ₅ Si ₃ dans le film mince en fonction de la température du substrat T _d pendant la croissance et du rapport de flux Mn/Si (ϕ_{Mn}/ϕ_{Si}). La couleur rouge (bleue) indique 100 % de Mn ₅ Si ₃ (MnSi). (b) Effet de T _r sur la concentration de Mn ₅ Si ₃ dans des couches minces développées avec ϕ_{Mn}/ϕ_{Si} = 1,67 et T _d = 170 °C. Les échantillons spécifiques étudiés à la section 1.3.2 sont représentés sur ce graphique	128

4.19	Motifs RHEED pris le long des azimuts Si(111)-[1 $\bar{1}$ 0] d'un échantillon avec un rapport stœchiométrique idéal pour la phase Mn ₅ Si ₃ , et une température de dépôt T _d = 300 °C : (a) les premiers nm de couches Mn-Si déposés montrent la croissance de la phase Mn ₅ Si ₃ . Au-delà de 5-10 nm, le RHEED est caractéristique de la phase MnSi, avec apparition d'anneaux de diffraction typiques d'un composé polycristallin.(b)	130
4.20	(a) Motif RHEED pris le long des azimuts Si(111)-[1 $\bar{1}$ 0] d'un échantillon avec un rapport stœchiométrique idéal pour la phase Mn ₅ Si ₃ , et une température de dépôt T _d = 170 °C . Il est caractéristique de la phase Mn ₅ Si ₃ , mais cependant traduit une faible qualité cristalline. (b) Diagramme de diffraction <i>ex situ</i> obtenu à l'aide de l'anode tournante. Seul le pic (111) du substrat de Si est visible, ce qui traduit que la couche mince est à l'état amorphe, d'où une quasi-absence de cristallinité du film déposé.	131
4.21	Propriétés structurales de couches minces de siliciures de Mn et Si ne contenant que la phase Mn ₅ Si ₃ (E1) obtenus avec T _d = 170 °C et $\phi_{Mn}/\phi_{Si} = 1,67$ et avec un recuit à 220 °C. (a) et (b) diagrammes RHEED de la surface pris le long des directions correspondantes aux azimuts respectifs [2 $\bar{1}$ 10] et [01 $\bar{1}$ 0]. (c) et (d) Cartographie DRX et son profil intégré, respectivement. (e) Image AFM correspondant à une rugosité moyenne de 0,9 nm, et (f), XRR indiquant une épaisseur d'environ 19 nm.	132
4.22	(a) Image TEM à faible grossissement d'une couche de Mn ₅ Si ₃ d'environ 20 nm d'épaisseur.(b) Images TEM haute-résolution autour de l'interface de la même couche et (c) zoom sur les colonnes atomiques dans un grain de Mn ₅ Si ₃	133
4.23	(a) Image HRTEM à faible grossissement en coupe transverse et (b) zoom autour de l'interface d'un film de 17 nm d'épaisseur (échantillon E3), fabriqué avec T _d = 170 °C et $\phi_{Mn}/\phi_{Si} = 1,6$, puis recuit jusqu'à 400 °C. (c) Cliché de DRX-2D correspondant, révélant un film de MnSi cristallin et une couche texturée de Mn ₅ Si ₃ . (d) et (e) Diagrammes RHEED de la surface finale pris le long des azimuts Mn ₅ Si ₃ (0001)-[2 $\bar{1}$ 10] et [01 $\bar{1}$ 0], respectivement. Des tâches plus claires sont réparties sur un demi-cercle indiqué par la ligne pointillée, ce qui indique la présence de grains légèrement désorientés.	134
4.24	(a) Spectres DRX pour quelques températures de recuit T _r (°C), d'un échantillon de 56,2 nm de Mn sur Si(111) (échantillon E4). (b) Variation des aires normalisées des pics Mn-(330) et MnSi-(111). Pour chaque pic, l'aire normalisée a été obtenue en ajustant le pic par une fonction gaussienne, en intégrant l'aire sous ce pic, et en divisant le résultat par la valeur maximale. (c) Diagramme de DRX <i>ex situ</i> réalisé à température ambiante avec l'anode tournante de l'échantillon E4 , après l'étape ayant des recuits isochrones jusqu'à 550 °C.(d) Profils des intensités intégrées pour un même rayon sur l'image de diffraction représentée en (c).	136
4.25	Diagramme en vue planaire des spectres de DRX de l'échantillon 4.	137
4.26	(a) Spectres DRX pour quelques températures de recuit T _r (°C), d'un échantillon de 40 nm de couche Mn-Si sur Si(111) (échantillon E5). (b) Variation des aires normalisées des pics Mn ₅ Si ₃ -(0002) et MnSi-(111). Pour chaque pic, l'aire normalisée a été obtenue en ajustant le pic par une fonction gaussienne, en intégrant l'aire sous ce pic, et en divisant le résultat par la valeur maximale. (c) Diagramme de DRX <i>ex situ</i> réalisé à température ambiante avec l'anode tournante de l'échantillon E5 , après l'étape ayant des recuits isochrones jusqu'à 550 °C. (d) Profils des intensités intégrées pour un même rayon sur l'image de diffraction représentée en (c).	139

4.27	Cartographie 2D des spectres DRX de l'échantillon E5	140
4.28	(a) Illustration schématique de la formation de MnSi et de Mn ₅ Si ₃ à une température de recuit donnée. La fine ligne bleue représente l'épaisseur de la couche de MnSi calculée dans la réaction contrôlée par la diffusion en utilisant les coefficients de diffusion de la référence [264]. La ligne rouge épaisse montre la dépendance linéaire de la croissance de Mn ₅ Si ₃ qui est contrôlée par la vitesse de réaction [265]. Le Mn ₅ Si ₃ nucléé à la surface du MnSi lorsque la couche de MnSi est suffisamment épaisse pour entraver la diffusion croisée du Mn et du Si. (b) Représentation schématique de la croissance compétitive dans l'hétérostructure Mn ₅ Si ₃ /Si(111) soit entre Mn ₅ Si ₃ amorphe et cristallin (étape I), soit entre les films cristallins MnSi et Mn ₅ Si ₃ (étape II). Une couche plus épaisse de MnSi induit une texturation de la couche Mn ₅ Si ₃ (étape III). La relaxation partielle des films de siliciures épitaxiés se produit soit la formation d'un réseau de dislocations à l'interface, représenté par les symboles en T inversé, soit par la création de rugosité d'interface et de surface. (c) Illustration schématique de la formation de MnSi et Mn ₅ Si ₃ à une température de recuit donnée. La ligne bleue représente l'épaisseur théorique de la couche de MnSi, calculée dans un régime diffusif. La ligne rouge montre la dépendance linéaire de l'épaisseur de Mn ₅ Si ₃ avec le temps, telle qu'attendue dans le cas d'une croissance contrôlée par la vitesse de réaction. Mn ₅ Si ₃ nucléé à la surface de MnSi lorsque la couche de MnSi est suffisamment épaisse pour ralentir le flux de diffusion de Si nécessaire à la formation de MnSi.	142
4.29	Spectres DRX pour quelques températures de recuit T _r (°C) d'un co-dépôt de Mn-Si de 40 nm d'épaisseur et de rapport stœchiométrique 5:3 ($\phi_{\text{Mn}}/\phi_{\text{Si}} = 1,67$), déposé sur SiO ₂ (100) (échantillon E6). (b) Variation de l'aire normalisée du pic (0002) de Mn ₅ Si ₃ . Les aires ont été obtenues en ajustant les deux pics par une fonction gaussienne, puis les aires obtenues par cet ajustement ont été normalisées entre [0, 1]. (c) Diagramme de DRX <i>ex situ</i> réalisé à température ambiante avec l'anode tournante de l'échantillon E6 , après l'étape de recuit isochrone jusqu'à 550 °C. (d) Profils des intensités intégrées pour un même rayon sur l'image de diffraction représentée en (c).	146
4.30	Cartographie 2D des spectres de DRX de l'échantillon E6	147
4.31	Illustration de la couverture et des plages de température des superstructures aux surfaces Sn/Si(111)	148
4.32	(a) vue de dessus des cellules unitaires de surface ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° en rouge et 3X3 vert. (b) vue latérale de la cellule pour la surface ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° [273].	149
4.33	Motifs RHEED pris le long des azimuts Si(111)-[110] [(a) et (c)] et des azimuts Si(111)-[112] [(b) et (d)]. (a) et (b) : clichés RHEED de la surface de Sn-Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° à 220 °C et (c) et (d) : clichés RHEED de la surface de Sn-Si(111)-(2 $\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$)R30° à la température ambiante.	149
4.34	Cartographie 2D des spectres de DRX de l'échantillon E7	150

4.35	Spectres DRX pour quelques températures de recuit T_r (°C) d'un co-dépôt de Mn-Si de 40 nm d'épaisseur et de rapport stœchiométrique 5:3 ($\phi_{Mn}/\phi_{Si} = 1,67$), déposé sur Sn/Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) (échantillon E7). (b) Variation des aires normalisées des pics (0002) de Mn_5Si_3 et (111) de MnSi. Les aires ont été obtenues en ajustant les deux pics par une fonction gaussienne, puis les aires obtenues par cet ajustement ont été normalisées entre [0, 1]. (c) Diagramme de DRX <i>ex situ</i> réalisé à température ambiante avec l'anode tournante, de l'échantillon <i>E7</i> , après l'étape de recuit isochrone jusqu'à 550 °C. (d) Profils des intensités intégrées pour un même rayon sur l'image de diffraction représentée en (c).	151
4.36	(a) Observations aux RHEED du co-dépôt de 27 nm de Mn-Si sur substrat de Si(111) reconstruit ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) par un dépôt de 1/3 ML de Sn à température ambiante. Le co-dépôt est réalisé à 217 °C avec un rapport de flux $\phi_{Mn}/\phi_{Si} = 1,67$, l'échantillon n'a subi aucune étape de recuit après co-dépôt. Cet échantillon sera nommé E8 . (b) Image AFM de l'échantillon E8 . L'encart présente la distribution en taille des grains et un zoom des grains est représenté à coté.	152
4.37	Motifs RHEED pris le long des azimuts Si(111)-[$\bar{1}\bar{1}0$] (a) et Si(111)-[11 $\bar{2}$] (b), de l'échantillon E8 . (c) Diagramme de DRX <i>ex situ</i> de l'échantillon <i>E8</i> réalisé à température ambiante avec l'anode tournante. (d) Profils des intensités intégrées pour un même rayon sur l'image de diffraction représentée en (c).	153
4.38	(a) Images de microscopie électronique à transmission haute résolution montrant un couche de Mn_5Si_3 d'environ 27 nm d'épaisseur (b) des zooms sur les colonnes cristallines et la phase Mn_5Si_3 , respectivement.	154
5.1	(a) Variation de l'aimantation en fonction de la température ($M(T)$) mesurée à 0.01 T, dans les régimes ZFC et FC. Le champ magnétique est appliqué parallèlement au plan du film mince de MnSi (i.e \perp à la direction [111] de Si(111)). La courbe dérivée ($dM(T)/dT$) à partir de la branche FC, est représentée sur l'encart de (a). (b) Variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique, orienté dans le plan de l'échantillon ($M(H)$), mesurée à 10 K et 75 K. La structure cristalline de couche mince de MnSi(111), monophasée (échantillon E3) est schématisée sur la figure (c).	160
5.2	(a), (b) et (c) Courbes FC-ZFC mesurées à 0,01 T sur un échantillon monophasé de Mn_5Si_3 fortement texturé (échantillon E1), un échantillon monocristallin de Mn_5Si_3 avec une fine couche de MnSi à l'interface avec Si(111) (échantillon E2a) et un échantillon très rugueux de Mn_5Si_3 (très peu texturé) avec une couche plus épaisse de MnSi (échantillon E1), respectivement. (d), (e) et (f) sont les représentations schématiques de l'état de leurs structures cristallines respectives.	161
5.3	(a) et (b) : les Variations de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué dans le plan pour les échantillons E1 et E2a , respectivement. (c) Valeurs de l'aimantation à 10 K et avec un champ magnétique dans le plan de 0,1 T pour des échantillons contenant diverses concentrations en Mn_5Si_3	162
5.4	Représentation schématique de l'effet Hall classique. a) Effet Hall dans un conducteur en forme parallélépipédique, de longueur L , de largeur W et d'épaisseur e , parcouru par un courant I de densité uniforme \vec{j} . b) Le champ de Hall est dû aux déplacements d'électrons pendant un bref instant vers la paroi (1), créant ainsi une dissymétrie de charges. Il est dirigé de la paroi (2) vers la paroi (1).	164

5.5	Concept de l'effet Hall anormal. Dans les matériaux ferromagnétiques, le déséquilibre de spin intrinsèque (encart de (a)) rend les courants de charge de spin-up et spin-down asymétriques et (a) produit une tension de Hall proportionnelle à la polarisation de spin, c'est-à-dire à l'aimantation M . (b) Illustration schématique du mécanisme intrinsèque contribuant à la conductivité de l'AHE σ_{xy}^{AHE} . Les électrons sont déviés par le champ effectif créé par des moments magnétiques spontanément ordonnés [286].	166
5.6	Illustration schématique des différents mécanismes extrinsèques contribuant à l'effet Hall anormal (AHE)	166
5.7	Les trois spins proches S_1 , S_2 et S_3 forment un angle solide Ω (zone ombrée). Cet angle est proportionnel à la chiralité scalaire (k) de leurs spins. Un THE ne peut être observé que lorsque la chiralité scalaire est non nulle pour observer un THE [298, 299].	167
5.8	(a) Image par microscopie optique de la barre de Hall fait par lithographie, et orientation du champ magnétique B appliqué par rapport à l'échantillon Mn_5Si_3 . (b) Variations de la résistivité longitudinale $\rho_{xx}(T)$ et sa dérivée $d\rho_{xx}/dT$ en fonction de la température. (c) Variation de la magnétorésistance longitudinale $\Delta R_{xx}(\%)$ en fonction de la température obtenue pour des champs magnétiques de 0,5, 1, 2 et 5 T appliqué le long de la direction ($[0001]$) de croissance du film mince de Mn_5Si_3	168
5.9	(a) Variation de la résistivité de Hall anormale ρ_{xy}^{AHE} dans la phase antiferromagnétique Mn_5Si_3 mesurée à plusieurs températures, en fonction du champ magnétique appliqué B_z . L'effet Hall ordinaire, qui est linéaire avec le champ magnétique, a été soustrait. (b) Décomposition de la résistivité de Hall anormale ρ_{xx}^{AHE} en une composante spontanée non conventionnelle ρ_{xy}^{SpAHE} et une composante topologique ρ_{xy}^{THE} à 50 K. (c) Résistivité de Hall anormale en fonction de la température, décomposée en une contribution spontanée non conventionnelle indépendante du champ (ρ_{xy}^{SpAHE}) et une contribution topologique plus conventionnelle (ρ_{xy}^{SpAHE}). (d) Conductivité de Hall spontanée σ_{xy}^{SpAHE} en fonction de la température.	170
5.10	Variation de la résistivité de Hall ρ_{xy}^{SpAHE} et de la conductivité de Hall σ_{xy}^{SpAHE} spontanées, en fonction de la température pour des échantillons avec différents rapports de concentrations de Mn_5Si_3 , respectivement (a) et (b). (c) Résistivité de Hall mesurée en fonction de la concentration de Mn_5Si_3 pour des échantillons cristallins (point rouge) et polycristallins (carré bleu).	171
5.11	(a) Structure magnétique de la phase AF2 du matériau massif de Mn_5Si_3 . Seuls les atomes magnétiques de type Mn_2 sont représentés ici. (b) Structure magnétique non conventionnelle avec brisure de la symétrie $t\mathcal{T}$ combinant translation et inversion temporelle. (c) Structure électronique calculée à partir de la configuration magnétique conventionnelle de la phase AF2 de la figure 5.11(a). Les niveaux d'énergie de spin-up et spin-down se superposent, ne permettant pas l'observation d'un AHE. Les couleurs rouge et bleue correspondent à la projection spin up et down, respectivement. (d) et (f) Zone de Brillouin orthorhombique et hexagonale respectivement. (e) Structure de bandes non-relativistes calculée dans la configuration brisant la symétrie $t\mathcal{T}$ par nos collaborateurs théoriciens. (g) Conductivité Hall anormale σ_{xy} [304].	173
5.12	Structures électroniques calculées sans (a)interaction spin-orbite.(b) et avec l'interaction spin-orbite, le vecteur de Néel aligné selon la direction $[111]$. [304]	174

List of Tables

1.1	Structures et paramètres de maille des principaux siliciures de manganèse. La septième colonne indique le magnétisme de la phase considérée (FM pour ferromagnétique et AF pour antiferromagnétique et les températures de transition (température de Curie (T_C) et de Néel (T_N)).	9
1.2	Paramètres de maille du composé Mn_5Si_3 synthétisé par différentes techniques.	11
2.1	Tableau récapitulatif des différentes constantes J_i entre les atomes de manganèse considérées dans ce travail.	43
2.2	Exemples illustrant une des deux configurations (config.) ferromagnétiques (FM) et une des 252 possibilités d'arrangement antiferromagnétique (AF).	44
2.3	Valeurs des paramètres de maille et du volume d'équilibre v_0 du Mn_5Ge_3 . Le module de compressibilité issues de divers travaux et les moments magnétiques par type d'atomes sont également présentés dans ce tableau.	50
2.4	Valeurs des constantes d'échange magnétique	55
2.5	Tableau récapitulatif des energies de surface de Si(111), MnSi(111) et Mn_5Si_3 obtenues avec le modèle du "slab" tel que décrit dans la section 2.1.3	60
2.6	Valeurs des constantes d'échange magnétique	63
3.1	Tableau récapitulatif des phases Mn_3Si , Mn_5Si_3 et MnSi. ΔH est l'enthalpie de formation à 298 K. On Note C et NC les phases congruentes et non-congruentes, respectivement.	75
4.1	Tableau récapitulatif des différents échantillons mesurés par DRX en fonction de la température de recuit.	136
5.1	Tableau récapitulatif des différentes types d'échantillons mesurés au SQUID. E1 est une couche monophasé, constituée de grains cristallins, avec une orientation préférentielle des grains selon l'axe c (voir section 4.3.2.1 du chapitre 4). E2a est composé d'une couche monocristalline de Mn_5Si_3 bien épitaxiée sur Si(111) par le biais d'une fine couche de MnSi, avec une faible rugosité de surface (voir section 4.2 du chapitre 4). E2b est similaire à E2a , mais cependant est constitué d'une couche plus épaisse de MnSi, induisant une rugosité plus prononcée à la surface du film de Mn_5Si_3 . On note aussi un faible désorientation des grains autour de l'axe c (semblable à l'échantillon de la section 4.3.2.1 du chapitre 4). E3 est un échantillon de MnSi monophasé.	158

Introduction

Développement des TIC et consommation énergétique

Les technologies de l'information et de la communication (TIC) jouent un rôle central dans de nombreux domaines de la société (santé, éducation...) et en particulier, dans celui de l'économie. Leur évolution rapide depuis les années 2000 a permis l'explosion de l'électronique grand public, la numérisation et le stockage de masse de l'information, le développement des grands outils de calcul pour son exploitation ainsi que des réseaux de communication. D'après un rapport de l'ADEME en 2021 [1], les TIC représentent aujourd'hui près de 30 % de la consommation électrique en France, soit plus du double qu'en 2008, et ce, malgré une augmentation de leur efficacité énergétique. Avec une part de la consommation mondiale d'électricité de l'ordre de 6 à 10 % en 2018 et une croissance annuelle de 5 à 7 %, la part des TIC atteindrait 21 % à l'horizon 2030 [2]. La répartition de cette consommation est présentée sur la figure 1. Une analyse plus fine de ce graphe montre que le poids énergétique des centres de données (data centers) et réseaux informatiques ne fait qu'augmenter à partir des années 2020 pour représenter l'essentiel de cette consommation dès 2025.

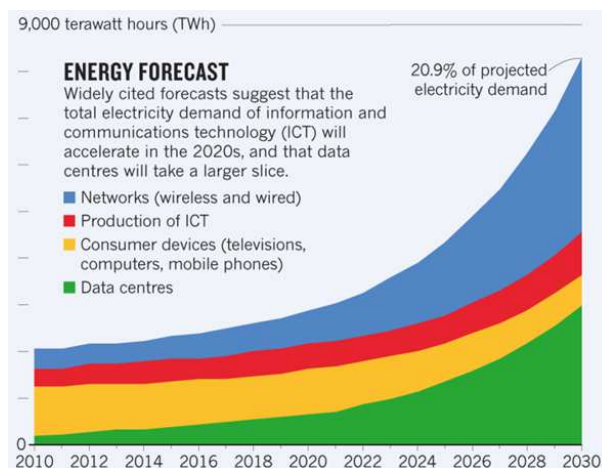


Figure 1 – Estimation de la consommation mondiale d'énergie liée aux technologies de l'information et de la communication [3].

La demande croissante d'accès à ces données s'accompagne naturellement d'une augmentation de la capacité de stockage et du transfert de données. Pour absorber cette demande, le développement de technologies rapides est essentiel, notamment dans le domaine du THz. Des solutions basées sur de nouveaux matériaux pouvant générer, manipuler ou détecter des ondes électromagnétiques de cette gamme de fréquence sont hautement désirables.

L'intérêt de la spintronique et le rôle des matériaux magnétiques

Ainsi, si le numérique est devenu incontournable, tant dans le monde professionnel que dans la vie courante, l'essor durable des TIC nécessite le développement de technologies de rupture moins énergivores et plus rapides. Parmi elles, l'électronique de spin (ou spintronique), exploitant le degré de liberté supplémentaire porté par le moment angulaire intrinsèque de l'électron, son spin, apparaît pleine de promesses [4] et est considérée par l'IRDS (International Roadmap for Devices and Systems) comme l'une des technologies "beyond CMOS". Le spin, tel un petit aimant, permet de stocker l'information sous forme binaire sans consommation d'énergie et ne demande que peu d'énergie pour les processus de lecture, écriture et transmission de l'information. Grâce aux dernières générations des technologies basées sur la spintronique, la consommation électrique des appareils électroniques pourrait être divisée par 300. La spintronique est actuellement dominée par les matériaux ferromagnétiques. Récemment, une nouvelle catégorie de matériaux a suscité un vif intérêt : les matériaux antiferromagnétiques (AF). Contrairement aux matériaux ferromagnétiques (FM), les matériaux antiferromagnétiques sont magnétiques à l'échelle atomique et non magnétiques à l'échelle macroscopique. Par conséquent, ils ne produisent pas de champ de fuite et sont donc compatibles avec des densités de stockage accrues; ils présentent une grande robustesse face aux perturbations causées par les champs magnétiques externes, ce qui est un avantage en termes de sécurité des données. Enfin, certains systèmes peuvent être manipulés et lus à l'aide de mécanismes basés sur les interactions spin-orbite [5, 6] et, autre point notable, les vitesses d'écriture et de transmission de l'information sont de l'ordre de quelques picosecondes, de sorte que les dispositifs spintroniques antiferromagnétiques peuvent fonctionner des centaines de fois plus vite que leurs analogues ferromagnétiques.

Jusqu'à récemment, les matériaux antiferromagnétiques ont été utilisés de manière passive dans les composants spintroniques actuels, par exemple pour verrouiller la direction d'aimantation d'une couche ferromagnétique. Le rôle actif des matériaux AF a été mis en évidence par des travaux pionniers dans des matériaux présentant des phases désordonnées (phase des alliages IrMn [7–9], PtMn [10, 11], montrant qu'il est possible de renverser l'aimantation d'une couche ferromagnétique via l'action combinée de l'effet Hall de spin inverse (ISHE) dans la couche AF et du champ d'échange à l'interface des deux couches FM/AF. Néanmoins, l'efficacité de ce mécanisme de renversement reste limitée par le désordre structural [12]. De plus, les nombreuses tentatives effectuées jusqu'à présent pour manipuler l'ordre AF par des couples de spin restent peu convaincantes [13, 14].

Depuis quelques années, les matériaux AF ordonnés hébergeant des structures de spin non triviales suscitent un vif intérêt car elles conduisent à des effets spontanés d'origine topologique. En d'autres termes, ces structures exercent sur les électrons qui les traversent l'équivalent d'un champ magnétique qui génère des effets de type Hall : l'effet Hall topologique (THE) [15–17], l'effet Hall de type cristallin (CHE) [18, 19] ou encore l'effet Hall anormal (AHE) [20]. L'effet Hall est compris en termes de rupture de symétrie d'inversion du temps par la structure de spin interne du matériau. Il apparaît donc naturellement dans les matériaux ferromagnétiques. L'origine microscopique des effets Hall dans les matériaux AF est liée au "champ magnétique effectif" obtenu par une courbure de Berry non nulle des états fondamentaux. L'observation d'un AHE ne nécessite donc pas forcément la présence d'un fort couplage spin-orbite (SOC), à la différence de l'effet Hall de spin [21]. A noter que les matériaux à fort SOC contiennent des métaux rares, principalement Pt, Ir, Ta, Bi, tous identifiés comme des matières premières

critiques.

Le composé Mn_5Si_3 , objet de ce manuscrit

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés dans cette thèse au composé Mn_5Si_3 , uniquement composé d'éléments légers. Ce matériau présente un arrangement de spin non trivial, dépendant de la température et du champ magnétique comme le montre la figure 2(b). Deux transitions magnétiques de premier ordre se produisent dans le matériau massif à 66 K (T_1) et 100 K (T_2), correspondant respectivement à un arrangement de spin complexe (AF1) à la fois non-colinéaire et non-planaire, et à un ordre AF colinéaire (AF2) [22–24]. Ce composé est donc un matériau modèle pour explorer les phénomènes émergents dans le développement de la matière topologique et de la spintronique topologique.

Ce manuscrit traitera donc de différents aspects du matériau Mn_5Si_3 , allant de son élaboration en films minces, à la caractérisation de ses propriétés physiques et à la comparaison de ces dernières à des simulations par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) lorsque cela est envisageable. Ce manuscrit s'articule autour de cinq chapitres.

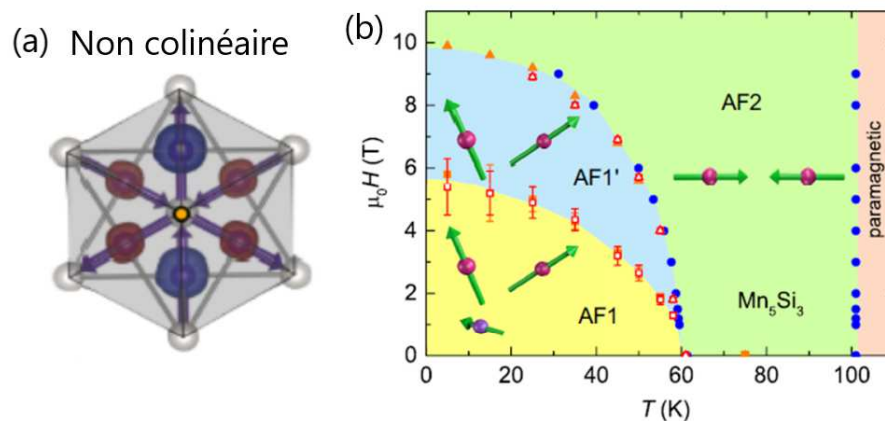


Figure 2 – (a) Structure hexagonale de Mn_5Si_3 . (b) Diagramme de phase de Mn_5Si_3 en fonction de la température et du champ magnétique pour un champ magnétique appliqué le long de l'axe c , montrant différents arrangements magnétiques [22].

Le chapitre 1 présente un état de l'art sur la croissance du matériau Mn_5Si_3 , principalement dans sa forme massive, et de ses propriétés. Jusqu'à ce jour, peu de travaux sur des nanostructures de Mn_5Si_3 ont été effectués, malgré des propriétés caractéristiques très prometteuses.

Le chapitre 2 aborde les simulations effectuées par DFT, notamment pour décrire les propriétés électroniques et magnétiques du composé Mn_5Si_3 . Après une description du formalisme utilisé, les premiers calculs sont réalisés sur le composé isostructural ferromagnétique Mn_5Ge_3 afin de vérifier la validité de la méthodologie des calculs utilisée dans le cadre de ce travail. Cette démarche nous permet de décrire la structure de bandes dépendante en spin du Mn_5Si_3 , les moments magnétiques portés par les atomes de Mn ainsi que les interactions d'échange entre ces derniers. Les calculs théoriques nous permettent également d'appréhender les enjeux

énergétiques de la croissance épitaxiale de la phase Mn_5Si_3 sur $\text{Si}(111)$.

Le chapitre 3 détaille tout d'abord le principe de l'épitaxie par jets moléculaires (EJM ou MBE "molecular Beam Epitaxy") et rappelle brièvement les modèles thermodynamiques et de cinétique de croissance qui le sous-tendent. Nous montrerons que cette méthode de croissance EJM permet d'obtenir des films minces de haute qualité cristalline. Plusieurs techniques de caractérisation structurale et morphologique disponibles au CINaM seront présentées : la diffraction d'électrons rapides en incidence rasante (RHEED) et d'électrons rétrodiffusés (ESBD), la diffraction des rayons x (DRX), la microscopie électronique à transmission de haute résolution (HRTEM) et la microscopie à force atomique (AFM). En ce qui concerne le magnétisme, les propriétés magnétiques des films ont été étudiées à l'aide d'un magnétomètre SQUID Quantum Design MPMSXL fonctionnant jusqu'à 5T en collaboration avec Sylvain Bertaina de l'équipe "magnétisme" de LIM2NP. Enfin, les mesures de magnéto-transport, réalisées par nos collègues de SPINTEC à Grenoble, de l'institut de physique de Prague et des universités de Constance et Dresde seront ensuite décrites.

Le chapitre 4 présente la croissance épitaxiale des films minces de Mn_5Si_3 sur $\text{Si}(111)$ par co-dépôt. L'influence des paramètres de croissance telles que les flux de Mn et Si, les températures de dépôt et de recuit a été systématiquement étudiée. Cette étude permet de décrire les mécanismes de croissance de Mn_5Si_3 sur $\text{Si}(111)$. Nous avons mis en évidence une fenêtre étroite de paramètres de croissance permettant de stabiliser des films de Mn_5Si_3 de grande qualité cristalline grâce à la formation d'une fine couche interfaciale de MnSi agissant comme couche de nucléation. Grâce à une meilleure compréhension du système par les calculs DFT, une stratégie d'ingénierie d'interface est développée afin de promouvoir la croissance de Mn_5Si_3 directement sur $\text{Si}(111)$, c'est-à-dire sans couche de nucléation.

Le dernier chapitre 5 s'intéresse aux propriétés remarquables de ces films cristallins de Mn_5Si_3 . Les résultats des mesures magnétiques et de magnéto-transport y sont détaillés. Comme dans le cas du matériau massif, deux transitions magnétiques sont observées dans nos films minces. Cependant, malgré une température similaire pour la première transition (vers 70 K), la seconde transition magnétique apparaît dans nos films vers 240 K. L'étude du magnéto-transport dans ces couches minces confirme la présence de ces deux transitions : tout d'abord, un effet Hall topologique est observé jusqu'à 70 K et est associé à la structure non-colinéaire AF1. De surcroît, un effet Hall spontané et robuste, persistant jusqu'à environ 240 K, est mesuré dans nos films minces cristallins. Cet effet, absent dans le matériau massif et les films polycristallins, est expliqué en termes de la stabilisation par l'épitaxie d'une symétrie cristalline et magnétique singulière.

1 État de l'art sur le composé Mn_5Si_3

Sommaire

1.1	Les siliciures de manganèse	6
1.2	Les différentes techniques de synthèse du composé Mn_5Si_3	9
1.2.1	Croissance de monocristaux de Mn_5Si_3	9
1.2.2	Croissance de Mn_5Si_3 en films minces	10
1.2.3	Nanofils de Mn_5Si_3	12
1.2.4	Nanoparticules de Mn_5Si_3	13
1.3	Propriétés structurales et physiques du composé Mn_5Si_3	13
1.3.1	Structure cristallographique du Mn_5Si_3 dans sa forme massive	14
1.3.1.1	Symétrie Hexagonale	14
1.3.1.2	Symétrie orthorhombique	16
1.3.1.3	Symétrie monoclinique	17
1.3.2	Propriétés magnétiques du Mn_5Si_3	17
1.3.2.1	Description de la structure magnétique du Mn_5Si_3	17
1.3.2.1.1	Historique des mesures de diffraction de neutrons dans le composé Mn_5Si_3	17
1.3.2.1.2	Configurations magnétiques permettant d'expliquer les distorsions structurales dans le Mn_5Si_3 massif à champ nul	19
1.3.2.1.3	L'effet du champ magnétique sur les structures magnétiques	21
1.3.2.2	Caractérisation magnétique des propriétés volumiques du Mn_5Si_3	23
1.3.3	Structure électronique	25
1.3.4	Propriétés de transport et magnéto-transport	26
1.3.5	Propriétés thermiques et magnéto-calorimétriques	27

Dans ce chapitre nous présentons l'état de l'art sur la croissance et les propriétés structurales et physiques du siliciure de manganèse Mn_5Si_3 . Ce matériau est l'un des composés stables du diagramme de phase Mn-Si. Après une présentation générale des siliciures de manganèse, nous présenterons une synthèse des résultats principaux sur la croissance du Mn_5Si_3 par voie physique. Nous passerons en revue l'ensemble des propriétés structurales, magnétiques et de transport du composé Mn_5Si_3 disponibles dans la littérature.

1.1 Les siliciures de manganèse

Des études sur le dépôt de films minces de Mn sur des substrats de Si montrent que le Mn a tendance à former des alliages de siliciure de manganèse [25, 26]. Avant d'explorer la croissance des films minces de Mn_5Si_3 sur Si, il est important d'examiner le diagramme de phase du système binaire manganèse-silicium. Ce dernier présente les phases thermodynamiquement stables et en ce sens, sa connaissance précise est indispensable pour le contrôle de la croissance par épitaxie d'une phase spécifique.

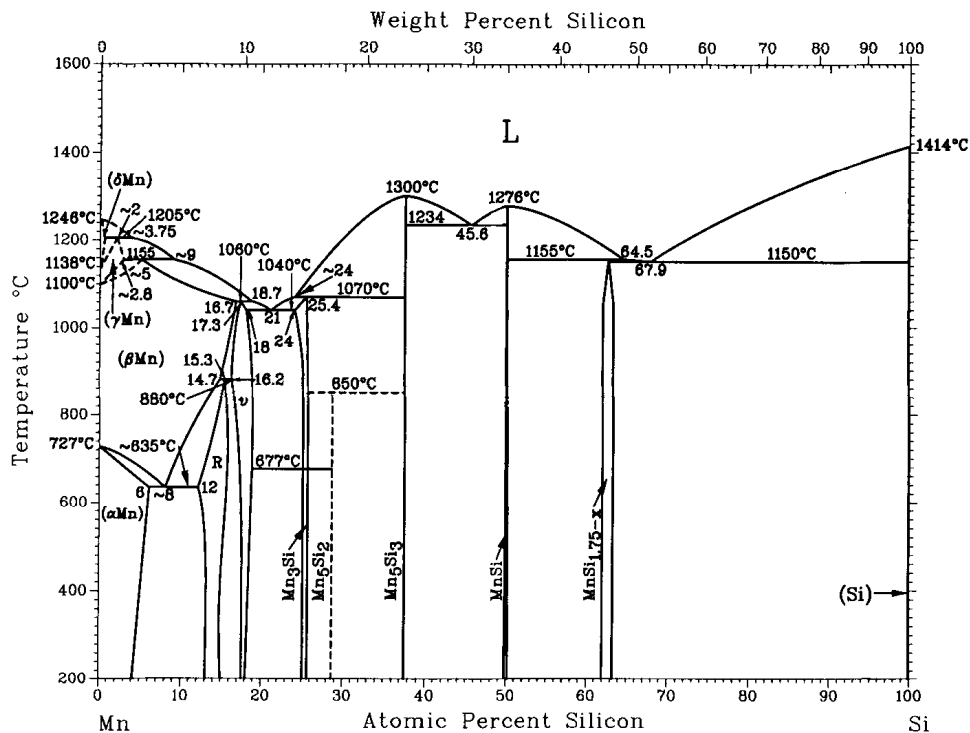


Figure 1.1 – Diagramme de phase pour le système Mn-Si. D'après [27].

Même si les systèmes métal-silicium contiennent plusieurs phases, le diagramme de phase du Mn-Si est particulièrement complexe, avec 10 composés solides définis stables : quatre sont des solutions solides allotropes de Mn et les six autres sont des phases intermédiaires, avec des concentrations de Si allant de $\approx 8\%$ à $\approx 63\%$ [27] (voir figure 1.1). Seulement deux d'entre elles sont congruentes ($MnSi$ et Mn_5Si_3). Afin de mieux comprendre la formation des phases dans les films minces de siliciures, nous allons brièvement décrire les différents composés stables :

□ **Solutions solides de manganèse** : le manganèse est l'un des éléments métalliques les plus intéressants et complexes : selon la règle de Hund, le moment magnétique de l'atome libre est $5 \mu_B$, ce qui est le moment magnétique le plus élevé parmi les éléments de transition. La phase stable dans des conditions normales de température et de pression est l' α -Manganèse (groupe d'espace $I\bar{4}3m$), qui présente une structure cubique complexe avec 58 atomes par cellule élémentaire, répartis en 6 sous-réseaux [28, 29]. Les atomes de Mn de la phase α ont des moments magnétiques compris entre 0 et plus de $3 \mu_B$ [30] dont l'arrangement complexe est non-colinéaire. La phase α -Mn subit une transition de phase d'antiferromagnétique à non-magnétique à une température de Néel de $T_N = 95$ K. Cette transition magnétique s'accompagne d'un changement de structure cristalline qui devient tétragonale pour la phase non magnétique. Dans l'intervalle de température de 1000 K à 1368 K, la phase β se forme. Elle a une structure cubique avec vingt atomes par cellule unitaire décrite par le groupe spatial $P4_132$ [31]. Cette phase possède un petit moment magnétique [32, 33]. La phase cubique à faces centrées (cfc) γ existe dans la région de température de 1368 K à 1406 K et possède un état fondamental antiferromagnétique avec un moment magnétique de $2,3 \mu_B$ par atome [34]. Pour les hautes températures jusqu'au point de fusion (1517 K), on trouve la structure non-magnétique δ cubique centrée (cc) [35]. Sous des contraintes de compression, une transition de phase vers la structure ϵ hexagonale antiferromagnétique est observée [30].

□ **R-phase** : cette phase intermédiaire, rhomboédrique [36], existe sur une plage de concentration assez large (entre 12 et 16 % vers 900 K) [36–40]; par conséquent, la désignation R est préférée à la désignation stœchiométrique Mn_6Si . Cette phase se décompose de manière péritectique en β -Mn et ν -phase vers 1153 K [37]. Aucune information sur ses propriétés magnétiques n'a été, à notre connaissance, indiquée dans la littérature.

□ **ν -phase** : c'est une variation de la formule stœchiométrique de Mn_9Si_2 avec une concentration de Si allant de 17,5 à 19,15 % [40, 41]. Son domaine de stabilité en température dépend de sa composition [37, 42]. La phase ν a une structure cristalline orthorhombique [43]. Ses propriétés magnétiques ne sont pas connues.

□ **Mn_3Si** : cette phase possède une structure cristalline cubique $D0_3$ [44] avec un paramètre de maille de 5,722 Å [45]. Elle se décompose en liquide et Mn_5Si_3 à 1343 K ou à 1348 K selon les références [27] et [37], respectivement. Des transitions allotropiques sont observées entre 873 et 923 K [46] et à 22 K [47], respectivement. Cependant, les structures cristallines de ces deux phases ne sont pas décrites. Une gamme d'homogénéité existe de $x_{Si} = 0,250$ à $0,256$ à 1173 K [48]. Cette phase est métallique et développe un ordre antiferromagnétique incommensurable au dessous de $T_N \approx 25$ K [49–53].

□ **Mn_5Si_3** : cette phase, de structure hexagonale $D8_8$ [54, 55] fond de manière congruente à 1573 K [27]. Ce composé présente une structure magnétique complexe qui, dans le matériau massif, donne lieu à deux transitions de premier ordre : le matériau est antiferromagnétique non-colinéaire (AF1) pour les températures (T) inférieures à 66 K, antiferromagnétique colinéaire (AF2) pour $66 \text{ K} < T < 99 \text{ K}$, et ensuite paramagnétique (PM) au-dessus de 99 K [24, 56–58]. D'après Aronsson, cette phase ne présente pas de variation de stœchiométrie [45]. En effet, les deux alliages de composition $x_{Si} = 0,361$ et $0,377$ sont biphasés (respectivement avec Mn_3Si et

MnSi) d’après les mesures de diffraction de rayon X. Cette phase sera décrite en détail dans la section 1.3.

□ **MnSi** : cette phase, également congruente avec une température de fusion de 1549 K [27] est un composé intermétallique magnétique de structure B20 [59, 60]. Cerovic [61] a rapporté un domaine d’homogénéité de la phase pour les compositions allant de $x_{Si} = 0,495$ à 0,502. Ce composé est un matériau faiblement ferromagnétique avec une température de Curie de 29 K selon Shirane [62]. En l’absence de champ magnétique et en-dessous de T_C , ce composé présente une structure magnétique hélicoïdale le long de la direction [111] avec une longue période de spirale de 180 Å [63], induite par l’absence de symétrie d’inversion caractéristique de la structure cristalline B20 [64]. Cette structure magnétique singulière, peut héberger des skyrmions [65, 66]. Il a également été montré que la température de Curie de MnSi diminue avec la pression jusqu’à ce que l’ordre magnétique disparaisse à la pression de 1,46 GPa [67].

□ **MnSi_{1,75-x}** avec $x = 0 - 0,05$ (par exemple, Mn₄Si₇ [68, 69], Mn₂₇Si₄₇ [70], Mn₁₅Si₂₆ [68, 71], Mn₁₁Si₁₉ [68, 72]) : ces composés, appelés également HMS (Higher Manganese Silicides), sont formés par transformation péritectique à 1428 K [27]. Les composés HMS possèdent une structure incommensurable unique, formée à partir de deux sous-réseaux tétraonaux de Mn et Si, avec des axes a et b identiques mais avec des longueurs d’axe c incommensurables [73]. Il en résulte que les positions le long de l’axe c des atomes de Mn sont quasi fixes tandis que celles des atomes de Si peuvent fortement varier selon la composition de l’alliage. La liste des HMS, bien que longue, n’est probablement pas exhaustive compte tenu du caractère incommensurable de leurs structures cristallines. Leur forte concentration en silicium leur confère des propriétés semi-conductrices de type p [74]. Ces composés se comportent comme des systèmes ferromagnétiques itinérants faibles en-dessous d’une température d’ordre d’environ 40 K [69] et possèdent des propriétés thermoélectriques intéressantes [75].

Le tableau 1.1 présente la synthèse des structures cristallines et paramètres de maille des siliciures de manganèse. La phase magnétique, lorsqu’elle est connue, y est également indiquée.

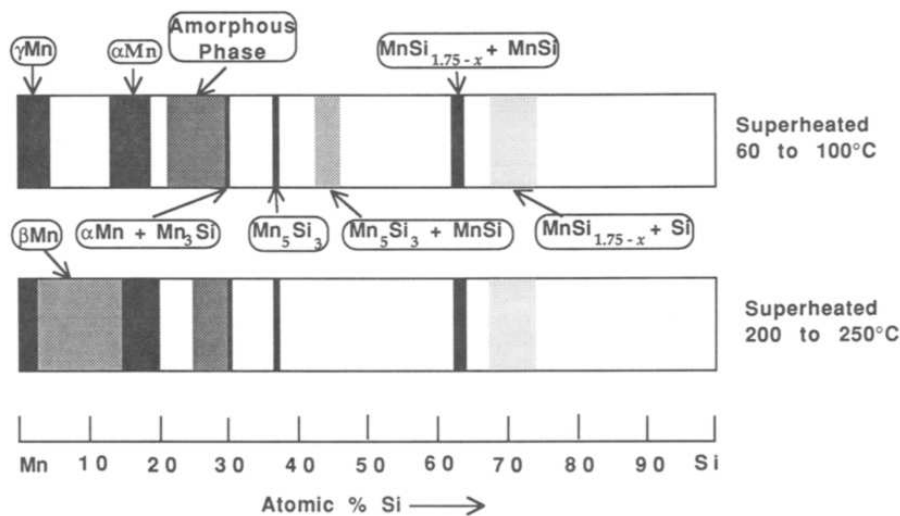


Figure 1.2 – Phases métastables du système Mn–Si. D’après [27, 77].

Table 1.1 – Structures et paramètres de maille des principaux siliciures de manganèse. La septième colonne indique le magnétisme de la phase considérée (FM pour ferromagnétique et AF pour antiferromagnétique et les températures de transition (température de Curie (T_C) et de Néel (T_N)).

Phase intermédiaire	Réseau	Groupe d'espace	Paramètres de maille à 300 K			Magnétisme	Ref.
			a (Å)	b (Å)	c (Å)		
$Mn_6Si(R)$	Rhomboédrique	$R\bar{3}$	8,959(3)	–	–	–	[36]
$Mn_5Si_2(v)$	Orthorhombique	$Immm$	16,992(4)	28,634(7)	4,656(1)	–	[43]
Mn_3Si	Cubique	$Fm\bar{3}m$	5,722	–	–	AF ($T_N \approx 25$ K)	[45, 49–53]
Mn_5Si_3	Hexagonal	$P6_3/mcm$	6.910(5)		4.814(5)	AF ($T_N \approx 66$ K et 99 K)	[45]
$MnSi$	Cubique	$P2_13$	4.548(2)			FM ($T_C \approx 30$ K)	[63, 76]
Mn_4Si_7	Tétraгонаle	$P\bar{4}c2$	5,534(3)	–	17,55(1)	FM ($T_C \approx 40$ K)	[68]
$Mn_{27}Si_{47}$	Tétraгонаle	$P\bar{4}n2$	5,530(1)	–	117,86(2)	–	[70]
$Mn_{15}Si_{26}$	Tétraгонаle	$I\bar{4}2d$	5,531(1)	–	65,311(2)	–	[68]
$Mn_{11}Si_{19}$	Tétraгонаle	$P\bar{4}n2$	5,53(2)	–	47,763(2)	–	[68]

La formation de phases métastables dans le système Mn-Si a également été explorée par Polesya et al. Ils ont étudié, pour dix-sept compositions comprises entre 0 et 36,3 at.% Si et entre 64,15 et 75,8 at.% Si, la composition de ces films d'alliages, refroidis à partir de l'état fondu avec une vitesse de refroidissement estimée à $10^7 - 10^8$ °C/s [77]. Les paramètres de maille et les domaines de stabilité des diverses phases métastables ont été déterminés pour ces alliages trempés à partir de deux surchauffes différentes. Leurs résultats, résumés dans la figure 1.2, indiquent la formation d'une phase amorphe dans la région de stabilité de Mn_3Si .

1.2 Les différentes techniques de synthèse du composé Mn_5Si_3

De nombreux articles traitent de recherches sur la synthèse du composé Mn_5Si_3 , qu'il soit sous forme de monocristaux massifs ou de nanostructures (films, nanofils ou nanoparticules). Dans cette section, nous décrirons les différentes techniques utilisées pour synthétiser le matériau Mn_5Si_3 .

1.2.1 Croissance de monocristaux de Mn_5Si_3

La plupart des études sur les propriétés magnétiques ont été menées sur des matériaux massifs, permettant ainsi d'avoir une quantité de matière conséquente pour caractériser ces échantillons antiferromagnétiques dont l'aimantation macroscopique est quasi-nulle. Plusieurs méthodes d'élaboration ont été utilisées.

Dans un premier temps, des échantillons polycristallins de Mn_5Si_3 ont été fabriqués à partir de poudres de grande pureté (minimum 4N) de manganèse métallique et de silicium. Les éléments sont mélangés dans le rapport stœchiométrique 5 : 3 et fondus dans une atmosphère d'argon soit par chauffage par induction [23, 58, 78] ou dans des fours à arc électrique [79, 80]. Afin d'obtenir des échantillons de bonne qualité, les matériaux peuvent être frittés [45], ou bien fondus et recuits au moins quatre fois [23, 58] ou encore, recuits trois [78] ou cinq jours [79] à 1225 K puis trempés. Tandis que Gottschilch et al. [58] et Leciejewicz et al. [78] caractérisent directement ces échantillons polycristallins recuits, d'autres équipes les utilisent comme matériaux de départ pour former des monocristaux.

La méthode de Czochralski a été utilisée par de nombreux groupes [23, 81–84]. Cette technique de tirage à partir d'un bain congruent est l'une des plus répandues pour l'obtention de monocristaux d'excellente qualité structurale et de grande taille. Elle consiste à cristalliser le matériau à partir de sa phase liquide en trempant à la surface du bain fondu un germe monocristallin orienté du cristal recherché. Le bain se solidifie sur le germe légèrement plus froid. Le cristal formé est extrait en tirant lentement ce germe vers le haut. Dans le cas du Mn_5Si_3 , la direction de tirage et donc de croissance du monocristal est le long de l'axe c , c'est-à-dire [0001].

Sürgers et al. [22] ont également obtenu des monocristaux de Mn_5Si_3 en combinant deux techniques de croissance, soient la croissance Bridgman et celle par flux. La première repose sur le déplacement lent du composé dans un four dans lequel un gradient de température est établi. La vitesse de refroidissement est ici de $1,2^\circ C/h$. L'échantillon passe ainsi progressivement de l'état liquide à l'état solide. Cette solidification se produit dans un flux additionnel de Mn, méthode généralement utilisée pour la formation de composé non-congruent.

Les cristaux de siliciures de manganèse peuvent également être produits par des techniques de croissance en solution, comme par exemple en utilisant de l'étain fondu comme solvant [70, 85–87] ou des solutions de Cu [88]. L'avantage principal de cette méthode est d'obtenir une température de fusion du mélange inférieure à celle du matériau que l'on souhaite faire croître, ce qui est particulièrement intéressant dans le cas du Mn_5Si_3 dont la température de fusion est proche de 1573 K. La difficulté majeure de cette méthode est le choix du solvant. Celui-ci doit dissoudre une quantité importante de soluté sans réagir avec lui et de surcroît, il ne doit pas réagir avec le creuset dans lequel a lieu la cristallisation.

Les différentes techniques conduisent à des cristaux présentant des paramètres de maille similaires comme le montre le tableau 1.2. A noter que ces derniers n'ont pas été systématiquement mesurés aux mêmes températures, ce qui limite ce travail de comparaison. Les propriétés magnétiques des matériaux issus de ces différentes techniques d'élaboration sont semblables et seront décrites avec de plus amples détails dans la section 1.3.2.

1.2.2 Croissance de Mn_5Si_3 en films minces

La formation de films minces de siliciures de métaux de transition, épitaxiés sur silicium, a fait l'objet de nombreuses études dans le cadre de leur intégration dans les circuits intégrés

Table 1.2 – Paramètres de maille du composé Mn_5Si_3 synthétisé par différentes techniques.

Ref	Technique de fabrication	a (Å)	b (Å)	c (Å)	T (K)
Aronsson et al. [45]	frittage	6,910	–	4,814	~ 300
Brown et al. [56]		6,910	–	4,814	300
Leciejewicz et al. [78]	chauffage par induction + recuit	6.917(15)	–	4.821(8)	293
de Almeida et al. [80]	chauffage par arc électrique + recuit	6,909	–	4,814	~ 300
Sürgers et al. [22]	Bridgman + flux	6,910	–	4,814	300
Luccas et al. [88]	croissance en solution (Cu)	6.913(2)	–	4.821(2)	~ 300
Okada et al. [70]	croissance en solution (Sn)	6. 909(2)	–	4. 815(1)	~ 300
Gottschilch et al. [58]	chauffage par induction + recuit	–	–	4.8178	300
Gottschilch et al. [58]	chauffage par induction + recuit	6.88965(2)	–	4.80011(2)	100
Gottschilch et al. [58]	chauffage par induction + recuit	6.89900(7)	11.90799(11)	4.79730(4)	90
Leciejewicz et al. [78]	chauffage par induction + recuit	6.899(9)	11.952(12)	4.807(4)	77
Brown et al. [57]		6.89856(1)	11.89120(2)	4.79330(1)	70
Brown et al. [56]		6.889	11.901	4.805	4,2
Biniskos et al. [89]	Czochralski	6.88	11.91	4.81	10
Gottschilch et al. [58]	chauffage par induction + recuit	6.8943(3)	11.9131(5)	4.80742(5)	12

comme contact (Schottky ou ohmique [90]), grille ou même en tant qu'interconnecteur [91, 92]. En effet, la plupart de ces siliciures sont métalliques. Seul, un faible pourcentage d'entre eux, les HMS riches en Si, sont semi-conducteurs et explorés pour des applications thermoélectriques [93]. Les autres composés, métalliques, présentent une grande variété de structures magnétiques exotiques intéressantes pour la spintronique (voir Sec. 1.1)). A noter qu'un ordre ferromagnétique a été mis en évidence jusqu'à 350 K dans le Mn_5Si_3 lorsqu'il est fortement dopé au C ($Mn_5Si_3C_x$) [94, 95]. Un effet de dopage similaire a été observé dans le matériau isostructural $Mn_5Ge_3C_x$ pour lequel la température de Curie augmente de 296 K dans le composé non dopé jusqu'à 450 K [96, 97].

La croissance des siliciures de manganèse a été principalement réalisée soit par épitaxie en phase solide (SPE) [98–100] ou par épitaxie en phase réactive (RDE) [101, 102], techniques dans lesquelles une couche de Mn est déposée sur le substrat de silicium à température ambiante ou à une température plus élevée, respectivement (voir chapitre 3, section 3.1.2 pour la description des méthodes de croissance). Cette étape est généralement suivie d'une seconde étape consistant à recuire l'échantillon pour la croissance d'un film cristallin. Les atomes de Si nécessaires à la formation des siliciures de manganèse proviennent du substrat de Si. Ces techniques de croissance conduisent généralement à la coexistence de plusieurs phases polycristallines de siliciures de manganèse [99, 100, 102] et/ou à la création d'une rugosité de surface significative, due à la relaxation des contraintes pendant le processus de croissance [103]. Une étape de recuit modéré avec une température de substrat de 673 K conduit systématiquement à la formation de la phase MnSi [100]. Alternativement, les siliciures peuvent être synthétisés par codépôt de Mn

et de Si sur un substrat de Si, soit simultanément [104], ou bien par dépôt alterné de couches atomiques [105]. Avec ce procédé, seul un léger recuit du dépôt est ensuite nécessaire pour former le composé souhaité. Cette technique a été appliquée avec succès pour la réalisation de films de MnSi [104] et d'hétérostructures $Mn_5Ge_3/Ge(111)$ de très haute qualité [106]. Aucune étude sur la croissance épitaxiale de films minces de Mn_5Si_3 n'a été publiée avant ce travail de thèse. Seule la croissance de films minces polycristallins de Mn_5Si_3 [107, 108] et $Mn_5Si_3C_x$ [94, 95], a été reportée par le groupe de C. Sürgers. Ces films, d'épaisseur de quelques dizaines de nanomètres, ont été synthétisés par pulvérisation cathodique sur des substrats de saphir chauffés à 470°C. Les propriétés magnétiques des films de Mn_5Si_3 sont voisines de celles du matériaux massif [107].

1.2.3 Nanofils de Mn_5Si_3

Des nanofils de siliciures de manganèse ont été synthétisés avec succès par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) à partir d'un précurseur de $MnCl_2$ sur un substrat de Si [109–111] ou d'un précurseur métallo-organique ($Mn(CO)_5SiCl_3$) en présence de Si [112]. La synthèse peut également être réalisée par réaction à l'état solide, à partir de poudre de Mn et d'un substrat de Si(001) (figure 1.3(a) [113]) ou de c-Si(111)/ SiO_2 [114] ou bien de poudres de Mn_2O_3 , Si et Mg [115] ou encore de poudres de Mn et SiO [116] (figure 1.3(b)). Dans ce dernier cas, les nanofils de Mn_5Si_3 , de diamètre d'environ 180 nm et de longueur millimétrique, sont entourés d'une coquille de SiO_2 amorphe apportant une flexibilité mécanique au cœur constitué de Mn_5Si_3 , mécaniquement fragile et rigide. Ce comportement mécanique polyvalent rend les nanofils de Mn_5Si_3 intéressants pour l'électronique flexible et les conditions de câblage complexes. Enfin, la méthode de croissance par flux thermique combinée à l'utilisation de template d'alumine nanoporeuse permet également l'élaboration de nanofils de Mn_5Si_3 d'un diamètre allant de 100 nm à 800 nm et de longueur pouvant atteindre jusqu'à 70 μm [117].

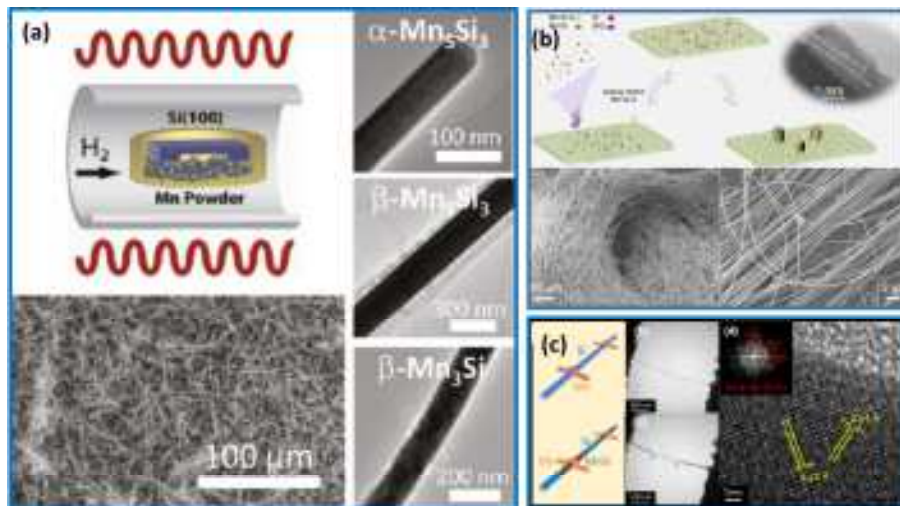


Figure 1.3 – (a) Formation de nanofils de $MnSi$, $\alpha-Mn_5Si_3$, $\beta-Mn_5Si_3$, et $\beta-Mn_3Si$ par réaction de vapeur de Mn sur un substrat de Si. D'après [113]. (b) Illustration du principe de croissance des nanofils de Mn_5Si_3 de taille millimétrique [116]. (c) Formation de nanofils de $MnSi$ par diffusion d'atomes de Mn provenant des contacts et réaction avec les nanofils de Si [118].

Différents types de siliciures de manganèse ont été synthétisés sous forme de nanofils : Mn_4Si_7

[109, 112], Mn_5Si_3 [113–117] et $MnSi$ [110, 111]. A noter que les nanofils de $MnSi$ peuvent être directement formés par conversion directe de nanofils de silicium sur lequel des contacts de Mn ont été déposées, comme l’illustre la figure 1.3(c) [118, 119].

Il est particulièrement intéressant de souligner le travail de Higgins [113], présenté sur la figure 1.3(a) : des nanofils de phase $MnSi$, α - Mn_5Si_3 , β - Mn_5Si_3 , et β - Mn_3Si sont formés progressivement lorsque la température de la réaction est augmentée de $800^\circ C$ à $940^\circ C$. La phase α est la structure prototype $D8_8$ (groupe d’espace $P6_3/mcm$) déjà mentionnée ci-dessus, tandis que la phase β correspond à la structure $D8m$ du W_5Si_3 (groupe d’espace $I4/mcm$). Il s’agit de la première observation de nanofils de phases α - Mn_5Si_3 , β - Mn_5Si_3 , et β - Mn_3Si et, en outre, de la première observation de polymorphisme dans Mn_5Si_3 . La séquence claire de formation de phase observée semble dépendre fortement de la saturation de Mn dans la phase gaz de ce système de réaction. Des calculs DFT prédisent une structure ferrimagnétique avec deux moments magnétiques de $0,175$ et $1,47 \mu_B$ [120].

1.2.4 Nanoparticules de Mn_5Si_3

Das et al. [121] ont préparé des nanoparticules de Mn_5Si_3 en mettant en œuvre une méthode de dépôt d’agrégats en phase gazeuse comme illustré dans la figure 1.4. Ces nanoobjets, d’un diamètre moyen de $8,6$ nm, présentent un ordre magnétique radicalement différent de celui du matériau massif, avec un arrangement ferromagnétique jusqu’à 590 K.

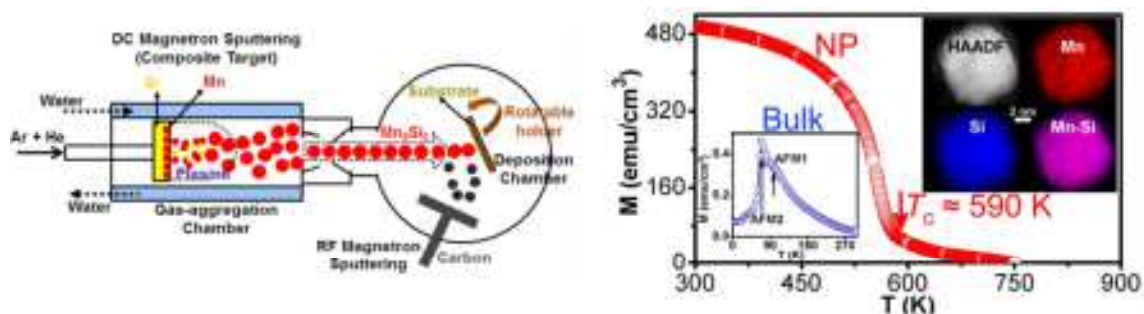


Figure 1.4 – Figure de gauche : représentation schématique du principe d’élaboration de nanoparticules de Mn_5Si_3 . Figure de droite : variation de l’aimantation des nanoparticules en fonction de la température dans un champ magnétique de 1 kOe. L’ordre ferromagnétique des nanoparticules subsistent jusqu’à 590 K (points rouges) en contraste avec le comportement antiferromagnétique du matériau massif (points bleus dans l’insert) [121].

En résumé, le composé Mn_5Si_3 a été synthétisé sous diverses formes (massif, films minces, nanofils et nanoparticules) avec des cristallinités variées selon la technique d’élaboration. Ces différentes structures conduisent à des propriétés physiques parfois très différentes de celles du matériau massif. La description de ces propriétés fera l’objet de la section suivante.

1.3 Propriétés structurales et physiques du composé Mn_5Si_3

Le composé Mn_5Si_3 est singulier par le fait qu’il présente une structure de spin complexe dépendant de la température. Ces transitions magnétiques sont associées à des changements

structuraux. Avant de décrire les propriétés magnétiques du Mn_5Si_3 , nous détaillerons les différentes structures cristallographiques associées au matériau massif. Les autres propriétés physiques telles que les propriétés électroniques, de transport, magnétocaloriques seront ensuite passées en revue.

1.3.1 Structure cristallographique du Mn_5Si_3 dans sa forme massive

L'étude de la structure cristallographique du composé Mn_5Si_3 est intimement liée à la détermination de sa structure magnétique après la découverte en 1967 par Lander et al. d'un état antiferromagnétique à 4,2 K [122]. Cette étude par diffraction de neutrons montrent qu'une réflexion dont l'origine est magnétique disparaît à 68 K. Cette transition magnétique coïncide avec une distorsion rhombique des paramètres cristallins mesurés en fonction de la température par diffraction de rayons X sur des monocristaux de Mn_5Si_3 [123]. Cette dépendance en température des paramètres de maille (a_{bulk} , b_{bulk} et c_{bulk}) est présentée sur la figure 1.5. D'après ce graphe, il est clair que le composé Mn_5Si_3 subit deux transitions structurales en fonction de la température. Ces changements de symétrie de réseau sont très prononcés et apparaissent à $T_1 \approx 70$ K et $T_2 \approx 100$ K. Nous allons maintenant décrire les trois structures cristallines adoptées par le composé Mn_5Si_3 .

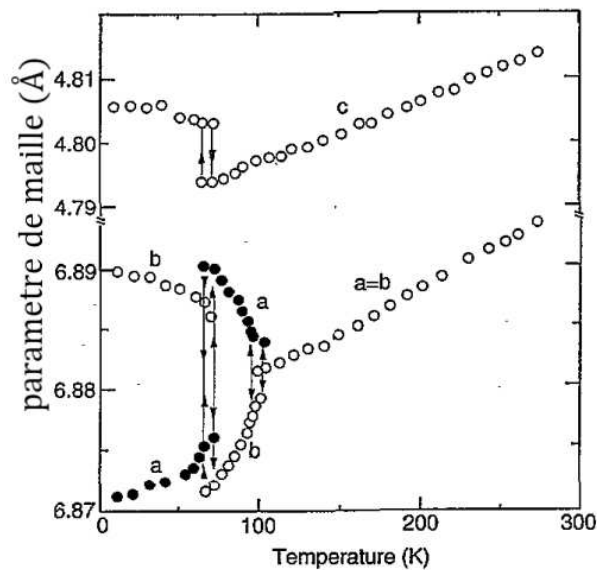


Figure 1.5 – Variation des paramètres de maille en fonction de la température (d'après la référence 10 de [123])

1.3.1.1 Symétrie Hexagonale

Pour des températures supérieures à 100 K, le rapport $\frac{a_{bulk}}{b_{bulk}}$ est égal à 1 sans changement brusque du paramètre c_{bulk} (Fig. 1.5). La phase Mn_5Si_3 adopte un réseau hexagonal de type D8₈ (figure 1.6(a)) selon le groupe d'espace $P6_3/mcm$ (193). La cellule unitaire est alors constituée de 16 atomes dont 10 sont du type manganèse dans deux positions cristallographiques de Wyckoff différentes de type : $4d$ pour Mn_1 et $6g$ Mn_2 , et 6 atomes de silicium (en position $6g$). Les paramètres de maille de la cellule unitaire sont notés sur la figure 1.6(a). Le long de l'axe z

considéré parallèle à la direction de c , la maille comporte quatre couches atomiques, divisées en deux types de plans atomiques :

- les plans à $z = 0$ et $z = \frac{1}{2}$ ne contiennent que des atomes de manganèse de type Mn_1 ;
- les plans à $z = \frac{1}{4}$ et $z = \frac{3}{4}$ sont constitués respectivement de 3 atomes de Mn_2 et de Si dans la cellule unitaire.

Les atomes de Mn_1 ont six atomes de Si comme voisins qui constituent un octaèdre (voir sur la figure 1.7(b) la chaîne d'octaèdre à droite). Ces polyèdres partagent des faces communes disposées en triangles équilatéraux formant ainsi des chaînes infinies d'octaèdres déformés le long de l'axe c . Aux sommets de ces triangles se trouvent des atomes de silicium. En outre, les atomes de Mn_2 sont situés sur les sommets des octaèdres vides, qui partagent également des plans communs entre eux, formant des chaînes infinies d'octaèdres vides le long de l'axe c , comme le montre la figure 1.7(b).

Les composés de structure du type Mn_5Si_3 ont une capacité presque unique pour lier différents hétéroatomes (T) dans les positions de Wyckoff $2b$, c'est-à-dire dans la cavité octaédrique, formée dans notre cas par les atomes de Mn_2 [124]. Ils forment ainsi des composés ternaires isostructuraux aux propriétés inédites [125–128]. Les liaisons entre les atomes T et ceux aux sommets de l'octaèdre l'entourant (atomes Mn_2 dans notre cas) contribuent de manière significative à améliorer les propriétés physiques du matériau (électrique et magnétique), et sa stabilité chimique. Par exemple, il est établi depuis la fin des années 1980 que l'incorporation d'éléments légers tels que le bore, le carbone ou l'azote dans des composés ferromagnétiques peut modifier de façon significative leurs propriétés magnétiques. C'est le cas du composé Mn_5Ge_3 pour lequel une augmentation de la température de Curie de 297 K à 450 K a été observée dans des films minces polycristallins [96, 129] et dans des films épitaxiés sur Ge(111) [97] lorsqu'il est fortement dopé avec des atomes de carbone. Il a été récemment démontré par des mesures de microscopie électronique en transmission à balayage couplé à une analyse chimique par EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) [130] et par des techniques de caractérisation avancées telles que l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) [130] et la résonance magnétique nucléaire [131] que les atomes de C occupent de façon préférentielle les sites octaédriques du composé Mn_5Ge_3 . Seul un site sur les deux présents dans la maille de Mn_5Ge_3 peut être occupé, ce qui est en très bon accord avec les calculs théoriques [132].

Un comportement similaire a été observé dans le matériau Mn_5Si_3 . L'incorporation d'atomes de carbone dans les sites octaédriques vides de Mn_5Si_3 rend le composé ferromagnétique avec une température de Curie maximale de 350 K [94]. L'incorporation du C engendre une variation des paramètres de maille de la structure, +0,65% et +0,46% pour les paramètres c et a , respectivement. La distance entre les atomes de manganèse et par conséquent de leurs interactions d'échange sont donc modifiées. De plus, comme dans le cas du Mn_5Ge_3 [132], il y a probablement hybridation entre les orbitales 3d du Mn_2 et 2p du C, ce qui renforce l'échange direct entre atomes de Mn_2 .

Une réponse anisotropique du composé Mn_5Si_3 à l'application d'une pression a également été montrée par Eich et al. : à 24,2 GPa, le paramètre c montre, avec un changement relatif de 5,9 %, une compressibilité plus élevée que celle de a , qui est de 4,3 % [83].

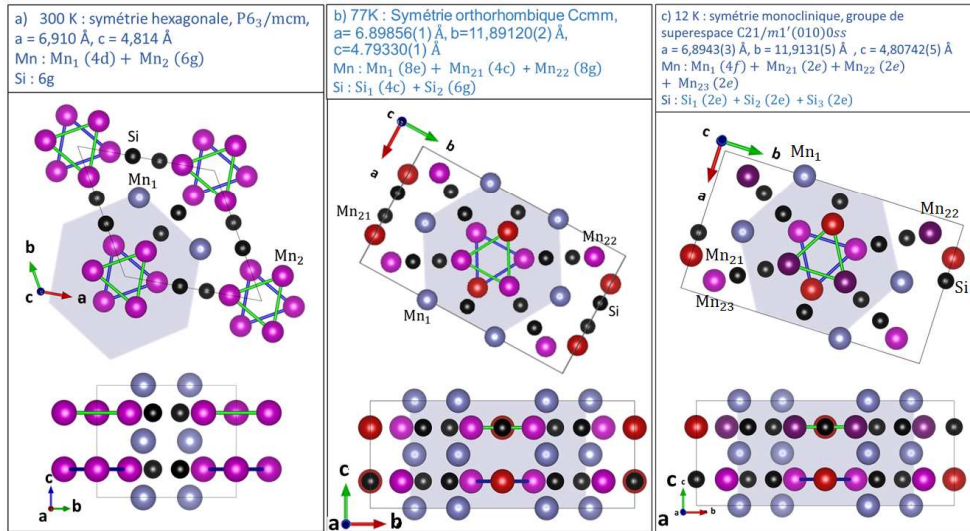


Figure 1.6 – Structure cristallographique du composé Mn_5Si_3 en fonction de la température : a) symétrie hexagonale à température ambiante [45]. b) Symétrie orthorhombique obtenue à 77 K [57] et c) symétrie monoclinique mesurée à 12 K [58]. Les triangles vert et bleu sont respectivement les plans atomiques de manganèse à $3c/4$ et $c/4$.

1.3.1.2 Symétrie orthorhombique

Entre 100 K et 70 K, le rapport $\frac{a_{bulk}}{b_{bulk}}$ devient supérieur à 1 avec une très légère variation du paramètre c_{bulk} (figure 1.5). Ainsi, dans cette gamme de température, le composé adopte une symétrie orthorhombique avec un groupe d'espace $Ccmm$ [78, 84] (figure 1.6(b)). La cellule unitaire est constituée de 32 atomes, dont 20 de Mn, séparés en trois types, Mn_1 , Mn_{21} et Mn_{22} et répartis dans les positions de Wyckoff 8(e), 4(c) et 8(g), respectivement. Les atomes Mn_{21} et Mn_{22} correspondent aux atomes Mn_2 de la phase hexagonale (figure 1.6(a)). Les 12 atomes de silicium sont localisés sur deux sites distincts, 4(c) pour les atomes de Si_1 et 8(g) pour ceux de Si_2 [57]. Comme le réseau hexagonal, il possède quatre plans atomiques que l'on peut diviser en deux groupes : ceux à $z=0$ et $z=1/2$ ne contenant que des atomes de Mn_1 , et ceux à $z = 1/4$ et $3/4$ composé de Mn_{21} , Mn_{22} et de Si. Cette cellule unitaire orthorhombique est liée à la cellule hexagonale par $a_{orth} = a_h$, $b_{orth} = \sqrt{3}a_h$ et $c_{orth} = c_h$ (voir figure 1.7(a)), où a_h , b_h et c_h font référence aux cellules unitaires hexagonales à température ambiante (RT).

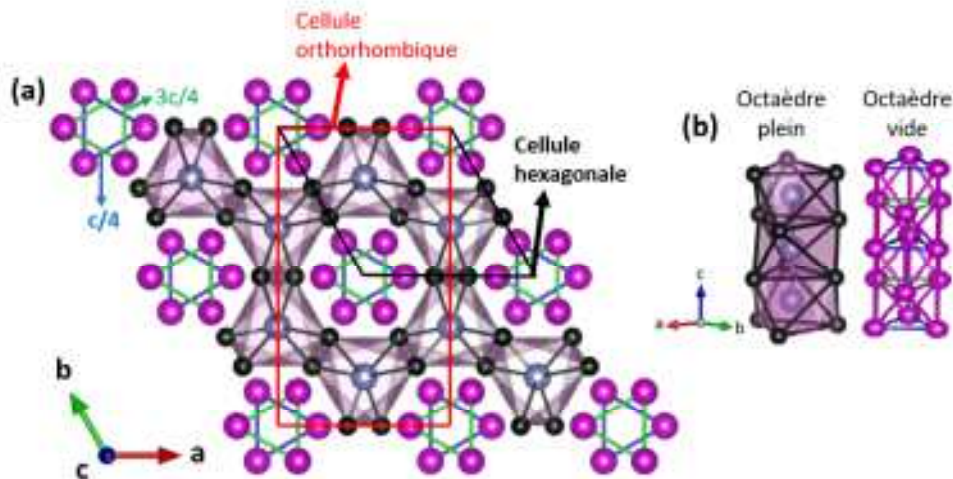


Figure 1.7 – (a) Projection dans le plan de la structure hexagonale de la phase Mn_5Si_3 , la cellule hexagonale est représentée en noire et celle orthorhombique en rouge. (b) schéma mettant l’accent sur les deux types d’octaédres existants dans le composé Mn_5Si_3 . Les triangles vert et bleu sont respectivement les plans atomiques de manganèse (de type Mn_2) à $3c/4$ et $c/4$.

1.3.1.3 Symétrie monoclinique

En-dessous de 70 K, on note une discontinuité claire du paramètre c_{bulk} et au même moment, le rapport $\frac{a_{bulk}}{b_{bulk}}$ devient inférieur à 1 (figure 1.5). Le composé s’est cristallisé dans une symétrie monoclinique du groupe de superspace magnétique $P2_1/m1'(\frac{1}{2}00)0ss$ [58]. Cependant, pour faciliter la comparaison avec l’ordre magnétique orthorhombique, l’utilisation du groupe de superspace non standard $C21/m1'(010)0ss$ a été envisagée (figure 1.6(c)). Sa cellule unitaire comporte quatre types d’atomes de Mn différents (Mn_1 en position 4(f) et les trois sous-groupes, Mn_{21} , Mn_{22} et Mn_{23} en position 2(e)) ainsi que trois sous-groupes d’atomes de Si en position 2(e) également [58].

Ces distorsions cristallines sont intimement liées à la structure magnétique du Mn_5Si_3 que nous allons maintenant décrire.

1.3.2 Propriétés magnétiques du Mn_5Si_3

1.3.2.1 Description de la structure magnétique du Mn_5Si_3

La détermination de la structure magnétique du composé Mn_5Si_3 a fait l’objet de nombreuses études utilisant la diffraction de neutrons. Cette technique est idéale pour sonder à la fois structure cristallographique et magnétique.

1.3.2.1.1 Historique des mesures de diffraction de neutrons dans le composé Mn_5Si_3

Les premières études ont été réalisées par Lander, Brown et Forsyth [55, 122]. Ces auteurs mettent en évidence pour la première fois une transition à 68 K vers un ordre antiferromagnétique non-colinéaire avec une structure magnétique complexe. Seuls les atomes Mn_1 et Mn_{22}

portent des moments magnétiques dans leur modèle tandis que ceux Mn_{21} sont considérés comme non-magnétiques (figure 1.8(a)). Tous les moments magnétiques sont coplanaires, contenus dans le plan basal (ab) de la structure considérée orthorhombique, avec des amplitudes respectives de $0,60(6) \mu_B$ et $1,14(8) \mu_B$. Suite aux travaux de Geld, Istomina et al. révélant une deuxième température de transition vers 100 K, Pozner et al. proposent une première structure magnétique pour le domaine de température [66 K - 99 K]. Dans ce modèle, considérant également une structure orthorhombique, seuls les atomes Mn_1 sont magnétiquement ordonnés dans le plan basal, donnant lieu à une structure antiferromagnétique colinéaire (figure 1.8(b)) [133]. Leur moment magnétique est estimé à $1,8 \mu_B$. Pour différencier les deux arrangements magnétiques dépendant de la température, la dénomination AF1 et AF2 sera utilisée pour décrire la structure magnétique en-dessous de la première transition ($T < \sim 66K$) et entre les deux transitions ($\sim 66 K < T < \sim 99 K$, respectivement). Au-dessus de 99 K, le composé est paramagnétique (phase PM) avec une symétrie hexagonale.

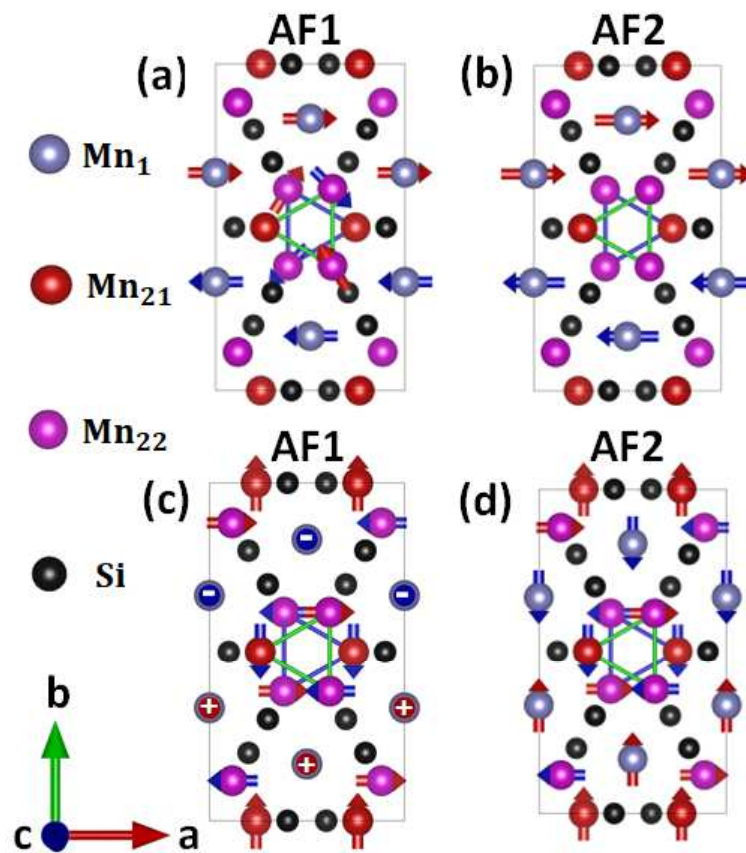


Figure 1.8 – Structures magnétiques du composé Mn_5Si_3 selon les premiers modèles proposés dans la littérature. La représentation est la vue selon l’axe c . (a) Première proposition de la description de la phase antiferromagnétique non-colinéaire (AF1) par Lander et al. [55, 122]. (b) Première proposition de la description de la phase antiferromagnétique colinéaire (AF2) par Pozner et al. [133]. Configurations magnétiques proposées par Menshikov et al. pour les phase AF1 (c) et AF2 (d) [134]. Les amplitudes des moments magnétiques n’ont pas été prises en compte sur la norme des vecteurs de spin.

Cependant, sur la base de ces deux premiers modèles pour AF1 et AF2, il n’est pas possible d’expliquer la nature des distorsion du réseau cristallin, notamment la variation abrupte du paramètre c_{bulk} observée à 66 K (figure 1.5) car dans les deux cas, tous les moments sont coplanaires. Des études complémentaires ont été menées pour déterminer les structures mag-

nétiques du Mn_5Si_3 et comprendre l'origine de la distorsion à 66 K.

En 1990, Menshikov et al. [134] proposent une nouvelle configuration magnétique dans laquelle tous les atomes de Mn possèdent un moment magnétique, basée principalement sur des données de diffraction de neutrons sur poudre à 4,2 K (AF1) et 67 K (AF2). La structure magnétique de la phase AF2 présente un alignement coplanaire des moments magnétiques des atomes de manganèse dans les plans parallèles au plan de base (ab) (figure 1.8(d)). Dans cette configuration AF2, les moments magnétiques des atomes de Mn_1 , Mn_{21} et Mn_{22} sont respectivement $1,6 \mu_B$, $0,8 \mu_B$ et $0,8 \mu_B$. Lors de la transition vers AF1, les moments magnétiques des atomes Mn_1 s'orientent le long de l'axe c (figure 1.8(c)) avec une amplitude de $2,45 \mu_B$. Cette réorganisation le long de la direction c peut expliquer l'augmentation du paramètre c_{bulk} à 70 K (figure 1.5). En effet, sur les chaînes atomiques le long de l'axe c (figures 1.6 et 1.7(b)), Mn_1 - Mn_1 est la distance d'interaction la plus courte. Lors de la transition AF1 vers AF2, elle passe de $2,4021 \text{ \AA}$ à $2,3967 \text{ \AA}$. Dans ce cas, la compression exercée par le cristal sur les moments magnétiques fait passer le spin des atomes de Mn_1 le long de l'axe c . Les moments magnétiques des atomes de Mn_{21} et Mn_{22} sont égaux d'amplitude $1,1 \mu_B$.

En 1992, Brown et al. proposent une nouvelle structure pour AF1 avec un arrangement non-colinéaire des moments atomiques Mn_1 et Mn_{22} tandis que ceux des atomes Mn_{21} sont non-magnétiques (figure 1.9(b)) [56]. En 1995, il réexaminent la structure magnétique de la phase AF2 et proposent une structure assez simple avec des moments orientés parallèles et antiparallèles suivant l'axe b , portés par les atomes Mn_{22} , les autres atomes (Mn_1 et Mn_{21}) ayant un moment magnétique nul (figure 1.9(a)) [57]. Ces deux configurations magnétiques ont par la suite été adoptées par plusieurs auteurs [22, 58, 78, 107, 108] car elles permettaient de mieux expliquer l'origine des déformations observées dans la structure Mn_5Si_3 . En effet, elles supposent que sous l'effet de la compression lors de la transition AF1 vers AF2, les atomes Mn_1 entrent dans un régime d'interaction ou hybridation extrêmement forte qui annihile leurs moments magnétiques de spin. L'amplitude des moments de Mn_1 passent alors de $1,20(5) \mu_B$ (AF1) à 0 (AF2). Pour le changement des paramètres a et b lors de la transition magnétique de premier ordre AF1-AF2, la distorsion du cristal provoque de fortes interactions entre les atomes Mn_{21} , Mn_{22} sur les positions $3c/4$ et $c/4$ (voir triangles vert et bleu, figure 1.9). Ces interactions magnétiques créent une frustration magnétique au niveau des triangles, qui provoque l'annulation des moments sur les atomes Mn_{21} . Leur description détaillée sera présentée dans la section suivante ainsi que les autres modèles proposés par la suite pour les compléter.

1.3.2.1.2 Configurations magnétiques permettant d'expliquer les distorsions structurales dans le Mn_5Si_3 massif à champ nul

Les configurations magnétiques établies par Brown et al. et présentées sur la figure 1.9 ont permis de relier les variations de symétrie cristalline aux changements de structures magnétiques dans les Mn_5Si_3 massif. Comme nous l'avons dit, dans la phase AF2 dite antiferromagnétique colinéaire (figure 1.9(a)), seuls $2/3$ des atomes de type Mn_2 , en l'occurrence les atomes Mn_{22} , portent un moment magnétique orienté selon l'axe b (figure 1.9(a)) et dont la valeur a été mesurée, selon les auteurs, à $1,48 \mu_B$ [57], $1,34(14) \mu_B$ à 77 K [78], $1,53(6) \mu_B$ à 90 K [58].

Dans la structure magnétique non colinéaire de la phase AF1, les atomes de Mn_1 deviennent magnétiques avec des moments de $1,20(5) \mu_B$ inclinés parallèlement et antiparallèlement à la direction polaire $\theta = 116(1)^\circ$, $\phi = 105(1)^\circ$, où θ est mesuré à partir de l'axe $[001]$ et ϕ à partir de $[010]$ [56]. Les atomes correspondant aux Mn_{22} de AF2 sont toujours magnétiques dans AF1,

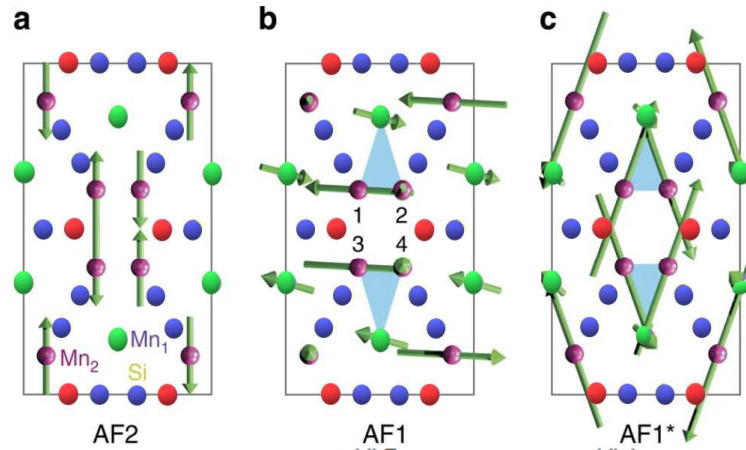


Figure 1.9 – Structures magnétiques des différentes phases de composé Mn_5Si_3 (projetées dans le plan (ab) de la cellule orthorhombique) : (a) modèle de Brown et al. pour la phase antiferromagnétique colinéaire AF2 [57] ; (b) modèle de Brown et al. pour la phase antiferromagnétique non-colinéaire AF1 sans champ magnétique appliqué [56] ; (c) modèle de Gottschilch et al. pour la phase antiferromagnétique colinéaire AF2 avec un champ magnétique de 4 T appliqué le long de l'axe c de la phase orthorhombique [58].

cependant, ils se divisent sur deux sites non-équivalents :

- la première moitié des 8 atomes de Mn_{22} porte un moment magnétique de $2,30(9) \mu_B$ dans les directions $\pm[\theta = 70(1)^\circ, \phi = 93(1)^\circ]$
- la seconde moitié possède un moment magnétique de $1,85(9) \mu_B$ et est orienté selon les directions $\pm[\theta = 21(1)^\circ, \phi = 11(1)^\circ]$.

Le dernier tiers des atomes Mn_2 , correspondant aux atomes de Mn_{21} de AF2, gardent un moment magnétique nul.

De la description des structures magnétiques du Mn_5Si_3 , nous pouvons mettre en évidence deux ingrédients principaux à l'origine de la stabilité des phases AF1 et AF2. Le premier est la distance Mn_1-Mn_1 : au cours de la transition AF1/AF2, la distance Mn_1-Mn_1 le long de l'axe c diminue de $2,4021 \text{ \AA}$ à $2,3967 \text{ \AA}$, ce qui s'exprime par un changement brusque du paramètre c_{bulk} . Selon Brown al. [57, 135], les distances Mn_1-Mn_1 deviennent trop courtes pour qu'un ordre magnétique puisse exister, ce qui entraîne la suppression des moments sur les sites Mn_1 . Le deuxième ingrédient commun aux phases AF1 et AF2 est la frustration géométrique associée à l'arrangement triangulaire des atomes de Mn_2 , qui conduit à l'absence de moment magnétique pour un tiers d'entre eux et l'apparition d'un ordre magnétique pour le reste des atomes de Mn_2 . La réorientation des moments magnétiques à 66 K est directement liée aux variations brutales des paramètres a_{bulk} , b_{bulk} et c_{bulk} , entraînant tout d'abord la disparition des moments des Mn_1 comme déjà discuté plus haut, mais aussi le passage d'un arrangement magnétique complexe dans AF1, à la fois non-colinéaire et non-coplanaire à un ordre antiferromagnétique colinéaire dans AF2. En 2012, Gottschilch al. ont montré une légère déviation de cet ordre AF colinéaire dans AF2 en fonction de la température, en accord avec la variation des paramètres a et b dans la gamme de température [66 K - 99 K]: bien que toujours coplanaires (dans le plan a,b), les moments magnétiques passent d'un arrangement pas tout à fait parallèle (figure 1.10), les moments faisant un tilt par rapport à l'axe cristallographique b de 8° à 70 K et de 3° à 80 K à une configuration colinéaire à 90 K [58] (figure 1.9(a)). Au-dessus de 99 K, les moments magnétiques des atomes Mn_{22} deviennent nuls, conduisant à une symétrie hexagonale de la structure

magnétique. Cette transition AF2/PM est donc accompagnée par une nouvelle variation des paramètres a_{bulk} et b_{bulk} afin satisfaire pleinement cette nouvelle symétrie.

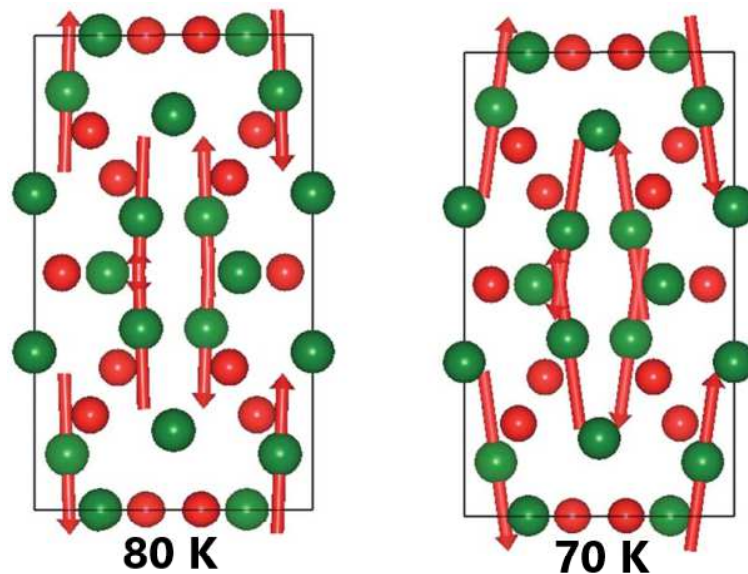


Figure 1.10 – Vue le long de la direction c de la structure magnétique de Mn_5Si_3 à 80 K et 70 K. Les flèches indiquent l’amplitude et le sens des moments ordonnés (échelle : 0,7 Å correspond à $1 \mu_B$) [58].

1.3.2.1.3 L’effet du champ magnétique sur les structures magnétiques

Les descriptions de Brown al. correspondent aux structures mesurées à champ nul. Gottschilch al. ont montré cependant que l’application d’un champ magnétique modifie de façon significative l’arrangement magnétique de la phase AF1 [58]. Ils ont mis en évidence une nouvelle structure, dénommée AF1’, dans laquelle les moments des atomes Mn_{22} deviennent coplanaires dans le plan (ab) tandis que les moments des atomes Mn_1 s’alignent le long de l’axe c , comme le montre la figure 1.9(c).

Récemment, Biniskos al. ont complété ces études de la dépendance en champ de la structure magnétique du Mn_5Si_3 par des mesures de diffusion inélastique de neutrons polarisés en spin sur un monocristal [23, 24, 117]. Ils ont tout d’abord confirmé la présence d’une nouvelle structure magnétique stabilisée par l’application d’un champ magnétique pour les températures inférieures à la celle de la transition AF1/AF2. Ils ont également mis en évidence des spectres d’excitation magnétique différents pour les deux phases AF1 et AF2. Le régime à basse température est composé de deux modes d’onde de spin de faible énergie qui se dispersent avec le vecteur d’onde comme attendu pour les magnons antiferromagnétiques [23, 24]. En revanche, dans la phase AF2, il y a coexistence de deux réponses dynamiques : ondes de spin et fluctuations de spin. Ces dernières sont liées à la présence de site de Mn non-magnétique (6 atomes sur 10 dans la phase AF2). Il est intéressant de noter que ces fluctuations persistent au-delà de la température de transition AF2/PM.

En s’appuyant sur cette étude expérimentale poussée et sur des simulations par DFT, Biniskos al. proposent de nouveaux modèles pour les configurations de spin de Mn_5Si_3 , avec également l’apparition d’une phase supplémentaire stabilisée par un champ magnétique modéré. Ces

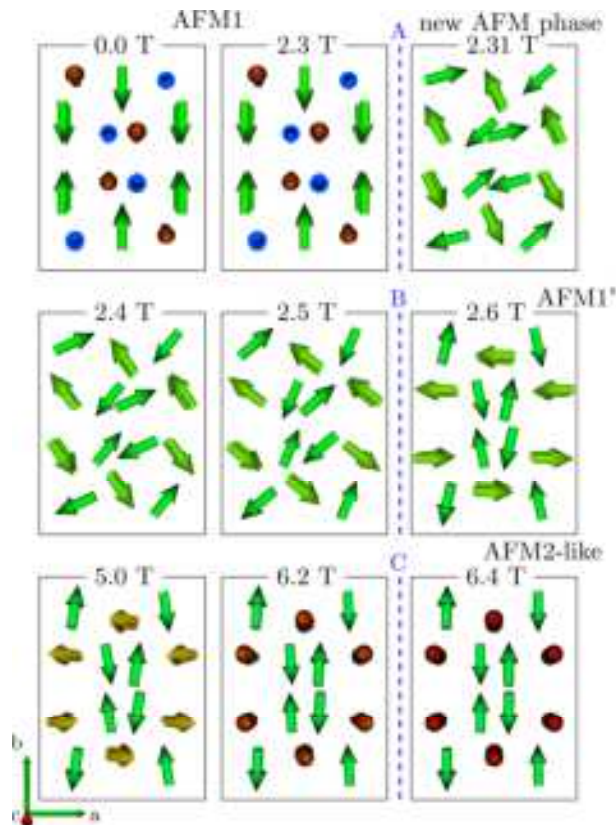


Figure 1.11 – Configuration des spins de Mn_5Si_3 (projeté dans le plan ab de la cellule orthorhombique) à différents champs magnétiques appliqués le long de l’axe c selon les modèles de Bisniskos. Seuls sont représentés les atomes de Mn qui ont un moment magnétique dont l’orientation est indiquée sous forme de flèches. L’échelle de couleur fait référence à la projection dans le plan (verdâtre) ou hors du plan (bleu, rouge, jaune) des spins. Les flèches bleues (rouges/jaunes) pointent vers l’intérieur (l’extérieur) du plan, respectivement. Les lignes pointillées indiquent les transitions de phase possibles induites par le champ. Les figures de part et d’autre des pointillés montrent la configuration du spin immédiatement avant et après la transition de phase (tiré de la référence [24]).

modèles présentés dans la figure 1.11 diffèrent de ceux proposés par Brown al. [56, 57] et Gottschilch al. [58] sur les points suivants:

- à champ nul, dans l'état fondamental, les spins de la phase AF1 sont non-colinéaires et se trouvent dans le plan (bc) , qui est le plan le plus favorable d'un point de vue énergétique si l'on tient compte des anisotropies magnétocristallines du système. Dans cet état, les moments magnétiques des Mn_1 sont principalement le long de l'axe b , tandis que ceux des Mn_2 sont presque alignés le long de l'axe c . Dans ce modèle aussi, seuls deux tiers des Mn_2 portent un moment magnétique ordonné.
- A un champ magnétique de $\sim 2,31$ T appliqué parallèlement à c , le système subit la première transition de phase (repérée par la lettre A sur la figure 1.11), et qui peut être interprétée comme une transition de type spin-flop pour ses spins Mn_2 . Tous les spins se trouvent principalement dans le plan (ab) .
- À un champ magnétique d'environ 2,6 T, une deuxième transition, plus subtile, se produit (indiquée par la lettre B sur la figure 1.11). Les spins de cette phase se situent principalement dans le plan (ab) mais commencent à acquérir une composante le long de l'axe c . Les auteurs associent cette phase à AF1' décrite dans les références [22, 23, 136] bien que cette dernière soit observée à des champs magnétiques plus élevés de $\sim 5,5$ T à 10 K.
- Une troisième transition de phase se produit vers 6,4 T (C sur la figure 1.11). Cette phase est liée à la phase AF2 car présentant des propriétés similaires, mais est induite par le champ plutôt que la température, comme cela a été montré expérimentalement [22, 23, 136, 137]. Similairement aux autres travaux, Biniskos al. montrent que les spins Mn_2 sont principalement colinéaires et antiparallèles les uns aux autres, comme dans la phase AF2 (figure 1.9(a)). Cependant, dans cette nouvelle proposition de modèle, les sites Mn_1 possèdent maintenant un moment magnétique non-nul, orientés parallèlement à la direction du champ magnétique.

1.3.2.2 Caractérisation magnétique des propriétés volumiques du Mn_5Si_3

Comme nous venons de le voir dans la description de la structure magnétique du Mn_5Si_3 , cette dernière est complexe et dépend à la fois du champ et de la température. Ces propriétés magnétiques peuvent être également caractérisées par des mesures d'aimantation et de susceptibilité. A l'inverse des caractérisations par diffraction de neutrons, ces mesures ne sondent pas l'environnement local des atomes magnétiques, mais permettent de décrire la réponse moyenne du matériau à un stimulus extérieur (champ magnétique, température, pression...), la mise en œuvre étant plus simple et l'interprétation plus directe.

Les mesures magnétiques ont été principalement effectuées sur des monocristaux de Mn_5Si_3 qui permettent d'avoir un volume de matière suffisant permettant la caractérisation de ce composé antiferromagnétique présentant une aimantation nulle à zéro-champ. Elles ont tout d'abord été réalisées avec des champs magnétiques statiques appliqués parallèles aux axes cristallographiques a ($H \perp c$) et c ($H \parallel c$) comme le montre la figure 1.12 [81, 82, 84, 138]. L'aimantation semble saturer pour des champs supérieurs à 11 T et 12 T, respectivement, à une valeur de 48 emu/g correspondant à un moment magnétique moyen de $0.62\mu_B/Mn$ [82]. Les courbes d'aimantation sont typiques d'un matériau AF avec une aimantation planaire dans le domaine de température correspondant à la phase AF2. En revanche, des transitions induites par le champ sont visibles pour les températures inférieures à 64 K, c'est à dire dans la phase non-colinéaire

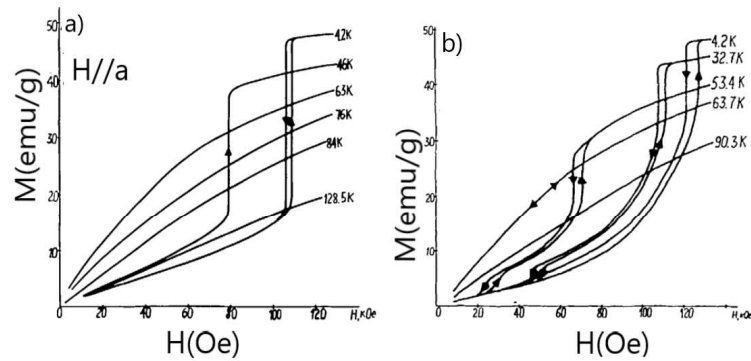


Figure 1.12 – Dépendance de l’aimantation d’un monocristal de Mn_5Si_3 en fonction du champ magnétique extérieur [82]. Le champ magnétique est appliqué (a) dans le plan basal suivant l’axe a et (b) le long de l’axe c .

: cela correspond au changement de structures magnétiques AF1/AF1’ et AF1’/AF2. Un comportement hystérétique est également observé autour de ces transitions [138]. La dépendance en champ et en température de ces transitions permettent de définir un diagramme de phases magnétiques [22, 24, 88, 108, 136] comme le montre la figure 1.14 tirée des travaux de Sürgers al. [22]. Les données issues des mesures d’aimantation sont indiquées par des triangles oranges. Différents auteurs ont proposé quelques modifications à ce diagramme, notamment pour inclure une autre phase [24] ou bien une coexistence entre les phases [88, 136], mais les températures et champs de transitions restent du même ordre de grandeur.

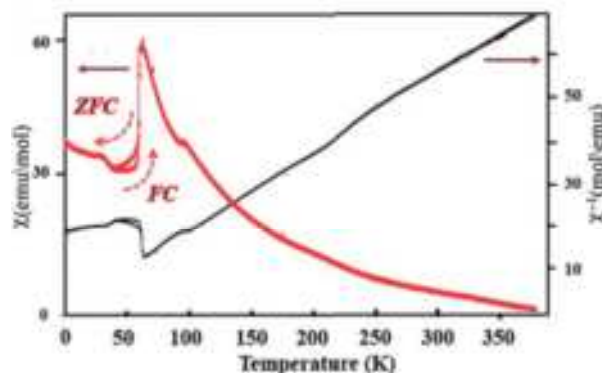


Figure 1.13 – Dépendance en température de la susceptibilité magnétique et de la susceptibilité magnétique inverse [58].

Les températures de transition peuvent être également déterminées à partir des mesures de la susceptibilité magnétique [58, 78] comme le montre la figure 1.13. Le tracé de l’inverse de la susceptibilité en fonction de la température (courbe noire) indique plusieurs caractéristiques reflétant différents ordres magnétiques: au-dessus de 300 K, elle obéit à la loi de Curie-Weiss avec une température de Curie-Weiss égale à 5 K et une valeur moyenne du moment magnétique effectif égale à $3,6 \mu_B$. Un écart par rapport à la loi de Curie-Weiss est observée dans la région de température 100-250K, suggérant la présence d’un ordre magnétique à courte portée juste au-dessus de la température de Néel. À 62K, une transition brutale est visible. En-dessous de cette température, jusqu’à 30 K, la susceptibilité magnétique présente un comportement d’hystérésis magnétique. Enfin, à 30 K, une dernière transition, plus faible, est également observée. Elle dépend de l’histoire magnétique de l’échantillon [136] et probablement liée à la coexistence des phases AF1 et AF1’.

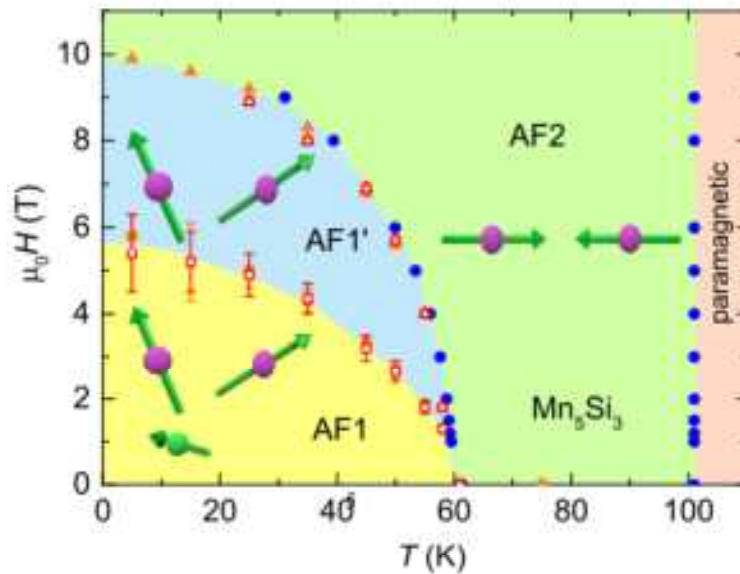


Figure 1.14 – Diagramme de phase magnétique du composé antiferromagnétique Mn_5Si_3 . Les triangles orange correspondent aux mesures de magnétisation tandis que les symboles rouges ouverts représentent les données recueillies à partir des mesures d'effet Hall et les points de données bleues celles des mesures de résistivité. Les orientations non coplanaires relatives sont visualisées par les flèches des moments Mn_1 (vert) et des moments Mn_1 (violet) dans les phases AF1 et AF1'. D'après la référence [22].

Il apparaît donc que le comportement magnétique du Mn_5Si_3 est fortement dépendant des distances interatomiques. Cela a été également mis en évidence par Das al. qui ont étudié l'effet sur les propriétés magnétiques de la distance Mn_1-Mn_1 : cette dernière a été modifiée par substitution de Ni et le Cr dans les sites Mn. Comme la taille des atomes de Ni, inférieure à celle des atomes de Mn qui est elle-même inférieure à celle des atomes de Cr, le volume de la cellule unitaire, et donc la distance Mn-Mn, diminue avec le dopage au Ni, tandis que le dopage au Cr entraîne une augmentation de ces paramètres. Il est intéressant de noter que dans les deux cas, nous observons une diminution de T_1 . Cela indique qu'une petite modification de la distance Mn-Mn (à la fois augmentation et diminution) a un impact significatif sur l'ordre magnétique de l'alliage. La température T_2 reste en revanche inchangée [139, 140].

Les propriétés physiques d'un matériau sont sensibles à la dimensionnalité. Par exemple, un ordre ferromagnétique a été trouvé dans les nanoparticules de Mn_5Si_3 avec une température de Curie élevée ($T_c = 590K$). Les nanoparticules de Mn_5Si_3 , de taille moyenne de 8,6 nm, présentent une aimantation à saturation assez forte ($M_{Sat} = 802 \text{ emu/cm}^3$ à 300 K et 983 emu/cm^3 à 3 K) et des constantes d'anisotropie magnétocristalline appréciables ($K_1 = 6,2 \text{ Mergs/cm}^3$ à 300 K et à $12,8 \text{ Mergs/cm}^3$ à 3 K) [121].

1.3.3 Structure électronique

Sur la base de modèles structuraux et magnétiques obtenus à partir des analyses des mesures de diffraction de neutrons, Gottschilch al. [58] ont effectué des calculs pour mieux comprendre le comportement magnétique à basse température du composé Mn_5Si_3 . Dans un premier temps, tous les moments magnétiques des atomes de Mn ont été considérés comme

nuls (calculs non-polarisés en spin), cela correspond à la phase paramagnétique. Puis, dans un second temps, ils ont pris en compte le moment magnétique des atomes (calculs polarisés en spin).

Les calculs non-polarisés en spin ont été réalisés en considérant la symétrie hexagonale du Mn_5Si_3 (figure 1.15(a)). La PDOS (densité d'état projetée) des orbitales Mn-3d montre une contribution largement majoritaire au niveau de la densité d'état totale (TDOS), ce qui suggère que les orbitales Mn-3d domine les propriétés électroniques. La forme du TDOS au voisinage du niveau de Fermi correspond principalement à deux larges pics : l'un centré autour de -2 eV et le second centré sur le niveau de Fermi. Le PDOS Si-4p est relativement plat avec la densité la plus élevée autour de -3 eV, où de petites interactions de liaison se produisent avec les orbitales Mn-3d.

Le calcul en spin polarisé a été effectué sur la symétrie monoclinique. Similairement au calcul non polarisé, il suggère que le TDOS est dominé également par les atomes de Mn (figure 1.15(a)).

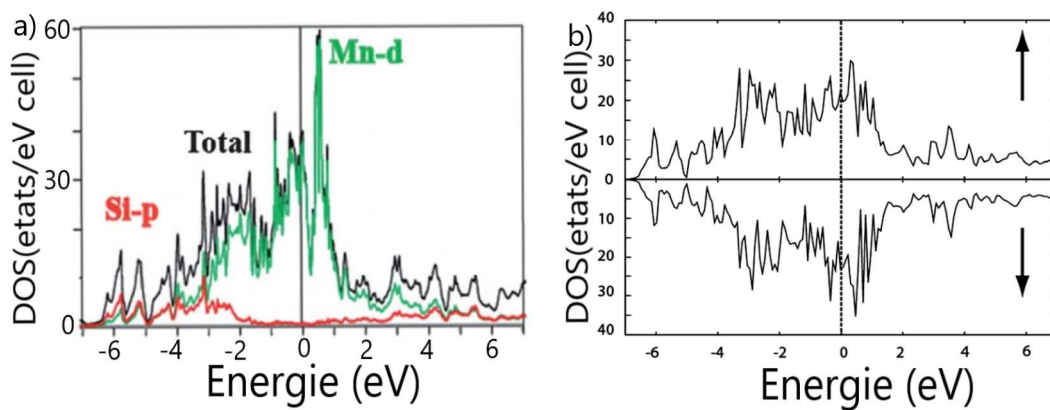


Figure 1.15 – Densité d'état (DOS) de la phase Mn_5Si_3 calculée a) dans la symétrie hexagonale pour une configuration non-magnétique, b) dans la symétrie monoclinique pour une configuration de spin antiferromagnétique. [58]

1.3.4 Propriétés de transport et magnéto-transport

La résistivité (ρ_{xx}) du composé Mn_5Si_3 possède un comportement caractéristique d'un matériau métallique antiferromagnétique avec une dépendance en température linéaire dans la phase paramagnétique et une 'bosse' juste en-dessous de la température de Néel. Comme le montre la figure 1.16, ce comportement est visible dans les échantillons massifs [80, 81, 108, 140], mais aussi dans les films minces polycristallins [107, 108]. La résistivité du Mn_5Si_3 à champ nul et à 0 K est comprise entre 125 et 250 $\mu\Omega cm$ selon la qualité cristalline [108] et la direction de mesure [88, 108]. Les transitions de ρ_{xx} aux températures de Néel $T_2 \sim 100$ K et $T_1 \sim 60$ K sont beaucoup plus visibles dans le monocristal que dans les films polycristallins. Dans ces derniers, la moyenne de toutes les orientations sur le transport électronique conduit à un élargissement des deux transitions. La dépendance en champ de ces transitions est donc plus facilement observable sur le monocristal : alors qu'aucun changement significatif de la transition à T_2 n'est observable avec l'augmentation du champ magnétique, celle à T_1 devient plus marquée avec une diminution significative de T_1 au fur et à mesure que le champ augmente. Une magnéto-résistance négative est mesurée pour toutes les températures : négligeable pour des

températures supérieures à T_2 , elle devient de plus en plus appréciable lorsque la température diminue [88, 108].

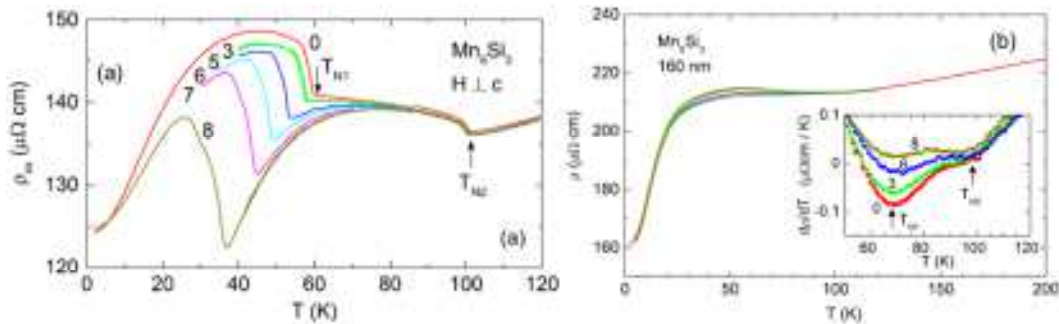


Figure 1.16 – Résistivité longitudinale ρ_{xx} en fonction de la température (a) pour un monocristal de Mn_5Si_3 avec différents champs magnétiques appliqués dans la direction de l'axe c ; (b) pour un film mince de Mn_5Si_3 de 160 nm d'épaisseur pour différents champs magnétiques appliqués perpendiculairement au plan des films c . L'insert montre la variation en température de $d\rho_{xx}/dT$ où on peut remarquer des points d'inflexion au voisinage des températures de transition magnétique [108].

La résistivité transverse (ρ_{xy}), c'est-à-dire mesurée perpendiculairement à la direction du courant, a également été caractérisée. Cette mesure, combinée à l'application d'un champ magnétique perpendiculaire aux directions de mesure ρ_{xx} et ρ_{xy} , permet de sonder la réponse de Hall des matériaux. Dans les phases paramagnétiques et antiferromagnétiques colinéaires, c'est-à-dire au-dessus de $T_{N1} \sim 60$ K, l'effet Hall des films de Mn_5Si_3 et du monocristal est dominé par la contribution ordinaire et est proportionnel au champ comme indiqué par le comportement linéaire (courbes à 70 K de la figure 1.17). A des températures inférieures à T_1 , la réponse de Hall du monocristal (figure 1.17(a)) montre un comportement différent de celui du film de 160 nm, mais dans les deux cas, la résistivité transverse dévie d'une loi linéaire avec le champ, révélant la présence d'une contribution supplémentaire dans la résistivité de Hall. L'arrangement non-colinéaire des spins dans la phase AF1 facilite en effet l'apparition d'un effet Hall dit topologique (THE) [22, 107, 108]. L'intensité de cet effet est beaucoup plus grande dans le monocristal que dans les films polycristallins. Plusieurs transitions apparaissent à des champs magnétiques différents, suggérant la formation de deux phases différentes induites par le champ. Les couples des valeurs température-champ correspondant aux transitions visibles sur les mesures de résistivité et de l'effet Hall ont été reportés sur le diagramme de phase de la figure 1.14 (points bleus et symboles rouges ouverts, respectivement) : ces points coïncident parfaitement avec les transitions AF1/AF1' et AF1'/AF2 déjà mis en évidence par les mesures d'aimantation.[22].

1.3.5 Propriétés thermiques et magnéto-calorimétriques

Les transitions magnétiques de premier ordre peuvent entraîner un effet magnétocalorique accru. La chaleur spécifique $C(H, T)$ a donc été mesurée en fonction de la température [78, 79] et du champ [58] comme le montre la figure 1.18(a). Deux anomalies sont clairement visibles à environ 62 K et 100 K, correspondant respectivement aux transitions AF1/AF2 et AF2/PM. Les deux anomalies ont des réponses différentes au champ magnétique externe : tandis que ce dernier a un effet négligeable sur la transition T_2 , l'application d'un champ de 3 T induit à la première transition (T_1) une augmentation de la chaleur spécifique d'un facteur deux.

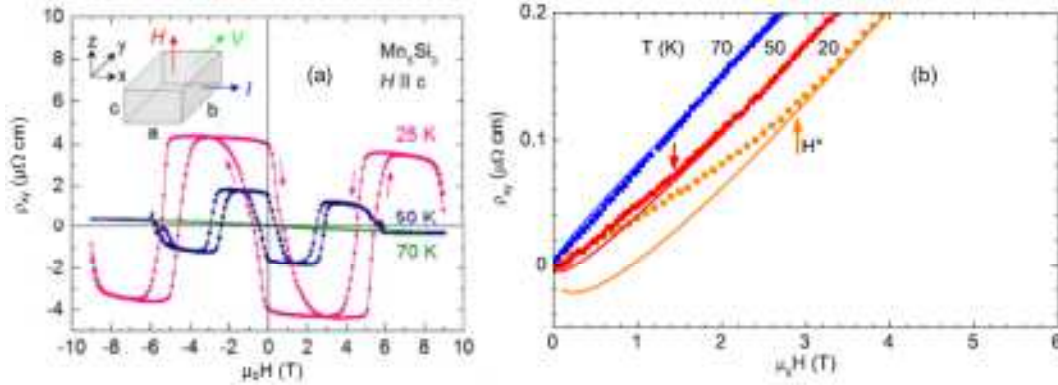


Figure 1.17 – Résistivité transverse ρ_{xy} en fonction du champ magnétique extérieur appliqué (a) pour un monocristal de Mn_5Si_3 avec différentes température ; (b) pour un film mince de Mn_5Si_3 de 160 nm d'épaisseur. L'insert montre la variation en température de $d\rho_{xx}/dT$ où on peut remarquer des points d'inflexion au voisinage des températures de transition magnétique [108].

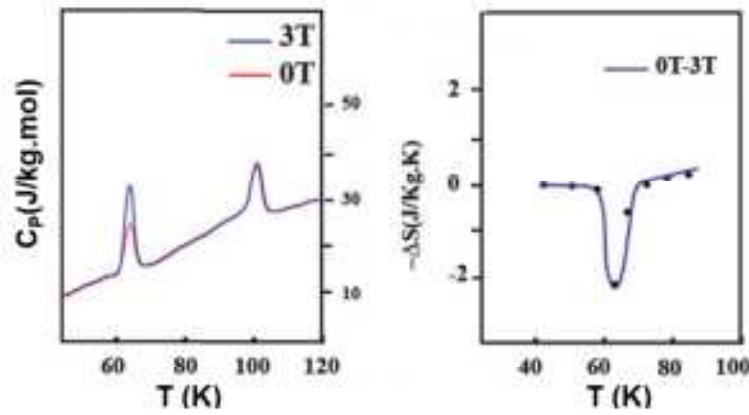


Figure 1.18 – (a) Chaleur spécifique mesurée à 0T (courbe rouge) et à 3 T (courbe bleue). (b) Variation de l'entropie entre 0 T et 3 T déterminée à partir des équations 1.1, 1.2 [58].

La variation d'entropie magnétique peut être déterminée à une température donnée à partir des mesures de $C(H, T)$ comme l'indiquent les équations suivantes [58] :

$$\Delta S_{mag} = \Delta S(H, T) = S(H, T) - S(0, T) \quad (1.1)$$

$$\text{Avec } S(H, T) = \int_0^T \frac{C(H, T)}{T} dT + S_{H,0} \quad (1.2)$$

Où $S_{H,T}$ est l'entropie totale. L'effet magnétocalorique est la conséquence directe de la variation de l'entropie totale d'un matériau lors de l'application d'un champ magnétique. Comme le montre la figure 1.18(b), un effet magnéto-calorique inverse est mesuré dans le composé Mn_5Si_3 [23, 58, 79, 88]. Il est intéressant de noter qu'un effet magnétocalorique direct a été mesuré dans les composés ferromagnétiques $Mn_{5-x}Fe_xSi_3$ avec $x = 3, 4$ ou 5 [79], le composé $MnFe_4Si_3$ étant particulièrement intéressant car sa température de transition est autour de de 300 K.

Conclusion

Ce chapitre présente un état de l'art sur le composé Mn_5Si_3 , allant d'une revue des techniques de croissance utilisées pour le synthétiser à la description de ses propriétés physiques. Ce composé est particulièrement intéressant pour la richesse de ses phases antiferromagnétiques donnant lieu à des réponses magnétiques et de transport variées. Il se présente donc comme une plate-forme versatile permettant de stabiliser divers ordres antiferromagnétiques et d'en étudier les propriétés de magnéto-transport. C'est particulièrement utile pour démêler les différents effets liés à l'arrangement magnétique (colinéaire et non-colinéaire) pouvant avoir lieu dans les matériaux antiferromagnétiques et de mieux comprendre d'une manière générale le transport polarisé en spin dans la matière antiferromagnétique, discipline de recherche très active actuellement dans le domaine de la spintronique.

Il apparaît clairement de cet état de l'art que le matériau Mn_5Si_3 a été principalement synthétisé et étudié dans sa forme massive. Cependant, l'intégration de ce composé dans des structures permettant d'évaluer ses propriétés de magnéto-transport, comme par exemple les longueurs caractéristiques telles que l'interaction spin-spin [141] ou sa capacité à la conversion courant de spin en courant de charge, nécessite la synthèse de films minces. Or jusqu'à ce jour, seuls des films polycristallins ont été élaborés par évaporation cathodique, pour lesquels la propriété étudiée est moyennée sur plusieurs orientations. Il est donc nécessaire de réaliser des films minces monocristallins. Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à la croissance de Mn_5Si_3 sur Si(111). En effet, la croissance de l'hétérostructure jumelle, $Mn_5Ge_3/Ge(111)$ est bien maîtrisée [97, 106, 130]. Les composés Mn_5Si_3 et Mn_5Ge_3 sont isostructuraux aux températures de dépôt et un désaccord de paramètres de maille avec Si(111) et Ge(111) respectivement est quasiment identique (3,6 et 3,7 %). Pour réaliser de telles structures, les techniques d'élaboration hors-équilibre sont parfaitement adaptées pour contrôler au mieux la croissance d'un film épitaxié ; l'épitaxie par jets moléculaires s'impose donc comme technique de choix. Par ailleurs, l'étude de la qualité cristalline et des relations d'épitaxie du système $Mn_5Si_3/Si(111)$, nécessaire pour déterminer les propriétés d'interface, rend indispensable l'utilisation de techniques de caractérisation structurale à l'échelle nanométrique (diffraction de rayons-X (DRX), diffraction d'électrons rapides (RHEED), microscopie électronique à transmission haute-résolution (HR-TEM)). Quant aux propriétés magnétiques et électriques, elles seront également sondées à l'aide de mesures d'aimantation et de magnéto-transport. L'étude de ces techniques permettant l'élaboration et la caractérisation de l'hétérostructure $Mn_5Si_3/Si(111)$ sera l'objet du chapitre 3. Le prochain chapitre sera consacré à l'étude par DFT des propriétés électroniques et magnétiques du Mn_5Si_3 , permettant de mieux comprendre les résultats expérimentaux présentés aux chapitres 3 et 5.

2 Étude Théorique des propriétés structurales et magnétiques du composé antiferromagnétique Mn_5Si_3

Sommaire

2.1	Description des méthodes de calcul	32
2.1.1	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	32
2.1.1.1	Motivation : Résolution de l'équation de Schrödinger pour un système physique à N corps	32
2.1.1.2	La Méthode de Hartree-Fock	33
2.1.1.3	Introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	34
2.1.1.4	Les théorèmes de Hohenberg-Kohn	34
2.1.1.5	Résolution des équations de Kohn-Sham	35
2.1.1.6	Approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation	37
2.1.1.6.1	Approximation de la densité locale	37
2.1.1.6.2	Approximation du gradient généralisé	38
2.1.1.7	Pseudopotentiels	38
2.1.1.8	QUANTUM-ESPRESSO	40
2.1.1.9	SIESTA	40
2.1.2	Calcul des constantes de couplage d'échange	41
2.1.2.1	Hamiltonien d'Heisenberg	41
2.1.2.2	Le modèle d'Ising	41
2.1.2.2.1	Principe	41
2.1.2.2.2	Évaluation des constantes d'échange	43
2.1.3	Calculs théoriques d'énergie de surface par DFT	45
2.1.4	Détails des calculs DFT	47
2.2	Calcul des propriétés électroniques et magnétiques des composés Mn_5Ge_3 et Mn_5Si_3	48
2.2.1	Étude du composé modèle Mn_5Ge_3	48
2.2.1.1	Équilibre et stabilité structurale	48
2.2.1.2	Les propriétés électroniques de la phase Mn_5Ge_3	50
2.2.1.2.1	Les structures de bandes électroniques du composé Mn_5Ge_3	50
2.2.1.2.2	La densité d'états électroniques de Mn_5Ge_3	53
2.2.1.3	Les propriétés magnétiques de la phase Mn_5Ge_3	54
2.2.1.3.1	Étude de la structure magnétique de la phase Mn_5Ge_3	54
2.2.1.3.2	Constante de couplage d'échange magnétique dans le composé Mn_5Ge_3	54
2.2.1.3.2.1	Approche conventionnelle : Modèle d'Ising	54

- 2.2.1.3.2.2 Approche par la méthode de la fonction de Green et de la théorie de la force magnétique 57
- 2.2.2 Calcul des propriétés structurales et magnétiques du Mn_5Si_3 58
 - 2.2.2.1 Évaluation théorique des énergies de surface de Si(111), MnSi(111) et Mn_5Si_3 (0001) par DFT 58
 - 2.2.2.2 Calculs des interactions magnétiques dans le Mn_5Si_3 61
 - 2.2.2.3 Propriété électronique : structure de bande électronique et densité d'états 63
- 2.3 Conclusion 65

Ce chapitre vise à fournir un aperçu général de la théorie de la DFT (Density Functional Theory), en soulignant son importance, ses fondements théoriques et ses applications dans la caractérisation des propriétés physiques des matériaux. La DFT est devenue l'un des outils les plus largement utilisés en physique de la matière condensée, permettant de prédire et de comprendre de manière précise et efficace les propriétés électroniques, structurales et magnétiques des matériaux. Plutôt que résoudre directement l'équation de Schrödinger, la DFT s'appuie sur la densité électronique, une quantité plus facilement accessible et interprétable.

Dans cette étude, nous avons utilisé ce formalisme pour étudier les propriétés électroniques et magnétiques du composé Mn_5Si_3 . Pour valider notre approche, nous avons d'abord calculé les propriétés du composé isostructural Mn_5Ge_3 , qui a fait l'objet de nombreuses études tant expérimentales que théoriques.

2.1 Description des méthodes de calcul

2.1.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

2.1.1.1 Motivation : Résolution de l'équation de Schrödinger pour un système physique à N corps

Développée en 1925 par le physicien autrichien Erwin Schrödinger, l'équation de Schrödinger est une équation différentielle linéaire, fondamentale de la physique quantique. Cette équation permet de décrire l'évolution temporelle des particules non relativistes de manière similaire à la relation fondamentale de la dynamique en mécanique classique [142]. L'équation de Schrödinger s'écrit sous la forme suivante :

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}, t) = \hat{E}\Psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.1)$$

où $\Psi(\mathbf{r}, t)$ est la fonction d'onde de la particule, \hat{H} est l'hamiltonien, dépendant du temps, l'observable associé à l'énergie totale du système \hat{E} .

La fonction d'onde peut être décomposée en deux parties distinctes : une partie spatiale $\psi(\mathbf{r})$ et une partie temporelle $\Phi(t)$. Conformément à la référence [143], l'énergie de l'état fondamental est indépendante du temps. Par conséquent, la détermination de l'énergie totale d'un système à l'état fondamental se réduit à la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

Dans le domaine de la physique du solide et de la chimie quantique, la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps [142] est une quête essentielle pour déduire les propriétés physiques d'un système. Cependant, il est bien établi que trouver une solution exacte n'est possible que pour les espèces hydrogénoïdes. Pour les autres systèmes, des approximations doivent être faites pour résoudre cette équation. En effet, la fonction d'onde pour un système non-hydrogénoïde (systèmes à N électrons, avec $N > 1$) dépend de $3N$ variables spatiales, ce qui

rend sa complexité proportionnelle au nombre d'électrons. Ainsi, l'équation (2.2) devient :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j<1}^N U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \quad (2.3)$$

où \hbar est la constante de Planck réduite ($h/2\pi$), les trois termes entre crochets définissent respectivement, de gauche à droite, l'énergie cinétique des électrons, l'énergie d'interaction entre chaque électron et l'ensemble des noyaux atomiques, et l'énergie d'interaction entre les différents électrons. $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ est la fonction d'onde électronique et E est l'énergie de l'état fondamental du système.

Des approximations et des méthodes numériques sont alors nécessaires pour obtenir des solutions pratiques à l'équation 2.3, et c'est là que la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) entre en jeu. En adoptant une approche basée sur la densité électronique d'un système, la DFT offre une alternative prometteuse pour étudier les propriétés des matériaux et explorer les phénomènes quantiques à l'échelle atomique.

Dans la suite, nous examinerons les principes fondamentaux de la DFT, y compris le théorème Hohenberg-Kohn et les approximations du potentiel d'échange-corrélation, qui permettent de formuler la DFT de manière pratique et applicable.

2.1.1.2 La Méthode de Hartree-Fock

Cette méthode est couramment utilisée pour la résolution de l'équation de Schrödinger pour des atomes, des molécules, des nanostructures ou des solides. Elle est également utilisée comme point de départ pour la résolution de l'équation de Schrödinger dans certaines méthodes telles que la méthode de la DFT.

Il est évident que l'étude d'un atome avec un cortège électronique comprenant une centaine d'électrons est un problème complexe. L'approximation de Hartree [144] consiste à remplacer la fonction d'onde globale multi-électronique par un produit de fonctions mono-électroniques.

$$\psi_H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2) \dots \varphi(\mathbf{r}_N) \quad (2.4)$$

Ces dernières satisfont chacune une équation de Schrödinger mono-électronique avec un potentiel provenant du champ moyen des autres électrons.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.5)$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et les états de spin.

Par ailleurs, puisque l'électron est un fermion, il doit obéir au principe d'exclusion de Pauli. En d'autres termes, la fonction d'onde doit changer de signe si deux électrons changent de place, et donc respectant ainsi le principe d'antisymétrie. Cependant, la fonction d'onde globale ψ_H ne satisfait pas à ces critères.

Fock proposa alors une autre classe de fonctions, obéissant au principe d'exclusion de Pauli, en utilisant un déterminant de Slater [145] :

$$\psi_{\text{HF}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1) & \varphi_2(\mathbf{r}_1) & \dots & \varphi_N(\mathbf{r}_1) \\ \varphi_1(\mathbf{r}_2) & \varphi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \varphi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\mathbf{r}_N) & \varphi_2(\mathbf{r}_N) & \dots & \varphi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2.6)$$

La fonction d'onde globale est exprimée comme le déterminant d'une matrice de fonctions d'onde mono-électronique d'une manière qui satisfait au principe d'antisymétrie.

Il est important de noter que la méthode de Hartree-Fock ne tient pas compte de la corrélation électronique, qui est l'effet mutuel des électrons sur leurs mouvements. Cette approximation limite la précision de la méthode, en particulier pour les systèmes présentant une forte corrélation électronique. Par conséquent, des méthodes plus avancées, telles que la DFT, ont été développées pour prendre en compte la corrélation électronique de manière plus efficace.

2.1.1.3 Introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Initialement développée par Hohenberg et Kohn en 1964 [146] et ensuite par Kohn et Sham en 1965 [147], la DFT repose sur l'idée essentielle que les propriétés électroniques peuvent être entièrement décrites par la densité électronique, cela permet de simplifier considérablement le calcul en réduisant la complexité du système à une fonction à trois variables spatiales : $n(\mathbf{r})$ \mathbf{r} est la position dans l'espace. En d'autres termes, elle réduit un problème quantique complexe d'un système à N corps en interaction en un problème à un corps, ce qui est mathématiquement et conceptuellement plus facile à gérer.

La DFT [143, 148] est ainsi devenue un outil indispensable pour divers problèmes de modélisation des matériaux en physique, en chimie, en science des matériaux et dans certaines disciplines d'ingénierie. Toutefois, il est important de noter que malgré sa grande utilité, la DFT repose sur certaines approximations qui peuvent introduire des erreurs dans les résultats obtenus, notamment en ce qui concerne la description précise des interactions électroniques fortement corrélées.

2.1.1.4 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn

Au cœur de la DFT réside le concept essentiel selon lequel l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en termes de sa densité. Cette idée remonte en réalité à des travaux anciens, principalement ceux de Thomas [149] et Fermi [150]. La principale avancée qui a conduit à la formulation actuelle de la DFT a été la formulation des théorèmes de Hohenberg-Kohn en 1964 [151].

- Le potentiel externe V_{ext} est une fonctionnelle unique de la densité électronique $n(\mathbf{r})$. L'hamiltonien du système étant déterminé par le potentiel externe, il s'ensuit que l'énergie totale du système dans son état fondamental est également une fonctionnelle unique de la densité.

- L'énergie de l'état fondamental d'un système peut être déterminée en utilisant une approche variationnelle. La densité électronique qui minimise la fonctionnelle de l'énergie totale correspond à la densité exacte du système dans son état fondamental :

$$E = \text{Min}(E(n(\mathbf{r}))) \quad (2.7)$$

Pour résumer, l'approche DFT repose sur l'idée générale que la seule densité électronique dans l'état fondamental du système détermine complètement la valeur moyenne d'une quantité observable telle que l'énergie [152]. Les résultats de Hohenberg et Kohn peuvent donc être reformulés en disant que l'énergie de l'état fondamental E peut être exprimée sous la forme $E[n(\mathbf{r})]$, où $n(\mathbf{r})$ est la densité électronique qui minimise l'énergie totale du système, d'où l'appellation théorie de la fonctionnelle de la densité. Ces deux théorèmes valident l'approche initialement développée par Thomas [149] et Fermi [150] et font de la DFT une théorie exacte pour l'état fondamental.

2.1.1.5 Résolution des équations de Kohn-Sham

Dans un système composé de N électrons, répartis à des positions $r_1, r_2, r_3, \dots, r_N$, la densité électronique peut être définie comme la mesure de la probabilité qu'un ensemble de N électrons, dans n'importe quel ordre, ait pour coordonnées $r_1, r_2, r_3, \dots, r_N$. Mathématiquement, cela peut être exprimé par l'équation suivante :

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_i \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

La méthode de la DFT propose de remplacer le système des N électrons en interaction décrit par l'hamiltonien de l'équation (2.2) par un système fictif composé d'électrons indépendants interagissant avec un potentiel extérieur. L'énergie totale du système, notée $E_{KS}[n(\mathbf{r})]$, peut alors être décomposée en plusieurs termes, tous fonctionnels de la densité électronique $n(\mathbf{r})$:

$$E_{KS}[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_H[n(\mathbf{r})] + E_{XC}[n(\mathbf{r})] \quad (2.9)$$

où $T_s[n(\mathbf{r})]$, correspond à l'énergie cinétique d'un ensemble d'électrons n'interagissant pas entre eux et ayant la même densité électronique $n(\mathbf{r})$, le deuxième terme est l'énergie d'interaction entre les électrons et le potentiel extérieur $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ créé par les noyaux atomiques, $E_H[n(\mathbf{r})]$ est l'énergie de Hartree, qui représente l'interaction coulombienne entre les électrons eux-mêmes, et enfin $E_{XC}[n(\mathbf{r})]$ est la fonctionnelle d'échange-corrélation, qui inclut tous les effets quantiques et d'interactions électroniques non pris en compte dans les autres termes. Dans la DFT, le système réel de N électrons en interaction est réduit à un ensemble d'équations mono-électroniques grâce au formalisme de Kohn-Sham. Autrement dit, ce formalisme permet de remplacer le système réel d'électrons interactifs en un système fictif non d'électrons non interactifs, évoluant dans un potentiel effectif $V_{\text{eff}}[n(\mathbf{r})]$:

$$V_{\text{eff}}(n(\mathbf{r})) = V_{\text{ext}}(n(\mathbf{r})) + V_H(n(\mathbf{r})) + V_{xc}(n(\mathbf{r})) \quad (2.10)$$

Ainsi, La nouvelle équation de Schrödinger à résoudre devient sous la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{n}(\mathbf{r})) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

Le potentiel d'échange-corrélation $V_{\text{XC}}(\mathbf{n}(\mathbf{r}))$ définit les contributions d'échange et de corrélation dans les équations mono-électroniques (équation 2.11). Il peut être formellement défini comme une "dérivée fonctionnelle" de l'énergie d'échange-corrélation $E_{\text{XC}}(\mathbf{n}(\mathbf{r}))$:

$$V_{\text{XC}}(\mathbf{n}(\mathbf{r})) = \frac{\delta E_{\text{XC}}[\mathbf{n}(\mathbf{r})]}{\delta \mathbf{n}(\mathbf{r})} \quad (2.12)$$

Pour résoudre l'équation de Kohn-Sham (équation (2.11)), nous devons définir le potentiel effectif (éventuellement de Hartree et d'échange-corrélation), et pour définir le potentiel effectif, nous devons connaître la densité électronique. Mais pour trouver la densité électronique, nous devons connaître les fonctions d'onde mono-électronique, et pour connaître ces fonctions d'onde, nous devons résoudre les équations de Kohn-Sham. Pour rompre ce cycle, le problème est généralement traité de manière itérative dans un processus dit auto-cohérent. Ce dernier permet de déterminer la densité électronique et les fonctions d'onde mono-électronique. Il comprend les étapes suivantes :

1. Initialisation : on commence par définir une densité électronique d'essai initiale, $n(\mathbf{r})$
2. Calcul du potentiel effectif : à partir de cette densité électronique, on calcule le potentiel effectif $V_{\text{eff}}(\mathbf{n}(\mathbf{r}))$ en utilisant l'équation 2.10.
3. Résolution des équations de Kohn-Sham : les équations de Kohn-Sham sont résolues à l'aide de la densité électronique d'essai pour obtenir les fonctions d'onde électronique $\psi_i(\mathbf{r})$.
4. Calcul de la nouvelle densité électronique : à partir des fonctions d'onde obtenues, on calcule la nouvelle densité électronique $n_{\text{KS}}(\mathbf{r})$ définie par les fonctions d'onde à particule unique de Kohn-Sham selon l'équation 2.8.
5. Comparaison des densités électroniques : on compare la nouvelle densité électronique calculée $n_{\text{KS}}(\mathbf{r})$ avec la densité électronique d'essai $n(\mathbf{r})$ utilisée pour résoudre les équations de Kohn-Sham.

Si les deux densités électroniques, celle calculée et celle d'essai, sont suffisamment proches selon un critère de convergence spécifique, le processus itératif est terminé et la densité électronique obtenue est considérée comme la densité électronique de l'état fondamental du système. À partir de cette densité électronique, toutes les propriétés du système d'origine peuvent être déduites.

Cependant, si les densités électroniques ne sont pas suffisamment proches, cela indique que la convergence n'a pas été atteinte. Dans ce cas, on met à jour la densité électronique d'essai en utilisant une méthode appropriée (comme par exemple une méthode impliquant le mélange des deux densités), et on répète les étapes 2 à 5 du processus itératif. Ce processus est répété jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, c'est-à-dire lorsque la densité électronique calculée et la densité électronique d'essai sont en accord satisfaisant. La figure (2.1) illustre schématiquement la résolution d'un calcul de structure électronique d'un système, avec l'utilisation des théorèmes à la base de la DFT.

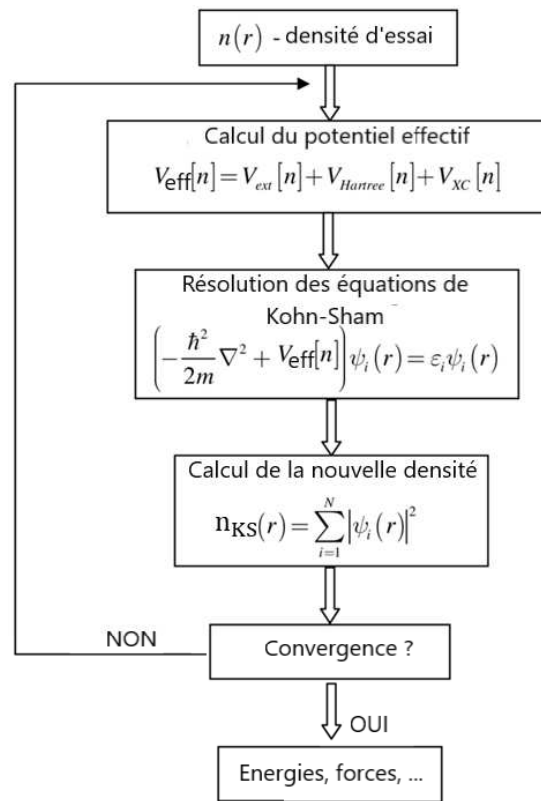


Figure 2.1 – Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham

En résumé, le processus itératif dans la méthode DFT conduit à une solution auto-cohérente de l'équation de Kohn-Sham, mais sous réserve de définir une énergie d'échange et de corrélation approximative.

2.1.1.6 Approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation

L'expression exacte de $V_{XC}(n(\mathbf{r}))$ est difficile à obtenir. C'est pourquoi des modèles ou des approximations sont généralement utilisés pour représenter de manière pratique et calculable l'énergie d'échange-corrélation, notée $E_{XC}(n(\mathbf{r}))$, les deux grandeurs étant reliées par l'équation 2.12. $E_{XC}(n(\mathbf{r}))$ est généralement modélisée à l'aide de fonctionnelles, qui sont des approximations de l'énergie d'échange et de corrélation réelles. Différentes fonctionnelles peuvent être utilisées en fonction des propriétés spécifiques du système étudié et des approximations souhaitées.

2.1.1.6.1 Approximation de la densité locale

L'approximation de la densité locale (LDA pour "Local density approximation") est la première approche proposée pour traiter l'énergie d'échange-corrélation dans la théorie de la fonctionnelle de la densité [147, 153–156]. Cette approximation repose sur l'hypothèse selon laquelle l'énergie d'échange-corrélation dépend uniquement de la densité électronique locale en chaque point \mathbf{r} de l'espace. En d'autres termes, elle consiste à remplacer l'énergie d'échange-corrélation réelle par celle du gaz d'électrons homogène ayant la même valeur de densité en tout

point \mathbf{r} de l'espace. Dans la LDA, l'énergie d'échange-corrélation est telle que :

$$E_{XC}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}[n(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.13)$$

où $\varepsilon_{XC}^{LDA}[n(\mathbf{r})]$ désigne l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz homogène d'électron de densité $n(\mathbf{r})$. Cette dernière peut être estimée par diverses méthodes analytiques (voir par exemple Vosko *et al.* [157], Wilk et Nusair (VWN) [158], Perdew et Zunger (PZ81) [159]). L'approximation LDA est largement utilisée en physique du solide et donne de bons résultats pour les métaux avec des densités d'électrons relativement uniformes.

Pour les systèmes magnétiques, on utilise généralement l'approximation de densité locale de spin (LSDA, pour "local spin density approximation") proposée par Slater [160]. La LSDA est une extension de l'approximation de densité locale (LDA) permettant d'inclure le degré de liberté associé au spin dans la fonctionnelle. Ainsi, la description du caractère magnétique du système est obtenue en introduisant une dissymétrie entre les populations de spin, caractérisées par les densités électroniques $n^\uparrow(\mathbf{r})$ et $n^\downarrow(\mathbf{r})$ pour les spins "up" et "down", respectivement.

Bien que l'approximation LDA soit simple et relativement rapide, elle ne tient pas compte des variations spatiales de la densité électronique, ce qui peut conduire à des résultats moins précis pour certains systèmes. Afin de surmonter ces limitations, la méthode du gradient généralisé (GGA, pour "generalized gradient approximation") a été développée.

2.1.1.6.2 Approximation du gradient généralisé

Compte tenu de l'inhomogénéité de la véritable densité électronique, la première étape logique au-delà de la LDA consiste à ajouter localement des gradients de densité, notamment dans le cas où $n(\mathbf{r})$ varie fortement. C'est ce qu'on appelle une approximation du gradient généralisé (GGA pour "Generalized gradient approximation") [161, 162]. Elle vise à prendre en compte les variations spatiales de la densité électronique et à améliorer ainsi la description des interactions électroniques. L'énergie d'échange-corrélation est exprimée comme une fonctionnelle de la densité électronique et de son gradient, notée $\varepsilon_{XC}^{GGA}[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})]$:

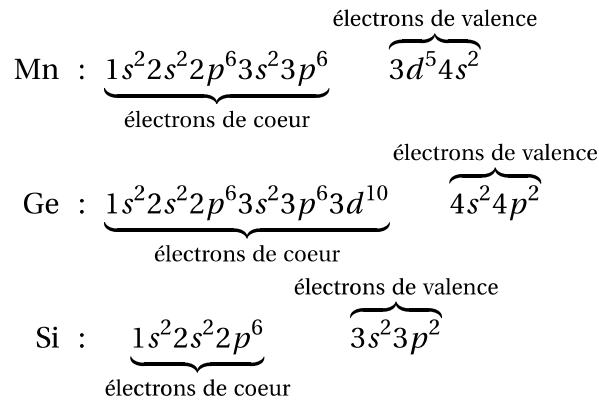
$$E_{XC}^{GGA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}^{GGA}[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (2.14)$$

Parmi les nombreuses fonctionnelles GGA existantes, les plus largement utilisées sont la fonctionnelle de Perdew-Wang (PW91) [163] et la fonctionnelle de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [164, 165]. La fonctionnelle de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) est indéniablement l'une des fonctionnelles GGA les plus couramment utilisées en physique du solide. Elle a connu une large utilisation dans ce domaine pour étudier diverses propriétés, notamment les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermodynamiques des solides. La fonctionnelle PBE est appréciée pour sa capacité à fournir des résultats généralement fiables et elle a été avec succès appliquée à de nombreux systèmes complexes.

2.1.1.7 Pseudopotentiels

Dans un système à l'état solide, les électrons peuvent être classés en deux catégories distinctes : les électrons de cœur et les électrons de valence. Les électrons de cœur sont étroitement

liés aux noyaux atomiques et occupent des niveaux d'énergie très profonds. Ils peuvent être décrits par des fonctions d'onde localisées. En revanche, les électrons de valence, également appelés électrons périphériques, sont responsables de la formation de liaisons chimiques et jouent un rôle essentiel dans les interactions entre l'atome et son environnement. Ils sont caractérisés par des niveaux d'énergie plus élevés que les électrons de cœur. Voici par exemple cette catégorisation dans le cas simple des éléments constituant les alliages étudiés dans ce travail de thèse :



De ce fait, d'un point de vue physique ou chimique, la plupart des propriétés d'un matériau sont majoritairement induites par les électrons de valence, moins liés aux noyaux des atomes. Il suffit par conséquent de modéliser uniquement le comportement des électrons périphériques, si l'on veut étudier le comportement des atomes d'un matériau dans un environnement. Cela suppose que les électrons de cœur n'interagissent pas avec l'environnement. L'approche du pseudopotentiel vise à substituer le potentiel d'interaction coulombien du noyau et les effets des électrons de cœur par un potentiel effectif qui interagit uniquement avec les électrons de valence [148, 166].

Cette approche permet de réduire énormément la charge de calcul liée aux électrons de cœur qui ne participent pas à la liaison chimique en ne considérant que ceux de valence. Seuls les électrons de valence seront pris en compte dans la résolution des équations de Kohn-Sham pour le calcul de l'énergie totale d'un système. La précision des pseudopotentiels dépend de la qualité de leur construction et des paramètres utilisés, ce qui peut nécessiter une validation soignée pour chaque système étudié.

Les codes DFT actuels fournissent généralement une bibliothèque de pseudopotentiels qui comprend une entrée pour la plupart des éléments du tableau périodique. Ces pseudopotentiels sont développés en considérant par exemple les états atomiques d'un atome isolé d'un élément, un rayon de coupure est alors choisi pour déterminer les états de cœur.

Dans le cas des outils de simulation reposant sur un développement en ondes planes (comme le code QUANTUM ESPRESSO [167–169]), le pseudo-potentiel est alors construit sur la base de fonctions d'ondes planes en imposant l'orthogonalité des états de valence et de cœur. Ils peuvent ensuite être utilisés de manière fiable pour des calculs qui placent cet atome dans n'importe quel environnement chimique sans autre ajustement du pseudopotentiel. Les pseudopotentiels nécessitant des énergies de coupure élevées sont dits "durs", c'est-à-dire qu'ils nécessitent un grand nombre d'ondes planes dans leur développement en série de Fourier, ce qui augmente considérablement le nombre d'opérations dans les calculs. C'est le cas par exemple des pseudopotentiels à norme conservée [170, 171]. Au contraire, les pseudopotentiels plus efficaces

en termes de calculs sont dits "doux" et présentent de faibles énergies de coupure. Dans le cadre de nos travaux, nous avons utilisé des pseudopotentiels ultradoux (USPP pour "ultrasoft pseudopotentials") [172] de type Vanderbilt [173].

2.1.1.8 QUANTUM-ESPRESSO

Quantum ESPRESSO (QE) est une suite de codes informatiques Open-Source conçue pour les calculs de structures électroniques et la modélisation des matériaux à l'échelle atomique ou microscopique [167–169]. Elle offre une large gamme de fonctionnalités pour calculer les propriétés des matériaux en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les ondes planes et les pseudopotentiels. QE permet de calculer diverses propriétés observables des matériaux, telles que les propriétés optiques, mécaniques et vibratoires. Elle est basée sur l'utilisation de conditions aux limites périodiques, ce qui la rend adaptée pour étudier aussi bien les systèmes cristallins métalliques que les isolants en utilisant des supercellules.

La suite QE prend en charge plusieurs approximations de la fonctionnelle de la densité, notamment l'approximation LDA, GGA et des fonctionnelles hybrides plus avancées. Elle offre également la possibilité d'utiliser des pseudopotentiels, qui permettent de représenter les interactions électron-noyau de manière efficace à l'aide d'un pseudopotentiel de type norme conservée (NCPPs), ultradoux (USPP), ou par des bases de type PAW (Projector augmented waves). Le package comprend plusieurs codes interconnectés qui peuvent être utilisés de manière indépendante ou combinée pour effectuer différentes tâches de calcul. Parmi ces codes, on trouve PWscf (Plane-Wave Self-Consistent Field) pour les calculs DFT, CP (Car-Parrinello) pour les simulations de dynamique moléculaire, et PHonon pour les calculs de phonons. De plus, QE est capable de réaliser des calculs de relaxation de structure. Cela signifie qu'il peut optimiser les positions atomiques en déplaçant les atomes de manière itérative afin de minimiser les forces totales sur chaque atome. Cette fonctionnalité est essentielle pour obtenir des structures équilibrées et stables.

2.1.1.9 SIESTA

SIESTA est un programme informatique open source dédié aux calculs de structure électronique et aux simulations de dynamique moléculaire *ab initio* [174]. Il offre une approche alternative à Quantum ESPRESSO (QE) en utilisant un ensemble de bases de combinaison linéaire flexible d'orbitales atomiques (LCAO, pour "linear combination of atomic orbitals"). En effet, contrairement à QE qui se base sur les ondes planes et les pseudopotentiels, SIESTA utilise les orbitales atomiques pour décrire les fonctions d'onde électroniques. Cela permet une représentation plus locale et plus flexible des électrons, ce qui est particulièrement utile dans l'étude des orbitales atomiques de systèmes avec une forte hybridation comme dans le cas des métaux. Le programme offre une large gamme de fonctionnalités, notamment le calcul des structures de bandes électroniques, des densités d'états, des spectres optiques, des forces atomiques, des relaxations géométriques et des vibrations moléculaires. Il permet également d'effectuer des simulations de dynamique moléculaire en utilisant la méthode de Car-Parrinello. SIESTA prend en charge aussi diverses fonctionnelles d'échange-corrélation, telles que LDA, GGA, etc.

2.1.2 Calcul des constantes de couplage d'échange

Dans un matériau magnétique, les ions possédant des moments magnétiques interagissent les uns avec les autres par des interactions d'échange. Pour comprendre le magnétisme dans ces matériaux, il convient donc d'étudier les interactions de couplage entre ces ions. Ces interactions sont communément appelées, interactions d'échange. L'intensité et la nature (antiferromagnétique ou ferromagnétique) de ces interactions d'échange sont caractérisées par un paramètre d'échange effectif, généralement noté J . Ce paramètre mesure la force de l'interaction magnétique entre les moments magnétiques adjacents et peut varier en fonction de la distance et de l'arrangement spatial des atomes magnétiques dans le matériau. La détermination précise de ce paramètre est essentielle pour comprendre les propriétés magnétiques des matériaux et peut nécessiter des approches théoriques basées sur la DFT.

2.1.2.1 Hamiltonien d'Heisenberg

La détermination du paramètre d'interaction d'échange est basée sur différents modèles de spin, le plus populaire étant celui d'Heisenberg [175, 176]. L'Hamiltonien d'Heisenberg est un modèle fondamental en physique quantique utilisé pour décrire les interactions d'échange magnétique dans les systèmes magnétiques. Il est généralement écrit sous la forme suivante :

$$\hat{H} = \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j \quad (2.15)$$

où \hat{H} est l'opérateur Hamiltonien, J_{ij} est le paramètre d'échange qui quantifie l'intensité de l'interaction d'échange, et \hat{S}_i et \hat{S}_j sont les opérateurs de spin associés aux moments magnétiques situés respectivement aux sites i et j .

Cet Hamiltonien représente une somme des produits scalaires entre les moments magnétiques de tous les sites du matériau, dans laquelle le terme $J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j$ favorise l'alignement parallèle (antiparallèle) des moments magnétiques lorsque J_{ij} est négatif (positif). L'Hamiltonien d'Heisenberg est un modèle simplifié, qui ne prend pas en compte les effets quantiques complets. Cependant, il constitue une approximation utile pour décrire les propriétés magnétiques générales des matériaux magnétiques, en particulier lorsque les interactions d'échange prédominent. Des extensions de l'Hamiltonien d'Heisenberg, telles que l'inclusion de termes d'anisotropie, de termes de couplage spin-orbite et de termes de champ magnétique externe, peuvent être utilisées pour tenir compte de phénomènes magnétiques plus complexes et spécifiques à certains matériaux.

2.1.2.2 Le modèle d'Ising

2.1.2.2.1 Principe

Le modèle d'Ising est un modèle simplifié utilisé pour étudier les propriétés magnétiques des matériaux à l'échelle microscopique. L'Hamiltonien général du modèle d'Ising est :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \sum_{i>j}^N J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j \quad (2.16)$$

où \hat{S}_i et \hat{S}_j sont les opérateurs de spin associés aux sites magnétiques respectifs i et j en interaction, N est le nombre total de centres magnétiques et J_{ij} est le paramètre d'interaction d'échange isotrope pour les plus proches voisins. \hat{H}_0 est la partie de l'hamiltonien indépendante du spin.

Le modèle d'Ising est une alternative à celui d'Heisenberg, car on limite l'opérateur sur une seule direction au lieu de le considérer dans ses trois directions [177]. Considérons par exemple, un système magnétique étudié comportant N atomes magnétiques, nous aurons alors 2^N configurations à calculer si on considère un arrangement colinéaire et deux degrés de liberté possibles pour le spin ($\pm \langle \hat{S}_i^z \rangle$), avec $\langle \hat{S}_i^z \rangle$ la valeur moyenne de la composante selon z de l'opérateur de spin \hat{S}_i^z au site i . En considérant $|\phi\rangle$ un état de configuration magnétique parmi les 2^N configurations. $|\phi\rangle$ est alors proche d'un état propre de l'opérateur \hat{S}_i^z , tel que $\hat{S}_i^z |\phi\rangle = \pm \langle \hat{S}_i^z \rangle |\phi\rangle$. Il est alors facile de montrer que la valeur moyenne de l'hamiltonien ((2.16)) sur un tel état peut s'écrire simplement sous la forme :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \sum_{i>j}^N J_{ij} \hat{S}_i^z \hat{S}_j^z \quad (2.17)$$

Cet hamiltonien est connu sous le nom d'Ising [178]. Globalement, il s'agira simplement de simuler des configurations magnétiques différentes dans l'approximation du spin colinéaire le long de l'axe z afin d'obtenir leurs énergies totales, puis d'en extraire les constantes d'échange isotrope J_{ij} à l'aide de l'hamiltonien 2.17 [179, 180]. Les énergies obtenues sont sous la formes :

$$\begin{aligned} E_\phi^{\text{DFT}} &= \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle \\ &= E_0 + S^2 \sum_{i>j} J_{ij} \sigma_i \sigma_j \end{aligned} \quad (2.18)$$

où $\sigma_i = \pm 1$ et $\langle \hat{S}_{iz} \rangle = \pm S$ en supposant que $\langle \hat{S}_{iz} \rangle = \langle \hat{S}_{jz} \rangle = S$. Nous cherchons à évaluer les paramètres J_{ij} .

Ces énergies totales peuvent être obtenues par la méthode de la DFT. Ainsi, en effectuant un seul calcul DFT d'un état magnétique parmi 2^N configuration possible, nous aurons accès uniquement à l'énergie de l'état fondamental non-magnétique E_0 . En faisant deux calculs, on obtient une valeur plus précise de E_0 et une évaluation de J_1 . Avec trois calculs, nous rendons plus précises les valeurs de E_0 et J_1 , et une évaluation de J_2 , ainsi de suite ...

Supposons que l'on effectue les 2^N calculs en voulant évaluer $n \times J_{ij}$ avec $N \gg n$, nous obtiendrons des valeurs très précises des constantes J_{ij} . Par contre, il n'est pas nécessaire de faire les 2^N calculs. En effet, on peut montrer que par symétrie certains états sont dégénérés et ont la même énergie E^{DFT} ; un seul état suffit donc pour la déterminer. Par exemple, l'état ferromagnétique $|\phi_{\text{up}}\rangle$ avec une configuration en spin colinéaire (up) possède la même énergie que l'état $|\phi_{\text{down}}\rangle$ avec une configuration en spin (down).

2.1.2.2.2 Évaluation des constantes d'échange

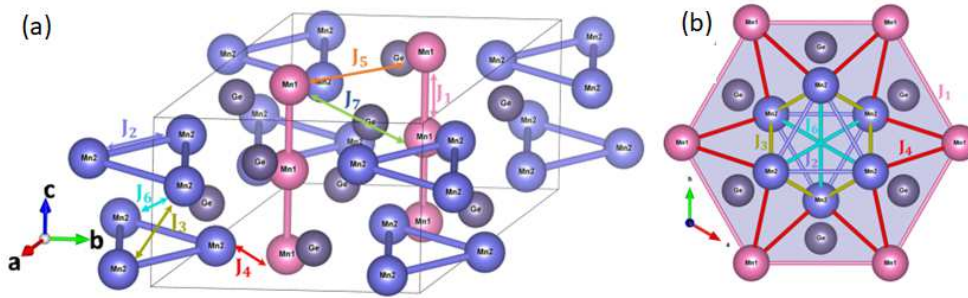


Figure 2.2 – Image schématique de la structure cristalline et des couplages d'échanges. Les lignes de différentes couleurs indiquent les différentes distances Mn-Mn et les couplages d'échanges J_i correspondants. (a) Cellule unitaire de la phase Mn_5Ge_3 ($P6_3/mcm$). Les fines lignes noires indiquent la taille de la cellule unitaire dont les paramètres de maille à 300 K sont : $a = 7,184$ Å et $c = 5,053$ Å [135]. Les atomes de type Mn_1 et Mn_2 sont marqués en rose et en mauve, respectivement. Les atomes de Ge sont représentés en gris. (b) Vue de la structure cristalline du Mn_5Ge_3 dans le plan xy .

La phase Mn_5Ge_3 est un exemple intéressant pour illustrer l'application du modèle d'Ising et de la DFT pour étudier les configurations magnétiques. Sa cellule unitaire est composée de 10 atomes de Mn, ce qui signifie qu'il y a $2^{10} = 1024$ configurations magnétiques possibles, car chaque atome de Mn peut avoir un spin orienté vers le haut (+1) ou vers le bas (-1). Cependant, en considérant les symétries cristallines et d'inversion de spin, le nombre de configurations magnétiques distinctes à étudier est réduit à 50 dans le cas de la phase Mn_5Ge_3 . Ces configurations représentent différentes combinaisons de spins des atomes de Mn qui sont significatives pour décrire les propriétés magnétiques du matériau.

Table 2.1 – Tableau récapitulatif des différentes constantes J_i entre les atomes de manganèse considérées dans ce travail.

Constante d'échange magnétique	Types d'interaction atomique (%)	distance (Å) à 300 K
J_1	Mn_1 - Mn_1	2,52
J_2	Mn_2 - Mn_2	2,97
J_3	Mn_2 - Mn_2	3,05
J_4	Mn_1 - Mn_2	3,07
J_5	Mn_1 - Mn_1	4,15
J_6	Mn_2 - Mn_2	4,26
J_7	Mn_1 - Mn_1	4,85

Nous souhaitons calculer ainsi les 7 interactions d'échange magnétique entre les plus proches voisins (tableau 5.1), représentées sur la figure 2.2, nous pouvons donc exprimer les énergies

(2.8) en fonction de ces couplages comme :

$$E_{\phi}^{\text{DFT}} = E_0 + S^2 \sum_{k=1}^7 a_{\phi k} J_k \quad (2.19)$$

où les coefficients $a_{\phi k}$ dépendent de la configuration considérée et de la distance d'interaction entre deux sites magnétiques i et j .

Table 2.2 – Exemples illustrant une des deux configurations (config.) ferromagnétiques (FM) et une des 252 possibilités d'arrangement antiferromagnétique (AF).

Config.	Mn ₁	Mn ₁	Mn ₁	Mn ₁	Mn ₂	Mn ₂	Mn ₂	Mn ₂	Mn ₂	Mn ₂
FM	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1
AF	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1

Par exemple les énergies totales des états ferromagnétique et antiferromagnétique, présentés dans le tableau 2.2) peuvent s'écrire sous la forme :

$$E_{\text{FM}}^{\text{DFT}} = E_0 + (4J_1 + 6J_2 + 12J_3 + 24J_4 + 6J_5 + 6J_6 + 12J_7) \cdot S^2 \quad (2.20)$$

$$E_{\text{AF}}^{\text{DFT}} = E_0 + (4J_1 + 2J_2 + 4J_3 - 16J_4 + 6J_5 + 2J_6 + 12J_7) \cdot S^2 \quad (2.21)$$

Ainsi, partant de cette formulation des énergies des états ou configurations magnétiques, nous obtenons un système de 50 équations à 8 inconnues : $E_0, J_1, J_2, J_3, J_4, J_5, J_6$ et J_7 . Les énergies E_{ϕ}^{DFT} sont obtenues par des calculs DFT à partir de la cellule élémentaire du Mn_5Ge_3 présentée sur la figure 2.2. Pour résoudre ce système, une procédure d'ajustement par les moindres carrés peut être utilisée. Cette approche consiste à minimiser la différence entre les énergies relatives calculées par la DFT et celles prédites par le modèle d'Ising pour toutes les configurations de spin. Cela peut être réalisé en minimisant l'équation suivante :

$$F = \sum_{\phi=1}^{50} g_{\phi} \left(E_{\phi}^{\text{DFT}} - E_0 - \sum_{k=1}^7 a_{\phi k} J_k \right)^2 \quad (2.22)$$

Le modèle d'Ising a été largement appliqué avec succès dans le domaine des oxydes [179] pour évaluer avec précision les interactions d'échange entre proches voisins. Ce modèle s'avère particulièrement utile pour les systèmes fortement localisés, tels que les oxydes de métaux de transition 3d. En utilisant l'équation (2.17), il est alors possible de modéliser efficacement un grand nombre de configurations de spin.

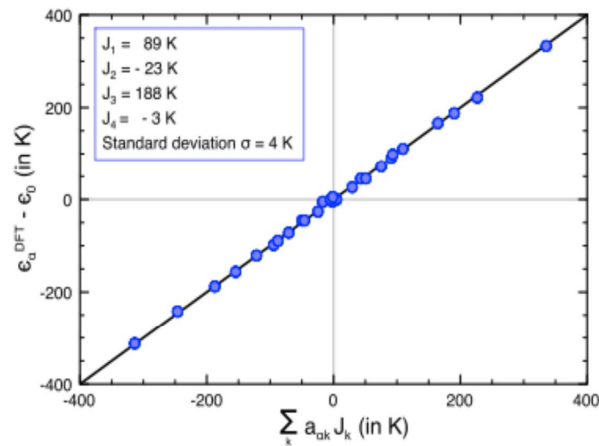


Figure 2.3 – Représentation graphique des résultats obtenus dans la référence [179] en utilisant la procédure d’ajustement des moindres carrés : pour chaque configuration, l’énergie relative $\epsilon_{\alpha}^{DFT} - \epsilon_0$ est représentée en fonction de l’énergie d’Ising optimisée. Les meilleures valeurs d’ajustement sont indiquées dans l’encart. Selon la convention utilisée dans l’équation 2.17, les couplages positifs correspondent aux interactions antiferromagnétiques, et ceux négatifs aux interactions ferromagnétiques.

2.1.3 Calculs théoriques d’énergie de surface par DFT

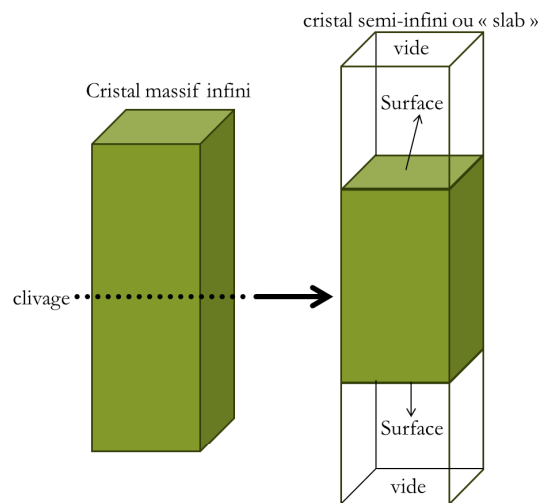


Figure 2.4 – Schéma illustrant la création de surface de type "slab" à partir d’un cristal infini. Les liaisons entre deux plans cristallographiques adjacents selon une direction définie sont coupées. Cela provoque une rupture de symétrie par rapport aux atomes du volume modifiant les forces agissant sur les atomes en surface.

Dans le cadre de l’étude des surfaces cristallines, il est courant d’utiliser une approche appelée modèle du "slab" [181–185]. Ce modèle consiste à décrire une surface cristalline en utilisant une cellule appelée "slab" (figure 2.1.3). Cette cellule est formée par un empilement régulier de plans atomiques, parallèle à celui de la surface que l’on souhaite caractériser. Le nombre de plans est choisi tel que la structure électronique au coeur du slab reproduise celle du cristal massif. Cependant, au niveau de la surface, une rupture de liaisons est introduite, brisant

la symétrie par rapport aux atomes du volume.

Ce modèle permet ainsi de calculer l'énergie de surface (γ) en considérant différentes orientations cristallographiques et configurations atomiques et d'explorer les propriétés de surface, telles que la stabilité des différentes surfaces, les forces d'adsorption, les réactions chimiques à la surface, *etc.*

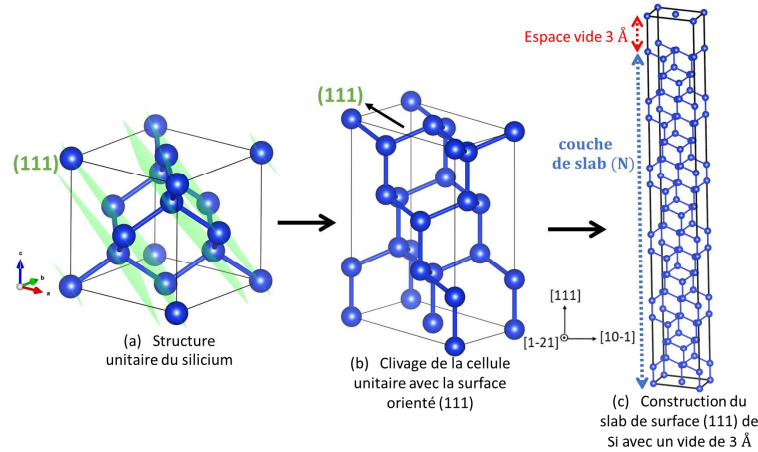


Figure 2.5 – (a) Structure cristalline du silicium (Fd-3m) dans laquelle les plans (111) sont représentés en rouge. (b) Clivage de la cellule unitaire de Si avec la surface (111). (c) Modèle de "slab" le long de la direction c pour les calculs d'énergie de surface. Nous montrons ici l'épaisseur de 7 cellules unitaires à titre d'exemple, avec une espace de vide de 3 Å.

Dans le cas du silicium, la figure 2.5 présente un exemple de "slab" utilisé pour le calcul de l'énergie de la surface (111) par DFT. Le "slab" contient deux plans de surface, éventuellement liés par symétrie, et séparés par un espace vide. Ce dernier est essentiel pour préserver la périodicité tridimensionnelle requise dans les calculs DFT. En effet, lorsqu'une surface est présente, la symétrie de translation le long de l'axe perpendiculaire à la surface n'est plus respectée. L'épaisseur des "slabs" doit être suffisante pour obtenir une description fidèle de la surface idéale [181–186]. Il faut toutefois s'assurer que l'espace vide soit suffisant pour que l'interaction entre les plans de surface reste négligeable. γ peut être calculée en termes de différence d'énergie entre le "slab" et le cristal massif, normalisée par l'aire de la surface (A) :

$$\gamma_s = \frac{1}{2A} \left(E_{tot}^N - N \cdot E_{tot}^{massif} \right) \quad (2.23)$$

E_{tot}^N est l'énergie totale du "slab" constituée de N couches ou plans atomiques, E_{tot}^{massif} est l'énergie totale du cristal unitaire massif.

La procédure d'évaluation des énergies de surface dans cette étude a été effectuée selon deux méthodes :

□ La première consiste à prendre une valeur raisonnablement grande de N, c'est-à-dire un nombre suffisant de couches atomiques dans le "slab". L'énergie totale du cristal unitaire massif (E_{tot}^{massif}) est obtenue à partir d'un cristal orienté selon la direction cristallographique perpendiculaire à la surface, comme illustré dans la figure 2.5(b). En utilisant ces énergies, l'énergie de surface (γ) peut être calculée en utilisant l'équation 2.23. Cette méthode présente

l'avantage de ne nécessiter que deux calculs DFT pour obtenir E_{tot}^{massif} et E_{tot}^N . Cependant, il est important de noter que les différences dans la densité de k-points utilisée pour l'intégration dans la zone de Brillouin entre le "slab" et le cristal massif peut entraîner une divergence de l'énergie de surface. Il est donc important de prendre en compte cette divergence potentielle lors de l'interprétation des résultats.

□ La deuxième méthode pour calculer l'énergie de surface est plus précise mais plus gourmande en temps de calcul. L'énergie totale E_{tot}^{massif} est approximée par l'énergie incrémentée à partir de l'équation suivante :

$$E_{tot}^{massif} = (E_{tot}^N - E_{tot}^{N-1}) \quad (2.24)$$

En utilisant cette approximation, l'énergie de surface (γ) peut être déduite de l'équation suivante :

$$\gamma_s = \frac{1}{2A} (E_{tot}^N - N \cdot (E_{tot}^N - E_{tot}^{N-1})) \quad (2.25)$$

L'inconvénient de cette méthode est qu'elle nécessite un grand nombre de calculs DFT pour obtenir les énergies totales pour différentes épaisseurs de couches N de "slab". Cependant, puisque l'échantillonnage de la zone de Brillouin est identique pour chaque épaisseur de "slab", cette méthode permet d'estimer de manière assez précise l'énergie totale du cristal massif (E_{tot}^{massif}). Cela permet d'obtenir une meilleure estimation de l'énergie de surface.

2.1.4 Détails des calculs DFT

Dans nos calculs DFT, nous utilisons des conditions de bord périodiques pour représenter notre système. Cela signifie que nous utilisons une cellule unitaire minimale qui est répliquée dans les trois directions de l'espace pour reproduire la structure cristalline et magnétique de notre système. Le théorème de Bloch [187, 188] nous permet alors d'utiliser des fonctions d'onde qui sont adaptées à la périodicité du réseau cristallin, ce qui assure que tout ce qui se passe dans la zone de Brillouin est reproduit à l'infini.

Le coût d'un calcul dépend de la taille de la cellule unitaire minimale, qui peut augmenter considérablement en présence d'une structure magnétique à longue portée ou de défauts. De plus, chaque géométrie de structure cristalline dans l'espace réel correspond à une forme spécifique de la zone de Brillouin dans l'espace réciproque. La zone de Brillouin est discrétisée à l'aide d'une grille de k-points générée selon la méthode Monkhorst-Pack [189]. Dans notre travail, nous avons testé la convergence de nos calculs effectués avec les codes Quantum ESPRESSO (QE) et SIESTA en fonction du nombre de k-points, et nous avons déterminé qu'une grille minimale de (9x9x12) k-points était suffisante pour une cellule décrivant une structure cristalline hexagonale, et (7x7x7) k-points pour une structure cristalline cubique. Pour des structures plus complexes nécessitant l'utilisation d'une supercellule, comme dans le cas des "slabs", la densité de la grille de k-points diminue proportionnellement aux dimensions de cette supercellule. Nous mentionnons explicitement les grilles de k-points utilisées dans nos calculs chaque fois qu'elles s'écartent de la règle de proportionnalité mentionnée ci-dessus (cette proportionnalité vaut $(C_{Mn_5Ge_3} / a_{Mn_5Ge_3})^{exp} = 0,7037$ [135] par exemple pour Mn_5Ge_3).

Nous avons également utilisé une méthode d'élargissement (ou "smearing"), telle que la méthode de Marzari-Vanderbilt [190] pour QE et la méthode de Fermi-Dirac pour SIESTA. Cette méthode introduit en règle générale un effet de température finie pour adoucir la fonction d'occupation autour du niveau de Fermi. La valeur d'élargissement a été fixée à 0,001 Ry dans tous nos calculs.

Il est important de noter que la méthode de calcul des moments magnétiques diffère légèrement entre les codes SIESTA et QE. Dans SIESTA, le moment magnétique est défini selon le critère de Mulliken, tandis que dans QE, il est obtenu selon le critère de Löwdin après projection de la densité électronique sur des orbitales atomiques. Les contributions d'échange-corrélation ont été prises en compte en utilisant l'approximation GGA. Dans le cas de QE, nous avons utilisé des pseudopotentiels ultrasoft (USPP) de type Vanderbilt fournis avec la fonctionnelle de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [164] pour décrire le comportement des électrons de cœur et des noyaux. Dans le cas de SIESTA, nous avons utilisé des pseudopotentiels norme-conservée construits selon le modèle de PBE issus de la bibliothèque pseudopotentiel PseudoDojo [191].

2.2 Calcul des propriétés électroniques et magnétiques des composés Mn_5Ge_3 et Mn_5Si_3

2.2.1 Étude du composé modèle Mn_5Ge_3

Le composé Mn_5Ge_3 cristallise dans un réseau hexagonal de type $D8_8$ (figure 2.2) avec le groupe d'espace $P6_3/mcm(193)$. Notre intérêt pour le composé Mn_5Ge_3 est double : il a été précédemment étudié, théoriquement et expérimentalement. De plus, il présente une structure cristalline identique à celle du composé Mn_5Si_3 , tout au moins lorsque ce dernier est dans sa phase paramagnétique. Il peut donc servir de matériau modèle pour valider les approches théoriques utilisées pour l'étude des propriétés physiques de la phase Mn_5Si_3 .

2.2.1.1 Équilibre et stabilité structurale

L'optimisation du volume de la structure cristalline de Mn_5Ge_3 a été réalisée à l'aide de la méthode DFT avec le code Quantum ESPRESSO (QE). L'objectif de cette étape était de déterminer le volume d'équilibre qui minimise l'énergie totale du système à l'état fondamental. Pour cela, nous avons fait varier le volume total de la cellule unitaire en maintenant le rapport c/a constant et égal à la valeur expérimentale ($(c_{Mn_5Ge_3}/a_{Mn_5Ge_3})^{exp} = 0,7037$ [135]). Étant donné que le composé Mn_5Ge_3 est ferromagnétique comme le montre les résultats expérimentaux de Forsyth et al. [135], nous avons restreint nos études à des calculs polarisés en spin (conformément à la configuration ferromagnétique tel que définie sur le tableau 2.2). Pour chaque combinaison de valeurs a et c définissant le volume de la maille hexagonale, nous avons calculé l'énergie totale du système. Le volume d'équilibre de la maille a été obtenu en ajustant la variation de l'énergie totale en fonction du volume à l'aide de l'équation de Birch-Murnaghan [192]. L'équation de Birch-Murnaghan 2.26 est une équation d'état qui décrit la relation entre l'énergie totale du système et le volume de la cellule unitaire déformée. Elle est couramment utilisée pour déterminer les propriétés de l'équilibre statique tel que les paramètres du réseau, le module de

compressibilité et sa dérivée.

$$E(v) = E_0 + \frac{9B_0v_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{v_0}{v} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{v_0}{v} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{v_0}{v} \right)^{2/3} \right] \right\} \quad (2.26)$$

où E_0 est l'énergie d'équilibre, v_0 est le volume d'équilibre, v est le volume déformé, B_0 est le module de compressibilité et B'_0 sa dérivée première par rapport à la pression.

Les paramètres du réseau à l'équilibre sont donnés par le minimum de la courbe $E(v)$. Les résultats de cette optimisation du volume sont présentés dans le tableau 2.3. Ils ont été comparés aux valeurs expérimentales [135] et aux valeurs théoriques obtenues par A. Stroppa et al. dans une étude utilisant la méthode DFT-LSDA [193] avec des pseudopotentiels de type USPP. Dans notre étude, les résultats de l'optimisation du volume de Mn_5Ge_3 montrent un bon accord avec les valeurs expérimentales [135]. La courbe obtenue en traçant l'énergie totale en fonction du volume (voir figure 2.6) révèle une région de stabilité énergétique autour du volume d'équilibre. Cela indique que le système cristallin est relativement stable et que le volume d'équilibre trouvé correspond à un état énergétique favorable. Le volume d'équilibre trouvé, $v_0=220,32 \text{ \AA}^3$, présente une différence relative de 2,45 % par rapport à la valeur expérimentale $v_e=225,85 \text{ \AA}^3$. En comparant notre résultat avec la littérature, nous constatons que le volume d'équilibre obtenu dans notre travail est en meilleur accord avec les valeurs expérimentales. Cela valide notre approche de modélisation basée sur la méthode DFT et l'utilisation de la fonctionnelle GGA de type PBE.

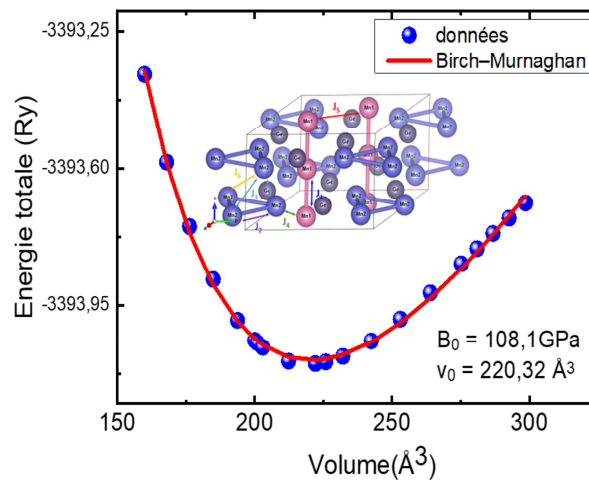


Figure 2.6 – Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire. L'énergie a été ajustée avec l'équation de Birch–Murnaghan (equation 2.26).

La valeur théorique du module de compressibilité obtenue dans cette étude est de $B_0=108,1 \text{ GPa}$, ce qui représente une différence relative de 1,73 % par rapport à la valeur expérimentale [194, 195]. Cette valeur est également en bon accord avec le travail théorique réalisé par Stroppa et al. [193]. Avec ces paramètres de maille optimisés pour notre système cristallin, nous pouvons maintenant passer à l'étude des propriétés électroniques du composé Mn_5Ge_3 .

Table 2.3 – Valeurs des paramètres de maille et du volume d'équilibre v_0 du Mn_5Ge_3 . Le module de compressibilité issues de divers travaux et les moments magnétiques par type d'atomes sont également présentés dans ce tableau.

	Type d'atome	Moment magnétique $m(\mu_B)$	Moment magnétique moyen $m_{moy}(\mu_B/Mn)$	paramètres de maille (a et c) et volume d'équilibre (v_0)	Module de compressibilité B_0 (GPa)
Exp. Forsyth et al. ref. [135]	Mn ₁	1,96		a=7,184 Å	110,1 [194, 195]
	Mn ₂	3,23	2,72	c=5,053 Å	
	Ge	—		$v_e=225,85 \text{ \AA}^3$	
Stroppa et al. (LSDA) ref. [193]	Mn ₁	1,95		a=6,927 Å	123,8
	Mn ₂	3,02	2,42	c=4,872 Å	
	Ge	-0,24		$v_0=202,46 \text{ \AA}^3$	
Résultat de ce travail	Mn ₁	2,30		a=7,125 Å	108,1
	Mn ₂	3,13	2,78	c=5,011 Å	
	Ge	-0,13		$v_0=220,32 \text{ \AA}^3$	

2.2.1.2 Les propriétés électroniques de la phase Mn_5Ge_3

Après avoir déterminé les paramètres de maille d'équilibre du cristal de Mn_5Ge_3 en utilisant la méthode DFT, nous pouvons maintenant explorer les propriétés électroniques du composé. Cela implique l'étude de sa structure de bande électronique et de sa densité d'états (DOS pour "density of states").

La structure de bande électronique est obtenue en calculant les niveaux d'énergie électroniques du matériau le long de différentes directions de la zone de Brillouin (figure 2.7). Cette analyse permet de visualiser la dispersion des niveaux d'énergie et d'identifier la présence ou l'absence de bandes interdites. La DOS représente quant à elle le nombre d'états électroniques disponibles à chaque niveau d'énergie. Elle permet d'analyser la distribution des états électroniques dans le matériau. La structure de bandes et la DOS sont essentielles pour comprendre les propriétés électroniques globales du composé, telles que sa conductivité, sa capacité thermique, *etc.*

2.2.1.2.1 Les structures de bandes électroniques du composé Mn_5Ge_3

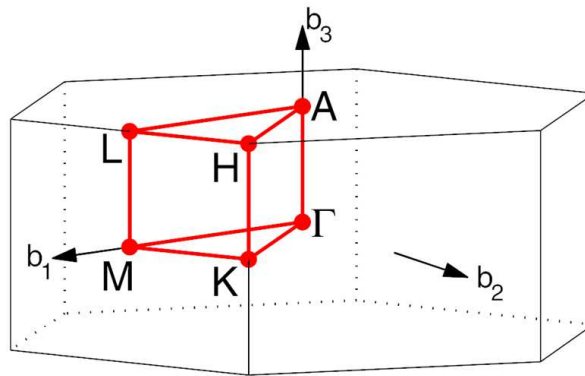


Figure 2.7 – Première zone de Brillouin du réseau hexagonal, montrant les lignes et les points de symétrie [196].

Les bandes d'énergie du composé Mn_5Ge_3 ont été calculées en suivant le chemin spécifique défini par les points de haute symétrie $\Gamma - M - K - \Gamma - A - L - H - A|L - M|K - H$ de la première zone de Brillouin (voir figure 2.7). Les structures de bandes correspondantes pour les spins majoritaire et minoritaire sont affichées sur la figure 2.8.

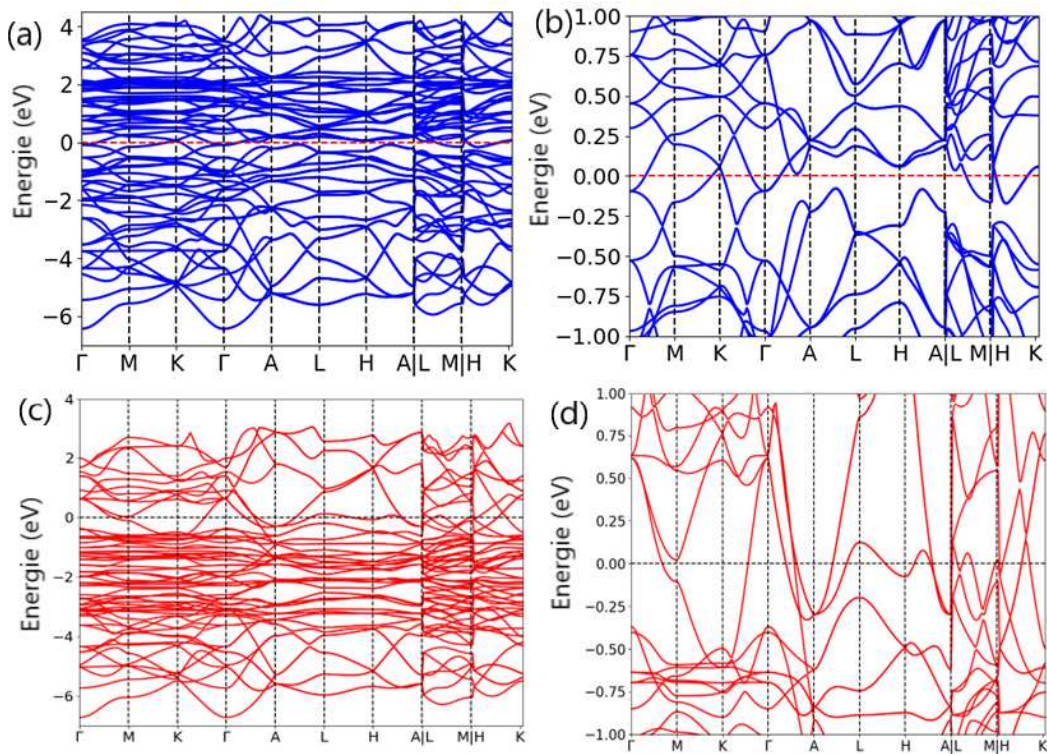


Figure 2.8 – Structures de bandes des électrons de spin minoritaire (a) et majoritaire (c). (b) et (d) représentent respectivement leur zoom au voisinage du niveau de Fermi.

L'existence ou non d'un gap d'énergie dans la structure de bande électronique d'un matériau est un indicateur de sa nature isolante ou métallique, respectivement. Dans le cas du composé Mn_5Ge_3 , on observe un chevauchement entre la bande de conduction et la bande de valence au niveau de Fermi (0 eV) d'où une absence de gap, ce qui confirme sa nature métallique (figure 2.8). Par ailleurs, une région où les niveaux d'énergie ne se dispersent pas est observée entre les

– 2.2 Calcul des propriétés électroniques et magnétiques des composés Mn_5Ge_3 et Mn_5Si_3

points A – H, pour des énergies de liaison allant de -0,35 eV à 0,06 eV, dans la composante de spin up (minoritaire) (figure 2.8(b)). Un comportement similaire a également été observé pour la composante de spin down (majoritaire) aux points L et H.

L'analyse de la structure de bandes projetées révèle une contribution significative des orbitales 3d des atomes de manganèse (Mn) autour du niveau de Fermi pour les deux types de spins (figures 2.9(a) et 2.9(b)). Cette contribution est plus importante pour les orbitales 3d des atomes de Mn_2 (figures 2.9(c) et 2.9(d)), ce qui peut expliquer leur moment magnétique supérieur à celui des atomes de Mn_1 (voir tableau 2.3). On observe une hybridation entre les orbitales atomiques Ge-sp et Mn-3d pour des énergies de liaison supérieures à 0,5 eV. La figure 2.9 montre également une forte hybridation entre les orbitales 3d des Mn_1 et Mn_2 autour de 0 eV.

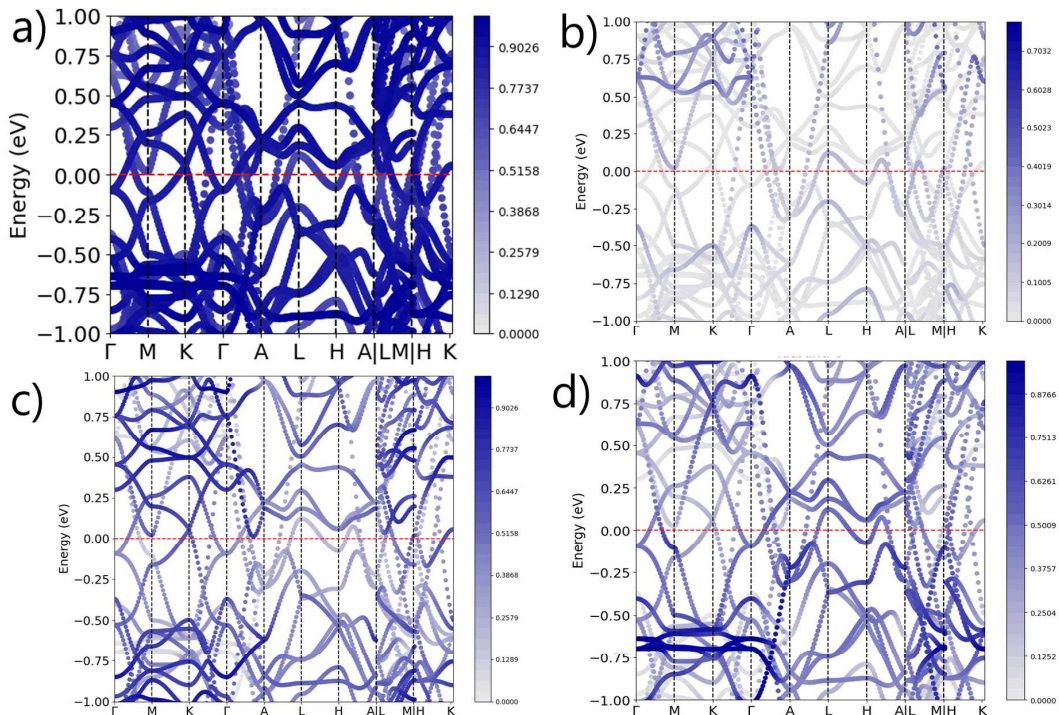


Figure 2.9 – Structure de bandes projetées pour les orbitales : a) d des atomes de Mn, b) sp des atomes de Ge, c) d des atomes de Mn_2 et d) d des atomes de Mn_1 .

2.2.1.2.2 La densité d'états électroniques de Mn_5Ge_3

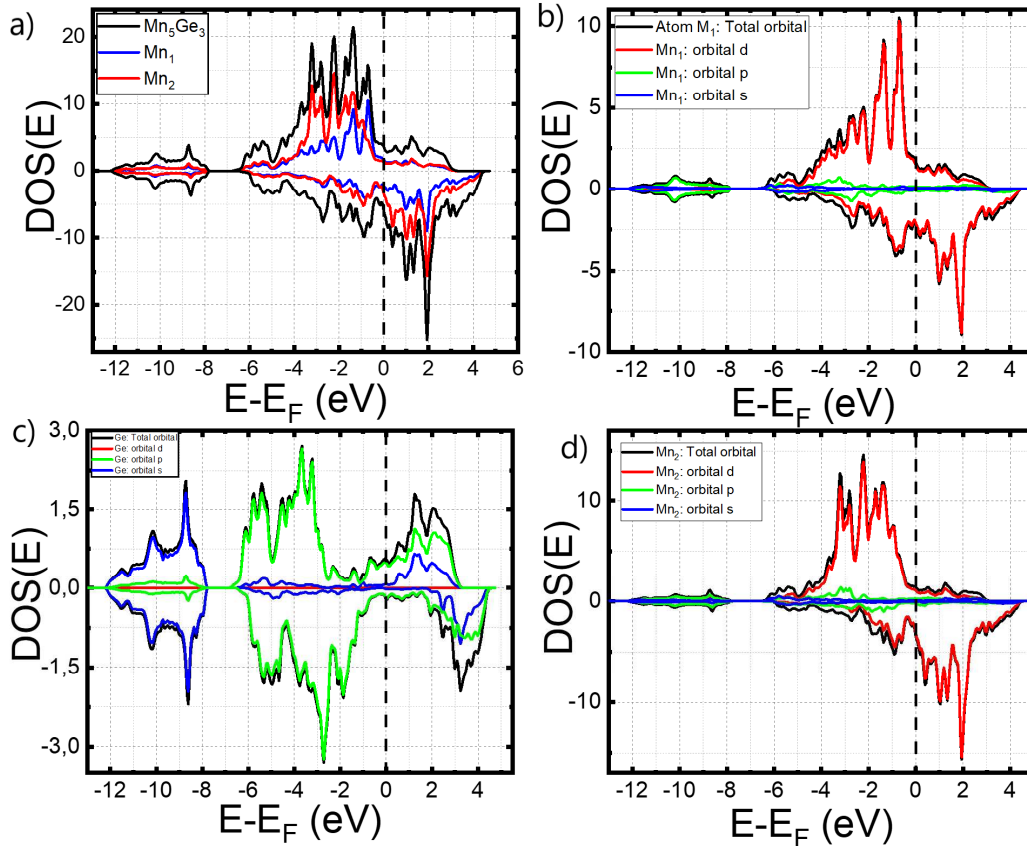


Figure 2.10 – (a) Densité d'états totale représentée par la ligne noire. (b), (c) et (d) Densités d'états projetées pour les orbitales des atomes de Mn_1 , Ge et Mn_2 , respectivement.

La densité d'états projetée (PDOS) des trois types d'atomes différents, Mn_1 , Mn_2 et Ge ainsi que la densité d'états totale (TDOS) sont présentées dans la figure 2.10. Mn_5Ge_3 présente un comportement fortement métallique tant pour les composantes de spin "up" que "down" : on observe une distribution continue de la densité d'états électroniques de part et d'autre du niveau de Fermi ($E - E_F = 0\text{eV}$). Cela est cohérent avec les mesures de résistivité électrique effectuées sur des monocristaux [197] ($\rho \sim 500 \mu\Omega \cdot \text{cm}$) et films minces [198] ($\rho \sim 90 - 120 \mu\Omega \cdot \text{cm}$) de Mn_5Ge_3 .

Dans la plage d'énergie entre -7eV et 4eV (figures 2.7(a) et 2.7(c)), autour du niveau de Fermi (E_F), les contributions des états-s et -p des deux types d'atomes de Mn (figures 2.10(b) et 2.10(c) pour Mn_1 et Mn_2 , respectivement) sont négligeables, et la TDOS est principalement dominée par les états 3d. L'atome de Ge présente une légère différence de PDOS entre les spins "up" et "down" au niveau de Fermi (figure 2.10(c)), ce qui est cohérent avec le petit moment magnétique négatif (voir tableau 2.3). Cette faible polarisation peut être attribuée à la faible interaction entre les orbitales p-Ge et d-Mn près de $E - E_F$, région d'énergie pour laquelle il existe toutefois une interaction Mn-Mn assez significative. La polarisation de spin des atomes de Mn_1 au niveau de Fermi est plus faible que celle de Mn_2 . Les atomes de Mn_2 ont une polarisation négative plus grande en valeur absolue, ce qui entraîne une polarisation totale négative dans le matériau. L'aimantation dans le composé Mn_5Ge_3 est donc essentiellement due aux atomes de Mn_2 .

2.2.1.3 Les propriétés magnétiques de la phase Mn_5Ge_3

La structure optimisée de la phase ferromagnétique a été utilisée pour évaluer certaines propriétés magnétiques du composé Mn_5Ge_3 . Conformément aux observations expérimentales et théoriques, tous les moments magnétiques des atomes de Mn sont considérés alignés le long de l'axe cristallographique c [135, 193, 194].

2.2.1.3.1 Étude de la structure magnétique de la phase Mn_5Ge_3

Le tableau 2.3 présente les valeurs moyennes des moments magnétiques par atome de Mn (m_{moy} obtenues à partir de nos calculs, ainsi que les moments magnétiques partiels pour chaque espèce atomique. Ces valeurs calculées sont comparées aux valeurs expérimentales correspondantes [135, 199] et théoriques [193], rapportées dans le tableau 2.3.

Le moment magnétique moyen trouvé ($m_{\text{moy}} = 2,78 \mu_B/\text{Mn}$) est en excellent accord avec celui déterminé par Forsyth et al. ($m_{\text{moy}} = 2,72 \mu_B/\text{Mn}$) par diffraction de neutrons [135], mais légèrement supérieur à celui obtenu par les mesures d'aimantation de saturation de Kappel et al. [199]. Mn_2 présente un moment magnétique ($m = 3,13 \mu_B$) plus élevé que celui de Mn_1 ($m = 2,30 \mu_B$), ce qui est en accord avec les mesures de résonance magnétique nucléaire (RMN) en champ nul [200] et la diffraction des neutrons [135]. En comparaison avec nos résultats de structure électronique, les moments magnétiques de Mn sont dus aux états 3d, tandis que le petit moment induit sur Ge ($m = -0,13 \mu_B$) est dû à la polarisation des états p résultant de l'interaction avec les états 3d-Mn. Forsyth et al. [135] avaient suggéré l'existence d'un moment inversé par opposition aux moments localisés sur les atomes de Mn, dans le composé Mn_5Ge_3 , d'environ $0,1 \mu_B/\text{Mn}$, ce qui est cohérent avec nos calculs montrant un moment négatif sur les sites Ge. La valeur réduite du moment magnétique des atomes Mn_1 par comparaison à celui des atomes Mn_2 est attribuée aux interactions directes Mn-Mn qui se produisent à courte distance [135, 193].

2.2.1.3.2 Constante de couplage d'échange magnétique dans le composé Mn_5Ge_3

2.2.1.3.2.1 Approche conventionnelle : Modèle d'Ising

Afin de mieux comprendre le magnétisme macroscopique révélé par les études expérimentales, nous en avons examiné l'aspect microscopique. Il convient de noter que le magnétisme à l'échelle macroscopique d'un matériau est principalement déterminé par l'amplitude et le signe des couplages d'échange apparaissant à l'échelle microscopique. Dans cette partie, nous examinons les couplages d'échange magnétique dans le composé Mn_5Ge_3 en utilisant la méthode détaillée dans la section 2.1.2.2.2.

Table 2.4 – Valeurs des constantes d'échange magnétique

J_{ij} (meV)	Slipukhina et al. ref.[132]	Xie et al. ref.[201]	Résultat ce travail (modèle d'Ising)	Résultat ce travail (TB2J)
$J_1^{Mn_1-Mn_1}$	-28	-34	-31	-37
$J_2^{Mn_2-Mn_2}$	-8	-9	-8	-7
$J_3^{Mn_2-Mn_2}$	-2	-1	-10	-12
$J_4^{Mn_1-Mn_2}$	-7	-6	-4	-13
$J_5^{Mn_1-Mn_1}$	+1	+9	+6	+7
$J_6^{Mn_2-Mn_2}$	-9	-6	-7	-11
$J_7^{Mn_1-Mn_1}$	–	–	-2	+0,22

Le tableau 2.4 présente les couplages d'échange isotropes obtenus dans cette étude ainsi que ceux provenant d'autres études [132, 201]. Un couplage d'échange J_{ij} négatif (ou positif) indique un couplage Mn-Mn ferromagnétique (antiferromagnétique). Nous remarquons que l'interaction J_1 entre les atomes de Mn_1 - Mn_1 les plus proches (distants de 2,52 Å) est ferromagnétique (FM). Son intensité en valeur absolue (voir encart de la figure 2.11) est bien supérieure à toutes les autres interactions, comme l'ont supposé d'autres auteurs [135, 193]. Par ailleurs, l'interaction J_5 entre les chaînes de Mn_1 (voir figure 2.1) est antiferromagnétique (AF). Cette coexistence de couplage FM et AF est probablement à l'origine de la valeur réduite du moment magnétique des atomes Mn_1 . En ce qui concerne le sous-réseau Mn_2 , les atomes sont couplés ferromagnétiquement. Ce sous-réseau présente une proportion d'échange $E_{J_{ij}}$ (meV) largement supérieure à celle du sous-réseau Mn_1 (voir équation 2.20) :

$$\begin{aligned} \text{Pour le sous réseau } Mn_1 : E_{J_{ij}}(\text{meV}) &= 4(-31) + 6(+6) + 12(-2) \\ &= -112 \text{ meV} \end{aligned} \quad (2.27)$$

$$\begin{aligned} \text{Pour le sous réseau } Mn_2 : E_{J_{ij}}(\text{meV}) &= 6(-8) + 13(-10) + 6(-7) \\ &= -220 \text{ meV} \end{aligned} \quad (2.28)$$

Ceci montre que l'ordre magnétique dans Mn_5Ge_3 provient principalement des interactions magnétiques entre les atomes de M_2 (orbital 3d) au sein des polyèdres formés par ces derniers (voir figure 2.1). Nos résultats sont proches de ceux précédemment rapportés dans la littérature [132, 201]. On note par exemple les travaux de Xie et al. [201], reposant sur la même approche (DFT et modèle d'Ising) qu'ils ont toutefois limitée à 8 configurations magnétiques pour trouver les énergies E_{ϕ}^{DFT} (voir section 2.1.2.2). Les couplages d'échange dans le Mn_5Ge_3 ont également été calculés par Slipukhina et al. [132]. Ces derniers ont utilisé la méthode de la fonction de Green de Korringa-Kohn-Rostor (KKR) et le théorème de la force locale [202].

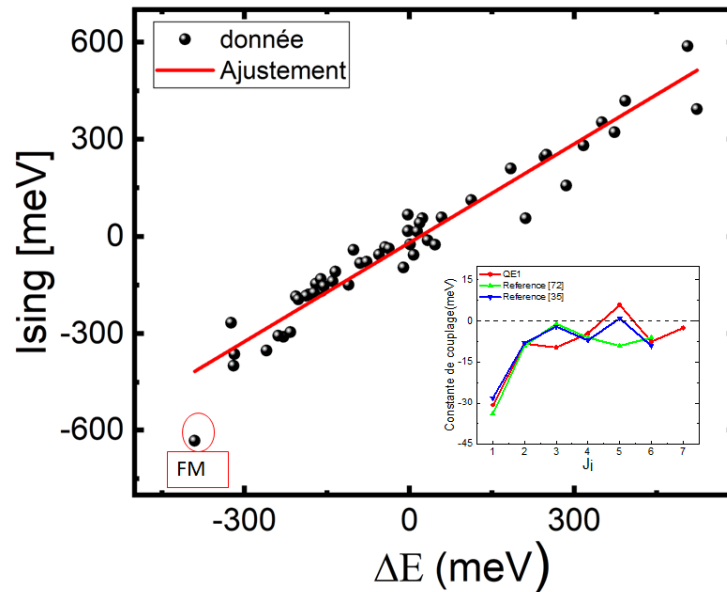


Figure 2.11 – Variation de l'énergie $E_{\phi}^{DFT} - E_0$ (meV) en fonction de $\Delta E_{ij} = \sum_{k=1}^7 a_{\phi k} J_k$. Les différentes constantes de couplage magnétique trouvées dans notre travail et dans les références [132, 201] sont représentées dans le graphe en encart.

La figure 2.11 présente l'ajustement des énergies relatives ($E_{\phi}^{DFT} - E_0$) en fonction de $\Delta E_{ij} = \sum_{k=1}^7 a_{\phi k} J_k$ (voir equation 2.18). Comme attendu, la configuration FM présente l'énergie la plus basse, en accord avec les résultats des sections précédentes. Cependant, on observe que les énergies des différents états de spin (configurations magnétiques) ne s'alignent pas de manière aussi linéaire que dans le cas des oxydes (section 2.8). Cette petite dispersion autour de la droite des moindres carrés est attribuée à l'observation d'une variation des moments magnétiques des 10 atomes de Mn d'une configuration à l'autre (voir figure 2.12), probablement liée au caractère métallique du Mn_5Ge_3 . Ce n'est pas le cas des oxydes pour lesquels les valeurs des moments magnétiques restent constantes lors des calculs DFT, quelle que soit la configuration magnétique. Cela suggère la nécessité de modifier l'hamiltonien d'Heisenberg utilisé pour les calculs de constantes d'échange dans Mn_5Ge_3 , afin de tenir compte des variations de moments magnétiques.

Dans la suite de notre étude, nous allons adopter une approche basée sur la résolution de l'équation d'Heisenberg à l'aide des fonctions de Green.

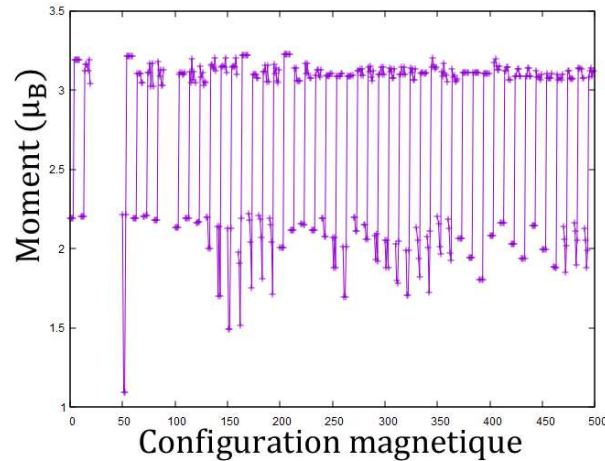


Figure 2.12 – Variation des moments magnétiques des 10 atomes de Mn, par rapport au 50 configurations magnétiques.

2.2.1.3.2.2 Approche par la méthode de la fonction de Green et de la théorie de la force magnétique

Dans cette partie, les interactions d'échange dans le composé Mn_5Ge_3 ont été recalculées, en utilisant la méthode de la fonction de Green et du théorème de la force magnétique (TFM) telle qu'implémentée dans le code TB2J [203]. Contrairement à l'approche conventionnelle qui compare les différences d'énergie totale entre différentes configurations de spin, l'idée est de calculer J_{ij} comme une réponse d'un moment magnétique, S_i , par rapport à une petite inclinaison $\delta\varphi$ d'un autre moment, S_j . Pour cela, des orbitales atomiques localisées sont nécessaires. Étant donné que les calculs effectués avec le package QE sont principalement réalisés en utilisant un ensemble de base d'ondes planes, nous avons utilisé le code SIESTA, basé sur la combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO), pour obtenir des orbitales localisées. Ensuite, cet hamiltonien LCAO issu des résultats de SIESTA a été utilisé par le package TB2J pour calculer les interactions d'échange. Cette approche présente l'avantage de ne nécessiter qu'un seul calcul de configuration magnétique, ce qui réduit considérablement les efforts de calcul par rapport à l'approche conventionnelle.

Le moment magnétique moyen ($m_{\text{moy}} = 2,70 \mu_B/\text{Mn}$) obtenu à l'issue du calcul magnétique polarisé en spin avec SIESTA est en excellent accord avec celui trouvé par QE. De plus, les valeurs des moments trouvés sur les sites Mn_1 ($2,37 \mu_B$) et Mn_2 ($3,24 \mu_B$) concordent avec les résultats des sections précédentes. Les atomes de Ge portent également un petit moment négatif de $-0,32 \mu_B$. La densité d'états totale (TDOS) obtenue (figure 2.13) est également assez similaire à celle obtenue à l'aide de QE pour une configuration ferromagnétique colinéaire (figure 2.10(a)).

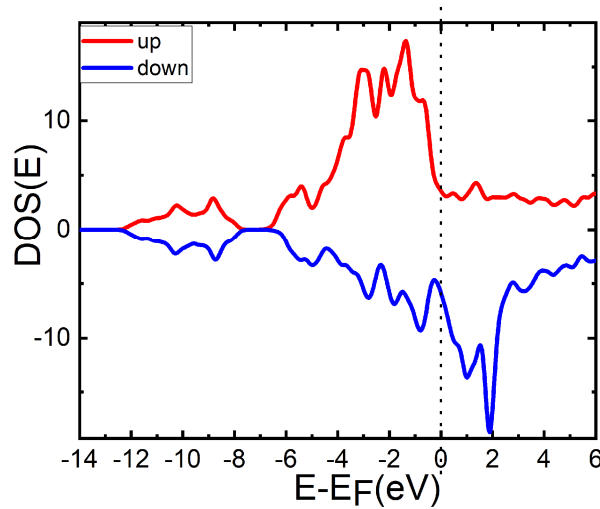


Figure 2.13 – Densité d'états électroniques totale du composé Mn_5Ge_3 calculé avec SIESTA.

Les valeurs des couplages d'échange obtenues avec TB2J sont présentées dans le tableau 2.4. Comme pour le modèle classique, nous observons notamment une interaction ferromagnétique J_1 entre les atomes Mn_1 - Mn_1 le long de l'axe c , qui est nettement plus élevée que les autres interactions.

Les deux modèles utilisés pour évaluer les constantes d'échanges dans Mn_5Ge_3 présentent des tendances similaires pour les différents J_i , cependant TB2J, présentant un système non frustré paraît plus cohérent. En effet, nous remarquons que l'interaction J_7 entre les atomes Mn_1 - Mn_1 est devenue AF, ce qui permet d'éviter la frustration au niveau du sous-réseau constitué par les atomes Mn_1 .

2.2.2 Calcul des propriétés structurales et magnétiques du Mn_5Si_3

Nous souhaitons avec la DFT sonder à la fois les propriétés électroniques et magnétiques de la phase Mn_5Si_3 , mais également avoir accès à certains paramètres liés à la croissance des siliciures de Mn, comme par exemple, leur énergie de surface.

2.2.2.1 Évaluation théorique des énergies de surface de Si(111), MnSi(111) et Mn_5Si_3 (0001) par DFT

Nous allons nous intéresser à quelques grandeurs physiques qui sont importantes pour la compréhension de nos résultats expérimentaux présentés dans le chapitre 4 comme l'énergie de surface. Les énergies de surface des films et du substrat jouent un rôle important dans les processus physiques de croissance et sont souvent la cause de la promotion d'un mode de croissance et de la stabilisation d'une phase spécifique. De manière générale, l'énergie de surface est l'énergie supplémentaire dépensée pour créer une surface. Pour étudier la nucléation du film de Mn_5Si_3 de symétrie d'ordre 6 sur un substrat de Si(111), il est crucial de connaître les énergies de surface des plans de même symétrie, c'est-à-dire, (0001) et (111) de Mn_5Si_3 et Si, respectivement. A cela, s'ajoute la face (111) du composé MnSi dont la croissance a été

mise en évidence dans certaines conditions expérimentales [204–206]. Le choix de ces plans cristallographiques résulte de la relation d'épitaxie trouvée entre ces trois phases et présentée dans le chapitre 4 dans la section 4.2.

Nous avons tout d'abord effectué une série de calculs de relaxation des positions atomiques par DFT à l'aide du package QE sur des modèles de "slab" de Si(111) afin d'optimiser en premier lieu l'épaisseur du vide (n). Ensuite, nous avons optimisé le nombre de couche atomique N permettant de conserver les propriétés de volume (charges, distantes inter-plan atomique ...) au centre du slab, tout en gardant des temps de calcul raisonnable. L'ensemble des calculs pour les trois structures cristallines a été effectué dans des configurations non-magnétiques.

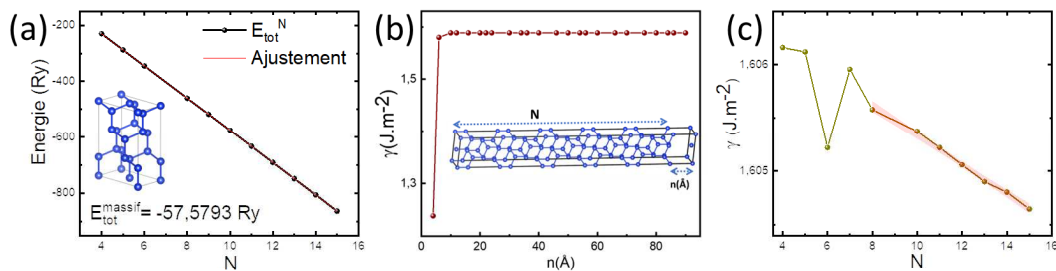


Figure 2.14 – (a) Extraction de l'énergie totale du cristal massif orienté (111) (voir encart) à l'aide de la relation 2.24. (b) Variation de l'énergie de surface en fonction de l'épaisseur du vide $n(\text{Å})$. (c) Variation de l'énergie de surface en fonction du nombre de couches atomiques N dans le "slab" (voir encart (b) pour modèle "slab")

Lors de l'optimisation de n , le nombre de plan atomique N est fixé à 4, les résultats sont présentés sur la figure 2.14(b). De manière générale, plus la supercellule est grande plus la zone de Brillouin qui lui est associée est petite. Dans le cas d'un "slab", nous pouvons alors réduire la grille à un seul point dans la direction perpendiculaire à la surface. Nous avons ainsi choisi une grille de k -points selon la méthode de Monkhorst et Pack égale à $13 \times 13 \times 1$ pour les "slabs" et $13 \times 13 \times 13$ pour le calcul de l'énergie totale de la cellule massive (voir encart de la figure 2.5(a)). L'augmentation du nombre de points k améliore la précision de l'énergie totale mais augmente le temps de calcul, il est nécessaire de trouver un bon compromis entre précision et temps de calcul. Tout au long des calculs, les atomes des couches atomiques internes (au centre) ont été maintenus fixes, tous les autres atomes (à la surface et près de la surface) étaient libres de se relaxer selon les forces Hellmann-Feynman [207] calculées. La relaxation aboutit lorsque les forces sont inférieures à $2 \cdot 10^{-4} \text{ Ry}/\text{Å}$. Tout au long des calculs, les atomes des couches atomiques internes (au centre) ont été fixés, tandis que les autres atomes (à la surface et près de la surface) ont été laissés libres de se relaxer en réponse aux forces Hellmann-Feynman [207] calculées. La relaxation a été considérée comme complète lorsque les forces sont devenues inférieures à $2 \cdot 10^{-4} \text{ Ry}/\text{Å}$.

La figure 2.14(b) montre une convergence de l'énergie de surface dès 12 Å, $E_{\text{tot}}^{\text{massif}}$ a été calculée selon la méthode 1 de la section 2.1.3 est vaut $E_{\text{tot}}^{\text{massif}} = -57,5793 \text{ Ry}$. Nous choisissons ainsi de fixer une distance de vide de 23 Å, valeur suffisante pour que les deux surfaces n'interagissent pas de manière significative. La pente obtenue sur la figure 2.14(a) est la valeur de l'énergie totale de la cellule massive : $E_{\text{tot}}^{\text{massif}} = -57,5789 \text{ Ry}$ obtenue à l'aide de la méthode 2 de la section 2.1.3. Ce qui donne un écart de $\sim 4 \cdot 10^{-4} \text{ Ry}$ entre les deux valeurs d'énergie E_{tot} calculées selon les différentes méthodes. Malgré ce très faible écart, la différence d'énergie de surface trouvée avec ces deux méthodes augmente avec le nombre N (soit $0,088 \text{ J.m}^{-2}$ à $N = 15$). L'énergie de surface

– 2.2 Calcul des propriétés électroniques et magnétiques des composés Mn_5Ge_3 et Mn_5Si_3

converge vers $(1,607 \pm 0,088) \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ selon l'équation 2.25 (figure 2.14(c)). Cette valeur est en bon accord avec les résultats théoriques trouvés dans la littérature (tableau 2.5).

Table 2.5 – Tableau récapitulatif des énergies de surface de Si(111), MnSi(111) et Mn_5Si_3 obtenues avec le modèle du "slab" tel que décrit dans la section 2.1.3

Énergie de surface $\gamma_{(hkl)}^C$ du Composé (C) (en $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$)	Référence	Résultat de ce travail
$\gamma_{(111)}^{\text{Si}}$	1,602 [205]	1,607
	1,740 [208]	
	1,57 [209]	
$\gamma_{(001)}^{\text{MnSi}}$	1,682 [205]	1,602
$\gamma_{(001)}^{\text{Mn}_5\text{Si}_3}$	—	2,426

Les films de MnSi de type B20 se sont révélés être les structures les plus stables sur Si(111) [205, 210]. La structure B20 de MnSi(111) est caractérisée par une séquence de couches Si-dense, Mn-"dispersé", Si-"dispersé", and Mn-dense (voir figure 2.15(a)).

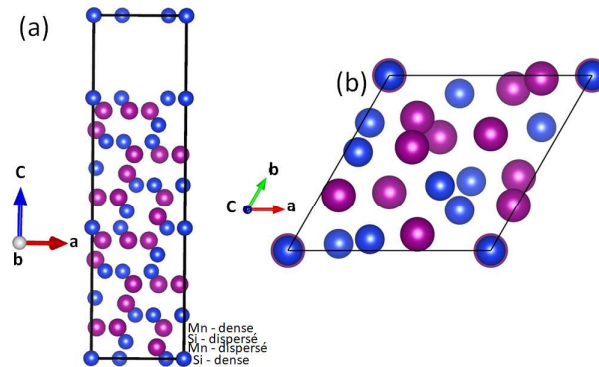


Figure 2.15 – Modèle de "slab" de la structure cristalline de MnSi (111). (a) Vue latérale où les atomes de silicium sont représentés en bleu et les atomes de manganèse en violet. (b) Vue de dessus du modèle, mettant en évidence la disposition des atomes de Si et de Mn dans le plan de la surface.

La liaison du film MnSi sur Si(111) avec le substrat est vraisemblablement réalisée par une couche dense en Si, comme mentionné dans la référence [211]. Afin de refléter cette structure, nous avons créé un modèle de "slab" en conservant une couche d'atomes de silicium à la surface (figure 2.15(a)). Pour réduire le coût de calcul, nous avons utilisé un nombre élevé de couches atomiques ($N = 9$) et avons optimisé l'espace vide (n). Nous avons utilisé un nombre N de couches atomiques très grande ($N=9$), et avons optimisé l'espace vide n , ce qui nous a permis de réduire le coût de calcul. L'énergie totale du matériau massif, $E_{\text{tot}}^{\text{massif}}$, a été calculée entre deux configurations à l'aide de la relation 2.24 en utilisant un espace vide de 16 \AA .

La figure 2.16(a) montre la variation de l'énergie de surface de la structure B20 de MnSi en fonction de l'épaisseur du vide. On observe que l'énergie de surface pour MnSi(111) converge vers la valeur de $1,605 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$, en très bon accord avec celle rapportée dans la référence [205] pour

la structure B20 de la phase MnSi (tableau 2.5). De plus, on constate que l'énergie de surface de MnSi(111)-B20 est très proche de celle de la phase Si(111).

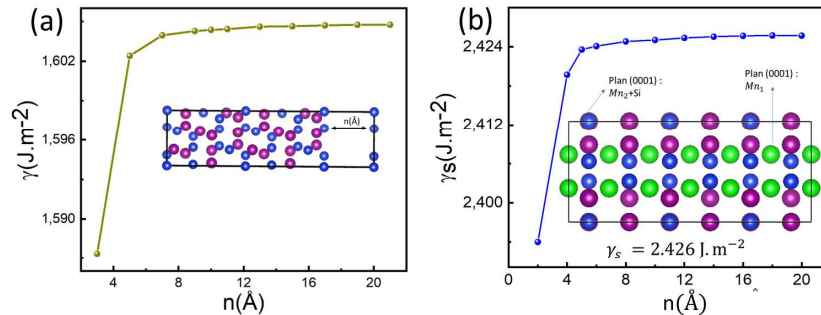


Figure 2.16 – Variation de l'énergie de surface en fonction de l'espace vide n (\AA) pour les phases (a) MnSi(111) et (b) Mn₅Si₃(0001), respectivement. Les encarts illustrent des exemples de structures "slab" de MnSi(111) et Mn₅Si₃, représentées en (a) et (b) respectivement. Dans l'encart (a), les atomes de silicium sont représentés en bleu et les atomes de manganèse en violet pour MnSi. Dans l'encart (b), les sphères vertes, violettes et bleues représentent respectivement les atomes de Mn₁, Mn₂ et Si.

Pour la phase Mn₅Si₃, nous avons utilisé un modèle de "slab" moins complexe car le plan (0001) contenant les atomes Mn₁ est orienté perpendiculairement à l'axe c de la cellule unitaire du Mn₅Si₃. Nous avons simplement utilisé des supercellules construites à partir de la cellule unitaire, comme illustré dans l'encart de la figure 2.16(b). Un espace vide a été inséré pour créer une surface, de la même manière que pour le Si et le MnSi. Les calculs sont présentés dans la figure 2.16(b). Nous avons placé un plan atomique composé d'atomes Mn₁ en surface, en accord avec les résultats expérimentaux obtenus sur la phase Mn₅Ge₃ de la même structure cristalline. En effet, les observations de Zeng et al. ont montré par une étude de microscopie à effet tunnel (STM) que la surface d'un film de Mn₅Ge₃(001) se termine par le plan ne contenant que des atomes de Mn₁ [212].

L'énergie de surface de Mn₅Si₃ converge vers 2,426 $J \cdot m^{-2}$ (figure 2.16(b)). Compte tenu de la proximité entre l'énergie de surface de MnSi(111) et celle du substrat Si(111), cela suggère que la phase MnSi présente une meilleure capacité de mouillage sur Si(111) par rapport à Mn₅Si₃(0001), dont l'énergie de surface est plus élevée. Ces résultats permettent d'expliquer de nombreux résultats expérimentaux obtenus dans cette étude, lesquels seront abordés dans les chapitres consacrés aux résultats expérimentaux.

2.2.2.2 Calculs des interactions magnétiques dans le Mn₅Si₃

Les données de diffraction des neutrons (section 1.3.2, figure 1.9) sur les cristaux massifs de Mn₅Si₃ révèlent que dans la cellule unitaire, les deux tiers des atomes de Mn₂ (appelés Mn₂₂) présentent un ordre antiferromagnétique dans la plage de température de 70 à 100 K, tandis que le tiers restant ainsi que les atomes de Si se révèlent être non magnétiques [56, 58].

Nous avons exploré trois configurations magnétiques possibles avec des calculs DFT : la configuration antiferromagnétique (AF2) en damier illustrée dans la figure 1.9(a) (voir section 1.3.2), la phase ferromagnétique avec des moments magnétiques finis uniquement sur deux tiers des

- 2.2 Calcul des propriétés électroniques et magnétiques des composés Mn_5Ge_3 et Mn_5Si_3

atomes de Mn_2 (appelés Mn_{22}) et la phase non magnétique ou paramagnétique. Les calculs DFT, ont été effectués à l'aide de la représentation hexagonale de la maille orthorhombique (représenté sur la figure 2.17) avec les paramètres de maille expérimentaux : $a = 6,910 \text{ \AA}$ et $c = 4,814 \text{ \AA}$. Nous avons constaté que la configuration AF2 était énergétiquement la plus favorable. Elle présente une énergie totale plus basse que celles des états ferromagnétique et paramagnétique de 1,48 eV et 0,43 eV par maille unitaire, respectivement. Pour la phase AF2, les deux tiers des sites Mn_2 portent des moments magnétiques de $2,62 \mu_B$, tandis que les autres sites Mn et les atomes de Si n'ont aucun moment magnétique.

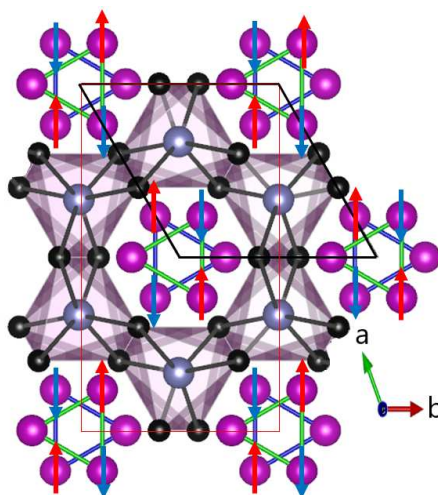


Figure 2.17 – Schéma de la structure magnétique AF2 de Mn_5Si_3 selon le modèle de Brown et al. [57]. Les carrés en rouge et noire symbolisent respectivement la maille orthorhombique et hexagonale associée. Les sphères grises, bleues et noires correspondent respectivement aux atomes Mn_1 , Mn_2 et Si.

Par la suite, la variation de l'énergie totale DFT en fonction du volume de la cellule hexagonale, a donné un module de compressibilité de 178,6 GPa. Cette valeur présente un bon accord avec celle trouvée dans la référence [213], qui est de 148,56 GPa. Les paramètres de maille sont $a_{\text{hex}} = 6,763 \text{ \AA}$ et $c_{\text{hex}} = 4,712 \text{ \AA}$, montrant un volume compressé de 6,2 % par rapport aux paramètres expérimentaux obtenus à 300 K [45].

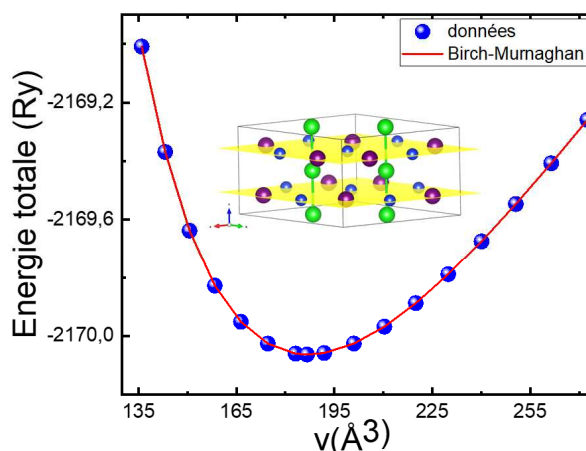


Figure 2.18 – Variation de l'énergie totale de la phase Mn_5Si_3 en fonction de celle du volume de la cellule hexagonale. L'énergie totale DFT a été ajustée avec l'équation de Birch-Murnaghan 2.26.

Les interactions magnétiques au sein du composé Mn_5Si_3 ont été calculées à l'aide du modèle conventionnel d'Ising, tout comme pour le composé de même symétrie cristalline Mn_5Ge_3 à température ambiante. Nous avons initié ainsi nos calculs en utilisant une cellule hexagonale où les 10 atomes de manganèse sont tous magnétiques. Les résultats sont présentés dans le tableau 2.6. Les constantes d'échange obtenues avec le modèle conventionne (modèle d'Ising) sont qualitativement similaires à celles obtenues par Santos et al., à partir de calculs de premiers principes dans la phase AFM2 (avec une symétrie orthorhombique, voir figure 2.17)[214].

Table 2.6 – Valeurs des constantes d'échange magnétique

J_{ij} (meV)	Santos et al. ref.[214]	Résultat de ce travail (modèle d'Ising)
$J_1^{Mn_1-Mn_1}$	—	0,05
$J_2^{Mn_2-Mn_2}$	12	11
$J_3^{Mn_2-Mn_2}$	2	4
$J_4^{Mn_1-Mn_2}$	—	0,63
$J_5^{Mn_1-Mn_1}$	—	-0,92
$J_6^{Mn_2-Mn_2}$	-4	-0,80
$J_7^{Mn_1-Mn_1}$	-	-0,25

La plus grande partie des interactions sont antiferromagnétique et concerne les atomes Mn_2 (plus précisément Mn_{22}). Cela indique que la phase Mn_5Si_3 est favorisée par toutes ces interactions de paires, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de frustration au sein de cet ensemble d'interactions. J_2 a la valeur la plus élevée et représente l'interaction d'échange entre les spins situés sur un triangle dans le plan ab (distance de 2,822 Å). J_3 et J_6 relient les spins situés sur des triangles adjacents séparés par $c/2$, à des distances respectives de 2,907 et 4,051 Å.

2.2.2.3 Propriété électronique : structure de bande électronique et densité d'états

La structure électronique de Mn_5Si_3 a été calculée en utilisant les symétries hexagonale et orthorhombique. Pour la symétrie orthorhombique, des calculs polarisés en spin (phase AF2) ont été réalisés conformément à l'arrangement décrit dans la figure 1.9(a), les paramètres de maille sont (voir Section 1.3.1.2) : $a = 6,898$ Å, $b = 11,891$ Å et $c = 4,793$ Å. Pour la symétrie hexagonale, le calcul était non polarisé en spin, ce qui est en accord avec la phase paramagnétique du composé Mn_5Si_3 (figure 2.19(c)). Les paramètres de maille utilisés dans ce cas sont ceux déterminés lors de l'optimisation du volume, comme présenté dans la section précédente.

Les structures de bandes obtenues dans la phase AF2 révèlent une dégénérescence des niveaux d'énergie de spin (spin "up" en rouge et "down" en bleu, voir figure 2.19(a)). Cette observation est cohérente avec la nature antiferromagnétique du composé. De plus, les structures de bandes montrent un caractère métallique, avec la présence d'états électroniques au niveau de Fermi dans les deux structures électroniques (voir figure 2.19). De plus, les structures de bandes montrent un caractère métallique, avec la présence d'états électroniques au niveau de Fermi dans les deux structures électroniques figure 2.19).

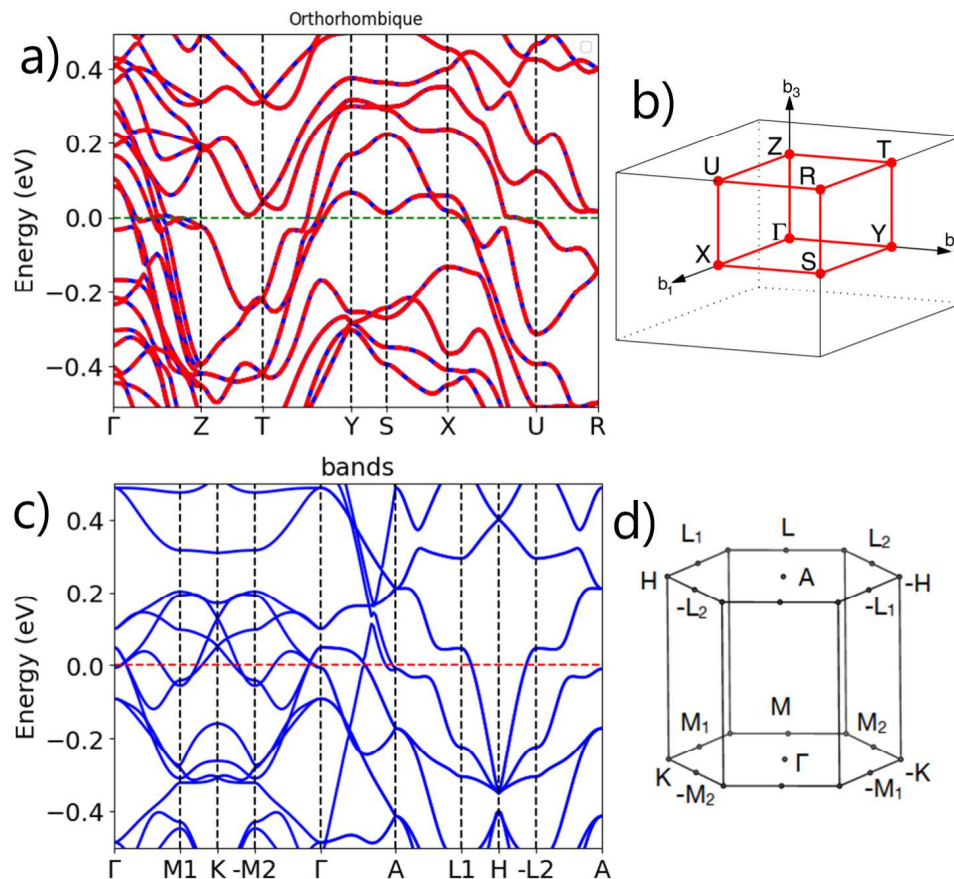


Figure 2.19 – Structure de bandes de la phase Mn_5Si_3 : (a) calculée dans la structure orthorhombique (phase AFM2) et (c) calculée dans la structure hexagonale (phase paramagnétique (PM)). (b) et (d) illustrent les parcours des zones de Brillouin utilisés pour la symétrie orthorhombique et hexagonale respectivement.

La figure 2.20 illustre la densité d'états totale (TDOS) et la densité d'états projetée (PDOS) pour la phase magnétique calculée à partir de la structure orthorhombique de Mn_5Si_3 . On observe une contribution importante des états de 3d-Mn près du niveau de Fermi, et une forte interaction entre ces atomes (figure 2.20(b)). Les orbitales sp du Si dominent la structure électronique de la phase Mn_5Si_3 dans la plage d'énergie de liaison allant de -9 eV à -4,7 eV (figure 2.20(d)). On observe une hybridation entre ces états et ceux 3d-Mn dans la région médiane de la bande de valence, entre -4,7 eV et -3,5 eV. Cette hybridation conduit à une polarisation magnétique négative des atomes de Si, similaire à ce qui est observé dans le composé Mn_5Ge_3 (section 2.2.1.2.2). Cette polarisation induit un faible moment magnétique sur les sites Si, d'une valeur de $0,0088 \mu_B$.

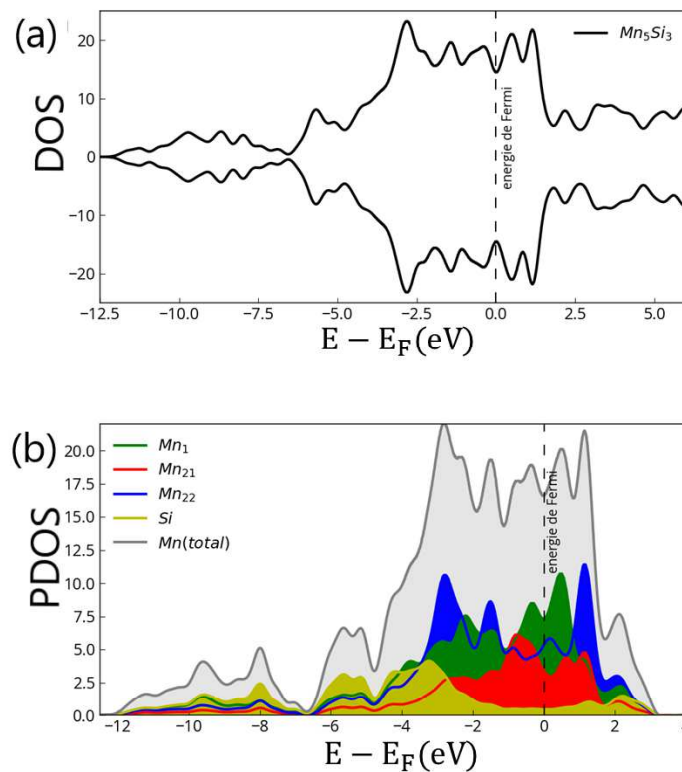


Figure 2.20 – a) Densité d'état totale pour un calcul magnétique dans la symétrie orthorhombique du composé de la phase Mn_5Si_3 et b) la densité d'état projetée sur les atomes de Mn et Si.

2.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une série d'outils théoriques qui nous ont permis d'étudier certaines propriétés structurales, électriques et magnétiques du composé Mn_5Ge_3 ainsi que du composé Mn_5Si_3 . Ces outils reposent sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et nous avons utilisé les codes de DFT tels que QE et SIESTA pour mener à bien notre étude. Les résultats obtenus dans cette étude sont en excellent accord avec ceux rapportés par d'autres études théoriques et expérimentales. Ils ont permis d'apporter de nouveaux éléments à la compréhension de l'ordre ferromagnétique dans le composé Mn_5Ge_3 et de l'ordre antiferromagnétique dans le composé Mn_5Si_3 . Ces résultats contribuent ainsi à enrichir notre connaissance de ces composés et à approfondir notre compréhension des phénomènes magnétiques qui s'y produisent.

3 Croissance par MBE et Techniques de caractérisation structurale et magnétique

Sommaire

3.1	Croissance par épitaxie par jets moléculaires des systèmes binaires Mn-Si	68
3.1.1	L'épitaxie par jets moléculaires	68
3.1.1.1	Principe physique de l'épitaxie par jets moléculaires	68
3.1.1.2	Cinétique de la croissance épitaxie	68
3.1.1.3	Mode de croissance	70
3.1.2	Les différentes méthodes de croissance par MBE	71
3.1.3	Formation des phases dans le cas des films minces	72
3.1.3.1	Le modèle Walser et Bené :	72
3.1.3.2	Le modèle de la chaleur effective de formation (EHF) :	73
3.1.4	Le cas des siliciures en bref	74
3.1.4.1	Le cas des siliciures de manganèse	75
3.1.4.2	L'effet d'une fine couche de dioxyde de silicium sur la formation séquentielle des phases dans le cas du système Mn-Si	76
3.2	Dépôt de films minces sous ultravide	80
3.2.1	Description générale de notre cluster de croissance	80
3.2.2	Description du bâti de croissance par MBE	81
3.2.2.1	Cellules de sublimation	82
3.2.2.2	Mesures de flux par la microbalance à quartz	83
3.2.3	Préparation des substrats de silicium	84
3.2.3.1	Nettoyage chimique	84
3.2.3.2	Nettoyage thermique	85
3.3	Les techniques de caractérisation structurales utilisées dans ce travail	86
3.3.1	La technique de diffraction d'électrons à haute énergie par réflexion (RHEED)	86
3.3.1.1	Principe de la caractérisation par RHEED	86
3.3.1.2	Interprétation des clichés de diffraction RHEED	88
3.3.2	Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	89
3.3.2.1	Diffractomètre à Anode tournante (AT)	90
3.3.2.2	Diffractomètre à géométrie $\theta - \theta$	92
3.3.2.3	Diffractomètre à 6 cercles	94
3.3.3	Caractérisation de la topographie de surface par microscopie à force atomique	95
3.3.3.1	Principe de Fonctionnement d'un dispositif AFM	95
3.3.3.2	Le mode de fonctionnement sans contact	96
3.3.4	Microscopie électronique à transmission	96
3.3.4.1	Préparation des échantillons	96
3.3.4.1.1	Préparation des spécimens TEM par la méthode FIB	96

3.3.4.1.2	Préparation des spécimens TEM par polissage	97
3.3.4.2	Principe de fonctionnement de la microscopie à transmission . . .	98
3.3.5	Caractérisation de la microstructure par le technique EBSD	99
3.3.6	Caractérisation de la microstructure par le technique EBSD	99
3.3.6.1	Principe physique du EBSD	99
3.3.6.2	Méthodologie d'analyse des diagrammes de diffraction issus de la croissance épitaxie du film mince de Mn_5Si_3	100
3.3.7	Caractérisation des propriétés magnétiques	102
3.3.7.1	Principe de fonctionnement d'un SQUID	102
3.3.7.2	Méthode de suppression de contribution diamagnétique du substrat	103
3.3.8	Mesures de magnéto-transport	104

La première partie de ce chapitre décrit la technique d'épitaxie par jets moléculaires, technique utilisée dans cette thèse pour déposer des couches minces de Mn_5Si_3 sur un substrat de Si(111). Cette technique d'élaboration permet de faire croître des films minces cristallin sur un autre cristal, les deux réseaux cristallins étant orientés l'un par rapport à l'autre, notamment grâce à un certain nombre d'éléments de symétrie communs. Cette croissance est également gouvernée par des phénomènes cinétiques et thermodynamiques dont les principaux modèles seront décrits pour le cas des siliciures. Nous présenterons ensuite la technique RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) qui permet de suivre en temps réel la croissance de nos couches *in situ* et décrirons également l'ensemble des techniques de caractérisation *ex situ* utilisées dans cette thèse pour sonder les propriétés structurales, magnétiques et de magnéto-transport.

3.1 Croissance par épitaxie par jets moléculaires des systèmes binaires Mn-Si

3.1.1 L'épitaxie par jets moléculaires

3.1.1.1 Principe physique de l'épitaxie par jets moléculaires

L'épitaxie par jets moléculaires (EJM) ou MBE (pour "Molecular Beam Epitaxy") est une technique sous ultravide (pression de base dans le bâti de croissance de l'ordre de 10^{-10} - 10^{-9} Torr) inventée principalement pour la croissance des semiconducteurs - métaux en 1980. L'épitaxie est une technique de dépôt sur un substrat cristallin, d'un matériau sous forme de film mince présentant des directions cristallines bien définies par rapport au substrat. Le matériau précurseur du film est généralement sous forme solide. Il est évaporé grâce à différents dispositifs tels que les cellules d'évaporation Knudsen, évaporateurs par faisceaux d'électrons, ... Il en résulte un faisceau d'atomes ayant une certaine distribution angulaire, dirigé vers un substrat sur lequel viennent se déposer ces atomes [215–217]. Ce qui fait la particularité de la MBE est le contrôle précis des principaux paramètres de croissance tels que la température du substrat, les vitesses d'évaporation (flux) des éléments à déposer, la qualité du vide.

La croissance de couches épitaxiées monocristallines est gouvernée par :

- Les paramètres cinétiques (tel que le flux atomique, la diffusion des adatoms, *etc.*, voir section 3.1.1.2),
- Les paramètres d'épitaxie (désaccord de paramètre de maille ou similarité de symétrie cristalline entre film et substrat),
- Les énergies libres de surface et d'interface film – substrat qui influencent fortement les processus de nucléation de phase sur le substrat.

L'épitaxie par jets moléculaires est réalisée dans des conditions loin de l'équilibre thermodynamique et est régie principalement par la cinétique des processus de surface qui ont lieu lorsque les atomes réagissent avec les couches atomiques en surface du substrat.

3.1.1.2 Cinétique de la croissance épitaxie

Le processus de croissance par épitaxie est complexe, faisant intervenir une succession de phénomènes illustrés dans la figure 3.1 et décrits ci-dessous :

– 3.1 Croissance par épitaxie par jets moléculaires des systèmes binaires Mn-Si

- Adsorption : le processus d'adsorption se traduit par la formation de liaisons entre les adatoms et les atomes du substrat. Selon la force de liaison, on distingue deux types d'adsorption, physique (physisorption) ou chimique (chimisorption). Si la liaison entre la particule (ou molécule) et la surface du substrat implique des forces de Van der Waals, on parle de physisorption. Si la liaison implique un transfert d'électrons (liaison covalente ou ionique), on parle de chimisorption. Les énergies mises en jeu dans la physisorption permettent généralement à un adatome de diffuser sur la surface avant qu'un phénomène de chimisorption ait lieu.
- Désorption : la rupture de ces liaisons est également possible. Les atomes peuvent alors s'évaporer. C'est le processus de désorption, activé thermiquement. Si le substrat est chauffé, le taux de désorption va donc augmenter.
- Diffusion de surface : le processus de croissance est basé sur la capacité des atomes à diffuser sur la surface. Si le substrat est chauffé pendant le dépôt, l'énergie thermique transférée aux adatoms peut activer leur diffusion à la surface du substrat. Le coefficient de diffusion de l'adatome peut s'exprimer selon la loi d'Arrhenius (equation 3.1) :

$$D = D_0 e^{\frac{-E_D}{k_B T}} \quad (3.1)$$

où D_0 est le pré-facteur de diffusion, k_B la constante de Boltzmann, T la température de croissance, E_D est l'énergie d'activation de la diffusion de surface. Le coefficient de diffusion est relié à la longueur de diffusion λ de l'adatome par la relation (equation 3.2) :

$$\lambda = \sqrt{2D\tau} \quad (3.2)$$

avec τ la durée de diffusion d'un adatome sur la surface entre l'étape de condensation et l'étape d'évaporation ou d'incorporation. Elle s'exprime en fonction du nombre de sites d'incorporation N par unité de surface sur la valeur du flux incident Φ_i en atomes.cm⁻².s⁻¹ ($\tau = \frac{N}{\Phi_i}$).

- Nucléation : grâce au phénomène de diffusion en surface, lorsque deux ou plusieurs adatoms se rencontrent, ils peuvent se lier entre eux et former des amas fixes, qui aboutissent à la croissance de terrasse ou d'îlots. C'est ce que l'on appelle la nucléation. Il est alors clair que pour favoriser le processus de nucléation, il est nécessaire d'avoir un flux incident d'atomes largement supérieur au taux d'adatoms désorbés, afin de minimiser le processus de désorption.
- Interdiffusion : il s'agit de l'incorporation d'atomes déposés dans le volume du substrat (ou de la couche déjà déposée), c'est donc une diffusion dans le volume. Le coefficient de diffusion volumique sera généralement différent de celui de surface et dépend de la nature des atomes et du substrat.

Ces différents processus décrivent la cinétique de croissance et sont fortement influencés par les paramètres de croissance initiaux tels que la pression, le flux de dépôt, la température du substrat et l'état de surface du substrat.

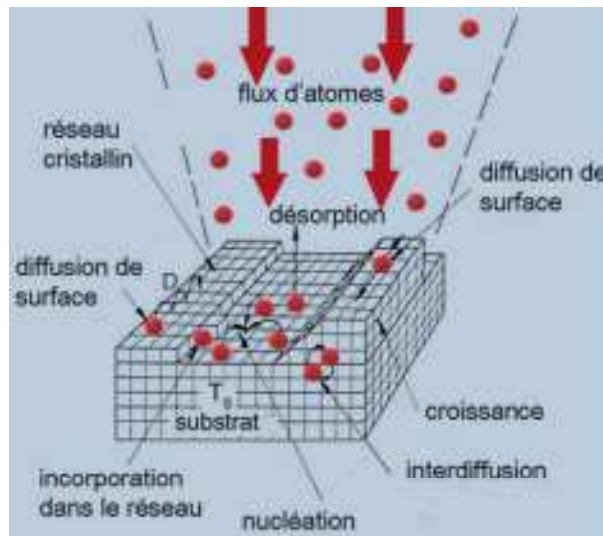


Figure 3.1 – Schéma illustrant les différents processus intervenant au cours d'une croissance épitaxiale par MBE

3.1.1.3 Mode de croissance

La morphologie finale d'une couche épitaxiée résulte de ces paramètres de croissance, mais également des énergies de surface. Cette dernière dépend de nombreuses caractéristiques de la surface, notamment de sa composition chimique, son orientation cristallographique, sa reconstruction et sa rugosité à l'échelle atomique. Il est alors nécessaire de prendre en compte cet aspect énergétique de la croissance impliquant des approches basées sur des arguments de minimisation de la différence des énergies libres de surface et d'interface entre la couche et le substrat $\Delta\sigma$ (équation 3.3) :

$$\Delta\sigma = \sigma_s + \sigma_f + \sigma_i \quad (3.3)$$

avec σ_s et σ_f les énergies libres de surface du substrat et du film, respectivement et σ_i l'énergie d'interface entre substrat et film.

Le paramètre $\Delta\sigma$ n'est en fait qu'une mesure du mouillage du film sur le substrat, et selon son signe, on distingue trois modes de croissance avec des morphologies des films épitaxiés bien spécifiques :

- mode de Frank Van der Merwe (figure 3.2(a)) : il correspond à une croissance bidimensionnelle couche par couche. On observe ce mode de croissance lorsque $\Delta\sigma$ est négatif ; dans ce cas, une croissance uniforme du film se produit en ayant un désaccord de paramètres de maille minimal. Le mouillage du substrat par le film est dit complet.
- mode de Volmer-Weber (figure 3.2(b)), appelé aussi mode de croissance 3D : pour $\Delta\sigma$ positif, la minimisation de la variation de l'énergie libre de surface induit un mouillage incomplet du substrat se traduisant par la formation d'îlots.
- mode de Stranski-Krastanov (figure 3.2(c)) : pour $\Delta\sigma \approx 0$, nous avons le mode de croissance de Stranski-Krastanov (figure 3.2(c)) où le film passe d'une structure bidimensionnelle à tridimensionnelle après une à deux monocouches. Pour comprendre ce mode de croissance,

il faut intégrer l'énergie de déformation élastique E_{el} du film déposé au bilan énergétique. Cette énergie emmagasinée par le film est proportionnelle à son épaisseur h :

$$E_{el} = h \times \varepsilon^2 \quad (3.4)$$

avec ε le désaccord de maille. Il a alors été suggéré par George et al. que la formation d'îlots sur une épi-couche précédemment soumise à des contraintes planes peut coïncider avec le processus de relaxation des contraintes [218]. En d'autres termes, lorsque cette énergie élastique dépasse une certaine épaisseur critique, la couche relaxe ses contraintes élastiques par formation d'îlots. Cependant, il convient de différencier l'étape de la formation d'îlots dans le cadre Stranski-Krastanov au mode Volmer-Weber du fait qu'une couche de mouillage existe déjà à la surface du substrat malgré l'apparition des îlots.

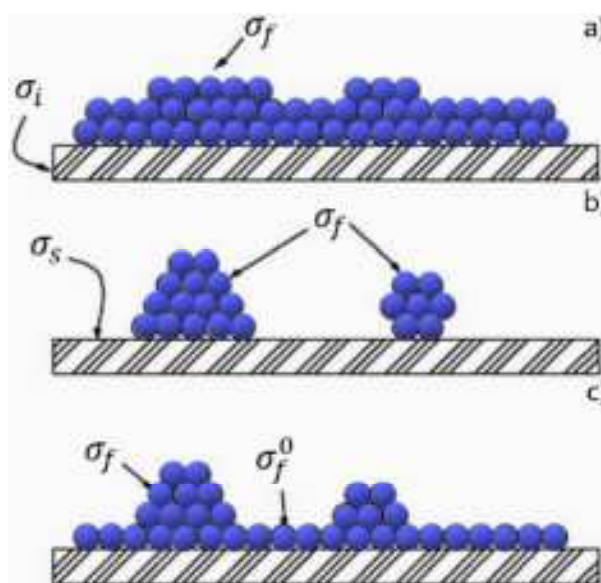


Figure 3.2 – Schéma illustrant les différents modes de croissance : (a) mode Frank Van der Merwe, (b) mode Volmer-weber et (c) mode Stranski-Krastanov .

3.1.2 Les différentes méthodes de croissance par MBE

Il existe trois grandes méthodes de dépôt par MBE, permettant l'élaboration par exemple de films minces d'un composé binaire : la SPR/SPE (Solid Phase Reaction/Epitaxy, réaction/épitaxie en phase solide), la RDE (Reactive Diffusion Epitaxy, dépôt par diffusion réactive) et le co-dépôt (co-deposition). Ces techniques de croissance sont décrites succinctement ci-dessous :

- Dans la méthode SPE (figure 3.3(a), le film A est d'abord déposé sur un substrat de nature B à température ambiante et, au cours d'un recuit ultérieur à température plus élevée, le mélange donne lieu à la formation d'un composé A_xB_y en équilibre avec le substrat.
- Dans le cas de la RDE (figure 3.3(b), un flux d'atomes A est envoyé sur la surface du substrat de nature B chauffé. La combinaison ou mélange (intermixing) des éléments A et B, a la surface s'effectue facilement, car la diffusion atomique est rapide à la température de dépôt.

- Dans le co-dépôt (figure 3.3(c), il y a dépôt simultané de deux ou plus d'espèces (ici A et B), à partir de flux de ces espèces obtenus par des techniques de dépôt type évaporation, sputtering, *etc.* (un recuit thermique peut être aussi effectué ultérieurement si nécessaire pour améliorer la cristallinité des films obtenus).

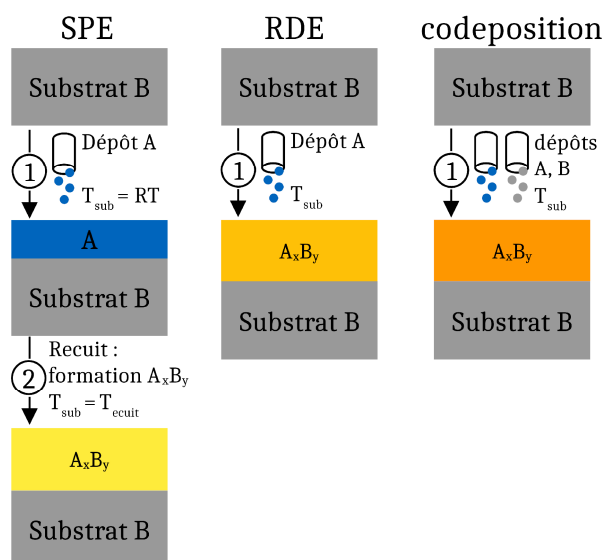


Figure 3.3 – Les méthodes SPE, RDE et de co-dépôt.

Dans les deux méthodes SPE et RDE, les atomes B utilisés pour former le composé binaire A_xB_y sont "extraits" du substrat. La formation de A_xB_y va être pilotée par des aspects thermodynamique et cinétique : les potentiels thermodynamiques vont déterminer quel composé A_xB_y donné est en équilibre avec le substrat B. Ces deux méthodes présentent comme limitation l'épaisseur maximale des films épitaxiaux qu'il est possible de faire croître ainsi que la médiocre qualité de la morphologie de surface généralement obtenue de ces films. La raison principale est l'important flux d'atomes B en provenance du substrat nécessaire pour la croissance de A_xB_y . Le co-dépôt permet de s'affranchir de la nécessité de cette diffusion à longue distance. Cependant, il nécessite un très bon contrôle de la valeur respective des flux de A et de B afin d'obtenir la stœchiométrie x et y désirée.

3.1.3 Formation des phases dans le cas des films minces

La capacité de prédire quelle phase va se former lors du dépôt d'un composé A sur un substrat B s'est très vite révélée nécessaire, notamment en microélectronique pour les siliciures, dans le but de maîtriser la formation des contacts ohmiques, Schottky, *etc.* Deux modèles complémentaires peuvent être utilisés pour déterminer l'ordre de formation des phases lors d'un dépôt : le modèle Walser et Bené (WB) [219–221] enrichi par M. Ronay [222] et le modèle de la chaleur effective de formation développé par R. Pretorius [223–226].

3.1.3.1 Le modèle Walser et Bené :

L'un des premiers modèles à aborder le problème de la formation de la première phase dans les couples binaires métal-silicium en couche mince est le modèle WB. Walser et Bené proposent qu'initialement l'interface consiste essentiellement en un "verre métallique", d'une

concentration proche de l'eutectique le plus bas dans le diagramme de phase du système binaire considéré. La phase nucléée en premier est alors la phase congruente la plus proche en concentration de la composition eutectique initiale. Dans le cas où deux phases congruentes existeraient de part et d'autre de l'eutectique, le composé le plus stable, indiqué par la température de fusion la plus élevée, devrait se former. Les phases non congruentes ne se forment pas, car la barrière énergétique est plus élevée pour passer d'un ordre à courte portée liquide à un ordre à courte portée solide pour les états non congruents, par opposition au changement beaucoup plus faible de l'ordre à courte portée associé aux états de fusion congruents. La formation d'un eutectique est donc le signe d'une nucléation aisée et d'une énergie d'interface faible entre les phases impliquées en ce point particulier. La règle de formation de phases proposée a été alors la suivante :

"La première phase à nucléer dans les couples de réaction binaires est la phase congruente adjacente à l'eutectique le plus bas en température sur le diagramme de phase d'équilibre global." [220]

M Ronay complète le modèle WB en prenant en compte la composition chimique existante à l'interface dans le cas de la SPE, la possible interdiffusion des espèces et les énergies d'interface. Lors du dépôt de A sur B, la concentration en A et B à l'interface est de 50-50%. Entre A et B, une espèce peut présenter un coefficient d'interdiffusion plus ou moins élevé. De plus, l'évolution de l'énergie du système devant être prise en compte, la première phase à nucléer doit avoir une énergie d'interface faible avec le substrat où la couche mince est initialement déposée. La règle de formation des phases a alors évolué ainsi :

"La première phase à nucléer dans les couples réactionnels binaires est la phase congruente voisine de l'eutectique central (c'est-à-dire, proche de la concentration 50%) dans le diagramme de phase, dont la composition est plus proche de celle de l'espèce diffusante. Cette phase doit également avoir une faible énergie libre interfaciale avec l'un des éléments constituant le diagramme de phases. Une faible énergie libre d'interface est indiquée par la formation d'un eutectique." [222]

3.1.3.2 Le modèle de la chaleur effective de formation (EHF) :

Le modèle WB enrichi par M Ronay ouvre la voie au modèle EHF proposé par R Pretorius. L'idée de base est relativement simple : le modèle fait appel à l'enthalpie de formation des phases pondérée par la concentration effective en chacun des deux éléments A et B à l'interface entre le substrat B et la couche mince A : c'est l'enthalpie effective de formation. Cette concentration effective peut différer de $[A]=[B]=50\%$ en raison de plusieurs facteurs : valeur des coefficients d'interdiffusion, présence d'une barrière de diffusion, présence d'impuretés à l'interface, état des contraintes, *etc.* Ainsi le modèle EHF lie les concepts thermodynamiques (l'enthalpie de formation) aux concepts cinétiques (concentration effective).

Généralement, un processus a lieu s'il y a variation de l'énergie libre, ΔG , définie par l'équation 3.5 :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.5)$$

où ΔH est la variation de l'enthalpie libre de formation et ΔS la variation de l'entropie. Les réactions ayant lieu dans notre cas en phase solide, le produit $T\Delta S$ est petit. Aussi, dans la plupart

des cas, l'équation 3.5 peut être simplifiée : $\Delta G \approx \Delta H$. La formation de composés en phase solide à une interface est un phénomène dynamique hors équilibre. Les règles d'équilibre ne peuvent donc pas y être directement appliquées. Pour prendre en compte ce point, le modèle EHF prend en compte la valeur des concentrations locales à l'interface des éléments interagissants. Par exemple, si un composé $A_{1-x}B_x$ doit être formé pour une concentration effective x' de l'élément B à l'interface de croissance, alors l'élément B sera l'élément limitant si $x' < x$. L'enthalpie effective de formation $\Delta H'$ est alors définie par l'équation suivante :

$$\Delta H' = \frac{x'}{x} \Delta H \quad (3.6)$$

Avec x la concentration dans le composé binaire de l'élément considéré et x' la concentration effective de l'élément limitant.

3.1.4 Le cas des siliciures en bref

La plupart des interfaces des couples métal/silicium aboutissent à la formation de siliciures qui sont généralement métalliques. La formation de l'interface siliciure/silicium a été étudiée en détail et le processus de formation a été détaillé pour différentes méthodes de croissance [227]. La question de la formation de la première phase ou de la séquence de formation des siliciures a quant à elle été traitée, entre autres, par les auteurs ayant proposé des règles et modèles de prédiction de formation des premières phases [219, 222, 226]. Dans le cas de la méthode SPE, la formation de la phase interfaciale est donc déclenchée par l'activation thermique via la température de recuit. La figure 3.4 présente le schéma de la séquence de formation d'un composé siliciure dans le cas de cette méthode.

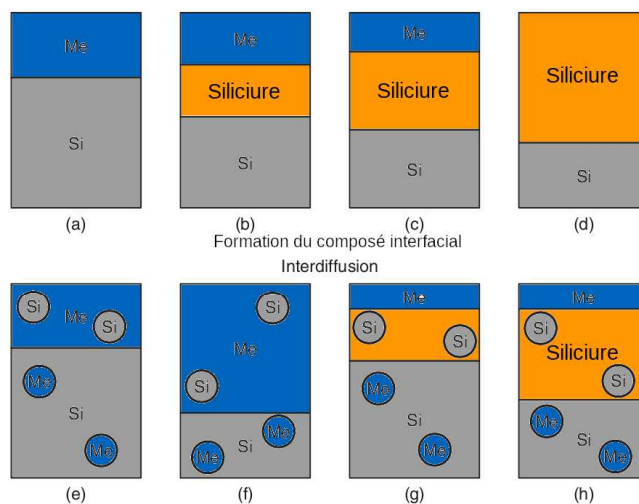


Figure 3.4 – Réactions chimiques et interdiffusion aux interfaces métal/silicium puis métal/siliciures et siliciures/silicium dans le cas de la croissance par la méthode SPE. (a)-(d) Processus de formation du composé intermétallique à l'interface, (e)-h) processus avec interdiffusion. D'après ref. [228].

Pendant le recuit du substrat, une fine couche de siliciure est formée à l'interface. L'épaisseur de cette couche est contrôlée par le temps de l'étape de recuit (tant qu'il y a un "réservoir"

de métal). Cependant, le processus de croissance est généralement plus complexe, car il y a très fréquemment une interdiffusion de silicium dans les films minces de métal et de siliciure déjà formé pendant la formation du siliciure lui-même (figure 3.4 (e-h)). La formation des différentes phases d'un couple métal/Si est séquentielle comme c'est souvent observé dans le cas des réactions mettant en jeu des films minces et peut-être prédite à l'aide des modèles WB et EHF.

En ce qui concerne la cinétique de formation des siliciures, la plupart d'entre eux présentent des cinétiques de croissance ayant une dépendance en $t^{1/2}$ sauf certains couples métaux réfractaires/silicium. Cette dépendance temporelle en $t^{1/2}$ démontre que la croissance est limitée par le transport de matière à travers la couche de siliciure formée. L'élément diffusant est généralement le métal [228]. D'un point de vue "épitaxie", la valeur du désaccord du paramètre de maille entre le substrat silicium et la valeur de l'énergie d'interface sont les points-clés dans l'obtention ou non d'une épitaxie siliciure/silicium.

3.1.4.1 Le cas des siliciures de manganèse

À titre de rappel, dans le diagramme de phase du système binaire Mn-Si, le plus bas eutectique a une température de 1313 K (1040°C) pour une composition en silicium de 20%. Deux phases congruentes existent : la phase MnSi et la phase Mn₅Si₃. La phase MnSi fond à une température de 1530 K et la phase Mn₅Si₃ à 1570 K. Ces deux phases se situent de part et d'autre d'un point eutectique central de coordonnées (1507 K ; 45,6% Si). Mentionnons également l'existence d'une phase riche en manganèse, non congruente, la phase Mn₃Si. Il s'agit du composé le plus proche de l'eutectique le plus bas. Il se décompose à 1513 K en une phase liquide et la phase Mn₅Si₃. Le tableau 3.1 récapitule les caractéristiques de ces trois phases.

Phases	Stœchiométrie	Réseau	T _{fusion} (K)	Congruence	ΔH @298 K (kJ / mol of atom) [44]
Mn ₃ Si	Mn _{0.75} Si _{0.25}	cubique	1513	NC	-26.74
Mn ₅ Si ₃	Mn _{0.625} Si _{0.375}	hexagonale	1570	C	-34.10
MnSi	Mn _{0.5} Si _{0.5}	cubique	1513	C	-39.60

Table 3.1 – Tableau récapitulatif des phases Mn₃Si, Mn₅Si₃ et MnSi. ΔH est l'enthalpie de formation à 298 K. On Note C et NC les phases congruentes et non-congruentes, respectivement.

A l'aide des données ΔH du tableau 3.1, il est possible de tracer les diagrammes "triangulaires" des enthalpies effectives de formation des trois composés Mn₃Si, Mn₅Si₃ et MnSi en fonction de la concentration en Mn (ou Si). Ces diagrammes sont reportés sur la figure 3.5.

– 3.1 Croissance par épitaxie par jets moléculaires des systèmes binaires Mn-Si

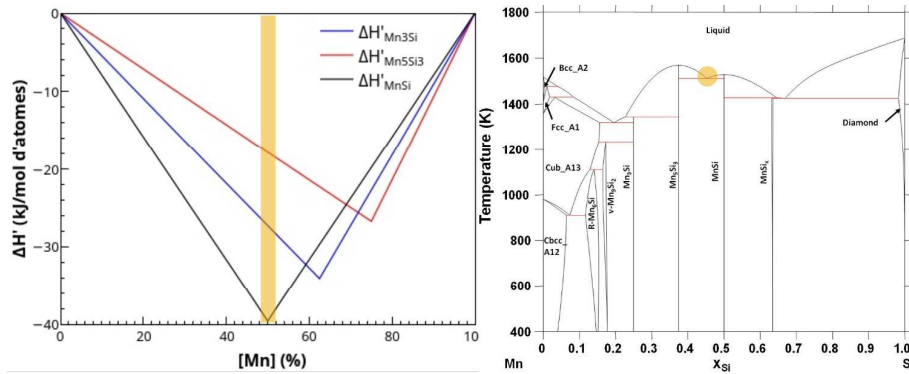


Figure 3.5 – (*gauche*) Évolution des enthalpies effectives de Mn_3Si , Mn_5Si_3 et $MnSi$ en fonction de la concentration en Mn à 298 K (diagrammes triangulaires). (*droite*) Diagramme de phase du système Mn-Si, le point eutectique central est mis en évidence.

Si l'on combine les règles de prédiction de phase et le modèle EHF énoncé dans la partie précédente, la figure 3.5 nous montre que la phase congruente la plus proche de l'eutectique central est la phase $MnSi$. Ainsi, dans le cas d'une croissance SPE, ce serait cette phase qui se formerait en premier à l'interface Mn/Si. Le modèle EHF corrobore cette prédiction : à l'interface Mn/Si, la concentration locale est de 50%Mn / 50%Si. À cette abscisse du diagramme triangulaire, c'est bien la phase $MnSi$ qui a l'enthalpie effective de formation la plus basse. C'est bien ce qui est observé dans la littérature [224] à l'exception de Zhang et al. [100], pour une raison très précise : la présence initiale d'une très fine couche d'oxyde à l'interface Mn/Si, qui vient "dévier" la concentration locale de la valeur 50%Mn / 50%Si attendue.

3.1.4.2 L'effet d'une fine couche de dioxyde de silicium sur la formation séquentielle des phases dans le cas du système Mn-Si

Zhang et al. réalisent l'expérience suivante [100] : des substrats de Si(100) sont nettoyés chimiquement par de l'acide fluorhydrique (HF). Une couche de manganèse très pure (99.98%) de 300 nm d'épaisseur est ensuite déposée à la surface des substrats de Si par thermo-évaporation. Les échantillons sont ensuite introduits dans un four afin d'effectuer l'étape de recuit. Les échantillons sont caractérisés à différents temps et températures de recuit (380 et 430°C). Les substrats puis échantillons subissent donc un passage par l'atmosphère ambiante entre les différentes étapes d'élaboration. Ceci entraîne la présence d'une fine couche d'oxyde entre la couche de Mn et le substrat de Si, visible sur les coupes TEM (figure 3.6).

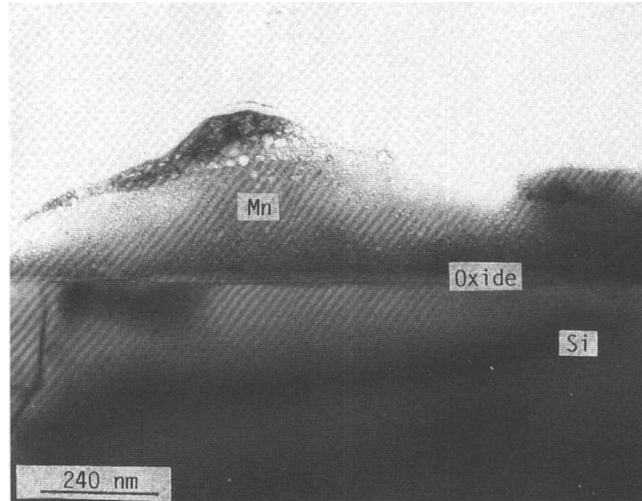
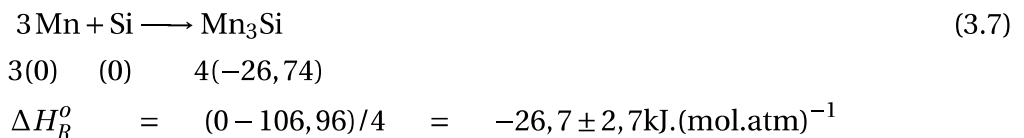


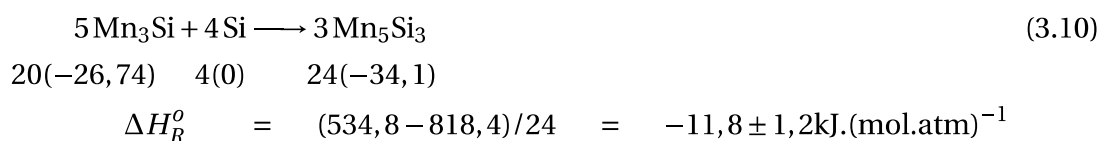
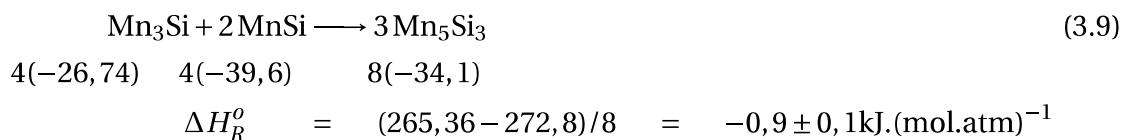
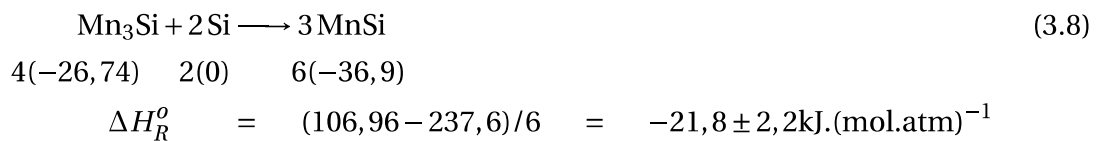
Figure 3.6 – Image TEM en coupe transverse d'un échantillon préparé par Zhang *et al.* avant l'étape de recuit thermique de la méthode SPE [100].

Cette expérience va permettre de mettre en évidence le rôle clé de l'état des interfaces, et notamment de la "perturbation" initiale dû à l'exposition à l'air, sur les flux de diffusion, et par conséquent, sur la sélection des phases du système Mn-Si susceptibles de se former. On considère ici que les interfaces entre phases sont les zones de réaction de formation de celle-ci. Avant de détailler les différentes étapes se succédant durant la réaction du manganèse, donnons quelques équations de formation pour les différents siliciures de manganèse, avec les enthalpies de formation associées :

— produit de départ : Mn

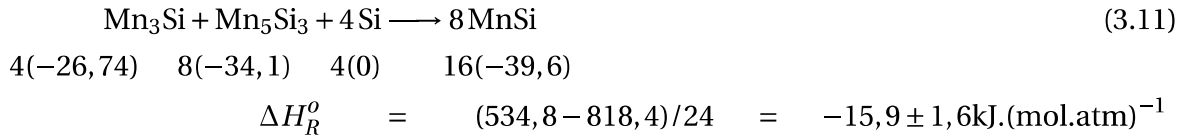


— produit de départ : Mn₃Si

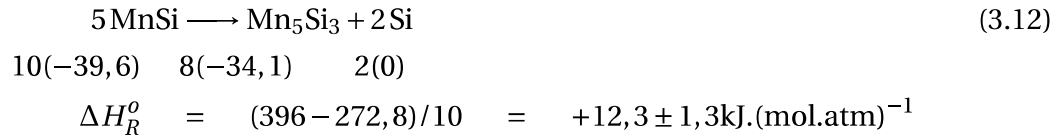


– 3.1 Croissance par épitaxie par jets moléculaires des systèmes binaires Mn-Si

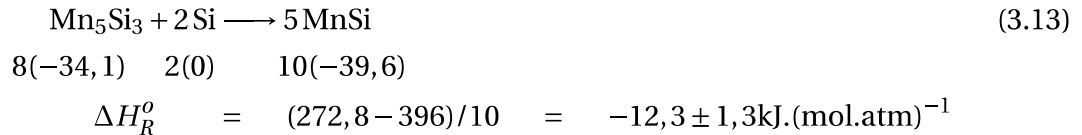
— produits de départ : Mn_3Si et Mn_5Si_3



— produit de départ : MnSi



— produit de départ : Mn_5Si_3



Étape 1 : Les conditions initiales de la croissance par SPE sont donc différentes du cas "classique" où l'interface est 50%Mn / 50%Si. La première phase formée est Mn_3Si , à l'interface oxyde/Si : des atomes de Mn ont alors diffusé à travers la couche d'oxyde pour réagir avec le silicium du substrat. Cependant, la phase Mn_3Si n'est pas congruente donc à priori peu susceptible de se former d'après ce qui a été énoncé précédemment. L'explication doit prendre en compte la nature de l'interface oxyde/Si : les atomes de Si dans le substrat sont liés entre eux par des liaisons covalentes et les oxydes de silicium sont des espèces connues pour leur stabilité chimique. En conséquence, l'activité chimique a_{Si} des atomes de Si est faible, au contraire des atomes de Mn qui atteignent cette interface oxyde/Si par diffusion (figure 3.7 1)). Ainsi, de façon contre-intuitive, la concentration locale en espèces chimiques disponibles et actives pour une réaction de formation est plutôt riche Mn. Dans ces conditions, le diagramme triangulaire (figure 3.7 2)) nous indique que la phase Mn_3Si est la plus favorable et se forme selon la réaction 3.7.

- 3.1 Croissance par épitaxie par jets moléculaires des systèmes binaires Mn-Si

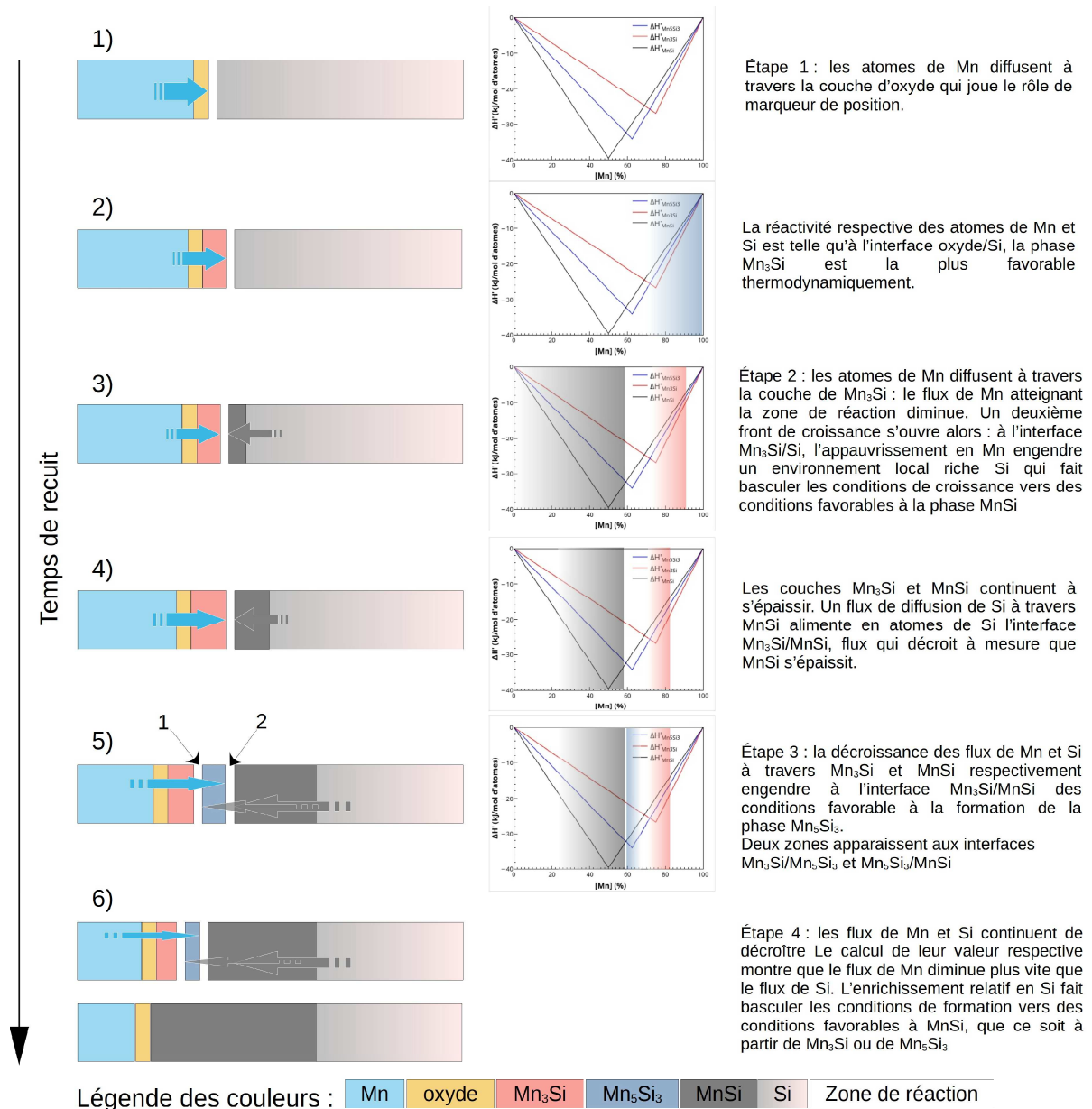


Figure 3.7 – Récapitulatif de la séquence de formation des phases Mn-Si dans le cas de l'expérience de Zhang et al. D'après [100]. (Les flèches symbolisent les flux de diffusion de Mn (cyan) ou de Si (gris).

Il apparaît alors une nouvelle interface Mn_3Si/Si . Alors que croît la couche Mn_3Si , le flux d'atomes de Mn traverse celle-ci. Plus la couche s'épaissit, plus ce flux diminue. En conséquence, à l'interface Mn_3Si/Si , il existe une épaisseur critique de Mn_3Si telle que l'appauvrissement en Mn déplace les conditions de croissance vers une phase plus riche en silicium : MnSi (réaction 3.8 et figure 3.7 3)). Il y a donc réaction d'une nouvelle interface $Mn_3Si/MnSi$. Ce type de phénomène a été également observé pour le couple cobalt-silicium [229].

Étape 2 : Il y a alors un flux de diffusion d'atomes de Si qui traverse la couche MnSi pour "alimenter" l'interface $Mn_3Si/MnSi$. Plusieurs études ont montré que Si était l'espèce diffusante majoritaire dans le composé MnSi [100, 229, 230]. Là encore, ce flux diminue à mesure que la couche MnSi s'épaissit (figure 3.7 4)). La décroissance des flux de Mn et Si, due à l'épaississement des couches Mn_3Si et MnSi, respectivement, modifie les conditions pour atteindre la fenêtre

favorable à la formation de la phase Mn_5Si_3 (réaction 3.10, figure 3.7 5)).

Étape 3 : Les enthalpies de réaction de formation montrent que la croissance de Mn_5Si_3 se fait via la consommation de Mn_3Si (réaction 3.9, 3.10, 3.12). Deux interfaces (zones de réaction) existent alors : Mn_3Si/Mn_5Si_3 et $Mn_5Si_3/MnSi$.

Étape 4 : Les flux de Mn et Si continuent de décroître avec la croissance des couches. Les mesures de ces flux réalisées par Zhang et al. montrent que le flux de Mn diminue plus vite que celui de Si, ce qui conduit à un enrichissement relatif en Si au niveau des interfaces. La formation de Mn_5Si_3 se retrouve alors défavorable et seule la croissance de la phase la plus riche en silicium reste propice : Mn_3Si et Mn_5Si_3 disparaissent au bénéfice de $MnSi$ (figure 3.7 6), réaction 3.11 et 3.13).

Cette expérience, bien que s'écartant de la configuration classique métal/Si d'une croissance SPE permet d'illustrer comment l'utilisation des règles de prédiction de formation de phase, des paramètres thermodynamique et cinétique, explique la formation séquentielle des siliciures de manganèse. Nous serons amenés à utiliser ces outils lors de nos expériences d'élaboration du composé Mn_5Si_3 par co-dépôt.

3.2 Dépôt de films minces sous ultravide

3.2.1 Description générale de notre cluster de croissance

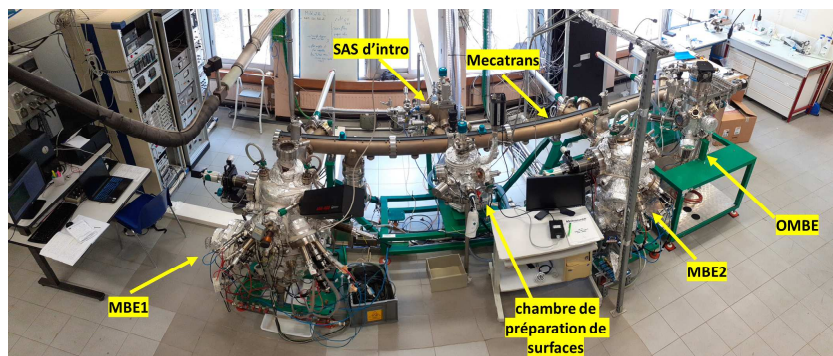


Figure 3.8 – Vue d'ensemble du cluster de croissance

Notre cluster de croissance sous ultravide (UHV) est composé de plusieurs organes décrit ci-dessous :

Chambre d'introduction ou sas d'introduction

Elle est équipée d'un carrousel de stockage de porte-échantillons de type " molyblocks ". Les " molyblocks " utilisés dans ce travail sont d'un standard de deux pouces et peuvent accueillir des échantillons avec des dimensions de 2 cm x 2 cm comme le montre la figure 3.9a. Il est possible d'isoler le sas du reste des autres parties du système de croissance par le biais d'une vanne manuelle. Une seconde vanne de mise à l'air permet l'entrée d'azote pur pour casser le vide et ainsi pouvoir introduire ou sortir des échantillons. Une fois l'échantillon introduit, une combinaison de deux pompes, primaire et turbo-moléculaire, permet d'atteindre rapidement un vide de 10^{-8} Torr. Ainsi, l'échantillon peut être déplacé dans la chambre de dépôt à travers un tube de transfert.

Tube de transfert sous UHV

Ce tube, appelé mécatrans, fait 4 mètres de long et connecte les différentes chambres de croissance entre elles, mais aussi avec le sas d'intro d'une part et d'autre part, avec la chambre de préparation de surface (pour le décapage ionique). Le vide (10^{-9} Torr) y est assuré par une pompe ionique, et éventuellement par une pompe turbo. Le SAS et le mécatrans permettent d'introduire les échantillons sur une durée relativement rapide tout en conservant une très bonne qualité de vide dans les chambres de dépôts.

Bâti de croissance MBE

Le système comprend trois chambres MBE (figure 3.8) : (i) la première chambre, appelée MBE1, pour les éléments de la colonne IV (Si, Ge, C, Sn), le phosphore pour le dopage de Ge et Si, et le manganèse ; (ii) une seconde chambre (MBE2) pour le dépôt de métaux (Au, Cr, Co...), et (iii) une troisième chambre pour le dépôt de molécules organiques (OMBE). L'ensemble des échantillons présentés dans ce travail ont été réalisés dans la chambre MBE1.

3.2.2 Description du bâti de croissance par MBE

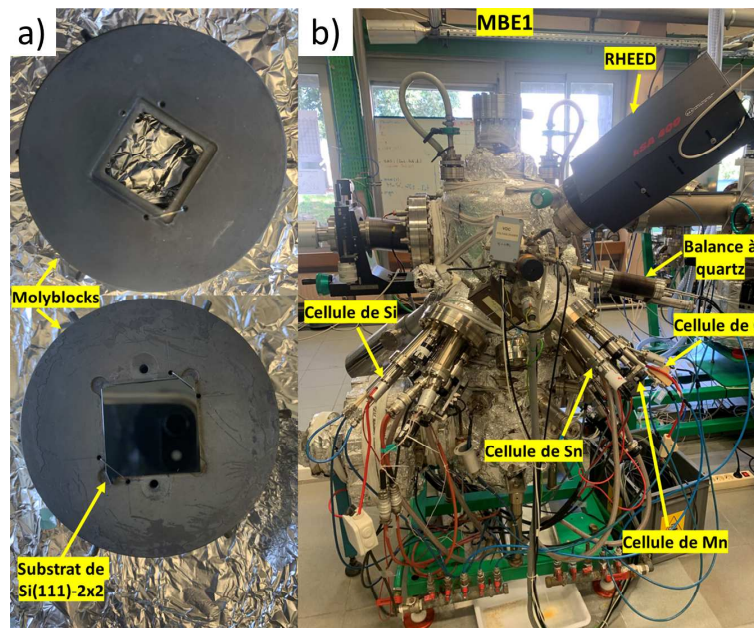


Figure 3.9 – (a) schéma des porte-échantillons de type molyblocks dont un (celui du bas) porte un substrat de Si(111) de 2cm x 2cm, (b) Système MBE1 utilisé pour la croissance épitaxiale de nos échantillons.

Le bâti MBE1, principalement utilisé pour ce travail de thèse, a été fabriqué par MECA 2000 et est représenté sur la figure 3.9b. Sa pression de base peut atteindre 10^{-10} Torr). Il est équipé d'un manipulateur pouvant accueillir un molyblock. Ce dernier peut être transféré du (ou vers le) mécatrans par le biais d'une canne de transfert. Le manipulateur a 5 degrés de liberté permettant de positionner l'échantillon selon une direction spécifique soit en face de la canne de transfert ou vers les cellules de dépôts. Il permet aussi de maintenir le porte-substrat en rotation azimutale continue durant la croissance pour une meilleure homogénéité du dépôt. Il est possible de

chauffer le porte-échantillon à des températures suffisamment élevées (jusqu'à 1100 °C), ce qui permet d'effectuer les étapes de préparation de surface des substrats (voir section 3.2.3.2) et de recuit pendant ou après dépôt. La lecture de température s'effectue via un thermocouple qui, grâce à la configuration des molybdates troués (figure 3.9(a)), vient en contact avec l'arrière du substrat de Si.

Le bâti est muni :

- de systèmes de caractérisation *in situ* tels qu'un système de diffraction par réflexion d'électrons de haute énergie (RHEED) et un spectromètre Auger ;
- d'une microbalance à quartz pour la lecture des flux ;
- de cellules de dépôts (Si, Ge, Mn, P, de Sn et C).

La géométrie particulière des cellules d'évaporation permet, en première approximation, de considérer les modèles de Knudsen [231] et de Langmuir [232] qui considèrent un équilibre thermodynamique entre la phase vapeur et la phase solide (ou liquide si l'on est au-dessus du point de fusion) du matériau à évaporer. Cela nous permet de relier de façon simple la pression partielle du matériau à évaporer (égale à la pression de vapeur saturante au niveau du creuset) avec la température de la charge. Le flux des particules s'échappant d'une source à travers un orifice d'aire A_e est donné, dans un environnement UHV, par [233, 234] :

$$\Phi_e = A_e P(T) \left(\frac{N_A}{2\pi M k_B T} \right)^{1/2} \quad (3.14)$$

où N_A , k_B , M and T sont respectivement les constantes d'Avogadro et de Boltzmann, la masse moléculaire de l'espèce à évaporer et la température. $P(T)$ est la pression de vapeur saturante à la température T .

3.2.2.1 Cellules de sublimation

Les cellules de sublimation SUSI-D et SUKO-D ont été développées par MBE-Komponenten pour le dépôt du silicium et du carbone, respectivement. Ce sont d'excellentes alternatives aux évaporateurs à bombardement électronique permettant, dans le cas de SUSI, l'obtention de fines couches de Si avec une qualité cristalline comparable. Toutes les pièces principales de l'assemblage de SUSI sont fabriquées à partir de silicium monocristallin de haute pureté (figure 3.10). La sublimation du silicium se fait à partir d'un filament solide de silicium et qui fournit des flux atomiques très purs et constants, mais avec de faibles taux de croissance ($7 \text{ \AA} \cdot \text{min}^{-1}$ au maximum selon le fabricant, cependant nous avons mesuré un flux maximal de $2,4 \text{ \AA} \cdot \text{min}^{-1}$). De son côté, SUKO est une cellule optimisée pour le dépôt de C, basée sur le même principe que SUSI. Le carbone est sublimé à partir d'un filament en graphite pyrolytique. Cette cellule est également limitée par ses faibles vitesses d'évaporation, ne dépassant pas $2 \text{ \AA} \cdot \text{min}^{-1}$ (selon le fabricant).

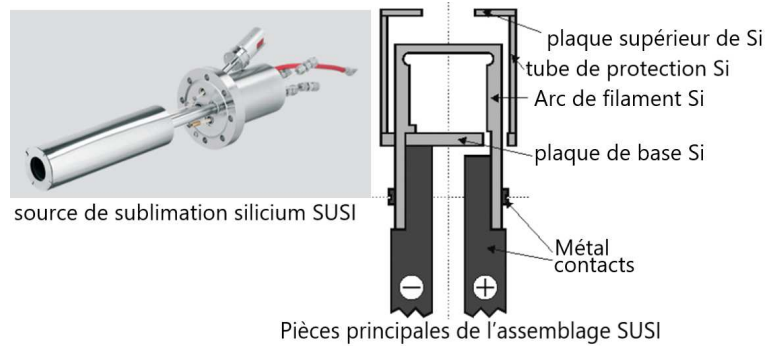


Figure 3.10 – Exemple de cellule de sublimation : source de sublimation de silicium SUSI [235].

3.2.2.2 Mesures de flux par la microbalance à quartz

Dans le cas de jets de particules générés par une cellule d'évaporation ou de sublimation, le flux est thermiquement activé et suit une loi d'Arrhenius [236] :

$$\phi = A \exp\left(-\frac{\Delta H_e}{RT}\right) \quad (3.15)$$

où ΔH_e est l'enthalpie de vaporisation de la source, T la température de la cellule, R la constante des gaz parfaits et A une constante positive qui dépend de la géométrie de la cellule. La valeur de ΔH_e peut-être obtenue en mesurant le flux d'un élément déposé par unité de temps sur une surface S en fonction de la température.

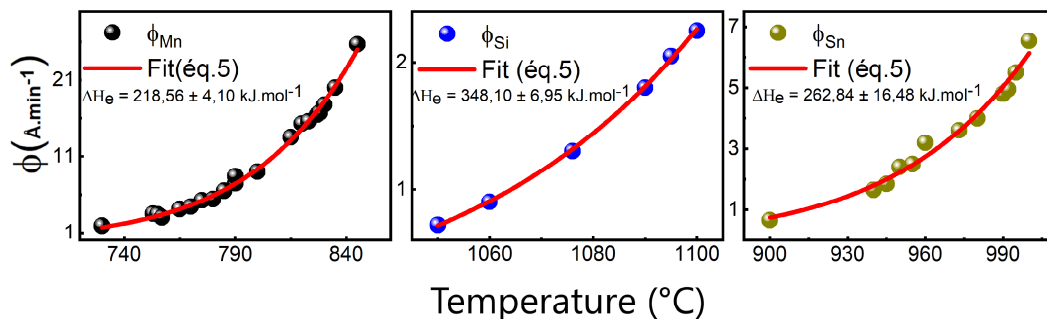


Figure 3.11 – Variation des vitesses de dépôt de Mn, Si et Sn en fonction de la température, telles que mesurées par la microbalance à quartz.

Pour cela, nous avons utilisé une microbalance à quartz. Son principe de mesure est basé sur un changement de fréquence de vibration d'un cristal piézoélectrique, provoqué par une variation de masse : lorsqu'une fine couche de matière est déposée à la surface du cristal, sa fréquence de résonance change de manière proportionnelle à la masse de la couche déposée. Ainsi, les flux des cellules Mn, Sn et Si ont été mesurés à différentes températures (figure 3.11). Nous n'avons pas réussi à mesurer le flux de C avec la microbalance, probablement à cause des faibles vitesses de dépôt et de la dérive thermique importante engendrée par la très haute température de la cellule ($\geq 1550^\circ\text{C}$). L'ajustement avec l'équation 3.2.2.2 nous a permis de trouver les enthalpies

de vaporisation :

$$\Delta H_e^{\text{Mn}} = 218 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_e^{\text{Si}} = 348 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_e^{\text{Sn}} = 263 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles trouvées dans la référence [237]. Dans la géométrie de notre système, la microbalance ne se situe pas à la même position que le porte-échantillon, le flux mesuré par cette dernière n'est alors pas le flux réel arrivant sur le porte-échantillon lors d'un dépôt. Ainsi, le rapport flux réel et flux balance a été calibré par d'autres techniques comme par exemple par les oscillations RHEED ou la réflectivité des rayons X (XRR).

La technique de croissance par MBE offre ainsi de nombreux avantages comme par exemple, le contrôle de la vitesse de dépôt ou la possibilité d'effectuer une croissance hors-équilibre, de faire des co-dépôts, de pouvoir déposer sur tous types de substrats, *etc.* Mais toutefois, il est très important de disposer d'un substrat très propre, sans quoi la qualité cristalline de la couche déposée sera fortement dégradée.

3.2.3 Préparation des substrats de silicium

Pour que les processus de croissance par MBE se produisent efficacement, et ainsi obtenir des films minces avec une haute qualité cristalline, il est nécessaire de disposer de substrats avec une surface propre. Ceci permet aussi de ne pas introduire des agents contaminants non désirables dans la chambre de dépôt qui pourraient polluer la croissance.

Dans ce travail de thèse, le nettoyage des substrats de silicium s'est fait en deux étapes : un nettoyage chimique effectué avant l'introduction du substrat dans le système MBE1 et un nettoyage thermique *in situ*, effectué dans la chambre de dépôt MBE1.

3.2.3.1 Nettoyage chimique

Le but du nettoyage chimique *ex situ*, est d'éliminer toutes les impuretés sur le substrat pouvant contaminer la chambre de dépôt, mais aussi de remplacer l'oxyde natif SiO_x du substrat de Si(111) par une couche d'oxyde protectrice, fine et lisse, plus facile à éliminer ultérieurement. Le protocole utilisé est la méthode de Shiraki modifiée [238].

D'abord, nous procédons à une première étape de dégraissage dont l'objectif est d'éliminer de la surface du substrat les contaminants organiques et les poussières provenant du découpage des "wafers" ou de la manipulation du substrat. Cette étape est effectuée dans un bain à ultrasons avec un rinçage à l'eau désionisée (EDI) entre chaque solution, en répétant la manipulation trois fois de suite :

- Rincer à l'EDI pendant 10 min.
- 5 min dans l'acétone sous ultrasons.
- 5 min dans l'alcool sous ultrasons

Une seconde étape consiste à éliminer la couche d'oxyde native à la surface du substrat ainsi qu'à "diminuer" la concentration en carbone, en impuretés minérales et métalliques sur la surface du substrat, avec aussi un rinçage à l'EDI entre chaque solution :

- 30 secondes dans un bain HF pour éliminer l'oxyde natif. La solution HF a été diluée à 10%.
- 10 minutes dans une solution de HNO₃ (à 65%) chauffé à 130 °C pour graver aussi la surface du Si(111) et former une couche d'oxyde en surface.

Cette étape est répétée généralement 3 à 4 fois jusqu'à ce que la surface du substrat de Si(111) soit hydrophobe, dû à une hydrogénation en surface. À ce stade, il est fort déconseillé de laisser le substrat à l'air libre sous peine qu'il soit recontaminé par oxydation à l'air libre, il faudra passer dès que possible à l'étape 3 du nettoyage.

La troisième et dernière étape permet la formation d'une fine couche d'oxyde passive d'environ 6 à 8 Å d'épaisseur. Elle permet de protéger le substrat de Si(111), par exemple de la chimisorption de contaminants tels que le carbone, jusqu'à son introduction dans le bâti de croissance.

- 10 min dans une solution de HCl : H₂O₂ : H₂O (3:1 :1),
- Rincer à l'EDI pendant 10 min puis séché à l'azote.

Le substrat de Si(111) est alors fixé sur un molyblock grâce à des fils en tungstène (figure 3.9(b)) puis introduit dans le bâti de MBE1 pour le nettoyage thermique.

3.2.3.2 Nettoyage thermique

Le nettoyage thermique *in situ* permet la désorption de la couche d'oxyde passive. Tout d'abord, le substrat est porté à une température de 500 à 600 °C pendant au moins 3 heures jusqu'à atteindre une pression de base de 10⁻⁹ Torr. Cette étape est ensuite suivie d'une série de flashes thermiques jusqu'à 1100 °C en moyenne. Un motif RHEED typique d'une reconstruction (7×7) est alors observé sur le substrat de Si(111) (figure 3.12), révélateur d'une surface propre.

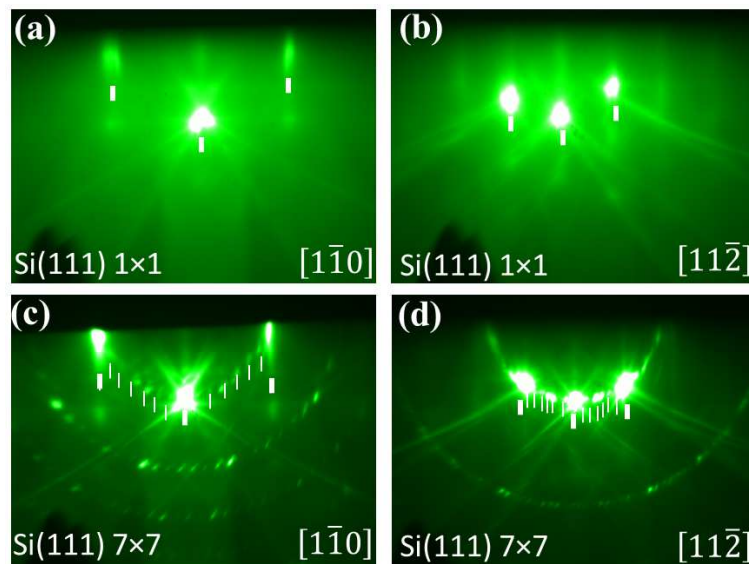


Figure 3.12 – Images RHEED du substrat de Si(111) avant nettoyage thermique (a et b) et après nettoyage (c et d) le long des azimuts [1 $\bar{1}$ 0] pour a et c, et [11 $\bar{2}$] pour b et d. Les tiges de Si(1×1) sont indiquées par de grands traits blancs verticaux et les tiges de reconstructions par des traits plus petits.

Par la suite, après refroidissement à 600 °C, une couche tampon de Si intrinsèque de 10 nm d'épaisseur est déposée sur le substrat, puis recuit à 750 °C pendant 10 minutes afin de fournir une surface de départ de haute qualité atomiquement plane et lisse (avec une rugosité moyenne

quadratique (RMS) de 0,315 nm, figure 3.3.2.2) pour la croissance du Mn_5Si_3 .

Cependant, On note sur les images AFM la présence de piqûres après dépôt de la couche tampon (figure 3.3.2.2(b)). De plus, une étude du substrat Si(111) avant la couche tampon révèle également la présence d'îlots (voir Figure 3.3.2.2(a)). La présence de piqûres sur les substrats de silicium peut être due à plusieurs facteurs, notamment la présence de particules étrangères ou des impuretés (carbure de Silicium, par-exemple) présentes sur la surface du substrat avant (comme le témoigne la présence d'îlots) ou lors du dépôt de la couche tampon.

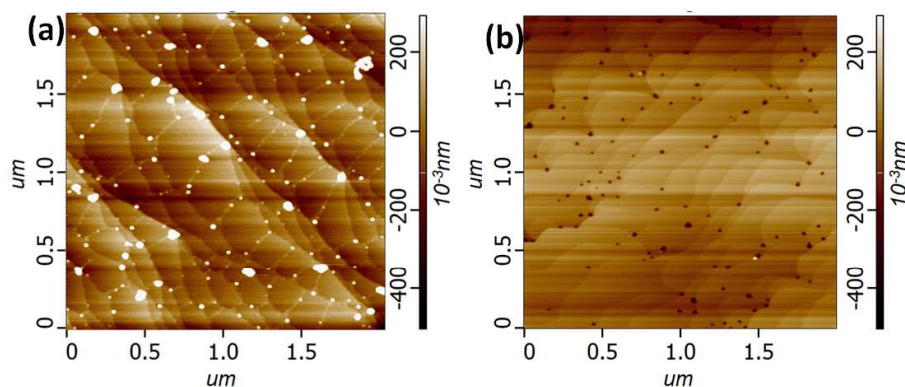


Figure 3.13 – Images AFM du substrat de Si(111) avant dépôt de la couche tampon (a) et après dépôt de la couche tampon (b). L'image (a) révèle une rugosité RMS de 0,648 nm, tandis que l'image (b) présente une rugosité RMS de 0,316 nm.

3.3 Les techniques de caractérisation structurales utilisées dans ce travail

3.3.1 La technique de diffraction d'électrons à haute énergie par réflexion (RHEED)

Les très basses pressions et la géométrie d'une chambre MBE offrent la possibilité d'utiliser certaines techniques de caractérisation basées sur l'interaction onde électronique / matière, comme par exemple, le RHEED. Le RHEED (pour Reflection High-Energy Electron Diffraction en anglais) est une technique utilisée pour la caractérisation *in situ* de la surface de couches épitaxiées. En effet, elle offre la possibilité de surveiller en temps réel l'évolution de la couche, afin d'obtenir des informations importantes sur la morphologie de surface, l'orientation de la couche déposée en fonction du substrat, la cristallinité, la vitesse de dépôt ainsi que la nature du mode de croissance.

3.3.1.1 Principe de la caractérisation par RHEED

Le système RHEED utilisé (modèle KSA 400 Staib Instrument), est constitué d'un canon produisant un faisceau d'électrons incident de haute énergie (30 keV) sous un angle d'inclinaison de 1 à 3° par rapport à la surface de l'échantillon. Cela diffère de la diffraction d'électrons à basse énergie (LEED) dans laquelle le faisceau d'électrons est incident dans une direction normale ou presque normale à la surface [239].

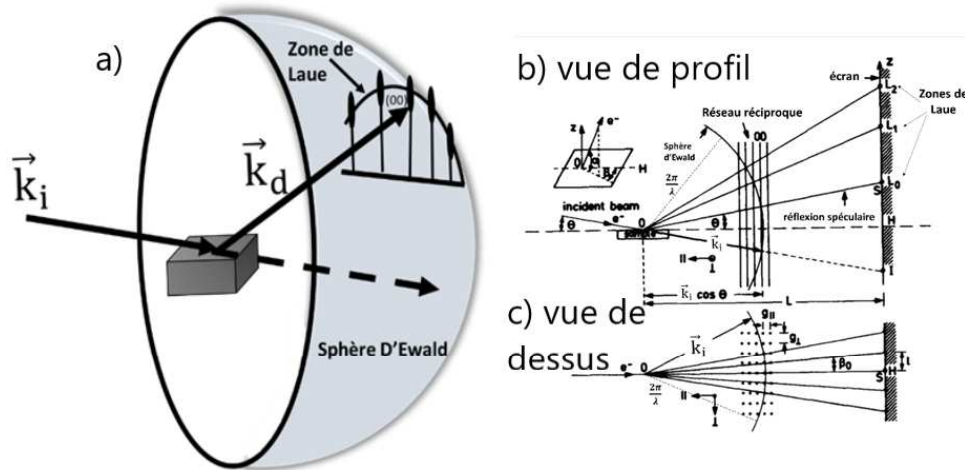


Figure 3.14 – a) Schéma montrant la construction de la sphère d'Ewald et la formation de l'image de diffraction par intersection de cette dernière avec le réseau réciproque ; b) vue de profil d'un système RHEED, le réseau réciproque 2D est constitué de "tiges" équidistants et c) vue de dessus, le réseau est constitué de nœuds équidistants.

À 30 keV, le libre parcours moyen élastique des électrons peut varier de 10 à 100 Å, selon le matériau. Pour cette raison, le RHEED est très sensible à la rugosité du film. Les électrons sont à la fois réfléchis et diffusés, ceux diffusés peuvent être diffractés dans le cas d'une surface cristalline, d'où le nom de cette technique. L'incidence rasante implique que les électrons ne sont diffractés que par les premières monocouches atomiques de l'échantillon.

Les électrons diffractés sont recueillis sur un écran fluorescent. Le cliché de diffraction est enregistré via une caméra de haute résolution et de haute sensibilité. Théoriquement, il correspond à la projection sur l'écran fluorescent de l'image de l'intersection entre le réseau réciproque de la surface et la sphère d'Ewald de rayon $\frac{2\pi}{\lambda}$ (figure 3.14) [233, 234] où λ est la longueur d'onde de de Broglie. Cette condition, dite de Laue, n'est valable que dans le cas de diffusion élastique, c'est-à-dire lorsque $\|\vec{k}_d\| = \|\vec{k}_i\| = \frac{2\pi}{\lambda}$ où \vec{k}_i et \vec{k}_d sont les vecteurs d'onde des faisceaux incident et diffracté, respectivement. Pour une couche monocristalline avec une surface 2D idéale atomiquement plane et lisse, le réseau réciproque est constitué d'un ensemble de fines tiges séparées d'une distance inversement proportionnelle aux paramètres de maille dans le plan. Aussi, le diagramme de RHEED résultant de la diffraction d'un faisceau d'électrons arrivant sur cette surface en incidence rasante avec une direction donnée (appelée azimuth), présentera des tiges équidistantes dont la séparation est représentative du paramètre de maille dans la direction perpendiculaire à l'azimuth (figure 3.15). Ce cliché provient de l'intersection de la sphère d'Ewald avec la première zone de Laue. Dans le cas d'une grande cristallinité et de l'absence de rugosité, des zones de Laue d'ordre supérieur sont visibles, chacune indiquée par des points également répartis sur le demi-cercle lui correspondant (voir le cliché RHEED de la surface de Si(111)-7 × 7 sur les figures 3.12(c) et 3.12(d), du chapitre 4).

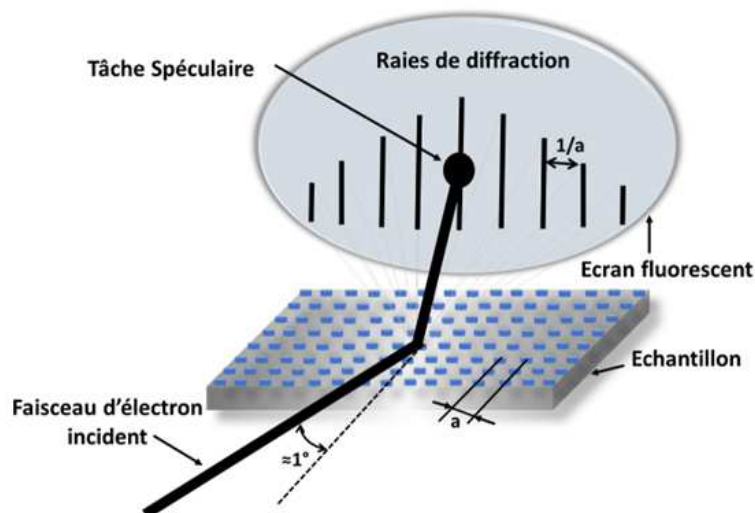


Figure 3.15 – Principe de fonctionnement d'un système de diffraction RHEED.

3.3.1.2 Interprétation des clichés de diffraction RHEED

Cependant, toutes les surfaces ne sont pas idéales et selon leur morphologie (topographie et cristallinité), différents types de clichés peuvent être observés.

Le diagramme de diffraction associé à la surface idéale est alors constitué de raies ponctuelles et nettes réparties sur les zones de Laue est schématiquement présenté sur la figure 3.16(a) [240]. Toutefois, si la surface est composée de petits domaines dont la taille est inférieure à la longueur de cohérence du faisceau d'électrons, les tiges du réseau réciproque sont plus larges. Nous obtenons alors des tiges plus larges en forme de "cigares", la taille moyenne des domaines est inversement proportionnelle à la largeur des tâches (figure 3.16(a)).

La rugosité de surface définit l'aspect des tiges de diffraction. En effet, les tiges du réseau réciproque deviennent un peu plus complexes lorsque la surface est rugueuse. Ainsi, pour une surface avec des terrasses à deux niveaux périodiques de quelques angströms, lorsque les ondes électroniques réfléchies par les couches des terrasses inférieures et supérieures interfèrent de manière constructive, les tiges du réseau réciproque sont aussi nettes que pour une surface non rugueuse. Par contre, si elles interfèrent de manière destructive, l'intensité du faisceau diffracté est faible. Cela entraîne une discontinuité des tiges du réseau réciproque, l'espacement latéral entre deux portions de tige étant proportionnel à la largeur moyenne des terrasses (Figure 3.16(c)).

Pour une surface rugueuse à plusieurs niveaux (figure 3.16(d)), le motif RHEED est constitué de taches allongées avec une modulation d'intensité le long des tiges.

Pour des modes de croissance 3D avec formation d'îlots, le réseau réciproque est un réseau tridimensionnel de points. Le cliché RHEED est composé de taches de Bragg issues d'une diffraction en transmission (figure 3.16(e)).

Enfin, le RHEED peut également nous renseigner sur la nature cristallinité, notamment sur la perte de son ordre à grande portée au cours du dépôt ou des étapes de recuit post-dépôt. Par exemple, pour des couches polycristallines, le motif RHEED présentera des anneaux et pour une couche amorphe, il présentera un simple "halo" de diffraction.

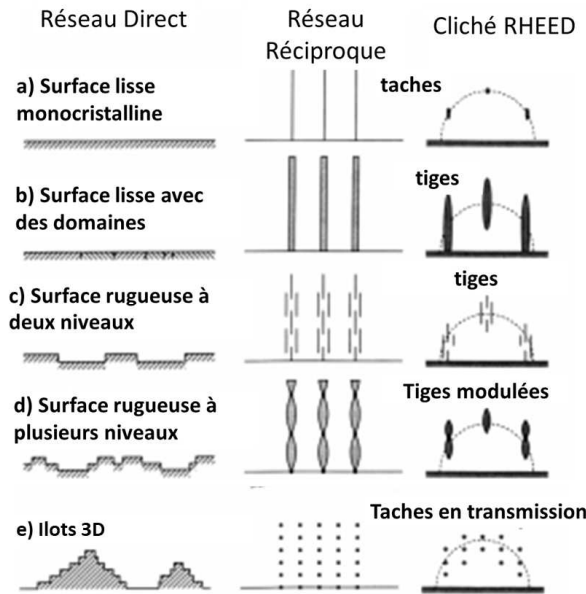


Figure 3.16 – Représentation schématique de divers types de surfaces présentant des topographies différentes dans le réseau direct, du réseau réciproque associé et du cliché RHEED résultant [240].

En conclusion, le RHEED représente une technique très importante dans le processus de croissance épitaxiale de couches minces par MBE. De part par sa simplicité d'utilisation, elle permet de remonter non seulement à la morphologie de la surface, mais aussi de déduire la symétrie de la surface, l'arrangement des adatoms sur la surface traduisant le type de reconstruction de surface, d'obtenir les paramètres de maille dans le plan de la surface, *etc.*

Cependant comme c'est une technique d'analyse de surface, d'autres techniques d'analyse *ex situ* doivent être effectuées afin d'obtenir des informations complémentaires, notamment sur les propriétés structurales dans le volume des films minces.

3.3.2 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

Lorsqu'un faisceau de rayons X incident irradie un réseau cristallin, les photons X sont diffractés individuellement par les atomes de ce réseau. Pour qu'il y ait diffraction, la longueur d'onde du rayonnement incident doit être du même ordre de grandeur que les distances interatomiques, d'où l'intérêt d'utiliser des rayons X dont la longueur d'onde est comprise entre 10^{-3} nm et 10 nm. L'intensité du faisceau diffracté $I(\vec{R})$ est le produit d'un facteur de forme $F(\vec{R})$ et d'un facteur de structure $S(\vec{R})$:

$$I(\vec{R}) = \|F(\vec{R})\|^2 \times \|S(\vec{R})\|^2 \quad (3.16)$$

où \vec{R} est un vecteur du réseau réciproque. $F(\vec{R})$ permet de tenir compte de la forme et de la taille du cristal, tandis que $S(\vec{R})$ dépend de la somme des ondes diffractées par chacun des atomes d'une maille cristalline, et reflète ainsi la structure de cette dernière. Cette intensité est maximale lorsque le facteur de structure l'est également. Cette condition de diffraction, illustrée sur la figure 3.17, peut être expliquée de la façon suivante : lorsque deux faisceaux incidents de longueur d'onde λ sont réfléchis par des plans atomiques de la même famille de plans (hkl), leur

interférence est constructive si la différence de chemin parcouru entre les deux faisceaux est un multiple entier non nul de la longueur d'onde λ . Cette condition est remplie lorsque la relation de Bragg est satisfaite :

$$2d_{(hkl)} \sin(\theta) = n\lambda \quad (3.17)$$

où $d_{(hkl)}$ est la distance inter-réticulaire, λ la longueur d'onde des rayons X et n nombre entier.

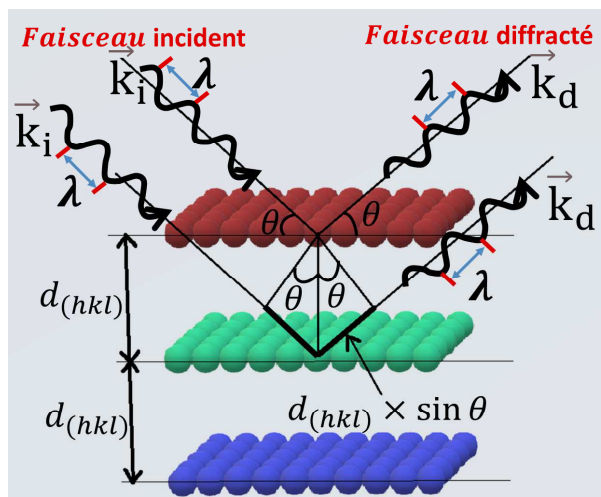


Figure 3.17 – Schéma de principe de la diffraction de rayons X par un réseau cristallin.

La mesure des angles 2θ à partir des clichés de diffraction permet de déterminer, à travers la relation de Bragg (équation 3.3.2), toutes les distances $d_{(hkl)}$ caractéristiques d'un réseau cristallin. La comparaison de ces valeurs aux bases de données cristallographiques est indispensable pour identifier la phase cristallographique qui y est associée. Nous avons ainsi utilisé les références [45, 241] pour indexer les plans (hkl) et ainsi la composition de nos échantillons. Cela permet de trouver les paramètres de maille du composé.

Dans cette étude, nous avons utilisé différents diffractomètres nous permettant de sonder différentes zones de l'espace réciproque et également de faire varier l'environnement de l'échantillon au cours de la mesure, notamment sa température.

3.3.2.1 Diffractomètre à Anode tournante (AT)

Ce diffractomètre est équipé d'une source à anode tournante de haute brillance Rigaku RU-200BH (puissance de travail 50 kV-50 mA) ce qui permet de détecter des phases même en très faible quantité. C'est l'atout majeur de cet instrument qui s'est avéré essentiel à notre étude. Ce diffractomètre comprend également une optique Osmic, à double réflexion et un détecteur 2D de type Mar345 (figure 3.18) permettant d'obtenir des cartographies de diffraction (figure 3.19(a)). La radiation utilisée est celle du $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

– 3.3 Les techniques de caractérisation structurales utilisées dans ce travail

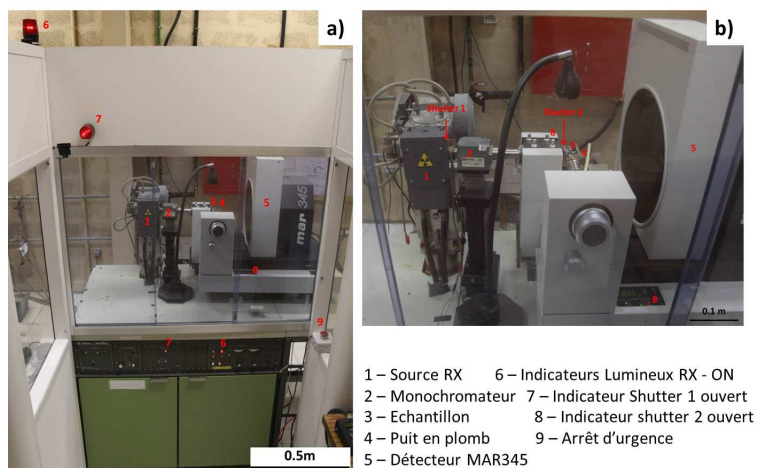


Figure 3.18 – (a) Vue d'ensemble du diffractomètre à anode tournante (AT) du CINaM , (a) zoom sur les différents éléments le composant.

Pendant les mesures, l'angle entre le faisceau incident et la surface de l'échantillon est varié continuellement (typiquement de 15 à 25° pour nos échantillons). La résolution est d'environ 0.3° en 2θ et la valeur maximale mesurable en 2θ est de 65°, déterminée par la taille du détecteur et la distance minimale entre le détecteur et l'échantillon. Le diffractogramme $I=f(2\theta)$, représenté sur la figure 3.19b est obtenu à partir du cliché de diffraction 2D (figure 3.19(a) en intégrant les intensités correspondant à une valeur de 2θ (c'est-à-dire, en sommant les intensités se trouvant sur un cercle d'un rayon donné). Ce diffractomètre permet de présenter en un seul graphe toutes les réflexions mesurées sur notre échantillon et facilite ainsi l'identification des différentes phases cristallines présentes dans nos échantillons et la détermination de leurs paramètres de maille, *etc.* L'orientation de nos films est déterminée à partir de l'indexation des pics sur les cartographies 2D. Cette indexation a été facilitée par le développement d'un programme python.

- 3.3 Les techniques de caractérisation structurales utilisées dans ce travail

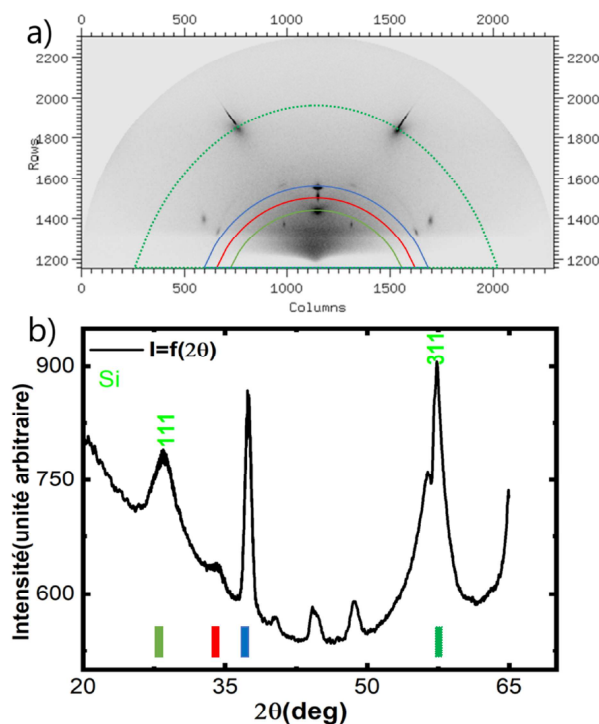


Figure 3.19 – (a) Cartographie 2D des taches de diffraction correspondant à un film mince d'un alliage de Mn et de Si co-déposé sur Si(111). L'indexation des pics sera détaillée dans le chapitre "résultats". (a) Profil d'intensités en fonction de l'angle 2θ obtenu par intégration de la carte 2D présentée en (a).

3.3.2.2 Diffractomètre à géométrie $\theta - \theta$

Des mesures de DRX ont aussi été effectuées avec des diffractomètres fonctionnant en géométrie dite $\theta - \theta$ (à gauche de la figure 3.20). Lors de la mesure, la source de rayons X et le détecteur ponctuel tournent à la même vitesse en sens opposé autour du même axe. Deux équipements ont été utilisés dans le cadre de cette thèse : l'X'Pert PRO MPD équipé d'un détecteur ponctuel (figure 3.20) et Empyrean de PANalytical. Dans les deux cas, la longueur d'onde de travail est $K\alpha$ du Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

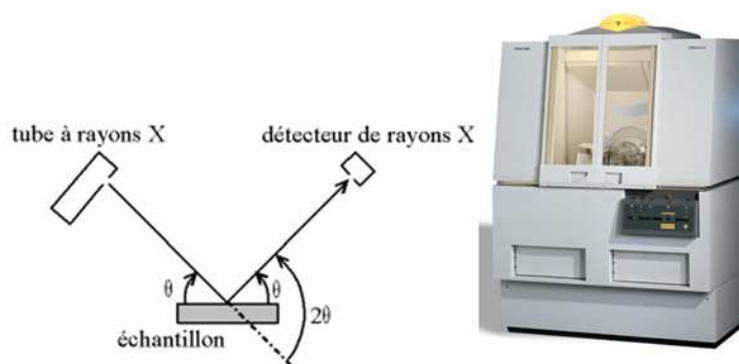


Figure 3.20 – Schéma d'un diffractomètre à détecteur ponctuel (gauche), image du diffractomètre à détecteur ponctuel, modèle Panalytical, X'Pert PRO MPD à droite.

Le diffractomètre X'Pert PRO a principalement été utilisé pour des études de réflectivité des

rayons X en incidence rasante (XRR) sur nos films minces déposés sur un substrat. Pour des angles θ très faibles, les rayons X sont totalement réfléchis par la surface de l'échantillon. Au dessus d'une valeur critique, l'intensité commence à diminuer et présente des oscillations, appelées franges de Kiessig (figure 3.21), résultats d'interférences constructives entre les ondes réfléchies au niveau des interfaces air-couche et couche-substrat [242] (figure 3.21). L'écart entre deux franges consécutives est directement liée à l'épaisseur de la couche par la relation suivante :

$$E_p = \frac{\lambda}{\Delta 2\theta} \quad (3.18)$$

avec $\Delta 2\theta$ la différence en 2θ entre deux franges consécutives, exprimée en radians. L'ajustement de la courbe de réflectivité, grâce à des logiciels dédiés, permet de tirer des informations complémentaires sur les rugosités de surface et d'interface, sur les densités des matériaux, etc.

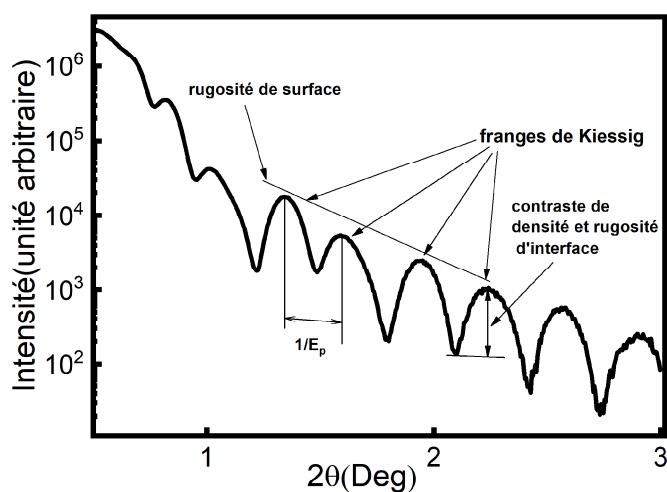


Figure 3.21 – Exemple de courbe de réflectivité et des informations qu'elle peut apporter.

L'Empyrean a été utilisé dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe réactivité et diffusion aux interfaces (RDI) de l'IM2NP à Marseille. Cet appareil est équipé d'un four permettant d'effectuer des recuits jusqu'à 600 °C sous vide secondaire pouvant atteindre 10^{-6} Torr (figure 3.22), ce qui permet de suivre *in situ* la formation de phases durant l'étape de recuit. Un spectre de DRX est enregistré tous les 10°C jusqu'à 550 °C, avec une rampe de chauffe de 5 °C/min entre les paliers. Nous avons ensuite écrit un programme python permettant de tracer des graphes 3D $I = f(\theta, T)$ (voir chapitre 3).

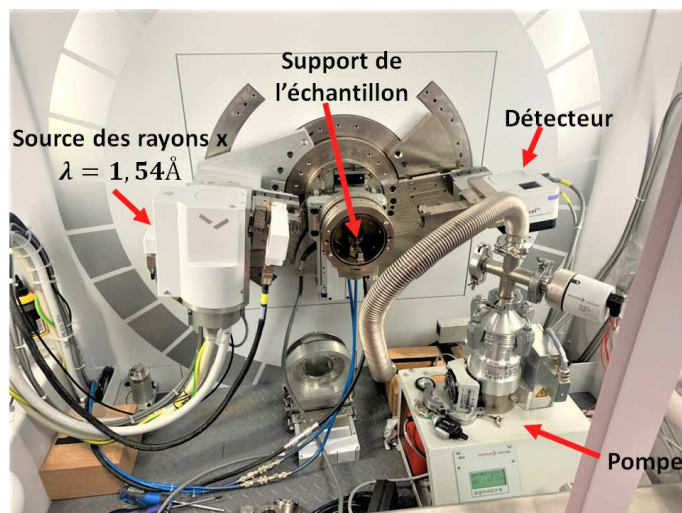


Figure 3.22 – Diffractomètre PANalytical – Empréan

3.3.2.3 Diffractomètre à 6 cercles

Avec l'objectif d'étudier les changements structuraux associés aux transitions magnétiques, des mesures DRX ont été réalisées au synchrotron Soleil sur la ligne de lumière CRISTAL dans un cryostat à cycle fermé, permettant de couvrir la plage de température 10 - 300 K.

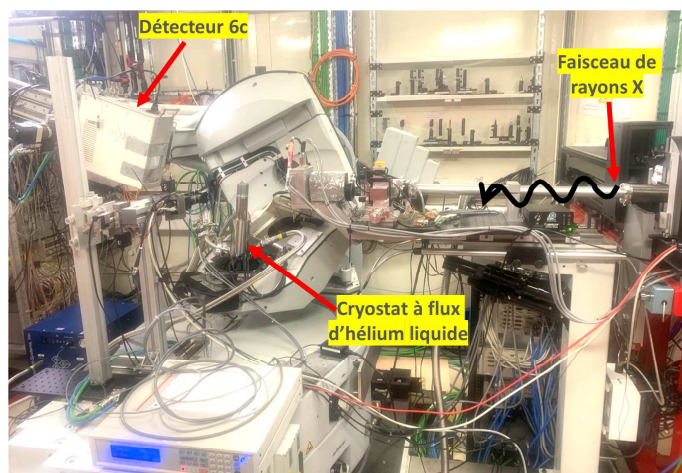


Figure 3.23 – Photo du diffractomètre à 6 cercles de la ligne CRISTAL

Les mesures ont été effectuées avec un diffractomètre à 6 cercles (figure 3.23) permettant une exploration complète de l'espace réciproque. Ce dernier possède 4 axes de rotation (μ , ω , κ et ϕ) au niveau l'échantillon et de 2 axes de rotation (δ et γ) pour le détecteur (figure 3.24). De plus, il comporte 3 mouvements supplémentaires pour centrer avec précision l'échantillon dans le diffractomètre. La précision angulaire mesurée sur tous les axes est supérieure à $0,001^\circ$, la résolution est de $0,0001^\circ$. L'ondulateur U20 de la ligne CRISTAL permet de travailler avec des énergies de rayons X entre 5 keV et 30 keV. La précision et la flexibilité de ce diffractomètre nous a permis, grâce à un traitement des données à l'aide d'un programme python développé avec l'aide de Dominik Kriegner [243], de déterminer la variation en température des paramètres de maille.

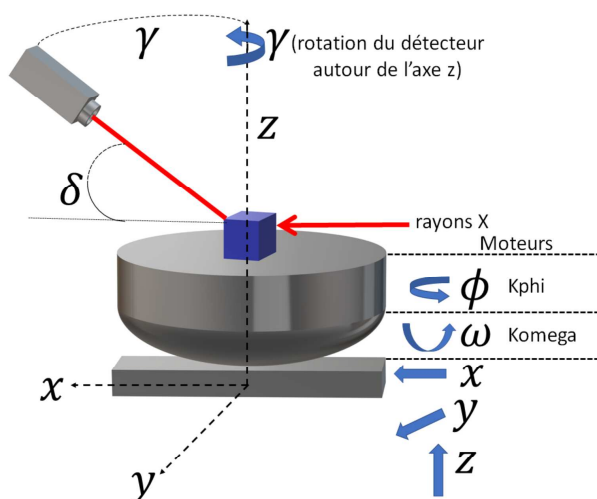


Figure 3.24 – Schéma des degrés de liberté d'un diffractomètre à 6 cercles.

3.3.3 Caractérisation de la topographie de surface par microscopie à force atomique

Développée en 1986 par Binnig, Gerber et Quate [244], le microscope à force atomique (AFM) permet de sonder la topographie de surface d'un échantillon avec une résolution en verticale inférieure à l'Å et une résolution latérale de l'ordre de la dizaine de nanomètres (inférieur à *approx* 30 nm). Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé un Nanoscope IIIA Multimode de Digital instruments.

3.3.3.1 Principe de Fonctionnement d'un dispositif AFM

Le principe de fonctionnement de l'AFM repose sur la mesure des interactions entre la sonde (ou pointe) et la surface de l'échantillon à caractériser. Lorsque la sonde s'approche de l'échantillon, les forces d'interaction entre la pointe et la surface peuvent modifier la hauteur du levier. Cette variation de hauteur dévie légèrement la réflexion du faisceau laser et est mesurée sur un cadran de photodiodes (figure 3.25(a)). Ainsi, l'analyse de la déflexion mesurée sur la photodiode permet à la fois de caractériser les forces d'interaction entre la pointe et la surface, mais aussi de remonter à la topographie de surface de l'échantillon lorsque la pointe balaie la surface. Plusieurs forces peuvent contribuer à la déflexion du levier dont les principales sont de type Van-der-Waals ou d'origine électrostatique et magnétique, *etc.*. Les forces peuvent être attractives ou répulsives selon la distance entre la pointe et la surface.

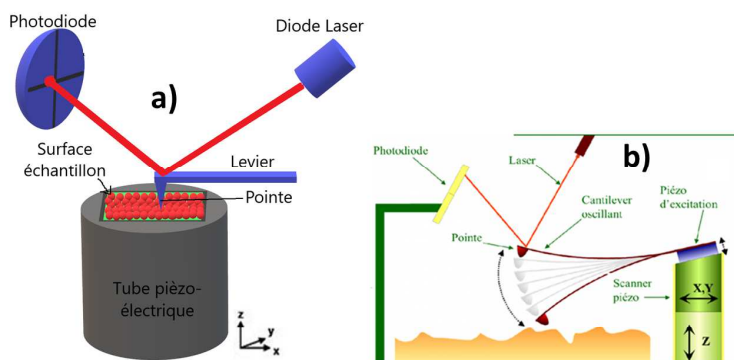


Figure 3.25 – (a) Schéma illustrant le principe de fonctionnement d'une microscopie à force atomique (AFM). (b) Schéma représentant les modes de fonctionnement AFM sans contact.

3.3.3.2 Le mode de fonctionnement sans contact

Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé uniquement le mode sans contact dans lequel le levier oscille à sa fréquence de résonance. La pointe est progressivement approchée (mais sans rentrer en contact) de la surface de l'échantillon jusqu'à ce qu'elle en ressente les forces attractives. Ces dernières induisent une modification de l'amplitude et de la phase de l'oscillation du levier qui est convertie en une donnée "topographique" de la surface (figure 3.25(a)).

3.3.4 Microscopie électronique à transmission

La microscopie électronique à transmission (TEM pour "Transmission Electronic Microscopy" en anglais) permet de caractériser localement non seulement la structure cristallographique des couches minces épitaxiées mais aussi d'en étudier les défauts cristallins, la qualité des interfaces et les relations d'épitaxie. Elle est complémentaire aux autres techniques de caractérisation structurale énumérées au-dessus, de par le fait qu'elle est basée sur l'étude en transmission d'un faisceau électronique focalisé. Par conséquent, l'échantillon doit subir au préalable une préparation spécifique durant laquelle il est fortement aminci pour devenir transparent aux électrons.

3.3.4.1 Préparation des échantillons

Dans ce travail de thèse, deux modes de préparation ont été utilisés pour amincir nos échantillons : la fabrication de lame FIB (Focused Ion Beam) et la préparation par polissage à l'aide d'un tripod.

3.3.4.1.1 Préparation des spécimens TEM par la méthode FIB

Une partie de nos échantillons a été préparée à l'aide d'un double faisceau d'ions focalisé (FEI Helios 600 NanoLab), au laboratoire de l'IM2NP de l'université d'Aix-Marseille au CP2M (Centre Pluridisciplinaire de Microscopie Electronique et de Microanalyse).

Le FIB [245–247] utilise un faisceau d'ions hyper focalisé qui peut fonctionner à des courants de faisceau faibles pour l'imagerie ou à des courants de faisceau élevés pour graver de la matière

de manière localisée. Une couche protectrice en platine (Pt) ou Ni (nickel) est d'abord déposée pour protéger la surface d'intérêt de l'échantillon vis-à-vis de la pulvérisation ionique. Ensuite, l'échantillon est découpé de part et d'autre de la région d'intérêt, laissant une mince couche d'épaisseur $\approx 2\mu\text{m}$ au centre de l'échantillon. Enfin, cette dernière est polie de chaque côté grâce au double faisceau d'ions Ga^+ jusqu'à ce qu'elle devienne hyper mince (300 à 400 nm) (figure 3.26).

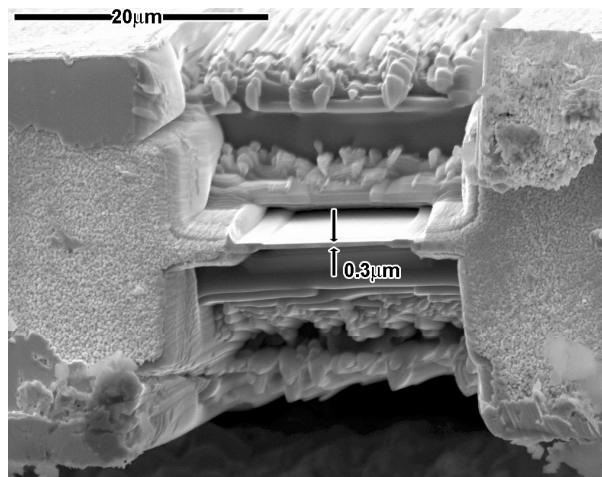


Figure 3.26 – Image de micrographie MEB d'un semi-conducteur à large bande interdite préparé pour une observation TEM, par FIB [248]

3.3.4.1.2 Préparation des spécimens TEM par polissage

Cette méthode de polissage mécanique permet d'obtenir des lames minces d'épaisseurs de l'ordre de 1 à 2 μm qui sont ensuite amincies par une étape de polissage ionique (PIPS). Nos échantillons ont été préparés pour des observations en section transversale (cross-section). Cela permet l'analyse et la visualisation des interfaces entre les différentes couches, notamment de celle avec le substrat, de leurs structures et des défauts éventuels. Pour cela, il faut tout d'abord préparer les échantillons sous forme de "sandwich" (figure 3.27) :

- L'échantillon sur substrat de Si(111) de $2 \times 2\text{mm}^2$ est d'abord découpé par une scie à fil diamanté en rectangles de 3 mm de longueur et 2 mm de largeur.
- Les morceaux rectangulaires sont ensuite collés ensemble en sandwich de 4 morceaux face à face comme le montre la figure 3.27(a). L'épaisseur du sandwich est d'environ 2 mm.
- Pour gagner un peu de temps dans l'étape fastidieuse du polissage mécanique, le sandwich est ensuite découpé pour former des carrés de 2 mm de côté et d'épaisseur 300-400 μm .

Les sandwiches de 300-400 μm sont par la suite polis un par un mécaniquement à l'aide du tripode, d'une polisseuse rotative et de disques abrasifs. La taille des grains de disques abrasifs utilisés, va de 35 μm à 0,1 μm , permettant d'aboutir à une surface observable lisse et sans rayure. Au cours de ce processus, l'échantillon est examiné périodiquement à l'aide d'un microscope et d'un micromètre pour permettre le passage d'un disque à un autre en cohérence avec l'épaisseur de l'échantillon restante. Le polissage peut être stoppé lorsque l'échantillon atteint une épaisseur de 1 μm ou moins.

Dans la dernière étape, ce dernier est collé sur une rondelle en cuivre servant de support et dont la taille est adaptée au porte-échantillon du microscope électronique à transmission. L'échantillon collé à la rondelle est ensuite aminci par un bombardement ionique (Ar^+) à l'aide du PIPS. La

gravure ionique est stoppée lorsqu'on obtient un ou plusieurs trous, idéalement localisés aux interfaces du sandwich (figure 3.27(a)). Les bords de ces trous, dont l'épaisseur est inférieure à quelques centaines de nanomètres, constituent des zones suffisamment minces pour permettre aux électrons de traverser l'échantillon et, ainsi, d'obtenir des observations en haute résolution. L'échantillon est alors prêt à être observé au microscope électronique à transmission (figure 3.28(a)).

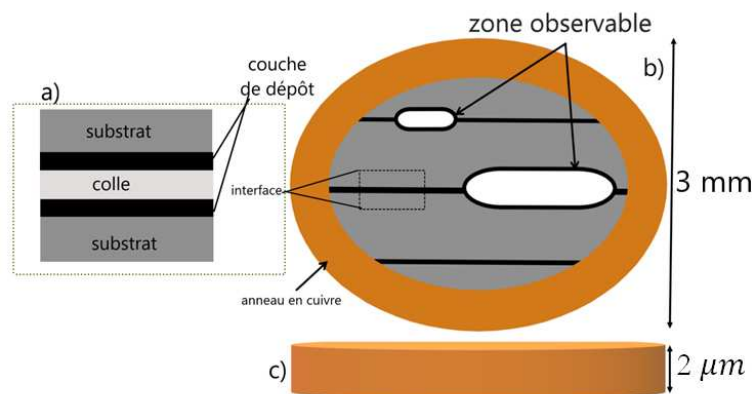


Figure 3.27 – Schéma illustrant la préparation d'un échantillon en vue transverse pour la microscopie électronique en transmission. (a) Les échantillons sont collés tête-bêche puis après amincissement mécanique, (b) ils sont collés à un anneau métallique et amincis à l'aide d'un bombardement ionique d'argon (Ar^+). (c) L'épaisseur des échantillons après polissage mécanique ne doit pas dépasser $50 \mu\text{m}$ pour rentrer dans le support du TEM.

3.3.4.2 Principe de fonctionnement de la microscopie à transmission

Le microscope électronique à transmission utilisé pour ce travail de thèse est un microscope JEOL 3010 fonctionnant à 300 kV avec une résolution spatiale de $1,7 \text{ \AA}$. Le principe du TEM consiste à envoyer un faisceau d'électrons à haute tension, émis par un canon à électrons, sur une surface fine. Le canon à électrons est constitué de trois éléments qui sont la cathode, l'anode et le Wehnelt.

Les électrons sont produits par un filament (ou cathode) en hexaborure de lanthane (LaB_6) porté à une température de $1500 \text{ }^\circ\text{C}$. L'anode permet de les extraire du bloc source en les attirant vers la colonne du microscope. Des électrodes sous forme de grilles de contrôle (Wehnelt) à potentiels plus ou moins négatifs permettent de mettre en forme le faisceau. Le faisceau d'électrons est ensuite accéléré avec une tension de 300 kV. Selon la relation 3.19, la longueur d'onde du faisceau électronique est de $1,97 \text{ pm}$, plus petit que les distances interatomiques. Cela permet ainsi l'observation des structures atomiques en transmission à condition que l'épaisseur de l'échantillon soit inférieure à quelques centaines de nanomètres.

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eV(1 + \frac{eV}{2m_0c^2})}} \quad (3.19)$$

où h est la constante de Planck, m est la masse d'un électron, c la célérité ($3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$) et V la tension d'accélération.

Un système de lentilles électromagnétiques permet de focaliser le faisceau d'électrons accéléré en haute tension sur l'échantillon. Ainsi, en ajustant ces lentilles, on peut distinguer

différents modes d'imagerie permettant de visualiser le réseau réciproque d'une zone sondée de l'échantillon (dans le cas d'un échantillon cristallin) en mode diffraction, ou soit d'obtenir une image de haute résolution à partir des électrons transmis, etc.

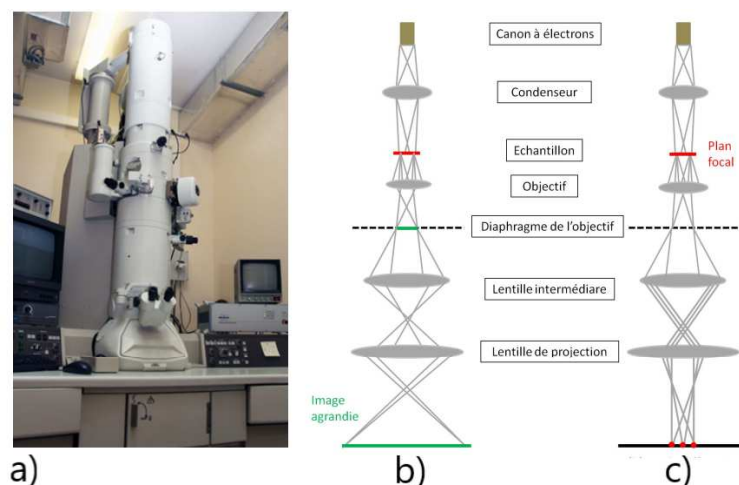


Figure 3.28 – (a) Image du microscope à transmission utilisé (JEOL 3010). Schéma du principe de fonctionnement d'un microscope électronique (a) en mode microscopie et (c) en mode de diffraction.

3.3.5 Caractérisation de la microstructure par le technique EBSD

3.3.6 Caractérisation de la microstructure par le technique EBSD

L'objectif de cette étude est d'utiliser la technique de la diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD) pour déterminer l'orientation cristalline d'un film mince de Mn_5Si_3 , bien épitaxié d'épaisseur 20 nm, déposé sur du Si(111).

C'est une technique d'analyse cristallographique locale (résolution de 50 nm) basée sur l'utilisation du diagramme de diffraction des électrons rétrodiffusés. Elle permet ainsi de faire le lien entre la cristallographie et la microstructure de l'échantillon. C'est son grand avantage par rapport à l'analyse cristallographique traditionnelle de la diffraction des rayons X. Néanmoins, cette dernière permet généralement une étude plus globale de l'échantillon. Notons aussi que l'analyse en EBSD est non destructive et permet de déterminer des relations d'orientations entre deux phases en 3D sans passer par des étapes de préparation TEM fastidieuse.

3.3.6.1 Principe physique du EBSD

Son principe physique est presque similaire aux autres techniques de diffractions évoquées précédemment : Un faisceau d'électrons est focalisé sur la surface de l'échantillon, en un point où l'on souhaite en déterminer l'orientation. L'interaction électron-matière provoquera la diffusion inélastique d'une fraction d'électrons pour former une source d'électrons divergente (ou rétrodiffusés) dans l'échantillon. Une partie de ces électrons rétrodiffusés satisfaisant à la loi de Bragg (équation 3.3.2), vont diffracter à travers les plans cristallins à un angle θ selon deux cônes de diffraction appelés cônes de Kossel (figure 3.30). L'intersection de ces cônes de Kossel avec un dispositif de détection tel qu'un écran fluorescent, forme un diagramme de Kikuchi.

Et comme le faisceau d'électrons est très énergétique, les angles de diffraction sont petits. Les diagrammes de Kikuchi apparaissent alors comme des lignes parallèles formant des bandes sur l'écran. L'indexation cohérente de l'ensemble des bandes de Kikuchi, en respectant les angles entre les plans et en déterminant leurs axes de zone, permet de déterminer l'orientation d'un grain par rapport à un repère lié à l'échantillon.

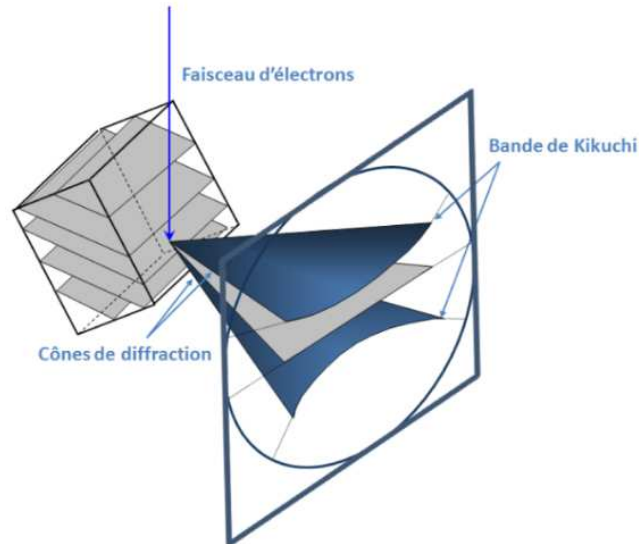


Figure 3.29 – Formation d'un diagramme de Kikuchi. La diffraction des électrons sur un plan cristallin s'effectue suivant deux cônes très ouverts, formant ainsi deux lignes qui apparaissent quasiment droites sur l'écran fluorescent. Ces deux lignes forment une bande. La ligne centrale de cette bande correspond à la projection du plan diffractant sur l'écran. De la même manière, tous les plans diffractant vont former une bande sur l'écran, constituant ainsi un diagramme de diffraction [249].

3.3.6.2 Méthodologie d'analyse des diagrammes de diffraction issus de la croissance épitaxiale du film mince de Mn_5Si_3

L'appareil est composé d'un MEB (microscopie électronique à balayage) équipé d'une caméra permettant l'acquisition sous forme de cliché de diffraction des électrons rétrodiffusés. La précision de l'analyse EBSD telle que pratiquée ici pour déterminer une relation d'orientation est de $0,3^\circ$. Elle présente également l'avantage de permettre l'analyse de régions larges (cm) d'un échantillon qui pourrait être composé de plusieurs grains.

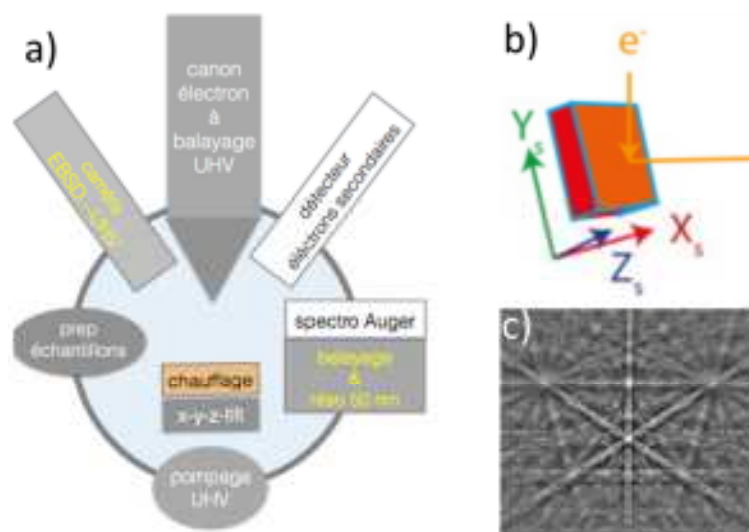


Figure 3.30 – (a) schéma de la plateforme PICSI, (a) position de l'échantillon dans le microscope par rapport au faisceau d'électrons incident et (c) exemple de cliché de diffraction d'une surface de Si(110) (site web Oxford Instruments).

Les analyses ont été réalisées dans PICSI, une enceinte sous UHV équipée d'un canon d'électrons UHV (Orsay-Physics) et de plusieurs détecteurs/analyseurs d'électrons (figure 3.30(a)) :

- détecteur d'électrons secondaires pour imager (Orsay-Physics);
- spectromètre d'électrons Auger pour analyser la chimie de surface (STAIB);
- caméra d'acquisition de cliché de diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD) pour déterminer la structure et l'orientation (OXFORD instruments).

L'échantillon peut être préparé dans une chambre annexe avant d'être transféré sous UHV sur un porte-échantillon chauffant mobile en x-y-z et en rotation autour d'un axe horizontal.

La pression de travail dans l'enceinte est maintenue à $2 \cdot 10^{-10}$ Torr. Pour cette étude, le faisceau électronique incident est accéléré à une tension de 15 kV pour un courant d'échantillon d'environ 1.2 nA. Pour maximiser le taux d'électrons rétrodiffusés, l'échantillon doit être fortement incliné (entre 55° et 70° par rapport à l'horizontale) vers la caméra EBSD. Dans cette étude, l'angle d'inclinaison est de 66° en direction du détecteur EBSD (voir figure 3.30(a)). Les électrons rétrodiffusés résultant de l'interaction du faisceau d'électrons incident avec l'échantillon et qui diffractent sur les plans cristallins de l'échantillon, forment un réseau de lignes de diffraction détectées par l'écran fluorescent de la caméra (voir figure 3.30(a)).

Cette information est obtenue à partir d'un petit volume (environ $50 \times 50 \times 50$ nm) près de la surface de l'échantillon. Les autres électrons rétrodiffusés provenant de la poire d'interaction ont une trajectoire aléatoire (multiples "scattering"), et ne contribuent qu'au bruit de fond de l'image montrée sur la voir figure 3.30(c). Ce cliché de diffraction est caractéristique de la structure cristalline et de l'orientation tridimensionnelle du petit volume d'échantillon analysé dans le repère du microscope. Nous choisissons de placer l'axe Z perpendiculaire à la surface du substrat (figure 3.30(a)).

En balayant sa surface avec un faisceau d'électrons incident se déplaçant sur une grille carrée avec un pas choisi, des régions de l'échantillon peuvent être imagées (phases et leurs orientations cristallographiques).

A chaque point de ce réseau, le faisceau reste stationnaire pendant une durée de l'ordre de la dizaine de millisecondes, pour produire un cliché de diffraction du type de celui montré sur

la figure 3.30(c)). Un logiciel dans lequel la/les structure(s) des phases de l'échantillon ont été a priori sélectionnées, extrait de chaque cliché la phase cristalline la plus probable et 3 angles d'Euler. Ce triplet d'angles est ensuite analysé pour déterminer l'orientation du cristal. De cette façon, tous les clichés indexables de la zone balayée peuvent être traduits en carte soit des phases soit d'orientation selon les 3 axes du repère du microscope. Pour chaque série de mesures, nous avons ajusté les paramètres d'analyse (pas, temps de "comptage") de manière à optimiser le taux d'indexation des clichés EBSD dans les zones cartographiées. Dans notre cas, le substrat et le film correspondent à deux phases cristallines différentes. Une rayure a été gravée dans le film pour accéder à l'orientation du substrat.

L'ensemble des outils techniques énumérés ci-haut nous ont permis de caractériser les propriétés structurales de nos échantillons. Cependant, pour accéder aux propriétés physiques de nos échantillons, nous avons effectué des mesures magnétiques et magnéto-transport.

3.3.7 Caractérisation des propriétés magnétiques

Pour étudier les propriétés magnétiques de nos échantillons, nous avons utilisé un magnétomètre SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) de Quantum Design MPMSXL, en collaboration avec Sylvain Bertaina de l'équipe magnétisme de L'IM2NP. Un magnétomètre SQUID est une technique de caractérisation permettant de mesurer des moments magnétiques en champ magnétique statique ou alternatif (ou nul) d'échantillons sous forme de poudre, monocristal, amorphe, gel, couche mince..., et ainsi d'en déduire des grandeurs magnétiques telles que l'aimantation et la susceptibilité magnétique. L'appareil nous permettra ainsi de détecter la présence ou non de transition magnétique entre les phases AF1, AF2 et la phase paramagnétique (évoquées dans le chapitre 1).

Ce dispositif est capable de mesurer des aimantations très faibles, de l'ordre de 10^{-8} emu en appliquant des champs dans un large spectre jusqu'à 5 T, et pour des températures allant de 2 K à plus de 300 K (dans notre cas). Il est donc adapté à la caractérisation de nos couches magnétiquement compensées avec des transitions en-dessous de la température ambiante.

3.3.7.1 Principe de fonctionnement d'un SQUID

La magnétométrie SQUID est basée sur l'utilisation d'une ou deux jonctions Josephson. Ainsi, on distingue le SQUID – DC composé de deux jonctions Josephson en parallèle dans un anneau supraconducteur alimenté en courant continu et le SQUID – RF utilisant une seule jonction. Nous avons utilisé dans ce travail un SQUID –DC. L'échantillon placé dans les bobines de détection supraconductrices du SQUID, est déplacé, ce qui génère un flux magnétique. La variation du flux magnétique engendrée par ce mouvement induit un courant électrique dans le circuit. Ce courant est converti par un capteur SQUID en un signal électrique proportionnel au moment magnétique total de l'objet étudié.

Le SQUID fournit ainsi une mesure globale de la contribution magnétique de l'échantillon, constitué de notre couche d'intérêt et du substrat, mais il mesure aussi, éventuellement, la réponse magnétique du support de fixation de l'échantillon ou de contaminants. S'agissant dans notre cas de la caractérisation de films de matériaux magnétiquement compensés, un soin particulier a été porté lors du montage de l'échantillon (collé sur un long fil de coton ou placé

dans une paille). Toutefois, une estimation précise des contributions provenant du substrat ou du montage est importante pour des mesures quantitatives.

3.3.7.2 Méthode de suppression de contribution diamagnétique du substrat

Pour éviter tous signaux parasites, l'échantillon n'est coupé (0,5cm X 0,5cm) et manipulé qu'avec des outils non magnétiques. Des fils en coton ou des pailles non magnétiques sont utilisés pour maintenir l'échantillon en position verticale parallèle aux bobines, de telle sorte que le signal magnétique soit essentiellement dû au substrat et à la couche déposée.

Le signal diamagnétique se traduit par une pente négative à champ élevé (c'est-à-dire au dessus du champ de saturation), comme c'est le cas dans la figure sur la courbe d'aimantation $M(H)$ en fonction du champ H magnétique appliqué (figure 3.31). Cette dépendance est linéaire avec le champ, et s'il n'y a pas de signal paramagnétique ou que ce dernier est très faible, la pente est la susceptibilité magnétique. Cette dernière est, pour les matériaux diamagnétiques tels que le Si, indépendante de la température (figure 3.31(a)). Pour estimer la contribution du substrat, deux méthodes ont été utilisées, donnant des résultats comparables. Dans la première, un substrat seul a été caractérisé. La seconde consiste à mesurer la courbe $M-H$ de l'échantillon (film + substrat) à une température où le signal magnétique de la couche est négligeable, à 300 K par exemple dans le cas du MnSi. Le signal mesuré vient principalement du substrat. Dans les deux cas, la susceptibilité χ trouvée est du même ordre de grandeur en unité SI que celle attendue pour le silicium (de l'ordre de -10^{-6}). La contribution du substrat est ensuite retranchée au moment magnétique total, isolant ainsi le signal venant uniquement de nos films 3.31(a).

L'aimantation de nos couches de MnSi est ensuite obtenue en divisant le moment magnétique correspondant à la couche par le volume ($V = \text{Surface} \times \text{épaisseur}$) de cette dernière. Les valeurs mesurées par XRR ont été utilisées pour les épaisseurs.

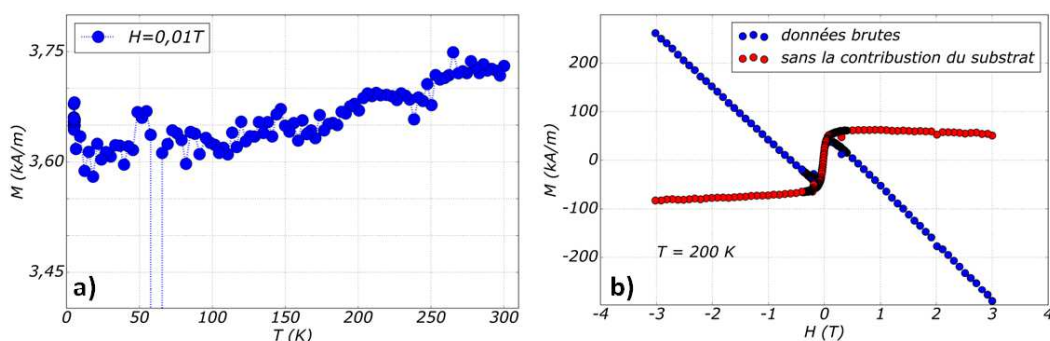


Figure 3.31 – (a) Variations de l'aimantation M (kA/m) en fonction de la température T (K), d'un échantillon de silicium (substrat) de (0,5cm X 0,5cm). Le champ magnétique H (0,01 T) est dirigé dans le plan de Si(111). (a) Variations de l'aimantation M (kA/m) en fonction du champ magnétique H (T), orienté le long du plan de l'échantillon (film + substrat), à la température $T = 200 K$. Les données brutes sont en bleues et celles traitées en rouges. la pente négative sur la courbe bleue est due à la contribution diamagnétique du substrat de Si. La susceptibilité diamagnétique est estimée à $-3,10 \cdot 10^{-6}$ SI, pour $T = 300 K$, elle est du même ordre de grandeur que celle due Si.

3.3.8 Mesures de magnéto-transport

Les mesures de magnéto-transport ont été effectuées dans une barre (ou croix) de Hall mesurant $180\ \mu\text{m}$ de long et $8\ \mu\text{m}$ de large (figure 3.32). Cette géométrie a été obtenue par lithographie optique et gravure au plasma argon (Ar). La conception ainsi que les mesures de la barre de Hall ont été réalisées à SPINTEC (Grenoble) et à l'université de Dresden (Allemagne), notamment dans le cadre de l'ANR MATHEEIAS.

La barre de Hall permet de déterminer simultanément les résistivités longitudinale et transverse à partir de la mesure des tensions respectives V_{xx} et V_{xy} et du courant électrique I appliqué. Les mesures de magnéto-transport ont été réalisées dans un cryostat à aimant vectoriel d'Oxford Instruments (6 T maximum suivant l'axe z et 2 T suivant l'axe x et y) équipé d'un insert à température variable, soit dans un système PPMS de Quantum Design. Deux techniques de mesures ont été utilisées: dans la première, un courant alternatif d'une amplitude de 0,5 mA et d'une fréquence de 13,65 Hz est appliqué pour la détection lock-in. Cela correspond à une densité de courant de l'ordre de $4 \times 10^5\ \text{A}/\text{cm}^2$. Dans la seconde méthode, dite méthode-Delta, [250], un courant DC est appliqué par une source de courant Keithley 2450, avec une densité de courant typique de $3 \times 10^5\ \text{A}/\text{cm}^2$. Dans les deux cas, les tensions longitudinale V_{xx} et transversale V_{xy} ont été mesurées simultanément.

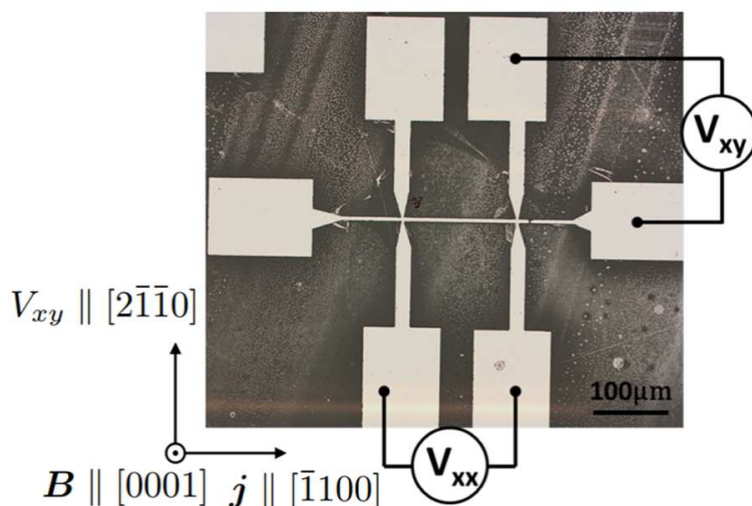


Figure 3.32 – Image de microscope de la barre de Hall obtenue après lithographie électronique.

L'ensemble des outils et méthodes de croissance et de caractérisation variés présentés nous a permis de mener à bien la synthèse et l'analyse structurale, magnétique et de transport des films minces de Mn_5Si_3 sur substrat de silicium Si(111) qui vont être détaillés dans les deux chapitres suivants.

4 Étude de la croissance épitaxiale de la phase Mn_5Si_3 sur Substrat de Si(111)

Sommaire

4.1	Élaboration des films minces de Mn_5Si_3 par co-dépôt	106
4.1.1	Stratégie de croissance du composé Mn_5Si_3 : choix du co-dépôt	106
4.1.2	Choix du substrat Si(111)	108
4.1.3	Étapes de la croissance des films minces de Mn_5Si_3	109
4.2	Épitaxie d'un film de Mn_5Si_3 sur substrat de Si(111)	111
4.2.1	Structure cristalline et paramètres de maille du Mn_5Si_3 à température ambiante	111
4.2.2	Relations d'épitaxie du Mn_5Si_3 sur Si(111)	114
4.2.3	Surfaces et interfaces Mn_5Si_3 sur Si(111)	118
4.2.4	Dépendance des paramètres de maille des films de Mn_5Si_3	119
4.2.4.1	Méthodologie et traitement des données de DRX	119
4.2.4.2	Variation des paramètres de maille en fonction de la température	120
4.3	Paramètres de croissance et formation de phase	125
4.3.1	Influence de la température de dépôt et du rapport de flux entre Mn et Si	125
4.3.1.1	Analyse par RHEED des films de siliciure	125
4.3.1.2	Analyse par DRX des films de siliciure	126
4.3.1.3	Bilan des conditions de croissance T_d et ϕ_{Mn}/ϕ_{Si}	129
4.3.2	Influence de la température de recuit	131
4.3.2.1	Effet de la température de recuit sur les propriétés structurales	131
4.3.2.2	Formation et séquence d'apparition de phases dans les couches minces de Mn-Si	135
4.3.2.2.1	Formation de phases en SPE	136
4.3.2.2.2	Étapes de croissance par co-dépôt d'un film de Mn-Si sur la surface de Si(111)	139
4.3.3	Compétition entre la formation des phases MnSi et Mn_5Si_3	141
4.3.3.1	Modèle décrivant la croissance de Mn_5Si_3 sur Si(111)	141
4.3.3.2	Énergie d'interfaces	144
4.4	Influence de l'état de Surface sur la morphologie et la nature des phases épitaxiales du couple binaire Mn-Si	145
4.4.1	Croissance épitaxiale de Mn_5Si_3 sur SiO_2	145
4.4.2	Co-dépôt de Mn-Si sur Sn/Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°	147
4.4.2.1	Préparation de la surface de Si(111)-Sn	148
4.4.2.2	Séquence de formation de phase Mn-Si sur Sn/Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)	150
4.4.2.3	Co-dépôt Mn-Si sur Sn/Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)	151

Ce chapitre est consacré à l'étude de la croissance de couches minces de Mn₅Si₃ épitaxiées sur un substrat de Si(111) en utilisant l'épitaxie par jets moléculaires (MBE). Nous avons utilisé une combinaison de techniques, telles que RHEED (diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante), AFM (microscopie à force atomique), DRX (diffraction des rayons X), EBSD (diffraction des électrons rétrodiffusés) et TEM (microscopie électronique en transmission), pour caractériser les propriétés structurales de nos hétérostructures.

Dans une première partie, nous décrivons la croissance type de films minces de Mn₅Si₃. La deuxième partie traite de l'étude des symétries cristallines et des relations d'épitaxie dans une structure type. La troisième partie se concentre sur l'influence des paramètres de croissance tels que la température et les vitesses de dépôt sur la formation de Mn₅Si₃ et sur son degré de cristallinité. L'objectif est de comprendre les mécanismes qui gouvernent la croissance de la phase Mn₅Si₃ sur Si(111) et d'optimiser le processus de croissance en termes de qualité cristalline. Enfin, la dernière partie aborde l'ingénierie de surface comme une stratégie alternative pour modifier les mécanismes de croissance et stabiliser la phase désirée. On explore comment les traitements de surface peuvent influencer la nucléation, l'orientation et la cristallinité des couches minces de Mn₅Si₃ épitaxiées.

Dans l'ensemble, ce chapitre fournit une compréhension détaillée de la croissance des films minces de Mn₅Si₃ sur substrat de silicium (111), en mettant en évidence les facteurs qui influencent la qualité cristalline et la structure des couches épitaxiées.

4.1 Élaboration des films minces de Mn₅Si₃ par co-dépôt

4.1.1 Stratégie de croissance du composé Mn₅Si₃ : choix du co-dépôt

Le modèle de la chaleur effective de formation (EHF), présenté dans le chapitre 1, est une approche thermodynamique utile pour décrire la variation de l'enthalpie de formation d'une phase en fonction de la concentration atomique des éléments présents à l'interface de croissance. L'EHF est dit "effectif" car il prend en compte toutes les sources potentielles d'atomes (flux de dépôt, flux de diffusion, *etc.*) qui contribuent à la composition interfaciale. Par conséquent, la composition interfaciale détermine la réaction thermodynamique cinétiquement favorable. Ainsi, la phase formée sera celle ayant l'EHF la plus basse à cette composition.

Les calculs d'EHF présentés dans la figure 4.1 mettent en évidence que la formation de la phase Mn₅Si₃ est favorisée lorsque la composition interfaciale est proche de 37,5 % en silicium.

- 4.1 Élaboration des films minces de Mn_5Si_3 par co-dépôt

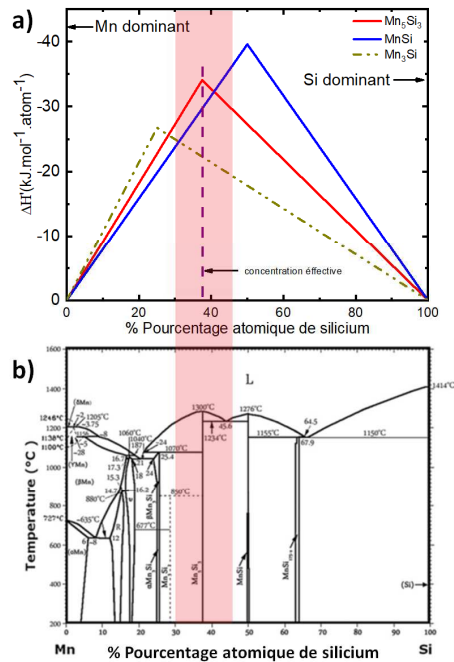


Figure 4.1 – a) Diagramme de la chaleur effective de formation en fonction du pourcentage atomique de silicium, b) Diagramme de phase du couple binaire Mn-Si. À la composition effective à 37,5%, on peut voir que la phase Mn_5Si_3 a la chaleur effective de formation la plus négative.

La technique d'épitaxie par co-dépôt illustrée sur le schéma 4.2, permet de contrôler et d'ajuster les flux de croissance des atomes de manganèse et de silicium de manière flexible. En ajustant les proportions de ces flux, il est possible d'obtenir la composition interfaciale souhaitée et promouvoir la croissance du composé Mn_5Si_3 .

Les flux atomiques de Mn et Si, représentés respectivement par ϕ_{Mn} et ϕ_{Si} , sont soigneusement ajustés. À l'interface entre le co-dépôt et le substrat, la concentration effective en silicium est maintenue à 37,5 % tandis que celle en Mn est de 62,5 %. Cela correspond donc à un rapport de flux théorique ϕ_{Mn}/ϕ_{Si} de 1,67.

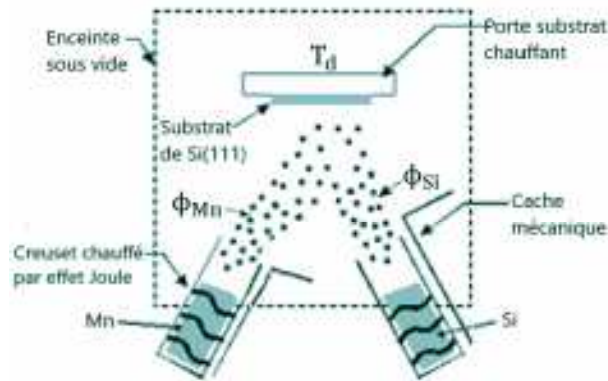


Figure 4.2 – Schéma de la technique d'épithaxie par co-dépôt. ϕ_{Mn} et ϕ_{Si} sont les flux atomiques de Mn et Si, respectivement. Ils sont ajustés de tel sorte qu'à la région interfaciale, la concentration effective en silicium soit de 37,5 %, et celle de Mn soit 62,5 %. Ce qui donne un rapport de flux théorique ϕ_{Mn}/ϕ_{Si} , idéal pour la croissance de la phase Mn_5Si_3 de 1,67. Cette valeur a été calculée à partir du rapport des concentrations effectives théoriques dans l'interface réactive entre Mn et Si.

4.1.2 Choix du substrat Si(111)

Le silicium est un matériau essentiel dans le domaine de la microélectronique en raison de sa disponibilité et de ses propriétés favorables pour la fabrication de dispositifs électroniques. Comme le carbone et le germanium, il possède une structure cubique Faces Centrées (CFC) de type diamant (figure 4.3(a)). Sa structure cristalline est caractérisée par un paramètre de maille de 5,43071 Å et les atomes occupent les positions cristallographiques (0,0,0) et (1/4,1/4,1/4). En utilisant des substrats de silicium comme support pour l'épithaxie de films minces de Mn_5Si_3 , il est possible de tirer parti de la compatibilité cristallographique entre les deux matériaux pour obtenir une croissance épithaxiale de haute qualité. En effet, comme mentionné dans le chapitre 3, l'épithaxie d'un film mince sur un substrat est favorisée lorsque les directions cristallographiques dans le plan du substrat coïncident avec celles du plan du film mince. Dans notre cas, nous avons choisi d'utiliser l'orientation cristallographique (111) du substrat de silicium, qui présente une symétrie d'ordre 6 comme illustré dans la figure 4.3.

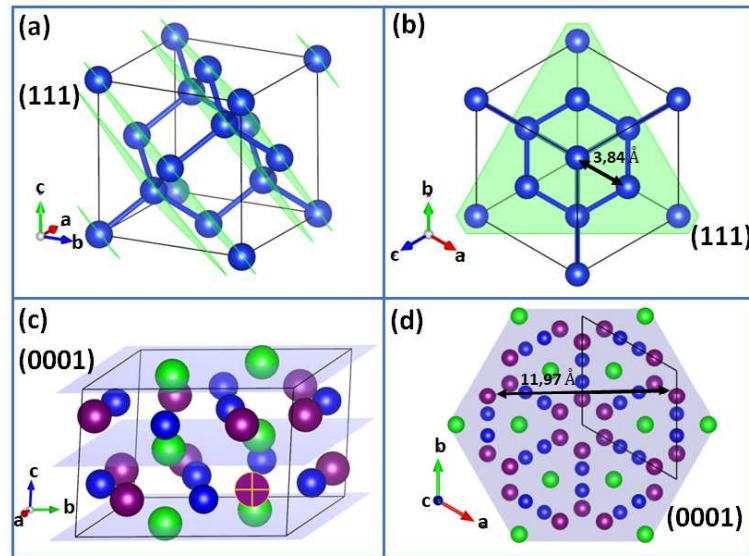


Figure 4.3 – (a) cellule unitaire du cristal de Si, les plans perpendiculaires à la direction [111] sont représentés en vert. (b) Représentations schématiques de la structure de Si en projection dans le plan (111). Cela donne un désaccord de maille de +3,9 %.

Cette structure d'ordre 6 est bien adapté à la maille hexagonale du composé Mn_5Si_3 (figures 4.3(c) et 4.3(b)). Il est intéressant de noter que la croissance de films minces de Mn_5Ge_3 sur Ge(111) a été bien caractérisée [petit_2015, 251, 252], or ces deux composés sont isostructuraux de Mn_5Si_3 et Si(111), respectivement. Ils présentent donc des désaccords de paramètres de maille quasi-égaux.

4.1.3 Étapes de la croissance des films minces de Mn_5Si_3

Le cô-dépôt est lancé en ouvrant simultanément les caches des cellules de Mn et Si avec un rapport de flux ϕ_{Mn}/ϕ_{Si} et une température du substrat au moment du dépôt (T_d) bien définis (voir figures 4.2 et 4.4). Nous utiliserons dans cette section les valeurs $\phi_{Mn}/\phi_{Si} = 1,67$ et $T_d = 170^\circ C$. Ces paramètres ont été optimisés pour la croissance d'une couche de Mn_5Si_3 type, c'est-à-dire présentant une grande qualité cristalline. Ce choix sera justifié dans la section 4.3 où nous étudierons leur influence sur les propriétés structurales.

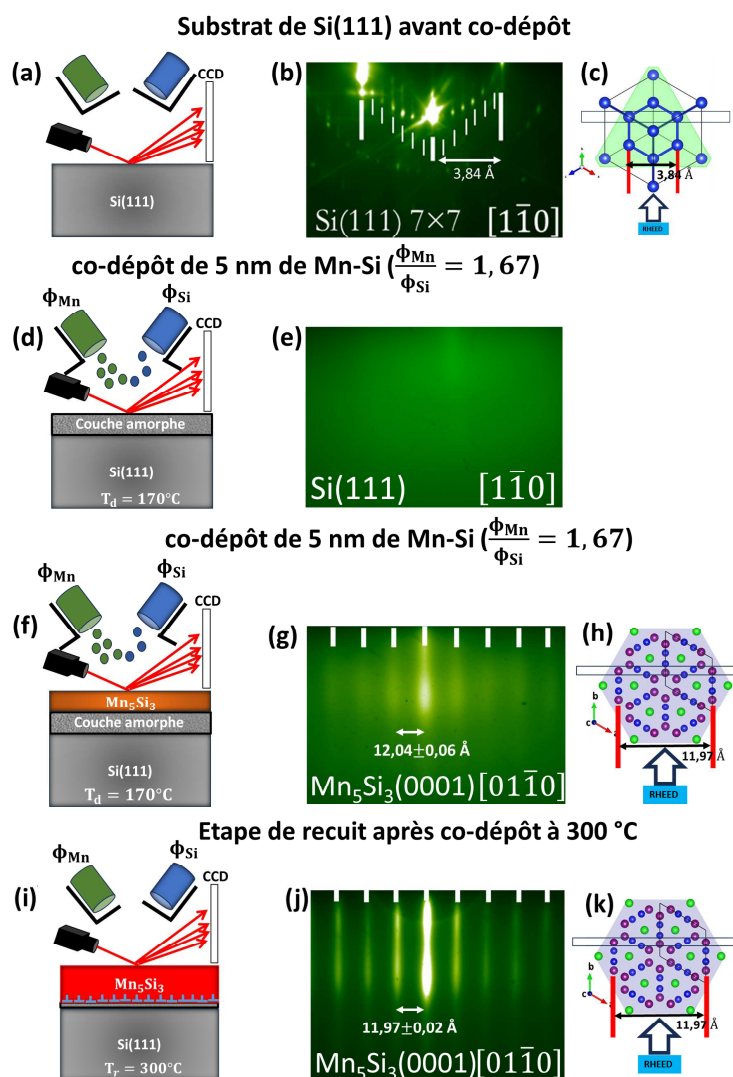


Figure 4.4 – Schéma illustrant les étapes d’élaboration de la phase Mn_5Si_3 : a) Schéma représentant le substrat de Si(111) avant co-dépôt. (b) Image RHEED de la surface du substrat de Si(111). La surface est toujours reconstruite (7×7) après le dépôt de 10 nm de buffer de Si. (c) Projection dans le (111) de la structure cristalline de Si. Elle permet de visualiser à quoi correspond l’écart entre les tiges de la figure (b). (d) Schéma illustrant l’étape de co-dépôt avec un rapport $\phi_{Mn}/\phi_{Si} = 1,67$ et une température de dépôt $T_d = 170^\circ C$, (e) image RHEED associée, après 1,5 nm de co-dépôt de Mn-Si, le fond diffus est caractéristique d’une surface amorphe. (f) Schéma représentant la structure cristalline à la fin du co-dépôt (12 nm). (g) Image RHEED de l’échantillon à la fin du co-dépôt, elle montre une nouvelle reconstruction dont les écarts entre les tiges de diffraction sont caractéristiques de la phase Mn_5Si_3 . (h) Analyse cristallographique de la structure de $Mn_5Si_3(0001)$ faisant sortir l’écart entre les tiges. Cette analyse est cohérente avec l’observation RHEED de la figure (g). (i) Schéma représentatif de l’étape de recuit post co-dépôt avec $T_r = 300^\circ C$ la température de recuit. (j) Image RHEED montrant une surface typique de la phase Mn_5Si_3 et une amélioration nette de l’état de surface. (k) Analyse de la structure cristallographique $Mn_5Si_3(0001)$ avec la direction du faisceau RHEED faisant sortir l’écart entre les tiges de diffraction. Ce qui est cohérent avec la valeur trouvée sur l’image RHEED de la figure (j).

Dès les premières étapes de la croissance, la reconstruction (7×7) de Si(111) disparaît laissant place à celle (1×1). L'intensité des tiges (1×1) s'atténue progressivement jusqu'à laisser place à un fond diffus caractéristique d'une couche amorphe (figures 4.4(e)) après 1,5 nm de co-dépôt de Mn et Si. Ce fond diffus persiste durant le co-dépôt des 5 nm suivants de Mn et Si, jusqu'à l'apparition d'un faible motif RHEED, comme le montre la figure 4.4(g). Ce motif a persisté jusqu'à la fin du co-dépôt. Le co-dépôt est stoppé lorsque l'épaisseur du film atteint l'épaisseur désirée (12-20 nm de façon standard). Une étape de recuit jusqu'à environ $T_r = 300^\circ\text{C}$ (figure 4.4(i)), permet d'améliorer la qualité de la couche Mn_5Si_3 comme le montrent le cliché de la figure 4.4(j) Les tiges de diffraction apparaissent bien distinctes, elles sont plus fines et plus claires en fin de recuit.

Les images RHEED confirment également que la phase cristalline obtenue s'est développée de manière épitaxiale sur le substrat Si(111), avec un axe de croissance le long de l'axe c perpendiculaire au plan (111) du substrat de Si. En d'autres termes, on a $Mn_5Si_3[0001]//Si(111)[111]$.

4.2 Épitaxie d'un film de Mn_5Si_3 sur substrat de Si(111)

Dans cette partie, nous nous concentrons sur l'analyse structurale d'un film typique de Mn_5Si_3 , tel que décrit précédemment. Pour obtenir une description détaillée de ses propriétés structurales, nous avons utilisé différentes techniques de caractérisation qui se complètent les unes aux autres.

4.2.1 Structure cristalline et paramètres de maille du Mn_5Si_3 à température ambiante

La première caractérisation structurale réalisée est la diffraction RHEED effectuée *in situ*. Les figures 4.5(a) et 4.5(b) représentent deux clichés typiques observés à la surface de Mn_5Si_3 . Il est intéressant de noter que le même diagramme de diffraction RHEED est observé en tournant l'échantillon tous les 60° , ce qui indique que le film possède la même symétrie d'ordre 6 que le substrat de Si(111). Cela signifie que le plan (0001) de la phase Mn_5Si_3 est parallèle au plan (111) du substrat de Si : $Mn_5Si_3[0001]//Si[111]$. En d'autres termes, l'axe c de Mn_5Si_3 est perpendiculaire à la surface du substrat.

Comme expliqué dans le chapitre 3, les paramètres de maille dans le plan des couches peuvent être déterminés à partir du diagramme RHEED, où l'écart entre les tiges correspond aux paramètres du réseau réciproque dans le plan de surface. Pour estimer les distances mesurées, nous utilisons la diffraction sur le substrat de Si(111) comme référence interne. Nous avons mesuré des distances de $11,96 \pm 0,03 \text{ \AA}$ et $6,95 \pm 0,03 \text{ \AA}$ dans les figures 4.5(a) et 4.5(b) respectivement. La relation entre ces deux paramètres est d'environ $1,72 \sim \sqrt{3}$, ce qui correspond à la valeur attendue pour une symétrie hexagonale. Ainsi, la valeur du paramètre a est estimée à environ $6,93 \pm 0,04 \text{ \AA}$.

Cette analyse de diffraction RHEED nous permet de déterminer la symétrie et les paramètres de maille de la phase Mn_5Si_3 épitaxiée sur le substrat de Si(111). Cela confirme également que le film est aligné avec le substrat, ce qui est essentiel pour assurer une croissance épitaxiale de haute qualité.

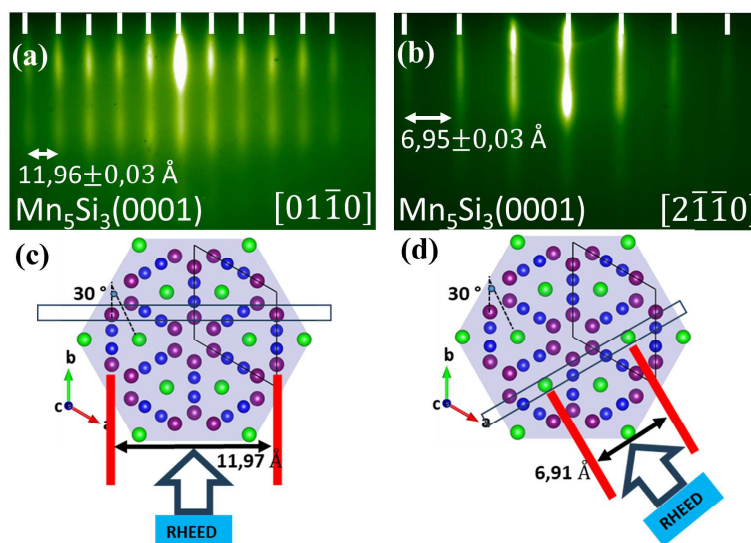


Figure 4.5 – Motifs RHEED pris le long des azimuts $Mn_5Si_3(0001)$ - $[01\bar{1}0]$ (a) et des azimuts $Mn_5Si_3(0001)$ - $[2\bar{1}\bar{1}0]$ (b). Une reconstruction de surface typique $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ est observée avec des espacements entre les tiges RHEED correspondant à 11,96 Å et 6,95 Å caractéristiques de la phase Mn_5Si_3 . Cela est en accord avec les analyses cristallographiques de la structure de surface de $Mn_5Si_3(0001)$ par VESTA le long des deux azimuts respectivement: (c) et (d)

Les mesures *ex situ* ont été réalisées par diffraction des rayons X (DRX) à l'aide du diffractomètre à anode tournante. La figure 4.6(a) montre le diagramme de diffraction bidimensionnel, où les rayons X arrivent le long du méplat, c'est-à-dire selon la direction $[11\bar{2}]$ du $Si(111)$. Un certain nombre de pics de diffraction apparaissent, révélant ainsi un ordre cristallin dans notre hétérostructure. Ces pics peuvent être indexés en prenant en compte, en plus du Si (de groupe d'espace $Fd-3m$) et du Mn_5Si_3 (de groupe d'espace $P63/mcm$), la phase MnSi (de groupe d'espace $P213$). Dans ce manuscrit, nous utilisons un code couleur pour désigner les deux phases de siliciures : le rouge pour Mn_5Si_3 et le bleu pour MnSi. Certains pics de diffraction d'intensité élevée apparaissent autour de $28,5^\circ$, $34,1^\circ$ et $37,4^\circ$, correspondant respectivement aux plans (111), (111) et (0001) du substrat de Si, de MnSi et de Mn_5Si_3 . Ces pics sont dits symétriques, ce qui signifie qu'ils résultent d'un vecteur de diffusion perpendiculaire à la surface. Ces résultats concordent avec l'analyse RHEED, qui montre que les plans $Si(111)$ et $Mn_5Si_3(0001)$ sont parallèles. La forme allongée du pic MnSi(111) indique une distribution du paramètre de maille le long de la direction (111), ce qui peut être causé soit par une interdiffusion, soit par une relaxation progressive de la contrainte dans MnSi (voir section 4.3). Entre les deux siliciures, la phase cristalline principale, c'est-à-dire celle qui contribue le plus au volume de diffraction, est Mn_5Si_3 (voir section 4.3.1.2 pour la détermination de la proportion respective de chacune des deux phases).

Nous avons tracé les intensités intégrées $I(2\theta)$ pour une même distance radiale sur la figure 4.6(b), afin de faciliter la détermination des positions en 2θ des pics de diffraction. En utilisant la méthode de raffinement de Rietveld, nous avons ajusté le profil expérimental de diffraction $I(2\theta)$ en affinant certains paramètres d'un modèle (ou d'une fonction) à l'aide du logiciel Expo2014 [253]. En appliquant cette méthode, nous avons déterminé les paramètres de maille du composé Mn_5Si_3 : $a = 6,97 \pm 0,03$ Å et $c = 4,82 \pm 0,04$ Å.

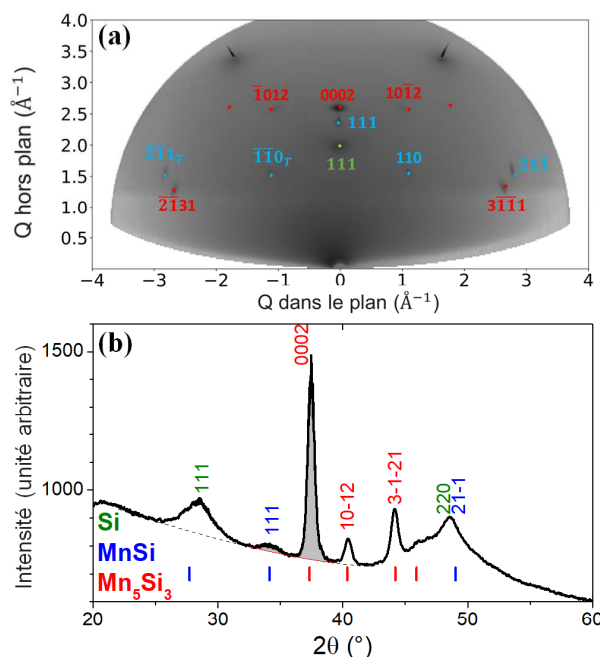


Figure 4.6 – (a) Diagramme DRX-2D de films de Mn_5Si_3 dans lequel des pics caractéristiques de la phase MnSi sont visibles. (b) Profils des intensités intégrées pour un même rayon sur l'image de diffraction représentée en (a).

Les paramètres de maille peuvent également être déterminés à partir des observations TEM à haute résolution en coupe transverse. Les figures 4.7(a) et 4.7(b) représentent la coupe en section transverse d'une couche mince de Mn_5Si_3 type. L'image zoomée confirme la présence des deux siliciures et montre que la phase MnSi se situe entre le film Mn_5Si_3 et le substrat $Si(111)$. L'interface MnSi/Si présente une transition abrupte à l'échelle de deux plans atomiques. Les rangées atomiques du substrat et du film sont clairement visibles de part et d'autre, mais leur continuité n'est pas clairement apparente, suggérant la présence de dislocations qui permettent de relâcher une partie des contraintes générées par les 3,1 % de désaccord de maille entre les paramètres des deux matériaux. En revanche, l'interface MnSi/ Mn_5Si_3 est plus rugueuse. Néanmoins, le film mince Mn_5Si_3 s'est bien épitaxié, avec une haute qualité cristalline. Peu de défauts sont visibles, même sur la figure 4.7(a) à grande échelle. Les distances entre les rangées atomiques permettent de déterminer les paramètres de maille : $a = 6,88 \pm 0,07 \text{ \AA}$ et $c = 4,86 \pm 0,05 \text{ \AA}$. Ces valeurs sont en très bon accord avec celles trouvées par DRX et RHEED.

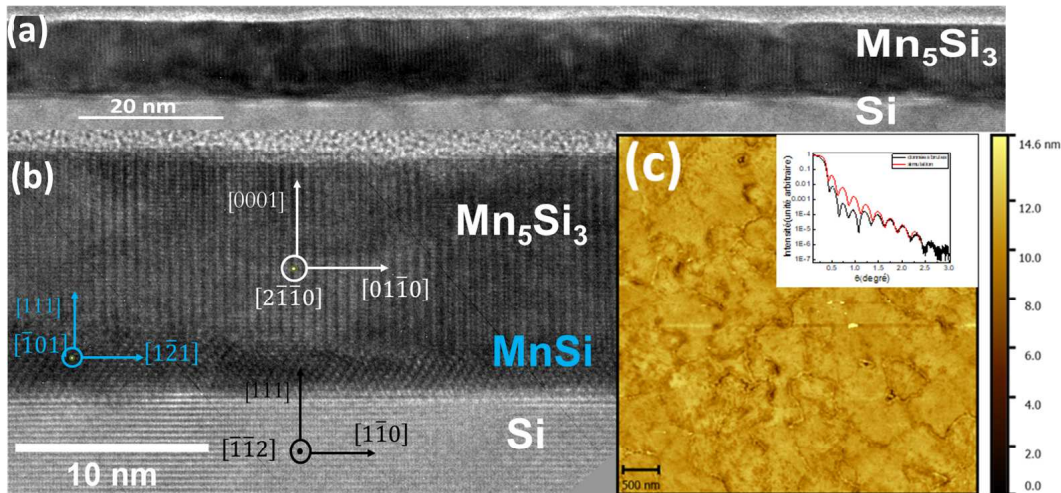


Figure 4.7 – Images de HR-TEM, AFM et XRR sont présentées pour un échantillon modèle obtenu par co-dépôt de Mn-Si avec un rapport de flux $\phi_{Mn}/\phi_{Si} = 1,67$, une température de dépôt de 170 °C et une température de recuit post-co-dépôt de 300 °C. Cet échantillon est désigné sous le nom **E2**. (a) Une vue agrandie de la section transversale HR-TEM montre un film mince de Mn_5Si_3 d'une épaisseur de 13 nm, (b) un zoom près de l'interface, et (c) une image AFM de la surface Mn_5Si_3 avec une rugosité moyenne quadratique (RMS) de 0,7 nm. L'encart représente le résultat de la réflectivité des rayons X (XRR) : les données mesurées sont en noir et les données simulées par le logiciel IMD sont en rouge.

Les différentes techniques utilisées dans cette étude, à savoir la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique en transmission (TEM) et la réflexion de haute énergie des électrons (RHEED), donnent des résultats cohérents pour les paramètres de maille du Mn_5Si_3 à 300 K. Cela a permis d'estimer des valeurs moyennes des paramètres de maille : $a = 6,93 \pm 0,02 \text{ \AA}$ et $c = 4,79 \pm 0,02 \text{ \AA}$. Ces valeurs sont assez proches des valeurs trouvées dans le matériau massif, comme rapporté dans les références Aronsson et al., 1960 [254] et Leciejewicz et al., 2008 [78]. Ces résultats démontrent la bonne qualité cristalline du film mince de Mn_5Si_3 et confirment la cohérence entre les différentes techniques de caractérisation utilisées dans cette étude.

4.2.2 Relations d'épitaxie du Mn_5Si_3 sur $Si(111)$

Les techniques utilisées dans la section 4.2.1 pour déterminer les paramètres de maille des différentes phases peuvent également fournir des informations sur les relations d'épitaxie. Ces informations sont essentielles pour comprendre la croissance et les propriétés des films minces et des hétérostructures. Elles fournissent des indications sur la manière dont les différentes phases s'alignent les unes par rapport aux autres, ce qui peut avoir des conséquences importantes sur la structure cristalline et les propriétés physiques du matériau. En utilisant des repères basés sur la rotation azimutale du manipulateur, nous avons pu déterminer les directions cristallographiques qui coïncident pour les différentes phases. Dans le cas de notre système Mn_5Si_3 sur substrat de $Si(111)$, nous avons trouvé que $Si(111)[1\bar{1}0]$ est parallèle à $Mn_5Si_3(0001)[1\bar{1}00]$. Cette relation d'orientation est typique d'une reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, ce qui indique qu'il y a une rotation de 30° entre les cellules unitaires de $Si(111)$ et $Mn_5Si_3(0001)$.

Ce résultat a été confirmé par des analyses de diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD) réal-

isées en collaboration avec Dominique Chatain et Blandine Courtois au sein du CINaM.

Nous avons caractérisé un film de Mn_5Si_3 d'une épaisseur d'environ 20 nm qui avait été préalablement rayé, afin d'obtenir des informations simultanées sur le substrat et le film, ce qui nous a permis d'étudier directement les relations d'épitaxie. Il convient de noter que la sensibilité de cette technique limite l'étude des films d'une épaisseur inférieure à environ 20 nm. L'indexation dans la région Si est faible (environ 9 %) car la rayure réalisée volontairement sur un coin de l'échantillon n'a pas enlevé assez de Mn_5Si_3 . Cependant, l'orientation du substrat de Si peut être déterminée sans difficulté. Ainsi, nous avons choisis une orientation arbitraire de l'échantillon comme illustré sur la figure 3.30, en mettant l'axe Z perpendiculaire à la surface d'échantillon.

La représentation la plus couramment utilisée avec la technique EBSD est la cartographie d'orientation en indices de Miller. Cette représentation visuelle attribue une couleur à chaque pixel (ou point d'acquisition) en fonction de son orientation. Elle permet d'obtenir des informations sur la forme des grains, leur dispersion et la désorientation des joints de grains. Elle permet également de déterminer l'orientation prédominante à une échelle locale, ce qui donne des indications sur l'état cristallin du matériau étudié. Cependant, la cartographie d'orientation ne fournit des informations que sur les familles de plans perpendiculaires à la direction d'observation. Il est donc nécessaire de réaliser au moins deux cartographies selon différentes directions d'observation pour obtenir l'orientation complète du film.

D'autres représentations possibles incluent les figures de pôles et les figures de pôles inverses. Ces visualisations globales permettent d'avoir une vue d'ensemble de l'acquisition, contrairement à la cartographie qui met en évidence les singularités de l'échantillon. Une figure de pôles peut être réalisée pour plusieurs familles de plans, et la présence d'un pôle au centre de la figure indique la présence de l'orientation correspondante dans l'échantillon. La figure de pôles inverses consiste à isoler une partie de la figure de pôle où toutes les orientations possibles sont représentées. Elle renseigne sur les familles de plans présentes, mais ne permet pas d'accéder à l'orientation cristalline.

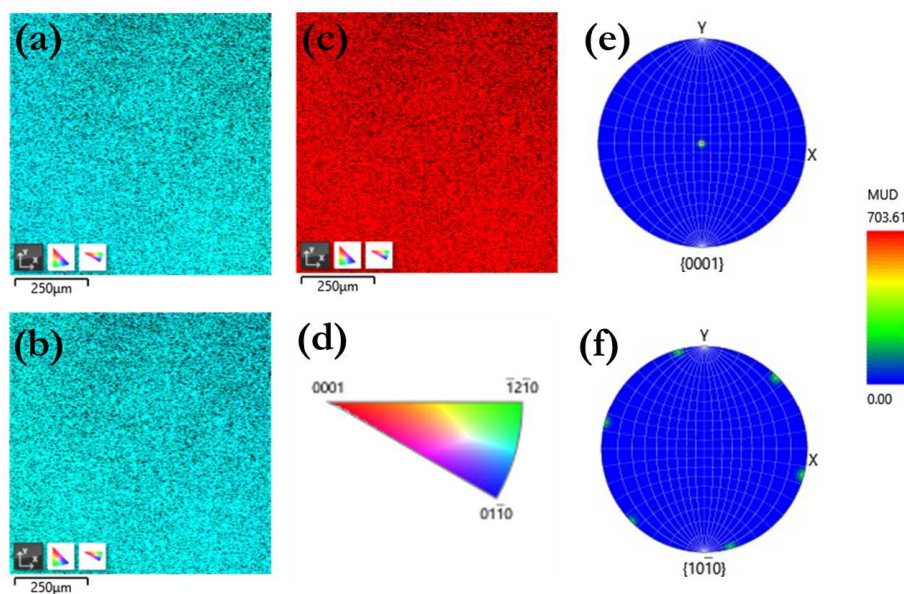


Figure 4.8 – cartographie d'orientation du film de Mn_5Si_3 dans les directions X, Y et Z respectivement (a), (b) et (c). (d) Figure de pôles inverse (FPI). (e) et (f) sont des figures de pôles (FP) correspondantes pour les familles de plan (0001) et (10-10), respectivement.

Sur la cartographie d'orientation EBSD dans le plan X-Y (direction Z) de la figure 4.8(c), la couleur uniformément rouge correspond à la direction [0001] d'un cristal hexagonal, tel que le Mn_5Si_3 . Cette observation est corroborée par la figure de pôle inverse (figure 4.8(d)) qui représente les orientations cristallographiques possibles avec un code couleur spécifique, indiquant la présence majoritaire de l'orientation (0001). Cette constatation est également confirmée par la figure de pôle (0001) présentée dans les figures de pôles (figures 4.8(e) et 4.8(f)), où l'on peut clairement observer la prédominance de l'orientation (0001) associée à la direction [0001] (point au centre de la FP(0001) sur la figure 4.8(f)).

Les deux autres cartographies d'orientation EBSD dans les directions X et Y présentent également une couleur uniforme, ce qui suggère que la zone analysée est monocristalline (figures 4.8(a) et 4.8(b)). Cette observation est cohérente sur l'ensemble des scans réalisés à différents endroits du film de Mn_5Si_3 , qui donnent tous les mêmes résultats. Par conséquent, cette analyse EBSD confirme la présence d'une structure monocristalline du film de Mn_5Si_3 sur l'ensemble de l'échantillon.

Les trois FP des orientations (100), (110) et (111) présentées dans la figure 4.9 associées au substrat, fournissent des informations précises sur l'orientation du Si dans le microscope. Elles confirment que le plan du substrat de Si est (111) (point situé au centre de la FP(111)) et donnent la position du plan du cristal de Si sur le porte-échantillon.

Cette information est essentielle pour déterminer la relation d'orientation entre le film et le substrat.

Sur la figure 4.8, les figures de pôle (FP) (0001) et (10-10) (figures 4.8(e) et 4.8(f), respectivement) montrent également l'orientation du plan du film de Mn_5Si_3 par rapport au repère du porte-échantillon. La superposition des figures de pôle du silicium (Si) et du Mn_5Si_3 révèle que le plan (0001) du Mn_5Si_3 est parallèle au plan (111) du substrat de silicium. De plus, les directions [10-10] du Mn_5Si_3 dans le plan du substrat sont parallèles aux directions [110] dans le plan (111) du silicium. Cette information permet de déterminer la relation d'orientation entre le film et le substrat, mettant en évidence l'épitaxie entre les deux matériaux.

En conclusion de cette analyse EBSD, le film mince Mn_5Si_3 est un monocristallin dont le plan de base hexagonal (0001) est parallèle au plan (111) du substrat de silicium. L'analyse EBSD a permis de confirmer cette monocristallinité sur différents endroits du film, couvrant pratiquement 1 cm^2 de surface.

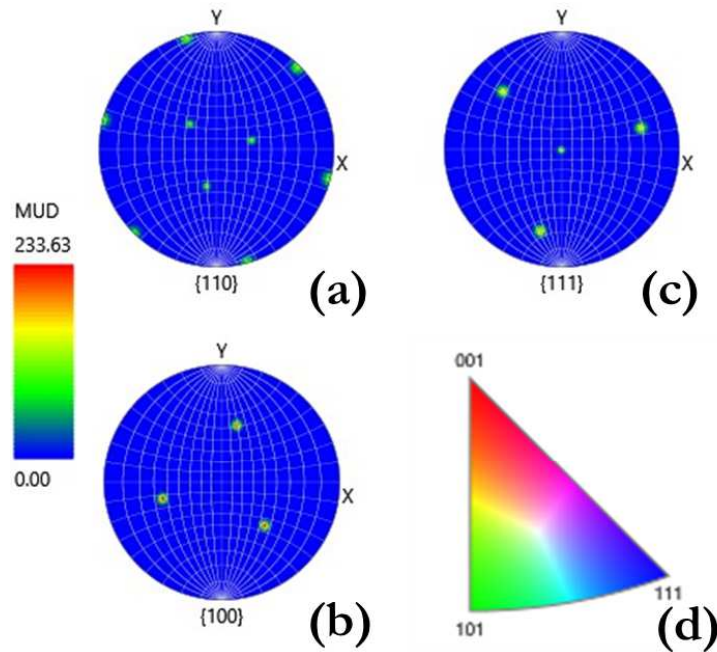


Figure 4.9 – Analyse EBSD du substrat de Si dans les directions, (a), (b) et (c) sont des figures de pôles (FP) correspondantes pour les familles de plan (110), (100) et (111), respectivement. (d) figure de pôles inverse (FPI).

Les études par microscopie électronique en transmission (TEM) et diffraction des rayons X (DRX) confirment les relations d'épitaxie précédentes et permettent en plus de déterminer l'orientation de la phase MnSi. En combinant toutes ces techniques d'analyse structurale, la relation d'épitaxie entre les deux films minces de siliciures de manganèse et le substrat peut être exprimée comme suit :



Cette relation d'épitaxie est représentée de manière schématique dans la figure 4.10.

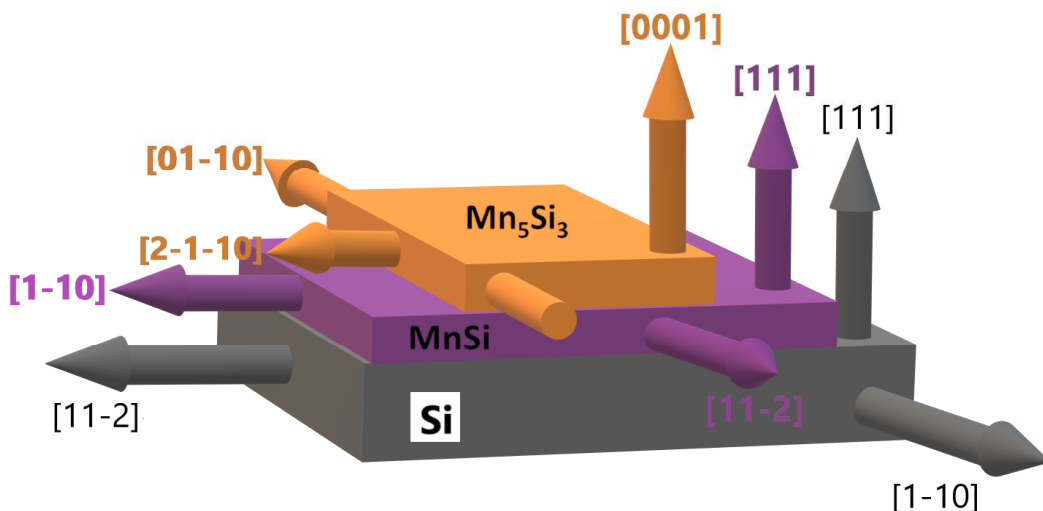


Figure 4.10 – Représentation schématique de la relation d'épitaxie entre Si, MnSi et Mn_5Si_3 : $Mn_5Si_3(0001)[01\bar{1}0] // MnSi(111)[11\bar{2}] // Si(111)[1\bar{1}0]$

Le film de MnSi présente l'orientation conventionnelle rapportée dans la référence [255] :
 $MnSi(111)[11\bar{2}]/Si(111)[1\bar{1}0]$.

Une observation remarquable est que la couche Mn_5Si_3 a adopté la même orientation que la phase isostructurale Mn_5Ge_3 développée sur $Ge(111)$, malgré la présence du composé interfacial MnSi de symétrie cubique.

En considérant les valeurs relaxées du paramètre de maille dans la direction $[11\bar{2}]$ du Si, on obtient : $a_{Mn_5Si_3} = 6,93 \text{ \AA}$, $a_{MnSi} = 6,45 \text{ \AA}$ et $a_{Si} = 6,65 \text{ \AA}$ pour le substrat. Le désaccord de paramètres de maille Δa entre ces deux plans est alors donnée par la relation suivante :

$$\Delta a_{Mn_5Si_3/Si} = \frac{a_{Mn_5Si_3} - a_{Si}}{a_{Si}} = +4,21\%$$

$$\Delta a_{MnSi/Si} = \frac{a_{MnSi} - a_{Si}}{a_{Si}} = -3,01\%$$

$$\Delta a_{Mn_5Si_3/MnSi} = \frac{a_{Mn_5Si_3} - a_{MnSi}}{a_{MnSi}} = +7,44\%$$

Ces valeurs de désaccord de paramètres de maille sont relativement élevées. Concernant MnSi et Si, ce décalage est partiellement compensé par la formation d'un réseau de dislocations à l'interface, ce qui se traduit par un contraste d'intensité périodique, principalement visible le long de la direction $Si[1\bar{1}0]$ (voir figure 4.7(a)). La période de ce contraste est d'environ 17 nm, ce qui correspond à 26 cellules unitaires. Cette configuration permet une relaxation partielle du film mince, mais une contrainte résiduelle de traction de 0,86 % persiste, ce qui est en accord avec les études antérieures sur les hétérostructures MnSi/Si(111) réalisées par SPE [255, 256]. Cette contrainte résiduelle affecte principalement la région proche de l'interface, généralement pour des épaisseurs inférieures à 10 nm, et diminue progressivement à mesure que l'épaisseur du film de MnSi augmente [256].

Compte tenu de la faible épaisseur de nos films et de la résolution limitée de notre équipement de DRX, en particulier pour les pics non symétriques, il est difficile de mesurer avec précision la valeur du paramètre de maille dans le plan. Cependant, cette relaxation de contrainte, qui dépend de l'épaisseur du MnSi, est également visible sur le cliché de DRX : la forme allongée de la réflexion MnSi(111) indique un paramètre de maille hors-plan dépendant de l'épaisseur du film (figure 4.6(a)). La déformation moyenne est d'environ -0,35 %.

Le film de Mn_5Si_3 semble presque relaxé. La contrainte est en fait relâchée à l'interface entre MnSi/ Mn_5Si_3 , en raison notamment de l'augmentation de la rugosité de l'interface. Ce phénomène est similaire à ce qui a été observé dans les systèmes SiGe/Si.

4.2.3 Surfaces et interfaces Mn_5Si_3 sur Si(111)

L'épaisseur des films et les rugosités de surface et d'interface ont été déterminées à l'aide de l'ajustement de la courbe de réflectivité des rayons X (XRR) en utilisant le logiciel IMD [257]. Les données expérimentales mesurées par XRR (courbe noire), ainsi que les résultats de simulation (courbe rouge) pour l'échantillon, sont présentés dans l'encart de la figure 4.7(c). L'analyse des oscillations observées dans la courbe de réflectivité révèle une rugosité de surface RMS nominale d'environ 0,4 nm, ce qui indique une surface lisse pour le film de Mn_5Si_3 . Ce résultat est en bon accord avec les mesures d'AFM présentées dans la figure 4.7(c), qui montrent une

rugosité moyenne RMS de 0,7 nm. Il convient de noter que les oscillations sont présentes même à de grands angles d'incidence, ce qui suggère une qualité de surface élevée. En ce qui concerne les interfaces, la simulation indique une rugosité beaucoup plus importante à l'interface $Mn_5Si_3/MnSi$ (15 Å) par rapport à l'interface $MnSi/Si$ (environ 1 Å), ce qui est cohérent avec l'observation TEM présentée dans la figure 4.7(b). L'analyse de simulation a également permis de déterminer une épaisseur de Mn_5Si_3 de 14,5 nm et une épaisseur de $MnSi$ de 2,4 nm, des valeurs similaires à celles mesurées sur l'image TEM.

Toutes les mesures décrites jusqu'ici ont été effectuées à 300 K, température à laquelle le matériau Mn_5Si_3 est dans sa phase hexagonale. Que se passe-t-il lorsque nos films de Mn_5Si_3 sont refroidis ? Présentent-ils des transitions structurales comme cela a été observé dans des cristaux massifs de Mn_5Si_3 [45, 58]? Pour répondre à cette question, nous avons mené une étude visant à suivre la variation de la structure cristallines et des paramètres de maille de nos films de Mn_5Si_3 en fonction de la température.

4.2.4 Dépendance des paramètres de maille des films de Mn_5Si_3

Les données présentées dans ce chapitre ont été obtenue lors d'un run sur la ligne CRISTAL du synchrotron SOLEIL. L'étude que nous avons menée pour suivre la variation de la structure cristalline et des paramètres de maille de nos films de Mn_5Si_3 en fonction de la température est une approche pertinente pour comprendre les transitions structurales. En effet, un changement de structure cristalline dans l'espace direct se manifeste par des modifications dans le diagramme de diffraction. En d'autres termes, lors d'une transition structurale, la symétrie du système est modifiée, ce qui se traduit par l'apparition de pics supplémentaires dans le diagramme de diffraction ou par des déplacements de pics existants. Par exemple, lors d'une transition d'une structure hexagonale à une structure orthorhombique ou d'une symétrie orthorhombique à monoclinique, de nouveaux pics peuvent apparaître à des positions différentes dans le diagramme de diffraction. De plus, les transitions structurales peuvent également entraîner des variations des paramètres de maille se traduisant par des décalages dans la position des pics de diffraction. Par conséquent, en mesurant ces décalages, il est possible de suivre les variations des paramètres de maille du matériau avec la température. Les techniques synchrotron sont particulièrement adaptées à cette étude car elles offrent une sensibilité élevée et un flux important de photons, ce qui permet de caractériser nos films minces de Mn_5Si_3 même avec une épaisseur de l'ordre de 10 à 20 nm, où les signaux de diffraction peuvent être faibles.

4.2.4.1 Méthodologie et traitement des données de DRX

Afin de caractériser les différents paramètres de maille de nos films de Mn_5Si_3 dans le plan et hors du plan de la couche, nous avons sondé différentes zones de l'espace réciproque correspondant à des pics de diffraction spécifiques :

- Si(111) : cette zone a été utilisée comme calibration interne pour nos mesures.
- $Mn_5Si_3(0002)$ et $Mn_5Si_3(0004)$: ces pics ont été utilisées pour la détermination du paramètre c
- $Mn_5Si_3(30\bar{3}0)$ et $Mn_5Si_3(21\bar{3}0)$: ces zones ont été sondées pour la détermination des paramètres de maille dans le plan de la couche.
- $Mn_5Si_3(10\bar{1}2)$

Les mesures ont été effectuées dans une plage de température allant de 20 K à 305 K. Il est important de noter que nous avons fixé l'énergie du faisceau à 12,7 keV afin d'éviter les effets d'absorption qui pourraient fausser les mesures.

L'analyse des cartographies de l'espace réciproque obtenues pour chaque pic de diffraction a été réalisée à l'aide de programmes Python développés avec la bibliothèque d'analyses DRX Xrayutilities [243]. La figure 4.11(a) montre un exemple de cartographie de l'espace réciproque pour le pic (0002) du Mn_5Si_3 à une température de 20 K. Les programmes développés utilisent ces cartographies pour tracer les intensités diffractées dans l'espace réciproque pour chaque température, comme illustré sur la figure 4.11(b). Une fois les profils d'intensité obtenus, les positions et les largeurs des pics de diffraction sont extraits en ajustant ces profils par une convolution de fonction gaussienne et lorentzienne. Elles sont ensuite utilisées pour déterminer les paramètres de maille correspondants. En utilisant cette approche, nous pouvons obtenir les valeurs des paramètres de maille à différentes températures en analysant les profils d'intensité des pics de diffraction dans l'espace réciproque. Cela nous permettra ainsi de suivre les variations structurales de nos films de Mn_5Si_3 en fonction de la température.

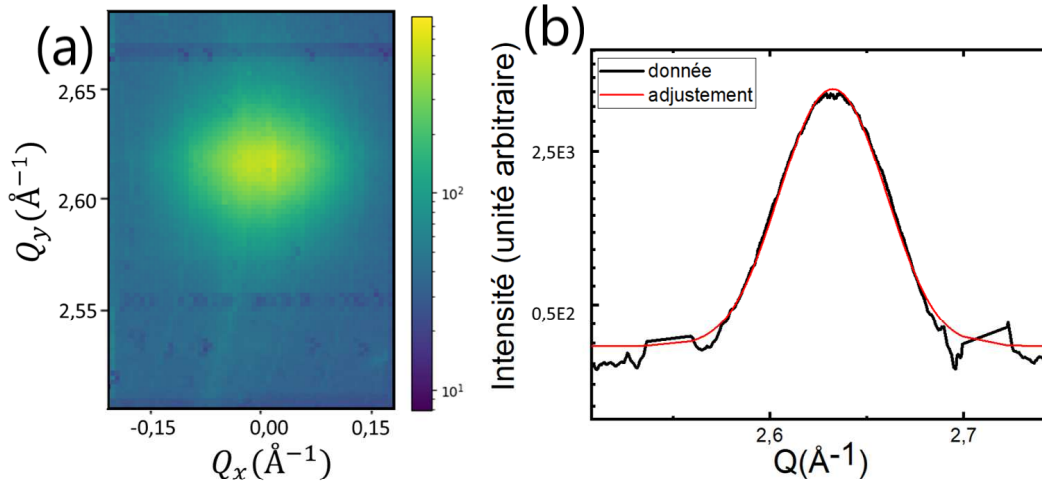


Figure 4.11 – a) Une zone sélectionnée du diagramme de diffraction des rayons X synchrotron de Mn_5Si_3 , montrant le pic (0002) à 20 K (à gauche) et sa transformation en profil d'intensité en fonction de la norme du vecteur réseau réciproque radial $Q = \sqrt{(q_x)^2 + (q_y)^2 + (q_z)^2}$.

4.2.4.2 Variation des paramètres de maille en fonction de la température

La variation du paramètre a_{Si} du silicium a été mesurée en fonction de la température en utilisant le pic de diffraction (111) du substrat Si. À température ambiante, nous avons obtenu une valeur de $5,4304 \pm 0,0005 \text{ \AA}$ pour ce paramètre.

Pour la phase Mn_5Si_3 , les paramètres de maille hors-plan c_{film} ont été extraits à partir des réflexions (0002) et (0004) pour différentes températures. Bien que les variations soient similaires pour les deux réflexions, l'intensité plus élevée du pic (0002) permet une meilleure précision dans la mesure. Les cartographies d'intensité générées à partir de ces mesures ont révélé une forme similaire des pics de réflexion pour toute la gamme de températures étudiée. La figure 4.12 présente un exemple de ces cartographies d'intensité pour quelques températures sélectionnées.

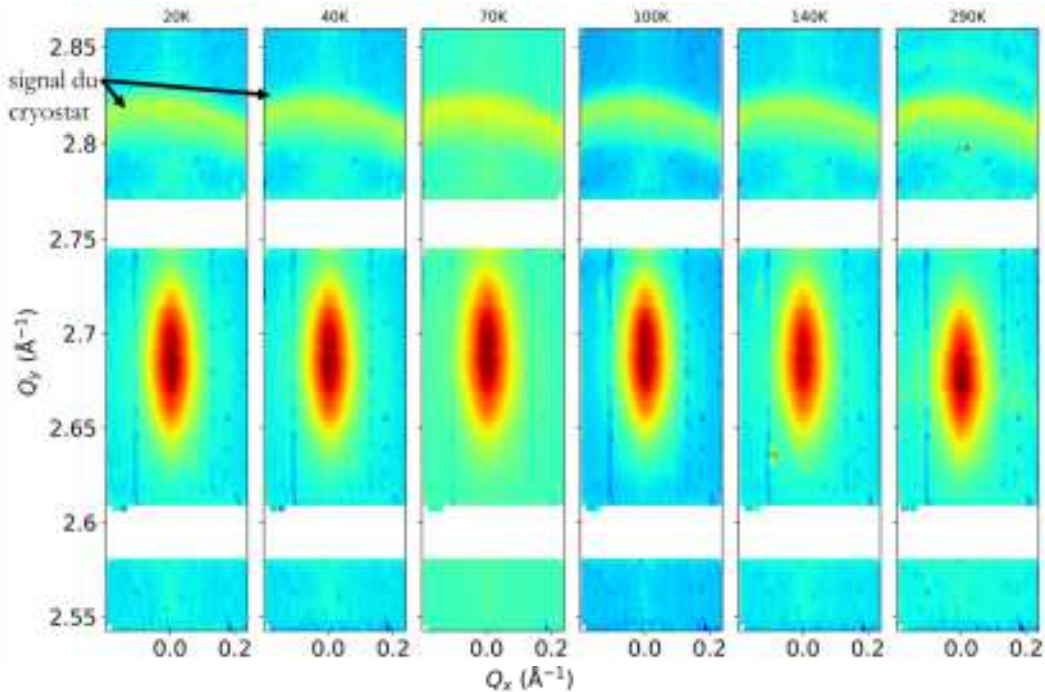


Figure 4.12 – Pics de diffraction de la famille de plans (0002) pour quelques températures.

Les figures 4.13(a)-(d) illustrent les variations thermiques des positions des pics de diffraction (0002), (30 $\bar{3}$ 0), (10 $\bar{1}$ 2) et (21 $\bar{3}$ 0) du film Mn_5Si_3 , respectivement. À partir de la variation de la norme du vecteur réciproque en fonction de la température pour le pic (0002), nous avons calculé la variation du paramètre c_{film} du Mn_5Si_3 en utilisant la relation $Q_{0002} = 2\pi/d_{0002}$. La figure 4.14(a) présente la variation du paramètre c du Mn_5Si_3 en fonction de la température. Nous avons observé deux transitions du paramètre c_{film} du Mn_5Si_3 . La première transition, à une température de $T_1 = 70\text{K}$, est clairement visible et a déjà été observée dans les cristaux massifs de Mn_5Si_3 dans des études antérieures [45, 58]. La deuxième transition, autour d'une température de $T'_2 = 225\text{K}$, est moins prononcée et n'a jamais été rapportée à notre connaissance.

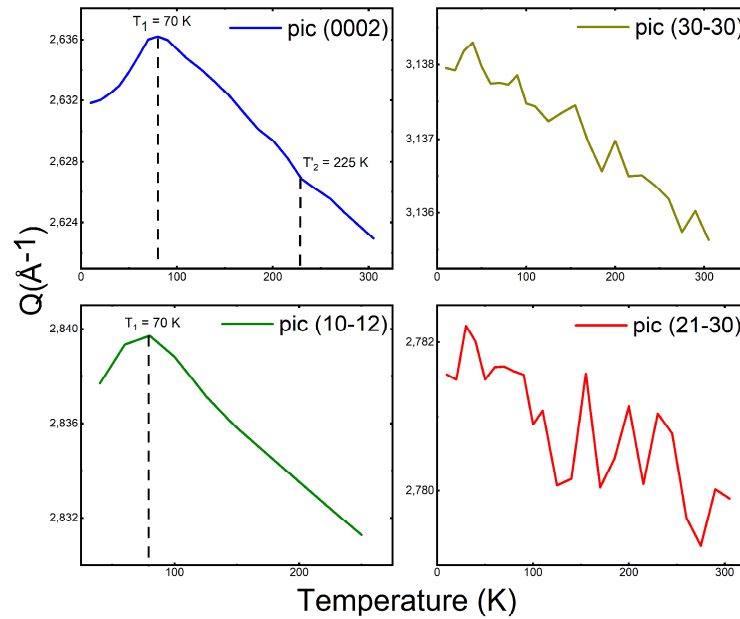


Figure 4.13 – Variation de la position des pics de (0002), (30 $\bar{3}$ 0), (21 $\bar{3}$ 0) et (10 $\bar{1}$ 2) en fonction de la température (K).

En revanche, si la tendance entre les variations de c dans le matériau massif et dans nos films minces est similaire, les valeurs diffèrent comme le montre la figure 4.14(a). Cela peut être dû à des contraintes induites par le substrat ou d'autres facteurs pouvant affecter les propriétés structurales des films minces et entraîner des différences par rapport au matériau massif.

En ce qui concerne les mesures en incidence rasante, elles ont été réalisées afin de caractériser les composantes des paramètres de maille dans le plan à l'aide des pics (30 $\bar{3}$ 0) et (21 $\bar{3}$ 0) de la phase Mn_5Si_3 . La figure 4.13 montre une légère variation de la position de ces pics par rapport aux familles de plans (0002), (0004) et (10 $\bar{1}$ 2), ce qui suggère que les paramètres dans le plan sont moins sensibles aux changements de température. Il est important de noter que le pic (10 $\bar{1}$ 2) dépend du paramètre c_{film} hors-plan, ce qui explique la variation nette observée autour de 70 K. Malheureusement, faute de points de mesure autour de 225 K, la transition T_2' n'a pas pu être observée (figure 4.13(c)). Le paramètre de maille a_{film} déduit à partir des profils d'intensité du pic (30 $\bar{3}$ 0) est représenté sur la figure 4.14(b). On constate que les variations du paramètre a_{film} du film sont négligeables par rapport à celles du paramètre c_{film} . De plus, les variations du paramètre a_{film} suivent celles du paramètre a_{Si} du substrat, ce qui indique une bonne épitaxie du film de Mn_5Si_3 sur le substrat de $Si(111)$, en accord avec les résultats des sections précédentes. En revanche, aucune transition du paramètre a_{film} n'a été observée, et ses valeurs sont plus grandes que celles du matériau massif, ce qui suggère que le film est légèrement en traction par rapport au substrat. On observe une tendance similaire pour la composante b_{film} à partir des résultats de diffraction en du plan (21 $\bar{3}$ 0) (voir figure 4.13(c)).

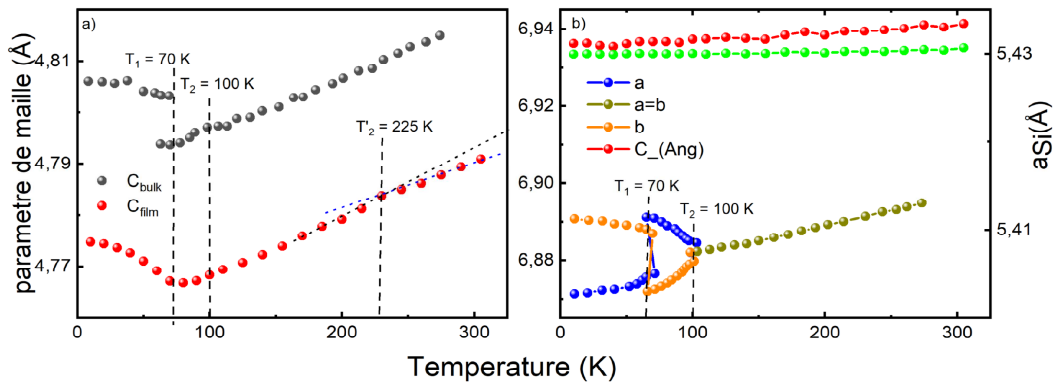


Figure 4.14 – Variation des paramètres de maille de Mn_5Si_3 en fonction de la température : (K) a) pour le paramètre c dans le cas du matériau Mn_5Si_3 massif (sphères noires) et des films minces (sphères rouges) en fonction de la température et b) pour les paramètres dans le plan dans le cas de Mn_5Si_3 en film (sphères rouges), du matériau massif a_{massif} (en bleu) et b_{massif} (en orange) et du silicium a_{Si} (sphères vertes).

En résumé, les résultats obtenus suggèrent que le film Mn_5Si_3 conserve une structure cristalline hexagonale sur toute la gamme de température étudiée. Par ailleurs, les observations des pics de diffraction ne montrent pas de “ scissions ” ou d’apparition de multiples pics qui seraient caractéristiques d’un changement de symétrie cristalline. Cette constatation est cohérente avec les résultats rapportés dans la littérature pour d’autres matériaux [258, 259], où un changement de symétrie cristalline est généralement accompagné de la formation de doublets ou de triplets de taches de diffraction. En effet, si un changement de symétrie cristalline avait eu lieu, comme cela est observé dans le matériau massif passant d’une symétrie monoclinique à orthorhombique puis à hexagonale avec l’augmentation de la température, cela se serait manifesté par l’apparition de plusieurs pics de diffraction supplémentaires correspondant aux différentes symétries cristallines. Pour illustrer ce point, des calculs basés sur les variations des paramètres a_{massif} et b_{massif} rapportés dans la référence [57] ont été réalisés. Ces calculs ont montré l’apparition d’une superposition de tâches de diffraction (représentées en ligne grise) lorsque la température passe de la température ambiante à 100 K, ce qui traduit le changement de symétrie cristalline d’hexagonale à orthorhombique (voir figure 4.15). Ensuite, ces tâches de diffraction se sépareraient progressivement en triplets de tâches de diffraction vers 70 K, indiquant une distorsion ortho-monoclinique.

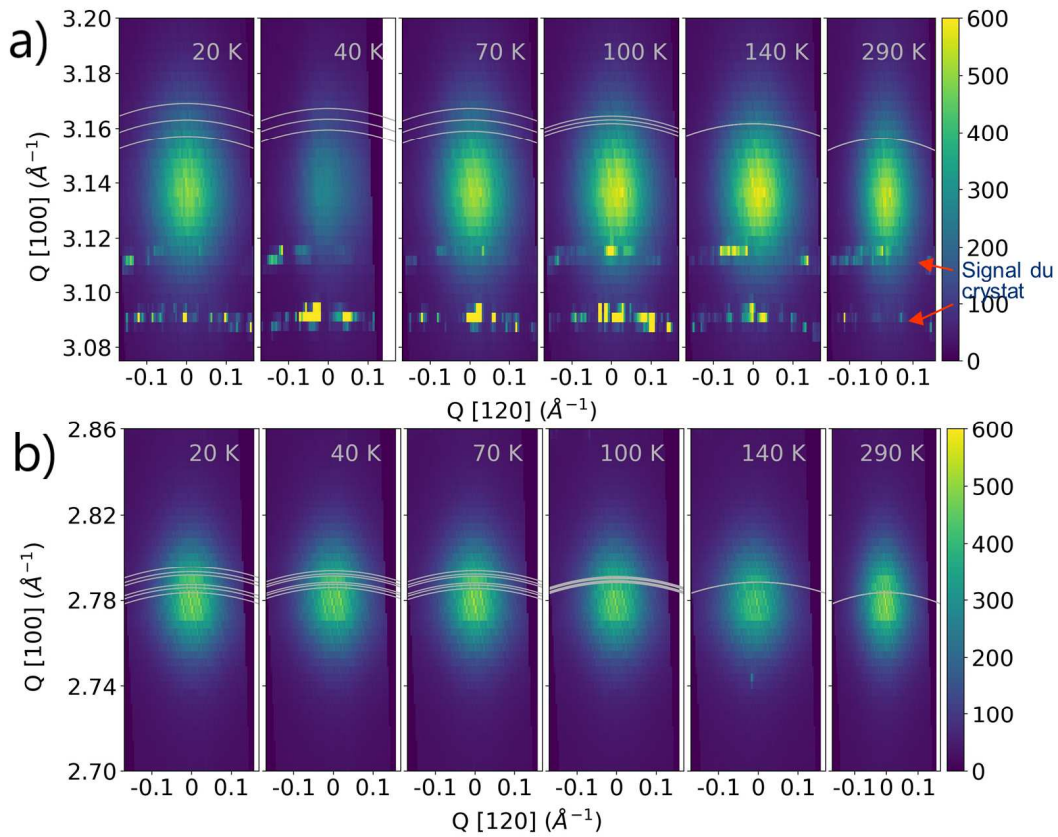


Figure 4.15 – Cartographie de diffraction des rayons x synchrotron de quelques points de mesure, de la famille de plans $(30\bar{3}0)$, $(21\bar{3}0)$ en fonction de la température, en (a) et (b), respectivement. Les lignes grises ont été obtenues par simulation à partir des données de la référence 3.31. Il apparaît clairement que les paramètres dans le plan Mn_5Si_3 ne subissent pas de distorsions importantes dues à un changement de symétrie cristalline.

À partir de la variation du paramètre de maille c_{film} entre 100 K et 300 K, nous avons estimé un coefficient de dilatation thermique moyen pour le film Mn_5Si_3 le long de la direction de croissance $[0001]$ de $23,6 \pm 0,3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$. Cette valeur est cohérente avec celle mesurée dans le Mn_5Si_3 massif [57], qui est de $21,5 \pm 0,4 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$. En comparaison, le coefficient de dilatation thermique du substrat de Si est de $2,5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$. Cette différence de coefficients de dilatation thermique entre le substrat de Si et le film Mn_5Si_3 peut induire une contrainte dans la structure épitaxiée. Ces contraintes relaxées peuvent conduire à la formation de dislocations dans le film comme observé dans la plupart des systèmes métal-oxyde [260].

En conclusion, les résultats des mesures de diffraction des rayons X (DRX) réalisées sur la ligne CRISTAL, combinées aux analyses structurales TEM, RHEED, EBSD et DRX (en laboratoire) suggèrent que le film mince de Mn_5Si_3 épitaxié sur $Si(111)$ conserve une structure hexagonale du groupe d'espace $P6_3/mcm$ à toutes les températures étudiées, de 20 K à 300 K. Ces résultats excluent la possibilité d'une transition de symétrie cristalline dans le film. De plus, il est important de noter qu'un film de Mn_5Si_3 avec reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ telle que observé, et une symétrie non hexagonale, serait impossible à croître de manière épitaxiale sur le substrat de $Si(111)$. En outre, les contraintes imposées par le substrat de $Si(111)$ jouent un rôle clé dans la structure du film, empêchant toutes transitions structurales de s'opérer dans le films minces. À

300 K, les paramètres dans le plan du film sont dilatés en moyenne de 0,29 % par rapport à ceux du matériau massif, tandis que le paramètre hors du plan du film est comprimé de -0,41 % par rapport à celui du matériau massif.

4.3 Paramètres de croissance et formation de phase

Dans cette partie, nous allons examiner l'influence des paramètres de croissance sur les propriétés structurales du film de Mn_5Si_3 épitaxié sur Si(111). Notre objectif est de comprendre les mécanismes de stabilisation de la phase Mn_5Si_3 et d'optimiser la qualité cristalline du film.

4.3.1 Influence de la température de dépôt et du rapport de flux entre Mn et Si

Une série de films minces de siliciures de manganèse a été élaborée par cô-dépôt de Mn et Si sur Si(111)-7×7, afin de trouver les conditions favorables à la formation de la phase Mn_5Si_3 sur silicium. Les jets d'atomes provenant des cellules de Mn et Si arrivent simultanément sur le substrat de Si(111). La rotation permanente du porte-échantillon durant le processus permet d'améliorer l'homogénéité des films obtenus (figure 4.2). La vitesse de dépôt de Si (ϕ_{Si}) a été fixée à $2 \text{ \AA} \cdot \text{min}^{-1}$, on a fait varier celle de Mn (ϕ_{Mn}) de 2 à $4 \text{ \AA} \cdot \text{min}^{-1}$ afin de balayer la zone de stœchiométrie relative à la formation de la phase Mn_5Si_3 , tout en évitant les problèmes liés au coefficient de collage et au taux de désorption, entre autres.

La température du substrat (T_d) est maintenue constante durant le dépôt. Nous avons exploré la croissance des films de siliciure pour T_d allant de la température ambiante à 400°C . Les échantillons ont ensuite été recuits dans certains cas *in situ* jusqu'à ce qu'un motif RHEED bien distinct apparaisse. La température de recuit pour cette série d'échantillons a été fixée à 300°C .

4.3.1.1 Analyse par RHEED des films de siliciure

Les analyses RHEED ont révélé une reconstruction de surface caractéristique de $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ dans la plupart des échantillons étudiés. En fonction des valeurs de T_d et ϕ_{Mn}/ϕ_{Si} , deux types de structures de surface avec des espacements spécifiques entre les tiges et des modulation d'intensité distinctes ont été observés : le premier type de structure est illustré dans les figures 4.16(b) et 4.16(e), et le second type est représenté dans les figures 4.16(c) et 4.16(f). Ces deux structures sont associées à la présence de deux composés distincts. Les paramètres de maille ont été déterminés en analysant les distances entre les tiges observées sur les motifs RHEED. Les valeurs obtenues sont cohérentes avec celles des phases Mn_5Si_3 et MnSi, suggérant la présence de ces deux composés à la surface des échantillons.

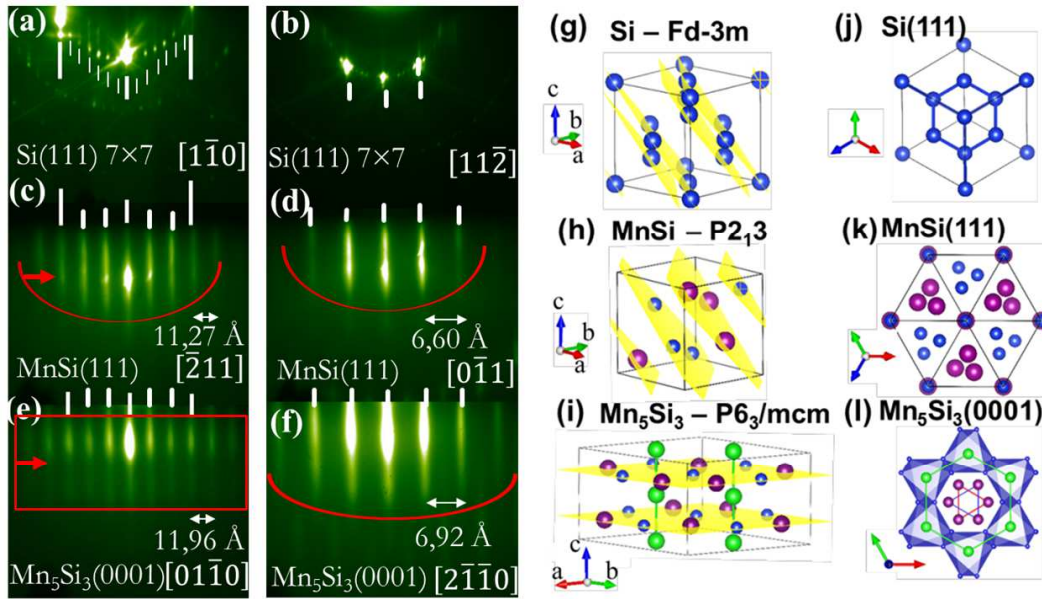


Figure 4.16 – Motifs RHEED pris le long des azimuts Si(111)- $[\bar{1}\bar{1}0]$ [(a);(b)et(c)] et des azimuts Si(111)- $[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]$ [(d);(e)et(f)]. (a) et (d) : clichés RHEED de la surface de Si(111)- (7×7) avant le côtéépôt de Mn et Si; (b) et (e) : motifs RHEED observés après co-dépôt d'un film épais d'environ 20 nm de Mn et Si à 300 °C. Une reconstruction de surface typique $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ est observée avec un espacement entre les tiges RHEED correspondant à 11,27 Å et 6,60 Å dans MnSi(111)- $[\bar{2}\bar{1}\bar{1}]$ et $[0\bar{1}\bar{1}]$, respectivement. (c) et (f) : une reconstruction similaire $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ est obtenue après un côtéépôt de Mn et Si à 170 °C et un recuit court jusqu'à 300 °C (échantillon 2). L'épaisseur de l'échantillon est d'environ 20 nm. Les distances extraites de l'espacement des tiges sont 11,96 Å et 6,92 Å pour Mn₅Si₃(0001)- $[0\bar{1}\bar{1}0]$ et $[2\bar{1}\bar{1}0]$, respectivement) sont caractéristiques de la phase Mn₅Si₃. (g), (h) et (i) : structures cristallines de Si, MnSi et Mn₅Si₃, respectivement. Les sphères bleues et violettes indiquent les positions des atomes de Si et du Mn (de type Mn₂ dans le cas du Mn₅Si₃). Les sphères vertes représentent les atomes de Mn de type Mn₁ du Mn₅Si₃. Les plans jaunes indiquent les plans perpendiculaires à la direction de croissance. (j), (k) et (l) : représentations schématiques des structures de Si, MnSi et Mn₅Si₃ le long de la direction de croissance (c'est-à-dire (111) pour Si et MnSi, et (0001) pour Mn₅Si₃). Les arcs de cercles en rouges illustrent les modulations d'intensités.

4.3.1.2 Analyse par DRX des films de siliciure

Outre cette caractérisation sensible à la surface, des analyses complètes de la structure cristalline des échantillons ont été réalisées par DRX à l'aide du diffractomètre à anode tournante.

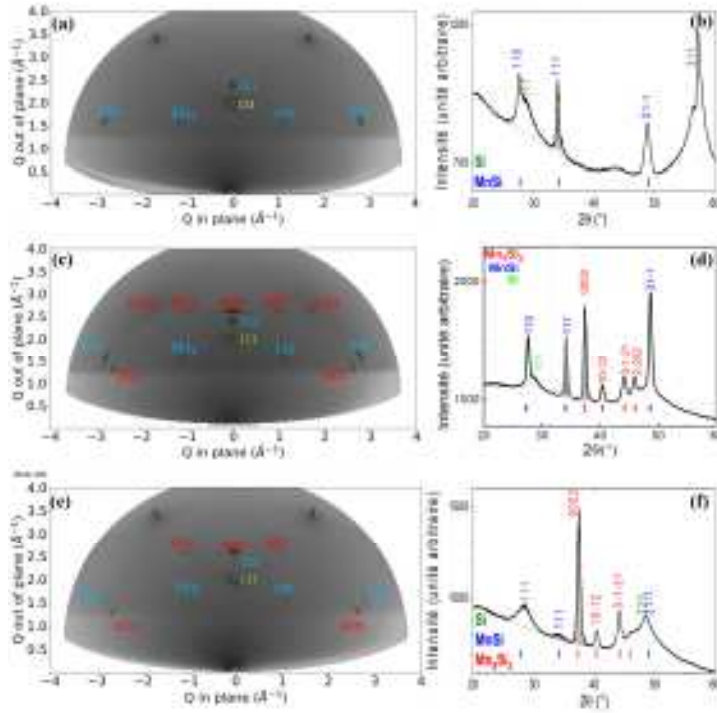


Figure 4.17 – (a), (c) et (e) : diagramme DRX-2D de films de MnSi (à $T_d = 250\text{ °C}$ et $\phi_{Mn}/\phi_{Si} = 1.2$), Mn_5Si_3 et MnSi (à $T_d = 250\text{ °C}$ et $\phi_{Mn}/\phi_{Si} = 1,6$) et Mn_5Si_3 et MnSi (à $T_d = 170\text{ °C}$ et $\phi_{Mn}/\phi_{Si} = 1,6$), respectivement. (b), (d) et (f) : profils intégrés des images de diffraction représentées en (a), (c) et (e), respectivement.

Les cartes de diffraction bidimensionnelle (DRX-2D) ainsi que leurs intégrations à rayon constant ($I=f(2\theta)$) ont révélé aussi la présence de deux phases épitaxiées, à savoir Mn_5Si_3 et MnSi (figure 4.17). Les résultats de DRX peuvent être utilisés pour déterminer la fraction volumique de chacune des phases de siliciures présentes dans un échantillon [261, 262]. En effet, l'intensité intégrée d'un pic de diffraction est proportionnelle à la fraction volumique du matériau correspondant. Selon les travaux des références [261, 262], l'intensité intégrée d'un pic de diffraction de la phase α peut être exprimée par l'équation :

$$I_\alpha = \frac{KR_\alpha C_\alpha}{2\mu_m} \quad (4.1)$$

où K est une constante, C_α est la concentration de la phase α , μ_m est le coefficient d'absorption des photons X par le matériau, et R_α est un terme dépendant de l'angle θ et défini par :

$$R = \frac{1}{V^2} [|F(hkl)|^2 p \left\{ \frac{1 + \cos^2(\theta)}{\sin^2(\theta) \cos(\theta)} \right\}] e^{-2M} \quad (4.2)$$

où V est le volume de la cellule unitaire de la phase, $F(hkl)$ est le facteur de structure, p est le facteur de multiplicité et e^{-2M} est un facteur qui dépend de $\frac{\sin(\theta)}{\lambda}$.

Ainsi, en utilisant ces équations, il est possible de déterminer la fraction volumique de la phase Mn_5Si_3 dans chaque échantillon et d'analyser son évolution en fonction des paramètres de dépôt T_d et ϕ_{Mn}/ϕ_{Si} . Pour cela, nous avons considéré les réflexions de Bragg (111) et (0002) de MnSi et Mn_5Si_3 respectivement, correspondant à la diffraction des plans parallèles à la surface du substrat de Si(111). Les profils $I = f(2\theta)$ ont été ajustés en utilisant des fonctions gaussiennes

pour déterminer les paramètres des pics tels que l'intensité maximale, l'aire sous les pics, la largeur à mi-hauteur (FWHM) et la position. Les facteurs de structure respectifs (95,2 et 34,1 pour Mn_5Si_3 et $MnSi$) ont été calculés à l'aide du logiciel de visualisation cristallographique VESTA [263]. La concentration des deux phases peut ainsi être déterminée à partir des rapports d'intensités :

$$\frac{I_{Mn_5Si_3}}{I_{MnSi}} = \frac{R_{Mn_5Si_3} C_{Mn_5Si_3}}{R_{MnSi} C_{MnSi}} \quad (4.3)$$

$$\text{où } C_{Mn_5Si_3} + C_{MnSi} = 100$$

En traçant les concentrations respectives en fonction des paramètres de dépôt T_d et ϕ_{Mn}/ϕ_{Si} pour une température de recuit T_r fixée à 300 °C, il est possible de relier les conditions de croissance à la formation des phases (figure 4.27(a)). Cette analyse permet de comprendre comment les paramètres de dépôt influencent la composition des films et d'optimiser les conditions de croissance pour favoriser la formation de la phase souhaitée à savoir Mn_5Si_3 .

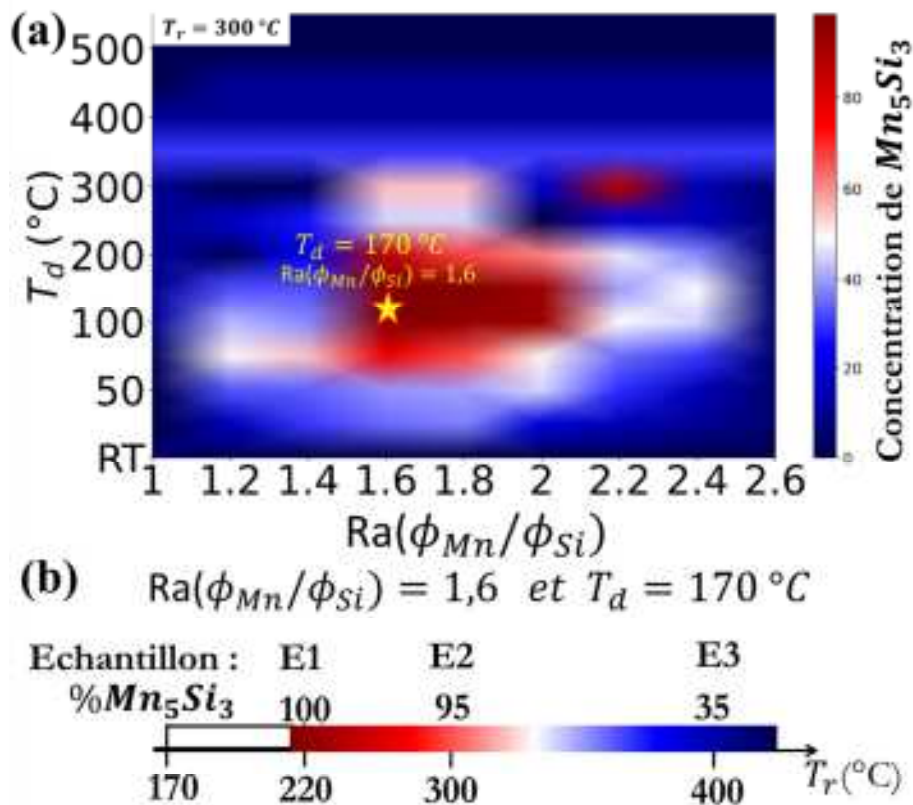


Figure 4.18 – (a) Proportion de Mn_5Si_3 dans le film mince en fonction de la température du substrat T_d pendant la croissance et du rapport de flux Mn/Si (ϕ_{Mn}/ϕ_{Si}). La couleur rouge (bleue) indique 100 % de Mn_5Si_3 ($MnSi$). (b) Effet de T_r sur la concentration de Mn_5Si_3 dans des couches minces développées avec $\phi_{Mn}/\phi_{Si} = 1,67$ et $T_d = 170$ °C. Les échantillons spécifiques étudiés à la section 1.3.2 sont représentés sur ce graphique

4.3.1.3 Bilan des conditions de croissance T_d et ϕ_{Mn}/ϕ_{Si}

Les échantillons les plus riches en Mn_5Si_3 ont été obtenus avec un rapport de flux ϕ_{Mn}/ϕ_{Si} d'environ 1,6, qui est proche du rapport stœchiométrique. Cette zone correspond à une concentration atomique en Si de 37,5 %. Tout écart par rapport à cette stœchiométrie idéale pour Mn_5Si_3 favorise la formation de la phase MnSi, comme on peut l'observer sur la figure 4.27(a). Dans les échantillons où il y a un déficit en Mn par rapport à la stœchiométrie, mais dont ϕ_{Mn}/ϕ_{Si} est proche de "1" (figure 4.17(c)), la formation de MnSi est privilégiée et peut se produire soit pendant la croissance ou après un recuit doux (généralement inférieur à 200 °C). Dans les films très riches en Mn, avec une température de dépôt T_d inférieure à 200 °C, le motif RHEED est diffus (comme celui des figures 4.4k et 4.4(m) même après un dépôt de plus de 20 nm, ce qui indique la présence d'une couche amorphe. L'obtention d'une phase cristalline, généralement MnSi, nécessite une étape de recuit autour de 350-400 °C. En effet, avec l'excès de Mn, la quantité de silicium suffisante pour la formation d'un siliciure nécessitera un recuit à haute température activant la diffusion à partir du substrat et l'enrichissement local en Si. On se rapproche ainsi des conditions d'un dépôt par SPE. Et l'observation de la phase MnSi, est cohérente avec les résultats de croissance par SPE de siliciures de manganèse rapportés dans les références [101, 102]. En revanche, lorsque la température de dépôt T_d est supérieure à 200 °C, il est possible qu'une phase (généralement MnSi aussi), se forme avant la fin du co-dépôt, éliminant ainsi le besoin d'un recuit post-dépôt. Cela est similaire à un dépôt de manganèse sur substrat de Si par RDE [101, 102].

Les échantillons les plus riches en Mn_5Si_3 ont été obtenus avec une température de dépôt d'environ 170 °C. Lorsque la température de dépôt T_d dépasse 200 °C avec un rapport de flux stœchiométrique, la formation de MnSi se produit en raison d'une diffusion non négligeable du silicium, qui enrichit localement l'interface en silicium. Cela entraîne un basculement de l'équilibre thermodynamique vers une zone où l'enthalpie effective de formation de Mn_5Si_3 devient plus élevée que celle de MnSi. Le motif RHEED associé est un mélange de croissance monocristalline puis polycristalline (figure 4.19). En effet, au début du co-dépôt, la première couche, qui est du Mn_5Si_3 , présente une croissance monocristalline. Au-delà d'une certaine épaisseur moyenne de 5 à 10 nm, des anneaux de diffraction caractéristiques d'une surface polycristalline apparaissent, traversant les tiges de diffraction qui sont spécifiques de la phase MnSi.

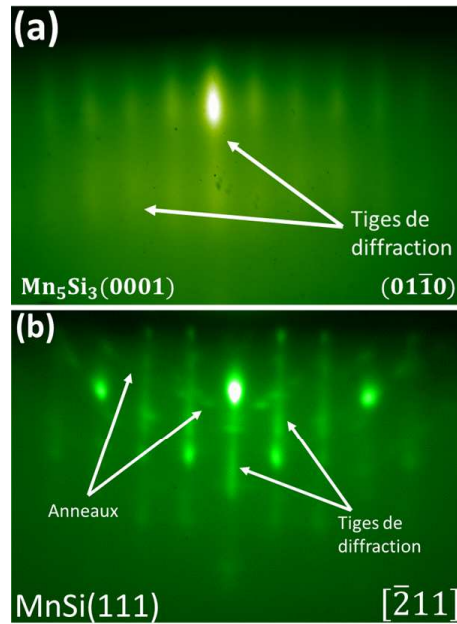


Figure 4.19 – Motifs RHEED pris le long des azimuts Si(111)- $[\bar{1}\bar{1}0]$ d'un échantillon avec un rapport stœchiométrique idéal pour la phase Mn_5Si_3 , et une température de dépôt $T_d = 300$ °C : (a) les premiers nm de couches Mn-Si déposés montrent la croissance de la phase Mn_5Si_3 . Au-delà de 5-10 nm, le RHEED est caractéristique de la phase MnSi, avec apparition d'anneaux de diffraction typiques d'un composé polycristallin.(b)

Pour des températures de dépôt inférieures à 150 °C, un recuit plus long (supérieur à 300 °C) est nécessaire pour obtenir un motif RHEED, indiquant la formation d'une phase cristalline, soit Mn_5Si_3 lorsque ϕ_{Mn}/ϕ_{Si} est proche de 1,6, soit MnSi lorsque l'on s'éloigne de cette valeur. Une température de dépôt de 170 °C s'est avérée être le meilleur compromis, permettant à la fois la nucléation du composé Mn_5Si_3 avec des pourcentages supérieurs à 95 %, tout en limitant la diffusion du silicium.

En conclusion, les conditions idéales pour la formation de la phase Mn_5Si_3 sont une température de dépôt de 170 °C et un rapport de flux ϕ_{Mn}/ϕ_{Si} de 1,6. Cependant, pour améliorer la cristallinité des films obtenus après co-dépôt (figure 4.20), une étape de recuit est nécessaire. Afin d'optimiser cette étape de recuit, une étude systématique des propriétés structurales des films de Mn-Si a été réalisée en fonction de la température de recuit T_r pour un rapport de flux ϕ_{Mn}/ϕ_{Si} de 1,6. Cette étude permet d'identifier les mécanismes de formation de phase et d'améliorer la qualité cristalline des films obtenus.

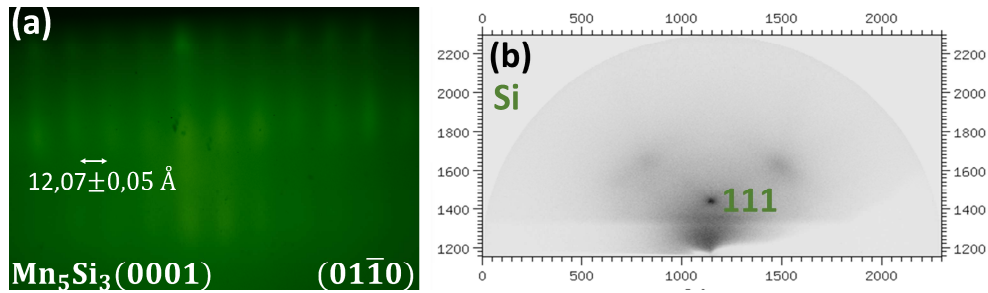


Figure 4.20 – (a) Motif RHEED pris le long des azimuts Si(111)- $[1\bar{1}0]$ d'un échantillon avec un rapport stœchiométrique idéal pour la phase Mn_5Si_3 , et une température de dépôt $T_d = 170^\circ\text{C}$. Il est caractéristique de la phase Mn_5Si_3 , mais cependant traduit une faible qualité cristalline. (b) Diagramme de diffraction *ex situ* obtenu à l'aide de l'anode tournante. Seul le pic (111) du substrat de Si est visible, ce qui traduit que la couche mince est à l'état amorphe, d'où une quasi-absence de cristallinité du film déposé.

4.3.2 Influence de la température de recuit

Pour étudier l'effet de la température de recuit (T_r) sur la cristallinité des films de Mn_5Si_3 , des échantillons ont été préparés avec une température de dépôt (T_d) de 170°C et un rapport de flux Mn/Si ($\phi_{\text{Mn}}/\phi_{\text{Si}}$) de 1,6. La température de recuit a été variée en réalisant une montée en température avec une vitesse de chauffe moyenne d'environ $20^\circ\text{C}/\text{min}$ dans le système de dépôt par épitaxie par faisceau moléculaire (MBE) et $5^\circ\text{C}/\text{min}$ dans l'équipement de diffraction des rayons X (DRX) équipé d'un four intégré pour des mesures *in situ*. Cette étude permettra d'analyser l'influence de la température de recuit sur les propriétés structurales des films de Mn_5Si_3 formés.

4.3.2.1 Effet de la température de recuit sur les propriétés structurales

Étape I : Film Mn-Si recuit à 220°C

Après co-dépôt de Mn et Si, une étape de recuit jusqu'à 220°C a considérablement amélioré la cristallinité, comme le montre les figures 4.21(a) et 4.21(b). Nous nommons cet échantillon **E1**.

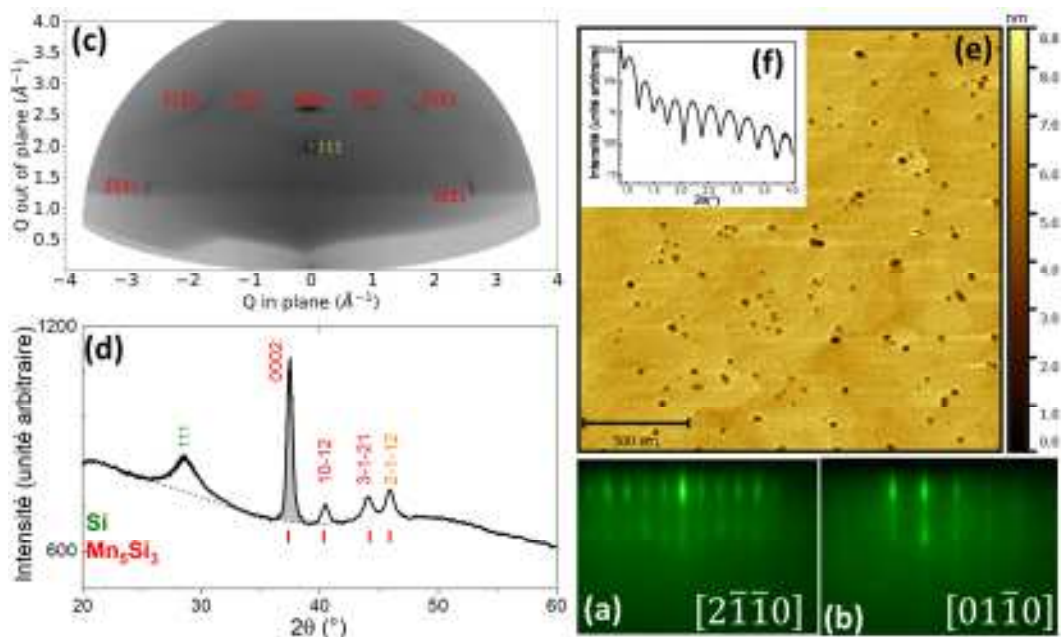


Figure 4.21 – Propriétés structurales de couches minces de siliciures de Mn et Si ne contenant que la phase Mn_5Si_3 (E1) obtenus avec $T_d = 170^\circ\text{C}$ et $\phi_{\text{Mn}}/\phi_{\text{Si}} = 1,67$ et avec un recuit à 220°C . (a) et (b) diagrammes RHEED de la surface pris le long des directions correspondantes aux azimuts respectifs $[2\bar{1}\bar{1}0]$ et $[01\bar{1}0]$. (c) et (d) Cartographie DRX et son profil intégré, respectivement. (e) Image AFM correspondant à une rugosité moyenne de $0,9\text{ nm}$, et (f), XRR indiquant une épaisseur d'environ 19 nm .

Le diagramme 2D présenté dans la figure 4.21(c) montre des réflexions de Bragg sous la forme d'arcs de cercle d'environ $\pm 5^\circ$, ce qui suggère une désorientation moyenne des grains par rapport à la direction de croissance (l'axe c de la phase Mn_5Si_3). Les constantes de réseau dans le plan et hors du plan, obtenues à partir des mesures de DRX et du RHEED, sont respectivement $a_{\text{film}} = (6,94 \pm 0,02)\text{ \AA}$ et $c_{\text{film}} = (4,78 \pm 0,02)\text{ \AA}$. Malgré un désaccord de $+3,7\%$ dans les paramètres de maille entre Mn_5Si_3 et $\text{Si}(111)$, la structure semble presque relaxée à température ambiante. Une rugosité de surface de $0,9\text{ nm}$ a été mesurée à l'aide de l'AFM (figure 4.21(e)). Les résultats de la réflectivité des rayons X (XRR) (figure 4.21(f)) montrent des oscillations bien définies, même à des angles d'incidence élevés, ce qui indique une faible rugosité de surface et d'interface $\text{Mn}_5\text{Si}_3(0001)/\text{Si}(111)$, ce qui est confirmé par les résultats par TEM.

Les images AFM révèlent la présence de piqûres à la surface de l'échantillon. Une étude de la couche tampon de Si sur $\text{Si}(111)$ (présenté au chapitre 3, section 3.2.3.2 a également montré la présence de piqûres similaires. Les deux images AFM, celle de la couche tampon de Si sur substrat Si (figure 3.13(b)) et celle de l'échantillon contenant les films de siliciure (figure 4.21(e)), ont montré une densité de piqûres similaire, avec environ (700 ± 15) piqûres dans une zone de $25\text{ }\mu\text{m}^2$, correspondant à un pourcentage surfacique d'environ $(1,20 \pm 0,05)\%$. Il est donc difficile d'établir un lien direct entre la présence de ces piqûres et la formation de siliciure, contrairement à ce qui a été rapporté dans une étude antérieure [25]. Dans notre cas, les piqûres se forment lors de l'étape de dépôt de la couche tampon et peuvent être attribuées à la préparation de la surface (section 3.2.3.2).

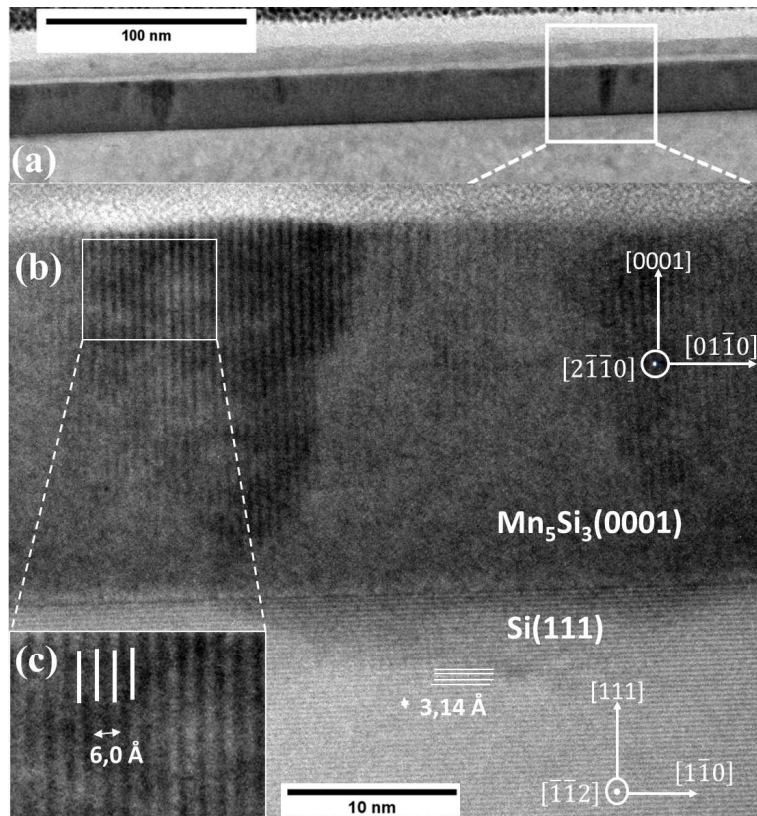


Figure 4.22 – (a) Image TEM à faible grossissement d’une couche de Mn_5Si_3 d’environ 20 nm d’épaisseur. (b) Images TEM haute-résolution autour de l’interface de la même couche et (c) zoom sur les colonnes atomiques dans un grain de Mn_5Si_3 .

Les figures 4.22(a) et 4.21(b) mettent en évidence deux couches distinctes de contraste différent sur le substrat de Si. Une couche de faible épaisseur (quelques nm) près de l’interface ne présente pas de rangées atomiques discernables, ce qui est caractéristique d’une phase amorphe. Une autre couche présente deux zones cristallines de forme conique, orientées le long de l’axe de zone $Si(111)-[11\bar{2}]$, avec des zones à faible contraste entre elles où les rangées d’atomes sont à peine visibles. Ceci est attribué à une légère désorientation de cette partie de l’échantillon. L’interface avec le substrat est nette à l’échelle atomique. La distance entre les plans verticaux (appartenant à la famille des plans (100)), représentée sur la figure 4.22(c), correspond à la phase Mn_5Si_3 . Cela est parfaitement cohérent avec les relations d’épitaxie établies dans la section 4.2 pour un échantillon de haute qualité cristalline, bien que dans ce cas, aucune résolution atomique n’ait été observée dans la phase près de l’interface $Si(111)/Mn_5Si_3$. En d’autres termes, l’épitaxie de Mn_5Si_3 ne semble pas débuter à l’interface. Au sommet de la couche, les colonnes atteignent une largeur d’environ 15 nm. En résumé, la caractérisation HRTEM révèle un film mince composé de grains légèrement désorientés, en accord avec la légère mosaïcité observée par DRX. La phase $MnSi$ n’a été détectée par aucune des techniques de caractérisation dans cet échantillon.

Étape II : Film Mn-Si recuit à 300 °C

À mesure que la température de recuit augmente jusqu’à 300 °C, on observe une amélioration significative de la qualité cristalline et de la rugosité de surface du film Mn_5Si_3 (échantillon

E2), comme le montrent les clichés RHEED avec des tiges plus brillantes, plus fines et plus longues (voir figure 4.5 et figure 4.16(c et f)). Les résultats de l'étude structurale présentés dans la section 4.2 correspondent à l'échantillon **E2**.

La diffraction des rayons X (DRX) confirme cette amélioration de la cristallinité avec des taches de diffraction bien définies et plus rondes pour Mn_5Si_3 , ce qui indique une absence de désorientation des grains par rapport à ce qui était observé dans l'échantillon **E1**. Le film devient monocristallin avec peu, voire pas de joints de grains. De plus, l'échantillon n'est plus monophasé et contient, en plus de Mn_5Si_3 , une faible quantité du composé $MnSi$, estimée à environ 4 % selon la méthode décrite dans la section 4.3.1.2.

De manière surprenante, malgré une différence d'environ +7 % dans les paramètres de maille entre les couches de $MnSi$ et Mn_5Si_3 , qui sont quasi-relaxées, $MnSi$ agit comme une "couche de nucléation" pour le composé Mn_5Si_3 et favorise la croissance d'un film mince monocristallin de Mn_5Si_3 . L'interface ondulée entre $MnSi$ et Mn_5Si_3 permet d'atténuer en grande partie le désaccord important de maille entre les deux réseaux.

Étape III : Film Mn-Si recuit à 400 °C

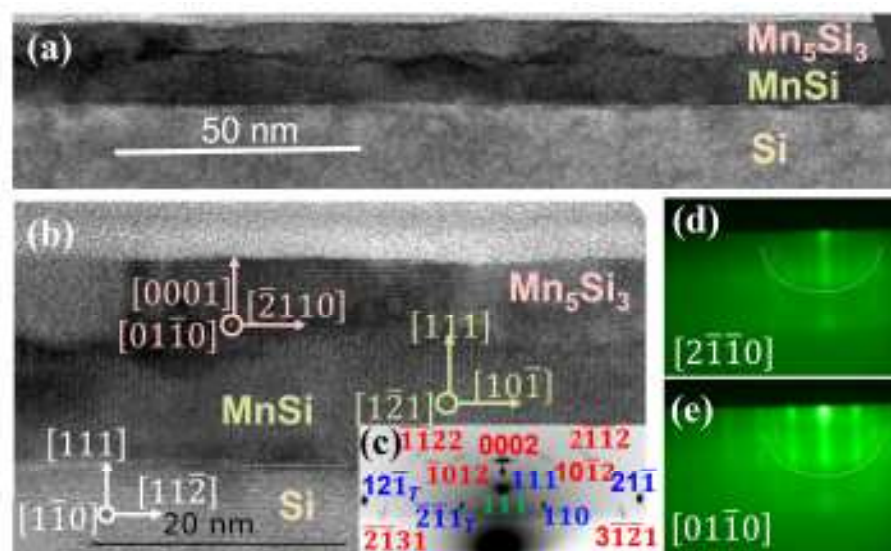


Figure 4.23 – (a) Image HRTEM à faible grossissement en coupe transverse et (b) zoom autour de l'interface d'un film de 17 nm d'épaisseur (échantillon **E3**), fabriqué avec $T_d = 170$ °C et $\phi_{Mn}/\phi_{Si} = 1,6$, puis recuit jusqu'à 400 °C. (c) Cliché de DRX-2D correspondant, révélant un film de $MnSi$ cristallin et une couche texturée de Mn_5Si_3 . (d) et (e) Diagrammes RHEED de la surface finale pris le long des azimuts $Mn_5Si_3(0001)$ - $[2\bar{1}10]$ et $[01\bar{1}0]$, respectivement. Des tâches plus claires sont réparties sur un demi-cercle indiqué par la ligne pointillée, ce qui indique la présence de grains légèrement désorientés.

Un recuit à une température de 400 °C (échantillon **E3**) entraîne une augmentation de la teneur en $MnSi$, comme le montrent les images HRTEM des figures 4.23(a) et 4.23(b). Cela s'accompagne d'une détérioration de la cristallinité de Mn_5Si_3 , comme le montrent les pics de diffraction en forme d'arcs de cercle sur la carte 2D-DRX (figure 4.17(c)).

Les images RHEED correspondantes (figures 4.23(d) et 4.23(e)) montrent des motifs de diffraction de surface typiques de la phase Mn_5Si_3 avec l'apparition d'anneaux de faible intensité passant par des points brillants. Cela indique une diminution significative de la taille des grains et marque la transition vers une structure polycristalline.

Les images HRTEM confirment à la fois la présence prépondérante de la phase MnSi, dont la qualité cristalline est excellente, et la détérioration de la cristallinité de Mn_5Si_3 . L'interface entre le substrat et le film est toujours visible mais sensiblement moins abrupte qu'auparavant (figures 4.7 et 4.23). Cela suggère une interdiffusion autour de l'interface. Les grains de Mn_5Si_3 , d'une largeur d'environ 20 nm, se forment à partir de l'interface ondulée $MnSi(111)/Mn_5Si_3(0001)$. La structure Mn_5Si_3 est texturée, avec l'axe c toujours préférentiellement orienté le long de la direction [111] du substrat de Si. Un recuit plus long, au-delà de 400 °C, entraîne ainsi la formation d'un film mince complet de MnSi, comme cela a déjà été rapporté dans la référence [100].

4.3.2.2 Formation et séquence d'apparition de phases dans les couches minces de Mn-Si

Des mesures de DRX *in situ* en fonction de la température ont été réalisées pour étudier la séquence des phases lors de la réaction d'un film déposé sur un substrat de Si. Les mesures comprennent plusieurs diffractogrammes, chacun correspondant à une température et à un temps de recuit spécifique.

Dans notre cas, la rampe de température du four est de 5°C/min, allant de 20°C à 550°C. Les spectres DRX sont enregistrés tous les 5°C à partir de 100°C, car aucune variation significative n'est observée dans le diagramme DRX entre la température ambiante et 100°C. Il est important de noter que les valeurs de température relevées par les thermocouples du diffractomètre Empyrean et de notre MBE ne sont pas absolues et qu'il existe une erreur associée à la lecture de température de 150°C. En réalisant ces mesures à différentes températures, nous pouvons suivre l'évolution des phases dans le film et déterminer la séquence dans laquelle elles se forment. Cela nous permettra d'optimiser la température de recuit pour obtenir la phase souhaitée dans le film déposé et de mettre en évidence les mécanismes de formation de phase. Nous avons développé un programme en Python pour combiner tous les spectres enregistrés et créer une représentation graphique en trois dimensions (vue planaire). Cette représentation permet de visualiser l'évolution de la structure cristalline du film en fonction de la température de recuit. L'axe horizontal représente l'angle de diffraction 2θ , dans une plage allant de 20° à 60°. L'axe vertical représente la température, tandis que les intensités diffractées sont indiquées par une échelle de couleur allant du bleu (intensité faible) au rouge (intensité élevée). Afin d'améliorer la clarté, nous avons éliminé le fond continu des spectres avant la transformation en carte d'intensité de diffraction. Notre programme offre également la possibilité d'ajuster un pic quelconque à une température donnée en utilisant une fonction gaussienne. Cela permet d'extraire des paramètres tels que la position du pic, la largeur à mi-hauteur (FWHM), l'aire sous le pic et l'intensité maximale.

Différents échantillons ont été étudiés et sont présentés sur le tableau suivant :

Table 4.1 – Tableau récapitulatif des différents échantillons mesurés par DRX en fonction de la température de recuit.

Échantillon	Type de Substrat	T _d (°C)	ϕ_{Mn}/ϕ_{Si}	Épaisseur (nm)
Echantillon-4 (E4)	Si(111)	RT(température ambiante)	Dépôt de Mn(ϕ_{Mn})	56,2
Echantillon-5 (E5)	Si(111)	170	1,67	40
Echantillon-6 (E6)	SiO ₂ (100)	RT	1,67	40
Echantillon-7 (E7)	Sn/Si(111)	217	1,67	40

4.3.2.2.1 Formation de phases en SPE

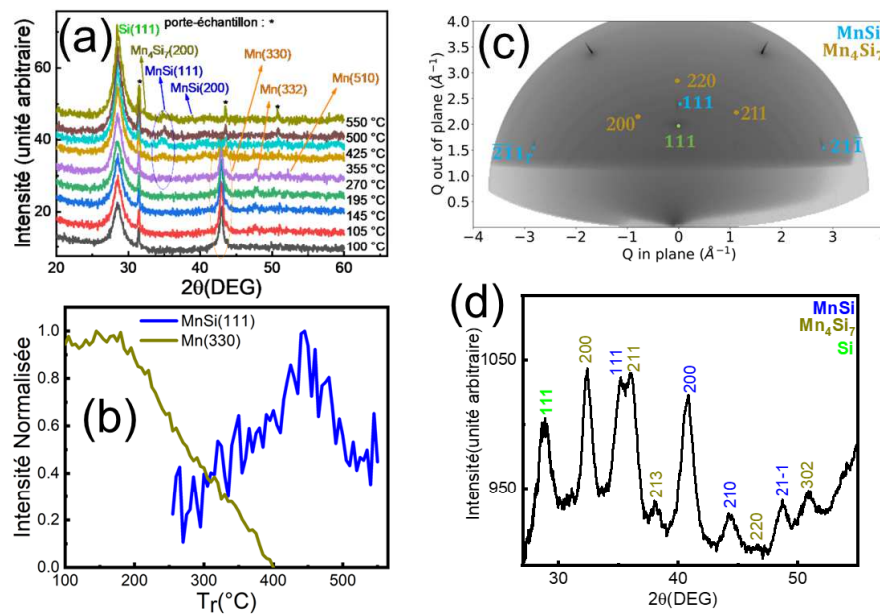


Figure 4.24 – (a) Spectres DRX pour quelques températures de recuit T_r (°C), d'un échantillon de 56,2 nm de Mn sur Si(111) (échantillon E4). (b) Variation des aires normalisées des pics Mn-(330) et MnSi-(111). Pour chaque pic, l'aire normalisée a été obtenue en ajustant le pic par une fonction gaussienne, en intégrant l'aire sous ce pic, et en divisant le résultat par la valeur maximale. (c) Diagramme de DRX *ex situ* réalisé à température ambiante avec l'anode tournante de l'échantillon E4, après l'étape ayant des recuits isochrones jusqu'à 550 °C. (d) Profils des intensités intégrées pour un même rayon sur l'image de diffraction représentée en (c).

L'échantillon E4 est un film de manganèse d'une épaisseur de 56,2 nm déposé à température ambiante sur un substrat de Si(111)-7 × 7 et recuit dans le diffractomètre. Cette expérience est similaire à celles réalisées par épitaxie à phase solide (SPE) et rapportées dans les références [98, 261, 264]. La figure 4.24(a) présente quelques spectres de DRX obtenus pour différentes températures de recuit T_r. La figure 4.25 présente le diagramme en vue planaire regroupant tous

les spectres de DRX enregistrés.

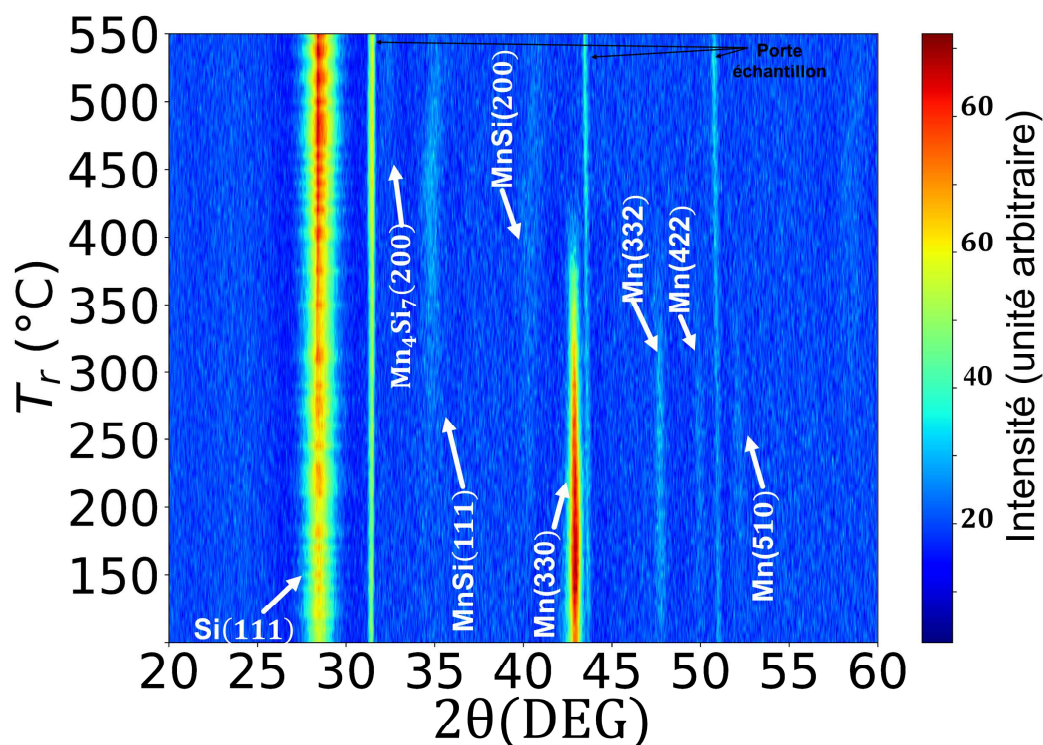


Figure 4.25 – Diagramme en vue planaire des spectres de DRX de l'échantillon 4.

Au début de la rampe, nous observons des pics à des angles de diffraction de 28,5°, 43,5° et 47,9°, correspondant respectivement aux réflexions (111) du substrat de Si, (330) et (332) du manganèse (Mn). Vers 170 °C, on observe une cristallisation complète des zones amorphes du film de Mn déposé à température ambiante, ce qui se manifeste par l'apparition des réflexions (422) et (510) à des angles de 50,1° et 52,4° respectivement. Aux alentours de 220 °C, les pics du Mn deviennent moins intenses. En même temps, on observe la nucléation progressive de la phase MnSi avec l'apparition des réflexions (111) et (200). Cette formation de la phase MnSi est due à une interdiffusion entre le film de Mn et le substrat de Si. La phase MnSi se trouve en compression, ce qui se manifeste par un écart des positions des réflexions (111) et (200) par rapport au MnSi massif. Cette phase reste stable jusqu'à 450 °C. Vers 350 °C, les pics du Mn commencent à être moins intenses et disparaissent complètement vers 425 °C, indiquant la consommation totale du film de Mn (figure 4.24(b)). Ainsi, à des températures élevées, la phase MnSi devient la seule phase présente dans l'échantillon. Cependant, vers 500 °C, le pic de (200) de Mn_4Si_7 apparaît. Il est évident que cette phase se développe en consommant le film de MnSi, comme en témoigne la diminution de l'aire normalisée du pic (111) de MnSi autour de 500 °C (voir figure 4.28)(b).

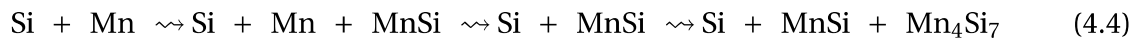
En résumé, lors de la croissance par la méthode SPE avec un recuit jusqu'à 550 °C, la phase MnSi est la première à se former, consommant entièrement le Mn. Au-delà de 500 °C, la phase Mn_4Si_7 commence à se former. La phase MnSi se forme à l'interface entre le film de Mn et le substrat de Si en raison de l'interdiffusion des atomes de silicium depuis le substrat. Cette observation est cohérente avec les résultats précédemment rapportés dans des études sur la siliciurisation par SPE [98, 261, 264]. Cette phase MnSi croît vers l'interface Mn/MnSi en consommant le film de

Mn.

Ce comportement se distingue du système $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}$ où au contraire la phase Mn_5Ge_3 est la plus stable des phases et nucléée directement sur Ge en SPE [251]. Par conséquent, nous pouvons conclure expérimentalement que MnSi est aussi la phase la plus stable du couple binaire Mn-Si.

L'échantillon a été ensuite caractérisé par DRX *ex situ* à température ambiante à l'aide du diffractomètre à anode tournante, qui offre une sensibilité élevée et la possibilité de cartographier l'espace réciproque, ce qui permet une meilleure étude de la structure cristalline des phases présentes. Le cliché de diffraction (figure 4.24(c)) et son profil d'intensité $I(2\theta)$ (figure 4.24(d)) révèlent aussi la présence de phases riches en silicium, à savoir Mn_4Si_7 et $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$. La formation de cette phase s'explique par le fait qu'après la consommation complète du film de Mn, l'épaisseur de MnSi cesse d'augmenter, la diffusion de Si du substrat vers l'interface MnSi/Si fait basculer l'équilibre vers la nucléation de phase riche en Si. L'apparence polycristalline des couches de Mn_4Si_7 et $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$ est indiquée par la présence de taches de diffraction en forme d'arc de cercle dans le diagramme DRX (figure 4.24(c)). Cela suggère que ces phases sont constituées de multiples domaines cristallins orientés de manière aléatoire, donnant lieu à une diffraction diffuse plutôt qu'à des pics de diffraction nets. En revanche, la phase MnSi apparaît monocristalline. En outre, la technique de SPE n'est clairement pas adaptée pour la nucléation de la phase Mn_5Si_3 , justifiant ainsi le choix initial de ne pas utiliser cette technique pour faire croître des couches minces monocristallines de Mn_5Si_3 de haute qualité sur des substrats Si(111).

La séquence d'apparition des phases lors de la réaction d'une couche de Mn déposée à température ambiante sur Si(111) pendant une rampe de montée en température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ est donc la suivante :



Cette équation n'a pas été équilibrée car elle ne représente pas une équation chimique formelle. Au lieu de cela, elle offre une représentation qualitative des différentes phases présentes pendant le processus de recuit.

4.3.2.2 Étapes de croissance par co-dépôt d'un film de Mn-Si sur la surface de Si(111)

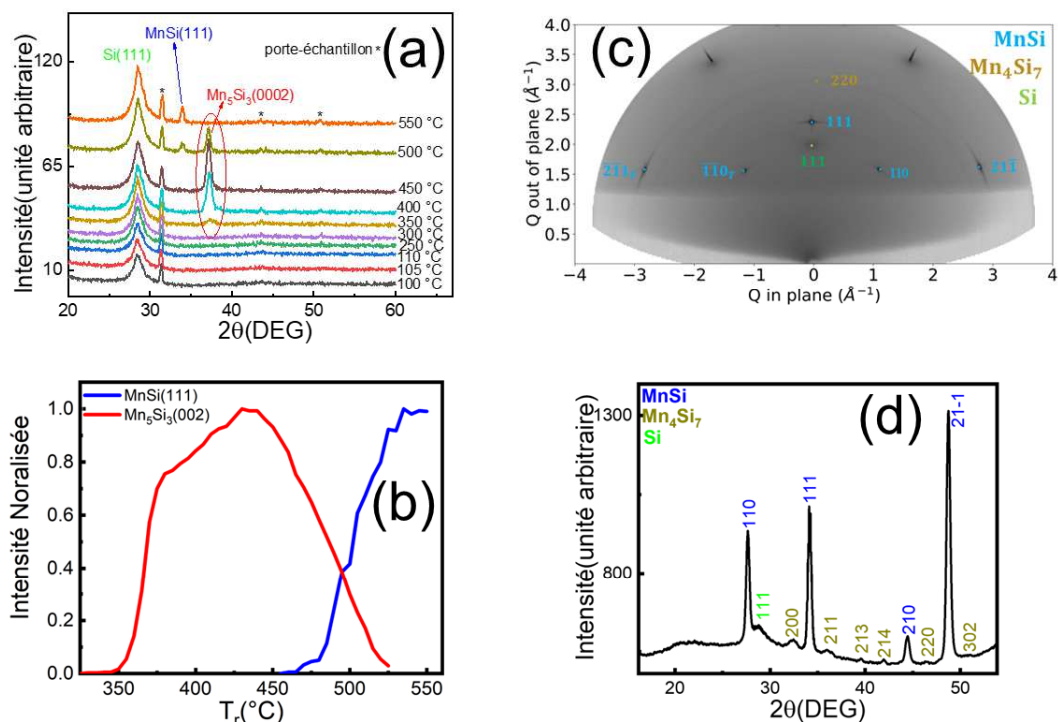


Figure 4.26 – (a) Spectres DRX pour quelques températures de recuit T_r (°C), d'un échantillon de 40 nm de couche Mn-Si sur Si(111) (échantillon **E5**). (b) Variation des aires normalisées des pics Mn₅Si₃-(0002) et MnSi-(111). Pour chaque pic, l'aire normalisée a été obtenue en ajustant le pic par une fonction gaussienne, en intégrant l'aire sous ce pic, et en divisant le résultat par la valeur maximale. (c) Diagramme de DRX *ex situ* réalisé à température ambiante avec l'anode tournante de l'échantillon **E5**, après l'étape ayant des recuits isochrones jusqu'à 550 °C. (d) Profils des intensités intégrées pour un même rayon sur l'image de diffraction représentée en (c).

Nous étudions ici la formation des phases lors du recuit d'un co-dépôt réalisé dans les conditions type ($\phi_{\text{Mn}}/\phi_{\text{Si}} = 1,67$ et $T_d = 170$ °C). Cet échantillon est appelé **E5**.

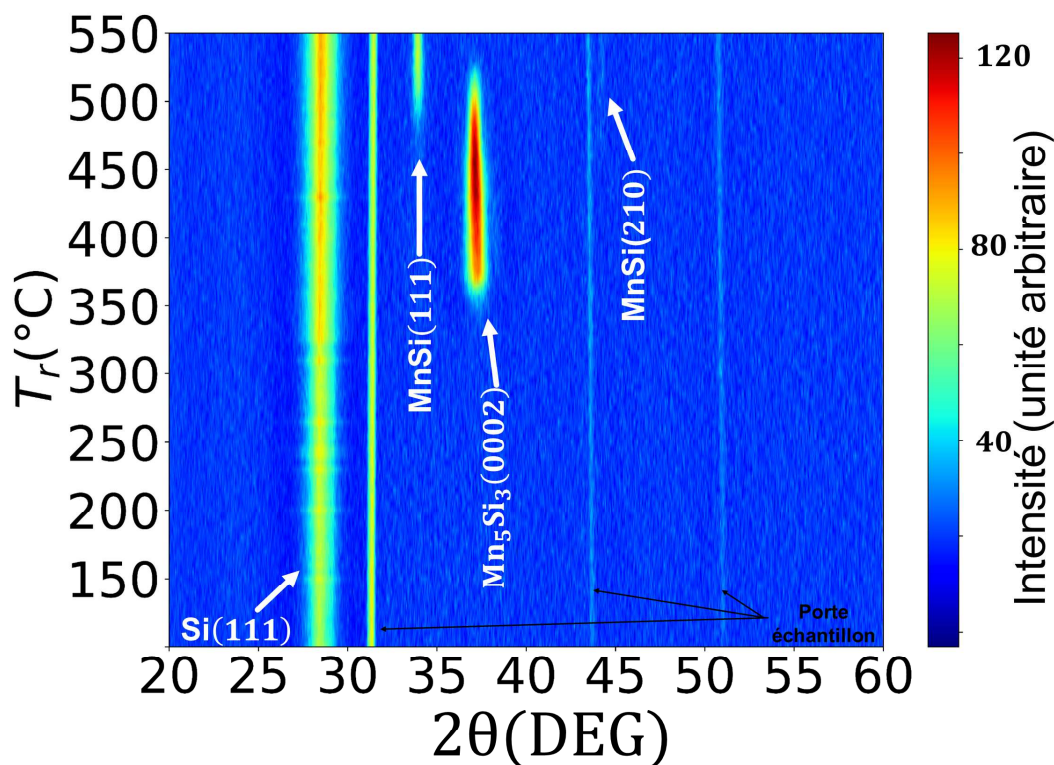


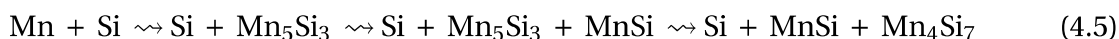
Figure 4.27 – Cartographie 2D des spectres DRX de l'échantillon E5.

Aucun pics de diffraction due à une phase de siliciure n'est visible jusqu'à environ 350 °C (figures 4.26(a) et 4.27), suggérant un dépôt amorphe. le pic de réflexion (0002) du Mn_5Si_3 commence à apparaître vers 350 °C, indiquant la croissance du film selon son axe c, en accord avec les résultats des sections précédentes. L'intensité de ce pic augmente ensuite jusqu'à atteindre un maximum vers 450 °C, comme le montrent les figures 4.26(b) et 4.27.

Simultanément, on observe une diminution de l'intensité du pic Mn_5Si_3 -(0002) et une augmentation des pics MnSi-(111) et MnSi-(102) (figure 4.26(b)). Cette évolution est due à l'importante diffusion du silicium provenant de la surface du substrat, ce qui enrichit localement l'interface Mn_5Si_3 /Si(111) en silicium. En conséquence, la composition de l'interface change et devient plus riche en silicium, favorisant ainsi la nucléation de la phase MnSi. Au fur et à mesure du recuit, la phase MnSi se développe progressivement en consommant complètement la phase Mn_5Si_3 (figure 4.26(a)). Une fois formée, la phase MnSi reste stable jusqu'à la fin du recuit à 550 °C.

Les résultats de DRX *ex situ* réalisés avec l'anode tournante révèlent que le film de MnSi présente une forte texture avec une direction de croissance préférentielle le long de l'axe (111), comme le montrent les figures 4.26(c) et 4.26(d). De plus, ces résultats mettent également en évidence la présence de la phase Mn_4Si_7 . Cette phase doit avoir une épaisseur beaucoup plus faible (de l'ordre de quelques nm) pour ne pas être détectable par le diffractomètre Emyrean utilisé lors des mesures isochrones.

Pour résumer, la séquence d'apparition de phases lors d'une réaction d'une couche de Mn-Si déposée à 170 °C sur Si(111) avec un rapport de flux de 1,67, est par conséquent la suivante :



4.3.3 Compétition entre la formation des phases MnSi et Mn₅Si₃

4.3.3.1 Modèle décrivant la croissance de Mn₅Si₃ sur Si(111)

Comme décrit ci-dessus, la croissance épitaxiale des films minces de Mn₅Si₃ sur des substrats de Si est un processus délicat qui nécessite un contrôle précis des conditions de croissance. La réaction de la couche de Mn-Si déposée sur le substrat de silicium et les phases qui se forment par la suite dépendent de plusieurs paramètres clés : Les vitesses de dépôt de Mn et de Si (caractérisées par $\phi_{\text{Mn}}/\phi_{\text{Si}}$), la température du substrat pendant le dépôt (T_d) et la température de recuit (T_r). Ces paramètres déterminent la concentration locale en Mn et Si à l'interface et conduisent à la croissance d'un composé en équilibre avec le substrat de silicium.

A partir des données présentées précédemment, nous proposons un modèle détaillé de la croissance des couches minces de Mn₅Si₃ sur Si(111)-(7 × 7). Dans ce modèle, nous considérons les conditions favorables à la formation de Mn₅Si₃, c'est-à-dire un co-dépôt stœchiométrique où l'enthalpie de formation de Mn₅Si₃ est la plus négative (voir section 4.1.1), et une température de croissance d'environ 170 °C. Nous sommes dans un régime de réaction à diffusion limitée, où les espèces chimiques diffusent seulement dans leur voisinage atomique. Cette étape de croissance est appelée étape I.

Contrairement au système Mn₅Ge₃/Ge(111), la phase Mn₅Si₃ ne s'épitaxie pas directement sur Si(111). Les images TEM des figures 4.22(a) et 4.22(b) montrent que la structure cinétiquement préférée à l'interface est une phase centrale vitreuse. Cette phase "amorphe" peut présenter une vitesse de croissance plus élevée si la phase cristalline concurrente ne peut pas nucléer. L'énergie d'interface entre les composés Mn₅Si₃ et Si est probablement élevée, ce qui favorise la croissance de cette phase "amorphe" métastable avec un ordre à courte portée et une concentration proche de celle de Mn₅Si₃. Cette phase "amorphe" continue de croître en épaisseur jusqu'à ce qu'une instabilité cinétique se produise soudainement, entraînant une transformation sans diffusion. La nucléation de la structure cristalline réduit l'énergie du système plus rapidement que la poursuite de la croissance de la phase "amorphe". Cette instabilité se produit à une épaisseur d'environ 2-5 nm (figure 4.22(b)) de l'interface, ce qui est en accord avec un modèle de croissance contrôlée par la diffusion [266, 267].

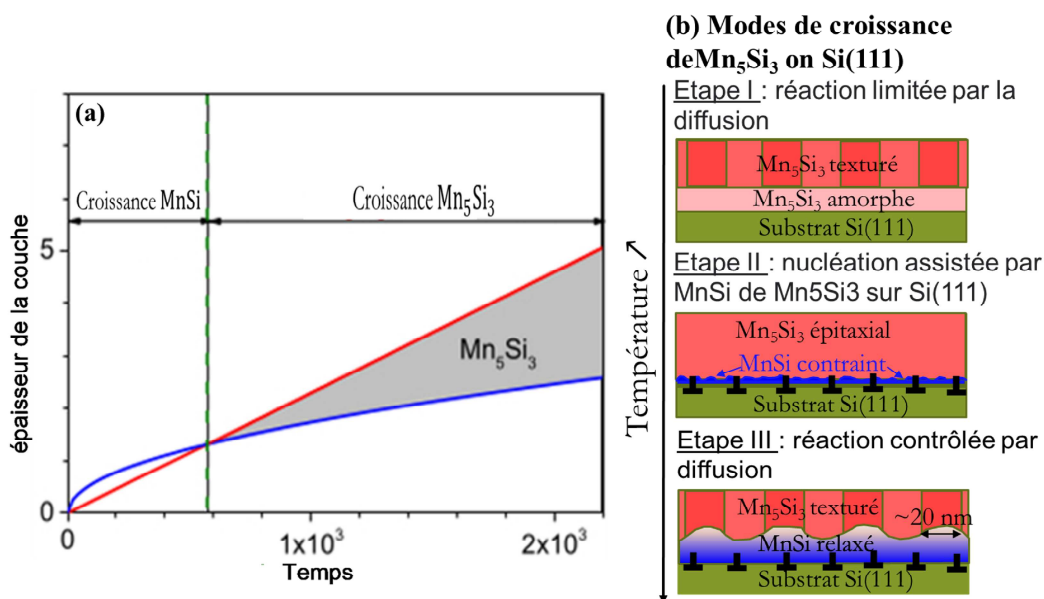


Figure 4.28 – (a) Illustration schématique de la formation de MnSi et de Mn₅Si₃ à une température de recuit donnée. La fine ligne bleue représente l'épaisseur de la couche de MnSi calculée dans la réaction contrôlée par la diffusion en utilisant les coefficients de diffusion de la référence [264]. La ligne rouge épaisse montre la dépendance linéaire de la croissance de Mn₅Si₃ qui est contrôlée par la vitesse de réaction [265]. Le Mn₅Si₃ nucléé à la surface du MnSi lorsque la couche de MnSi est suffisamment épaisse pour entraver la diffusion croisée du Mn et du Si. (b) Représentation schématique de la croissance compétitive dans l'hétérostructure Mn₅Si₃/Si(111) soit entre Mn₅Si₃ amorphe et cristallin (étape I), soit entre les films cristallins MnSi et Mn₅Si₃ (étape II). Une couche plus épaisse de MnSi induit une texturation de la couche Mn₅Si₃ (étape III). La relaxation partielle des films de siliciures épitaxiés se produit soit la formation d'un réseau de dislocations à l'interface, représenté par les symboles en T inversé, soit par la création de rugosité d'interface et de surface. (c) Illustration schématique de la formation de MnSi et Mn₅Si₃ à une température de recuit donnée. La ligne bleue représente l'épaisseur théorique de la couche de MnSi, calculée dans un régime diffusif. La ligne rouge montre la dépendance linéaire de l'épaisseur de Mn₅Si₃ avec le temps, telle qu'attendue dans le cas d'une croissance contrôlée par la vitesse de réaction. Mn₅Si₃ nucléé à la surface de MnSi lorsque la couche de MnSi est suffisamment épaisse pour ralentir le flux de diffusion de Si nécessaire à la formation de MnSi.

Comme nous l'avons déjà mentionné, la croissance sélective d'une phase spécifique dans une réaction à l'état solide est principalement gouvernée par la composition à l'interface, qui est déterminée par les flux de diffusion. Une augmentation de la température du substrat pendant l'étape de dépôt (T_d) ou de recuit (T_r) favorise la diffusion et l'enrichissement local en Si à l'interface, ce qui modifie l'équilibre thermodynamique en faveur de la formation de la phase MnSi. Dans notre étude, nous avons observé la croissance épitaxiale de MnSi sur Si(111) pour des températures de croissance ou de recuit supérieures à 250 °C, comme le montrent les images TEM des figures 4.7 et 4.23. La différence de paramètre de maille de -3 % entre Si et MnSi est partiellement compensée par la formation d'un réseau de dislocations à l'interface MnSi//Si(111), mais une légère contrainte résiduelle en traction persiste dans le film de MnSi. De manière remarquable, la présence de la couche intermédiaire de MnSi modifie les conditions aux limites pour la phase "amorphe" et favorise la nucléation de Mn₅Si₃ cristallin. Cette crois-

sance épitaxiale assistée par la formation de MnSi représente l'étape II, comme illustré dans la figure 4.28(b). La force motrice de cette réaction, là-encore, est une diminution rapide de l'énergie libre induite par la formation de phases cristallines. Cela suggère une faible énergie d'interface propice à la nucléation de Mn_5Si_3 . Le film de MnSi adopte les mêmes relations d'épitaxie que celles observées par SPE [255], et sa présence n'affecte en rien l'orientation de la couche de Mn_5Si_3 , observée dans les cristallites formées lors de l'étape I, où l'axe *c* reste perpendiculaire à la surface. Tout comme dans l'hétérostructure $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}(111)$, on observe une rotation de 30° de la cellule unitaire de Mn_5Si_3 par rapport à celle de $\text{Si}(111)$, malgré le désaccord de paramètre de maille pouvant atteindre 6,7 % entre MnSi et Mn_5Si_3 .

A température de substrat constante, l'épaisseur de la couche de réaction dépend des vitesses de dépôt et du temps *t* de croissance ou de recuit. Il est bien connu que le Si est le principal élément diffusant dans le MnSi [100] et que l'épaisseur du MnSi est limitée par la diffusion [264, 268]. En d'autres termes, l'épaisseur de la couche de MnSi croît proportionnellement à la racine carrée du produit ($D \times t$) où *D* est le coefficient de diffusion de Si dans MnSi (figure 4.28(a)). Nous proposons ici un modèle qualitatif pour expliquer la présence de MnSi et de Mn_5Si_3 dans nos films. Notre approche est basée sur le fait que la formation d'une phase ne se produit que si la réaction est à la fois thermodynamiquement permise et cinétiquement préférée.

A l'interface entre le substrat Si et le co-dépôt de composition Mn_5Si_3 , la croissance sélective du MnSi est thermodynamiquement favorisée par rapport à la croissance du Mn_5Si_3 , et elle est cinétiquement préférée lorsqu'un flux de Si provenant du substrat enrichit la composition de l'interface. Par conséquent, la formation de MnSi est déclenchée lorsque la température de l'échantillon est suffisamment élevée pour induire un flux de diffusion de Si, ce qui correspond, dans notre cas, à une température supérieure à environ 250 °C.

La composition de l'interface MnSi/ Mn_5Si_3 est principalement régie par le flux de diffusion de Si à travers le MnSi, qui diminue à mesure que l'épaisseur du MnSi augmente. Lorsque l'épaisseur du MnSi atteint une certaine épaisseur critique, la diffusion du Si n'est plus suffisante pour maintenir la composition du MnSi. En conséquence, la formation de Mn_5Si_3 cristallin devient privilégiée en raison de l'excès d'atomes de Mn. L'épaisseur du MnSi dans nos films, pour un temps et une température de recuit donnés, est en accord avec les valeurs prédites par le modèle de diffusion contrôlée utilisant le coefficient de diffusion du Si dans le MnSi rapporté par Eizenberg. Par exemple, à 170 °C et 300 °C, l'épaisseur du MnSi a été calculée à environ 0,004 Å et 1,5 nm respectivement, ce qui correspond à un coefficient de diffusion *D* d'environ $0,8 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{s}$ à 300 °C. Nous notons également que la faible énergie d'activation (1,9 eV) est susceptible de favoriser la diffusion du Si pour une température de substrat supérieure à 250 °C, pour laquelle l'épaisseur de MnSi est évaluée à 2 Å en 10 minutes. La présence de MnSi assiste la nucléation du Mn_5Si_3 , ce qui est en accord avec les résultats de l'échantillon **E5** : l'intensité maximale du Mn_5Si_3 apparaît vers 350 °C, tandis que le MnSi, bien qu'il soit présent, n'est pas détecté par l'analyse réalisée avec l'Empyrean en raison de sa faible épaisseur (moins de 5 nm). Le MnSi n'est détecté qu'à partir de 450 °C, correspondant à une épaisseur d'environ 6 nm.

Nous n'avons toutefois pas cherché à rendre le modèle quantitatif : une telle approche nécessiterait également de considérer la cinétique du processus de nucléation et de croissance

de la phase Mn_5Si_3 . Dans le cas de la formation de Mn_5Si_3 cristallin, il n’y a pas de transport de matière à longue distance en raison de la composition stœchiométrique du co-dépôt. La croissance est donc contrôlée par la vitesse de réaction. Un régime de croissance linéaire avec le temps est donc attendu [265], comme le montre la figure 4.28(a). Des travaux spécifiques sur la nucléation de phase et la croissance de Mn_5Si_3 ne sont, à notre connaissance, pas disponibles dans la littérature, ce qui rend difficile la quantification de la formation de Mn_5Si_3 , et donc la prédiction du temps marquant le passage entre le régime de croissance préférentielle du MnSi et celui du Mn_5Si_3 .

L’augmentation de l’épaisseur de MnSi s’accompagne d’une augmentation de la rugosité à l’interface entre MnSi et Mn_5Si_3 avec un profil d’ondulation plus marqué (figure 4.23). Cela est attribué à la relaxation de la phase MnSi. Des travaux antérieurs ont montré des ondulations de surface similaires avec une périodicité d’environ 20 nm [204, 269]. Dans notre cas, l’ondulation à l’interface a conduit à la formation d’un film de Mn_5Si_3 texturé (figure 4.23) malgré la bonne cristallinité de MnSi. Les grains sont légèrement désorientés, pour pouvoir minimiser le fort décalage entre les deux matériaux, comme illustré sur la figure 4.28(b) (Étape III).

Ce modèle, bien que qualitatif, permet d’expliquer l’ensemble de nos données, quelle que soit la technique de dépôt (SPE ou cô-dépôt). Par exemple, dans le cas d’un codépôt, la quantité de MnSi, représentée par l’épaisseur critique marquant le passage de la phase MnSi et Mn_5Si_3 , augmente significativement avec la température de recuit. Un recuit plus long conduirait à terme à la consommation de Mn_5Si_3 au profit de MnSi. Ce modèle simple explique donc pourquoi l’épaisseur critique est extrêmement dépendante des conditions de croissance.

4.3.3.2 Énergie d’interfaces

Les résultats présentés précédemment mettent en évidence l’existence de relations d’épitaxie privilégiées. De toutes les orientations possibles d’un cristal sur un autre, l’épitaxie est celle qui correspond à l’énergie libre minimale du système. Plus important encore, elle détermine la capacité de mouillage d’un matériau sur un autre. Cette dernière est intimement liée à l’énergie de surface. Les matériaux à très faible énergie de surface auront tendance à mouiller plus facilement les matériaux à énergie de surface plus élevée pour permettre une croissance épitaxiale d’une couche mince uniforme. En revanche, si le matériau déposé a une énergie de surface supérieure à celle du substrat, il aura tendance à former des îlots sur le substrat afin de minimiser les énergies de surface mises en jeu [270]. Elle détermine ainsi la morphologie et la qualité des échantillons obtenus.

Ainsi, nous avons déterminé, à la section 2.2.2.1 du chapitre 2, les énergies de surface du Si(111), B20-MnSi(111) et Mn_5Si_3 (0001) par DFT. Ces dernières valent, respectivement, $1,605 \text{ J.m}^{-2}$, $1,602 \text{ J.m}^{-2}$ et $2,430 \text{ J.m}^{-2}$. Ces valeurs sont en très bon accord avec celles trouvées par Hortamani qui est de $1,682 \text{ J.m}^{-2}$ [205] pour MnSi et $1,602 \text{ J.m}^{-2}$ pour Si(111). Les énergies de surface de Si(111) et de la surface riche en Si de MnSi sont égales. La liaison entre le film au substrat est donc probablement réalisée par une couche de Si dense, minimisant ainsi l’énergie d’interface entre MnSi(111) et Si(111) [205, 211].

La croissance de $\text{Mn}_5\text{Si}_3(0001)$ sur $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$, se fait à travers une interface complexe composée soit d'une phase amorphe soit d'une couche de MnSi. L'énergie d'interface entre $\text{Mn}_5\text{Si}_3(0001)$ et $\text{Si}(111)$ semble donc trop élevée pour assurer sa nucléation sur $\text{Si}(111)$. A noter qu'une interface directe entre $\text{Mn}_5\text{Si}_3(0001)$ et $\text{Si}(111)$ a été observée lors d'un recuit modéré d'un film de Mn déposé sur $\text{Bi}/\text{Si}(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ [206], ce qui confirme le rôle-clé de l'interface dans le processus de nucléation et régulation des flux de diffusion. La formation de la phase amorphe ou de la phase MnSi permet ainsi de minimiser cette énergie d'interface.

4.4 Influence de l'état de Surface sur la morphologie et la nature des phases épitaxiées du couple binaire Mn-Si

La croissance d'un composé est principalement influencée par deux processus fondamentaux : la diffusion des espèces chimiques vers les zones de réaction et la nucléation des phases à partir de réactions impliquant ces espèces chimiques. Toutefois, de nombreux paramètres peuvent affecter la composition de ces zones, que ce soit partiellement ou totalement. Par exemple, la mobilité des éléments, la morphologie de surface du substrat et la présence d'impuretés peuvent tous avoir un impact sur la composition de la région de croissance. La mobilité des espèces chimiques est un facteur clé qui détermine le taux de diffusion. Cependant, la présence d'impuretés à l'interface peut agir comme une barrière de diffusion, réduisant ainsi la mobilité des espèces chimiques et affectant leur taux de diffusion. Par conséquent, ces impuretés peuvent avoir une influence significative sur la composition de la région de croissance et, par conséquent, sur la nucléation du composé d'intérêt. Il est important de prendre en compte ces paramètres et de les contrôler avec précision afin d'obtenir une croissance de composé souhaitée et reproductible.

4.4.1 Croissance épitaxie de Mn_5Si_3 sur SiO_2

Dans cette section, Mn et Si sont co-déposés à température ambiante et avec un rapport de flux $\phi_{\text{Mn}}/\phi_{\text{Si}} = 1,67$ sur un oxyde thermique SiO_2 de 70 nm d'épaisseur en surface d'un substrat de $\text{Si}(100)$ (échantillon E6). L'idée générale est de supprimer la diffusion de Si venant du substrat, dans toute la gamme de températures utilisées dans notre processus de croissance (c'est-à-dire jusqu'à 550 °C maximum) afin de conserver la composition du co-dépôt $\phi_{\text{Mn}}/\phi_{\text{Si}}$, même au voisinage de l'interface. L'oxyde thermique SiO_2 reste à priori stable à ces températures.

– 4.4 Influence de l'état de Surface sur la morphologie et la nature des phases épitaxiées du couple binaire Mn-Si

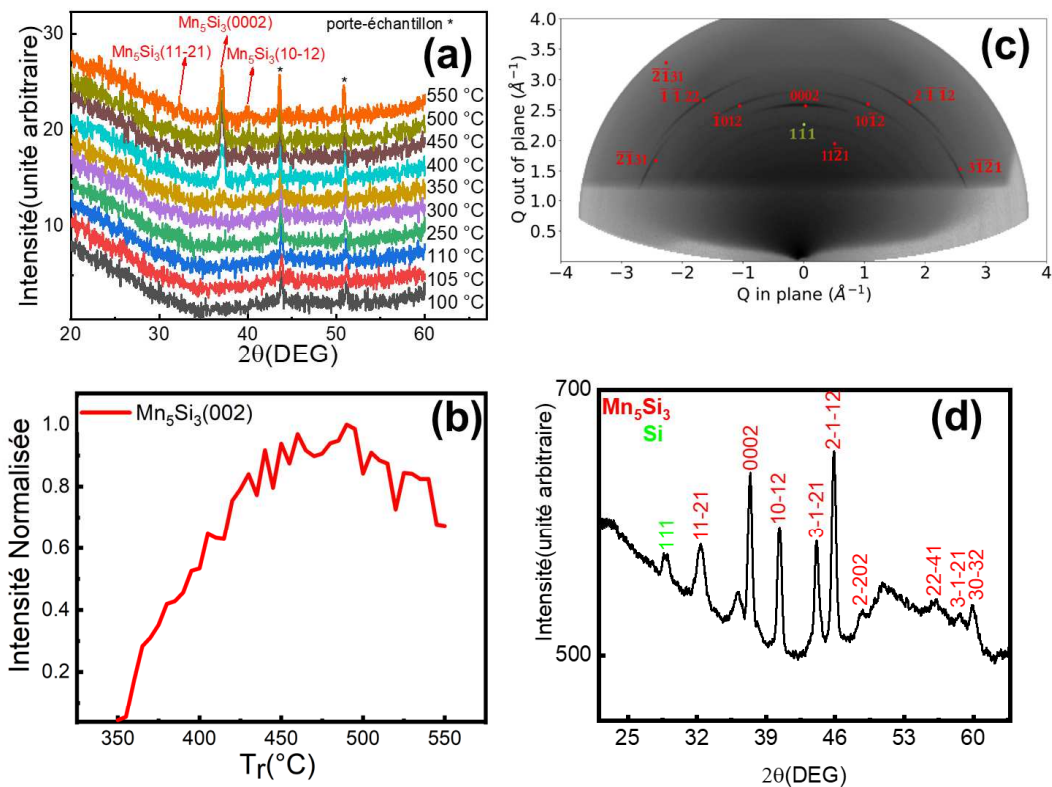


Figure 4.29 – Spectres DRX pour quelques températures de recuit T_r (°C) d'un co-dépôt de Mn-Si de 40 nm d'épaisseur et de rapport stœchiométrique 5:3 ($\phi_{Mn}/\phi_{Si} = 1,67$), déposé sur $SiO_2(100)$ (échantillon E6). (b) Variation de l'aire normalisée du pic (0002) de Mn_5Si_3 . Les aires ont été obtenues en ajustant les deux pics par une fonction gaussienne, puis les aires obtenues par cet ajustement ont été normalisées entre [0, 1]. (c) Diagramme de DRX *ex situ* réalisé à température ambiante avec l'anode tournante de l'échantillon E6, après l'étape de recuit isochrone jusqu'à 550 °C. (d) Profils des intensités intégrées pour un même rayon sur l'image de diffraction représentée en (c).

La figure 4.29(a) présentent les spectres de DRX pour plusieurs températures de recuit. Outre les réflexions venant du porte-échantillon, apparaissent à partir de 350° C uniquement des réflexions liées à la phase Mn_5Si_3 . La présence de plusieurs pics de diffraction suggère une certaine polycristallinité de nos films. Sur la figure 4.30, le composé Mn_5Si_3 débute sa phase de cristallisation aux environs de 220 °C avec l'apparition de la réflexion (0002). Deux autres réflexions (10 $\bar{1}2$) et (11 $\bar{2}1$) apparaissent vers 375 °C et 400 °C, respectivement. Seuls des pics de réflexion dus au composé Mn_5Si_3 sont présents et se renforcent en intensité avec la température de recuit sans disparaître à la fin du recuit. Ces résultats montrent qu'en ajustant la composition de la couche déposée, on peut sélectionner une réaction thermodynamique spécifique, conduisant à la formation de la phase souhaitée. C'est d'autant plus le cas que Mn_5Si_3 est une phase stable du diagramme Mn-Si.

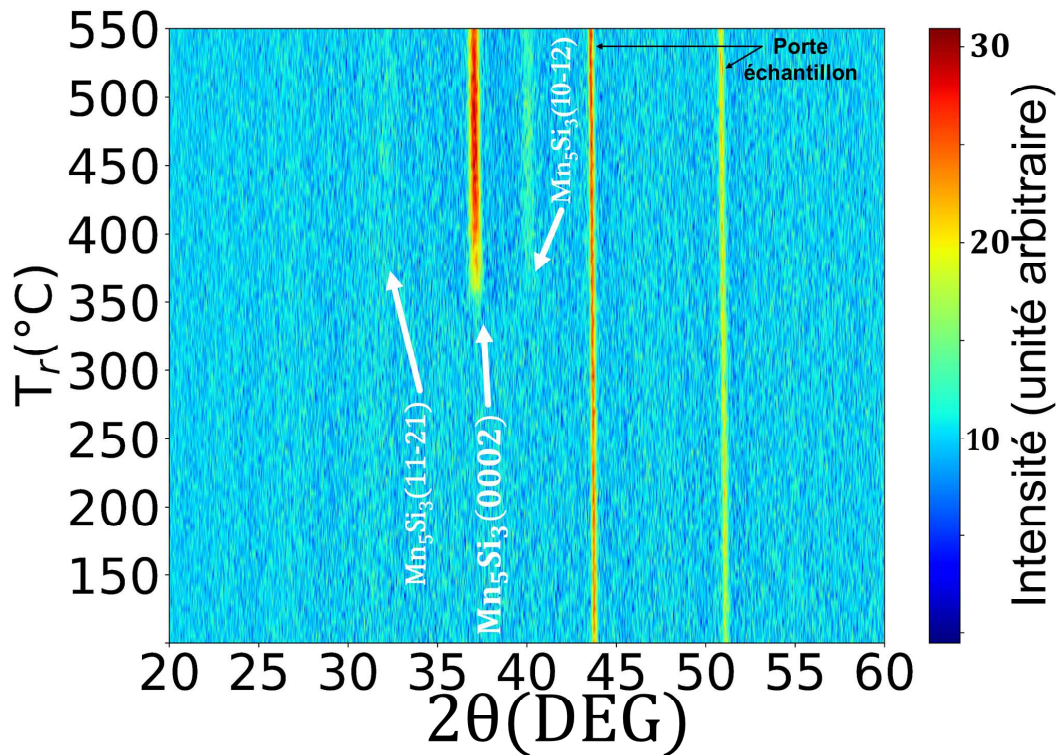


Figure 4.30 – Cartographie 2D des spectres de DRX de l'échantillon E6

Le caractère polycristallin du films a été confirmé par des mesures DRX sur l'anode tournante comme le montre la figure 4.29(c). La cartographie 2D-DRX mesurée subséquentement au recuit présente ses tâches de diffraction correspondant aux pics (0002), (10 $\bar{1}$ 2), (2 $\bar{1}$ 12), (3 $\bar{2}$ 10) qui s'élargissent en larges arcs-de-cercle, révélant un film texturé avec une orientation préférentielle le long de la direction (0001). Ces résultats mettent en évidence le fait que la formation de MnSi lors du co-dépôt sur Si(111) correspondant à un rapport de flux égale à 1,67, est essentiellement dû à la diffusion de silicium du substrat, venant enrichir la composition locale à l'interface substrat/co-dépôt en Si. En effet, dans le cas du co-dépôt sur SiO₂, il n'est pas facile de rompre les liaisons covalentes entre Si et O. L'oxyde thermique agit donc comme barrière de diffusion.

La croissance de Mn₅Si₃ dépend donc de la cinétique de réaction dans le film déposé et son épaisseur croît linéairement avec le temps (figure 4.28(a), courbe rouge) en accord avec le résultat de la figure 4.29(b), où l'intensité du pic (0002) du Mn₅Si₃ évolue linéairement de 350 °C à 450 °C. Au-delà de 450 °C, l'intensité du pic reste quasi-constante, suggérant que la réaction totale du co-dépôt Mn-Si déposé en Mn₅Si₃. La séquence de formation des phases lors d'une réaction d'une couche de Mn-Si déposé à température ambiante sur SiO₂ avec un rapport de flux de 1,67 et avec une rampe de montée en température de 5 °C/min, est par conséquent la suivante :



4.4.2 Co-dépôt de Mn-Si sur Sn/Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°

L'ingénierie de surface peut permettre d'adapter la symétrie cristalline de la phase Mn₅Si₃ à celle du substrat de Si(111). C'est aussi un moyen de contrôler le processus de croissance

en modifiant l'énergie de surface et la mobilité des atomes adsorbés [271]. Ainsi, cette partie présente l'étude expérimentale de l'effet de la reconstruction de Si(111)-Sn sur la formation de Mn_5Si_3 qui a été choisi car elle présente une symétrie similaire à la phase Mn_5Si_3 .

4.4.2.1 Préparation de la surface de Si(111)-Sn

Il existe de nombreux rapports dans la littérature concernant la croissance et la structure de l'étain sur le silicium. L'analyse de profils RHEED de la référence [272] a montré que l'étain sur Si(111) forme diverses reconstructions de surface (figure 4.31), selon le taux de couverture et la température du substrat.

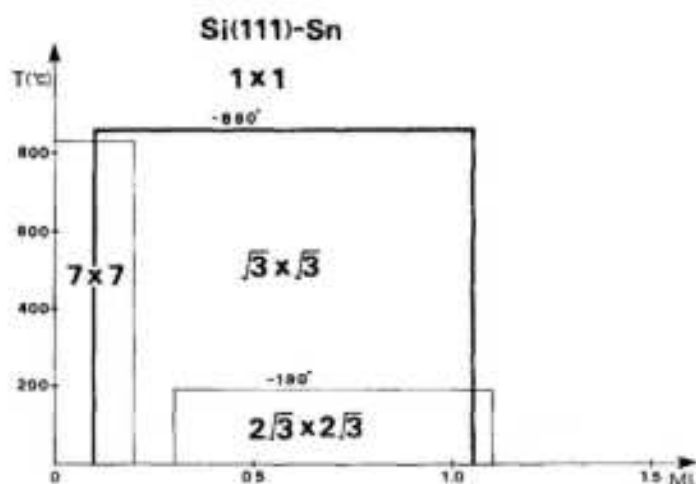


Figure 4.31 – Illustration de la couverture et des plages de température des superstructures aux surfaces Sn/Si(111)

Partant d'une surface de Si(111)- 7×7 , nous avons déposé $1/3$ de monocouche (ML) de Sn ($1ML = 7,8 \cdot 10^{14} \text{ atomes} \cdot \text{cm}^{-2}$) à température ambiante puis recuit progressivement jusqu'à $900 \text{ }^\circ\text{C}$ afin de favoriser le réarrangement des atomes de Sn sur le substrat de Si. Lors du refroidissement progressif, la structure passe d'une reconstruction (1×1) à celle $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ vers $850 \text{ }^\circ\text{C}$ (figure 4.33(a) et 4.33(b)), puis en-dessous de $178 - 190 \text{ }^\circ\text{C}$, elle change vers une reconstruction $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$. La figure 4.32 montre où se placent les atomes de Sn sur Si(111) pour la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Ce changement de structure de surface est réversible et les températures de transition associées dépendent fortement du taux de Sn déposé $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (figure 4.31).

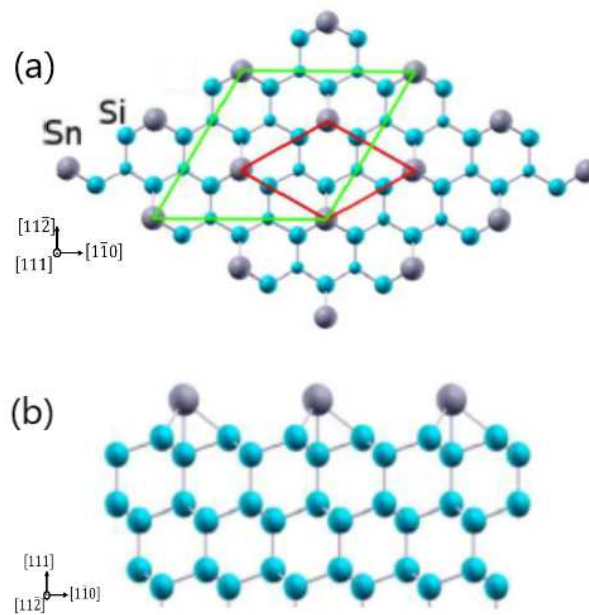


Figure 4.32 – (a) vue de dessus des cellules unitaires de surface $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ en rouge et 3×3 vert. (b) vue latérale de la cellule pour la surface $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ [273].

Nous constatons d'après le digramme RHEED que la surface de Si reconstruite $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ présente des paramètres proches de ceux de Mn_5Si_3 . Ce qui engendre un désaccord de paramètre de 3,8 %. D'où le choix de réaliser le co-dépôt sur la surface reconstruite $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$.

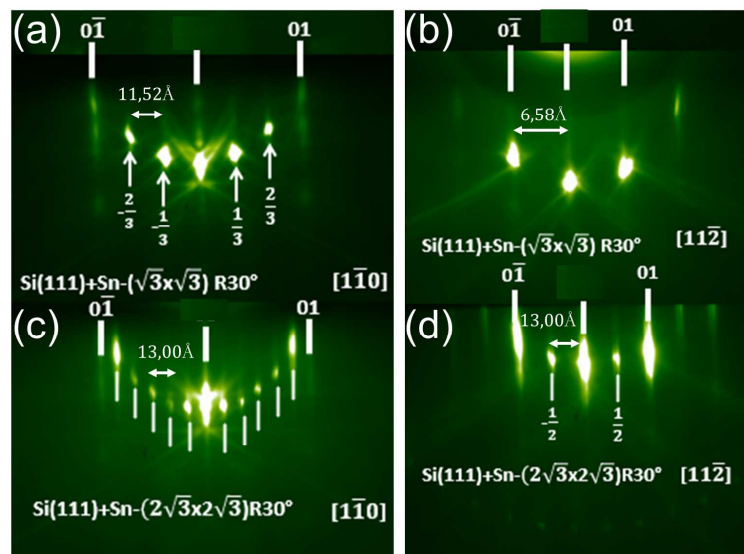


Figure 4.33 – Motifs RHEED pris le long des azimuts Si(111)- $[1\bar{1}0]$ [(a) et (c)] et des azimuts Si(111)- $[11\bar{2}]$ [(b) et (d)]. (a) et (b) : clichés RHEED de la surface de Sn-Si(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ à 220 °C et (c) et (d) : clichés RHEED de la surface de Sn-Si(111)- $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ à la température ambiante.

4.4.2.2 Séquence de formation de phase Mn-Si sur Sn/Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)

L'étude de la séquence de formation des phases sur un substrat Si(111)-Sn ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° a été réalisée en effectuant un co-dépôt à 217 °C avec un rapport de flux de 1,67(échantillon E7) puis en suivant l'évolution des diffractogrammes en fonction de la température de recuit. Cette évolution est reportée sous forme de cartographie 2D des diffractogrammes sur la figure 4.34.

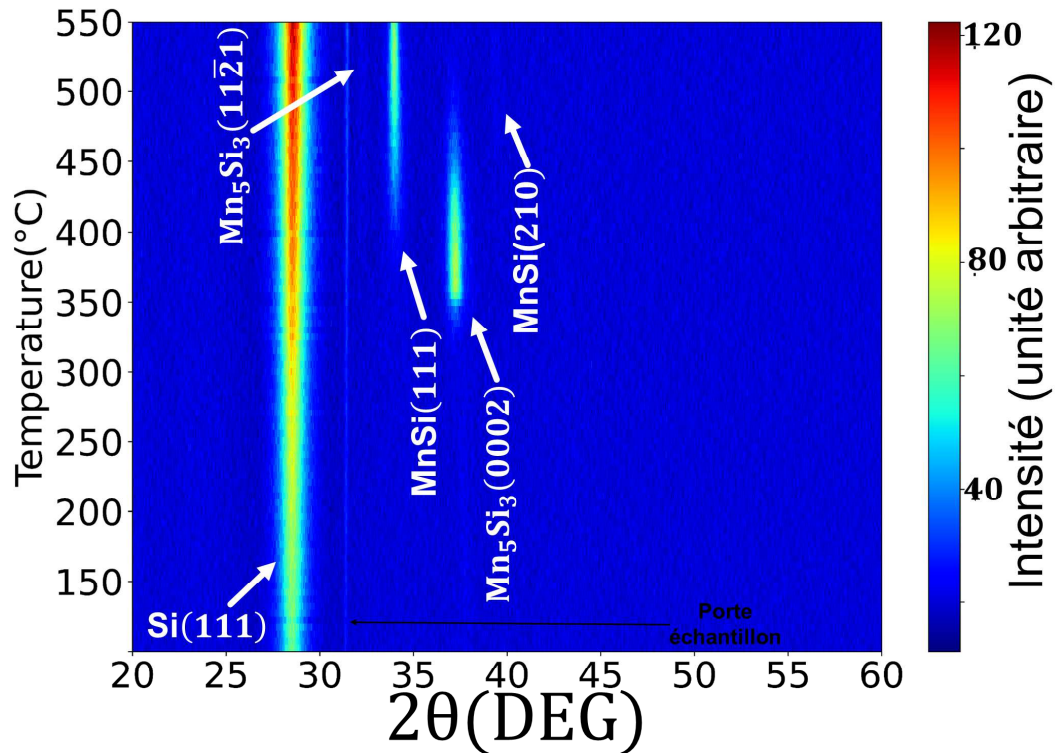


Figure 4.34 – Cartographie 2D des spectres de DRX de l'échantillon E7

Les premiers stades de recuit (vers 100 °C) ont montré un faible signal correspondant à la réflexion du pic (0002) du Mn_5Si_3 dès le début (cf. fig.4.35(b) et 4.34). Aux alentours de 400 °C, la phase MnSi est apparue avec la réflexion (111), l'intensité de celle-ci augmentant linéairement avec la température. De façon concomitante, l'intensité du pic (0002) de Mn_5Si_3 diminue à partir de 400 °C (figures 4.35(b) et 4.34). Vers 530 °C, l'intensité de la réflexion (111) de MnSi est maximale alors que celle du pic (0002) de Mn_5Si_3 atteint quasiment 0.

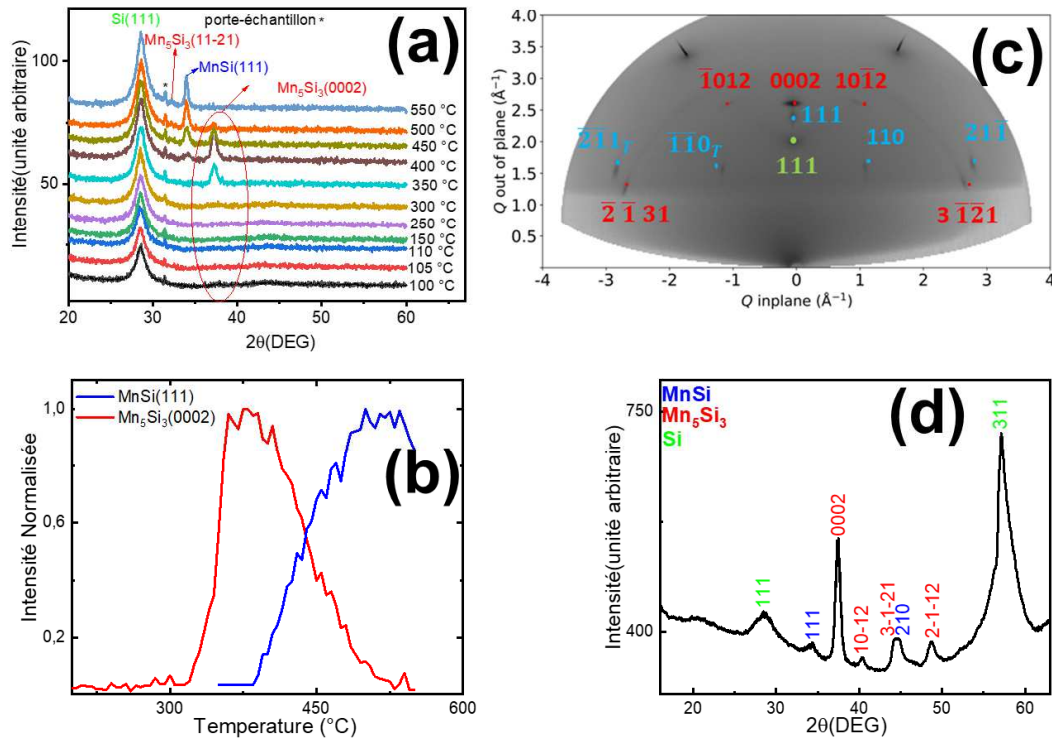
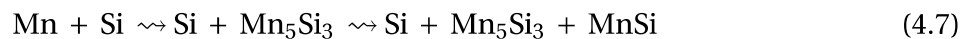


Figure 4.35 – Spectres DRX pour quelques températures de recuit T_r (°C) d'un co-dépôt de Mn-Si de 40 nm d'épaisseur et de rapport stœchiométrique 5:3 ($\phi_{Mn}/\phi_{Si} = 1,67$), déposé sur Sn/Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) (échantillon E7). (b) Variation des aires normalisées des pics (0002) de Mn_5Si_3 et (111) de MnSi. Les aires ont été obtenues en ajustant les deux pics par une fonction gaussienne, puis les aires obtenues par cet ajustement ont été normalisées entre [0, 1]. (c) Diagramme de DRX *ex situ* réalisé à température ambiante avec l'anode tournante, de l'échantillon E7, après l'étape de recuit isochrone jusqu'à 550 °C. (d) Profils des intensités intégrées pour un même rayon sur l'image de diffraction représentée en (c).

Cependant, des résultats de diffraction des rayons X (DRX) *ex situ* à l'anode tournante (figures 4.35(c) et 4.35(d)) ont révélé que l'échantillon contenait toujours une plus grande proportion de la phase Mn_5Si_3 et apparaissait texturée. Au contraire, dans le cas de l'échantillon E5 déposé sur Si(111)-(7×7), le Mn_5Si_3 disparaît complètement au-delà de 500 °C après la rampe isochrone, laissant place à un composé final polycristallin (figures 4.26(b) et 4.26(c)). Ces observations suggèrent une cinétique de diffusion de Si différente selon la présence ou non de Sn sur le substrat de Si. La séquence de formation des phases lors de la réaction de co-dépôt d'une couche de Mn-Si déposée à 217 °C sur Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) pendant une rampe de montée en température de 5 °C/min est la suivante :



4.4.2.3 Co-dépôt Mn-Si sur Sn/Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)

Nous présentons dans cette partie les propriétés structurales des films obtenus par co-dépôt de Mn-Si (avec $\phi_{Mn}/\phi_{Si} = 1,6$) sur Si(111)-Sn ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°C à $T_d = 217$ °C, température

minimale pour stabiliser la reconstruction ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$).

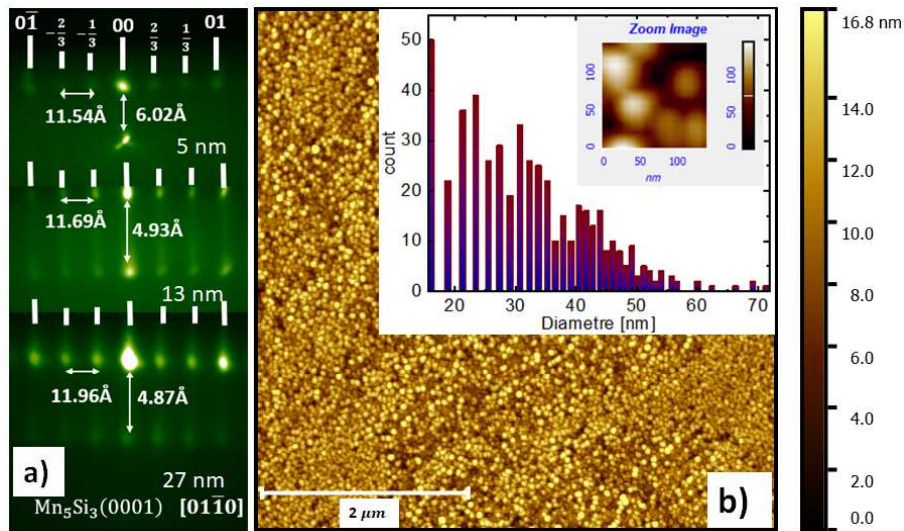


Figure 4.36 – (a) Observations aux RHEED du co-dépôt de 27 nm de Mn-Si sur substrat de Si(111) reconstruit ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) par un dépôt de 1/3 ML de Sn à température ambiante. Le co-dépôt est réalisé à 217 °C avec un rapport de flux $\phi_{\text{Mn}}/\phi_{\text{Si}} = 1,67$, l'échantillon n'a subi aucune étape de recuit après co-dépôt. Cet échantillon sera nommé **E8**. (b) Image AFM de l'échantillon **E8**. L'encart présente la distribution en taille des grains et un zoom des grains est représenté à coté.

La figure 4.36(a) décrit l'évolution de la morphologie en fonction de l'épaisseur déposée. Dès les premières nanomètres de dépôt de Mn-Si, le motif RHEED de la figure 4.36(a) montre une croissance par formation d'îlots. Les paramètres de maille dans le plan et hors plan, déduits des écarts entre les tiges de diffraction sont caractéristiques du composé Mn_5Si_3 : $a = 6,93 \text{ \AA}$ et $c = 4,87 \text{ \AA}$, respectivement. Bien que le dépôt soit tridimensionnel (3D), une reconstruction de surface ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° est observée, ce qui indique une organisation des îlots formés. Cette croissance tridimensionnelle peut être le résultat d'un processus de minimisation de l'énergie de surface qui entraîne un mouillage incomplet du substrat, se manifestant par la formation d'îlots. Les caractéristiques de diffraction en transmission des motifs RHEED persistent même après un co-dépôt de 27 nm. Les motifs RHEED des figures 4.37(a) et 4.37(b) montrent toujours la modulation d'intensité typique de la phase Mn_5Si_3 , et l'absence d'anneaux de diffraction RHEED le long des cercles de Laue indique la présence d'un film de Mn_5Si_3 cristallin.

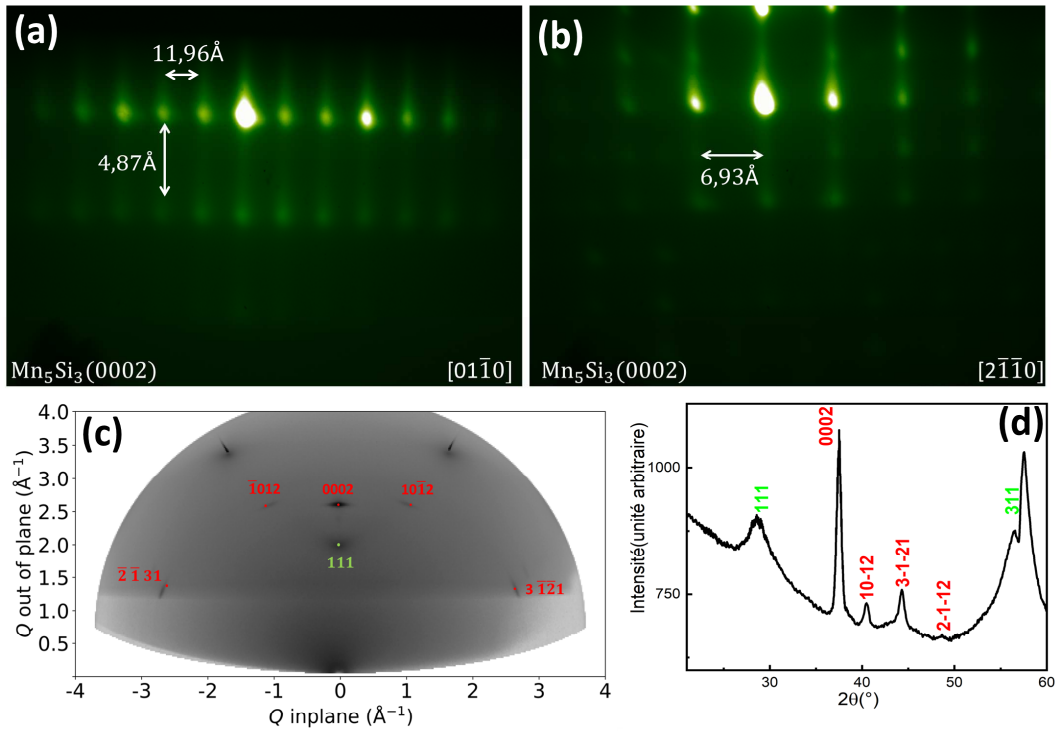


Figure 4.37 – Motifs RHEED pris le long des azimuts Si(111)- $[\bar{1}\bar{1}0]$ (a) et Si(111)- $[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]$ (b), de l'échantillon **E8**. (c) Diagramme de DRX *ex situ* de l'échantillon *E8* réalisé à température ambiante avec l'anode tournante. (d) Profils des intensités intégrées pour un même rayon sur l'image de diffraction représentée en (c).

Ces résultats sont en accord avec les observations de diffraction des rayons X présentées dans la figure 4.37. La carte de diffraction 2D (Figure 4.37(c)) confirme qu'il s'agit d'un film monophasé de Mn_5Si_3 avec une texture. Les pics de diffraction adoptent une forme d'arc-de-cercle, ce qui indique une faible dispersion d'orientation parmi les différents grains cristallins. La microscopie à force atomique (figure 4.36(b)) révèle une surface granuleuse avec un diamètre moyen de 30 ± 7 nm et une rugosité RMS de surface de 2,4 nm. L'encart de la figure 4.36(b) présente la distribution en taille des grains (un zoom des grains est représenté à coté). De plus, la microscopie électronique à transmission réalisée dans cette étude confirme la présence d'une surface très rugueuse (figure 4.38(a)) et révèle la présence d'une seule couche épitaxiée sur le substrat. Cette rugosité observée à la surface du film de Mn_5Si_3 peut être attribuée à la formation d'îlots au début de la croissance.

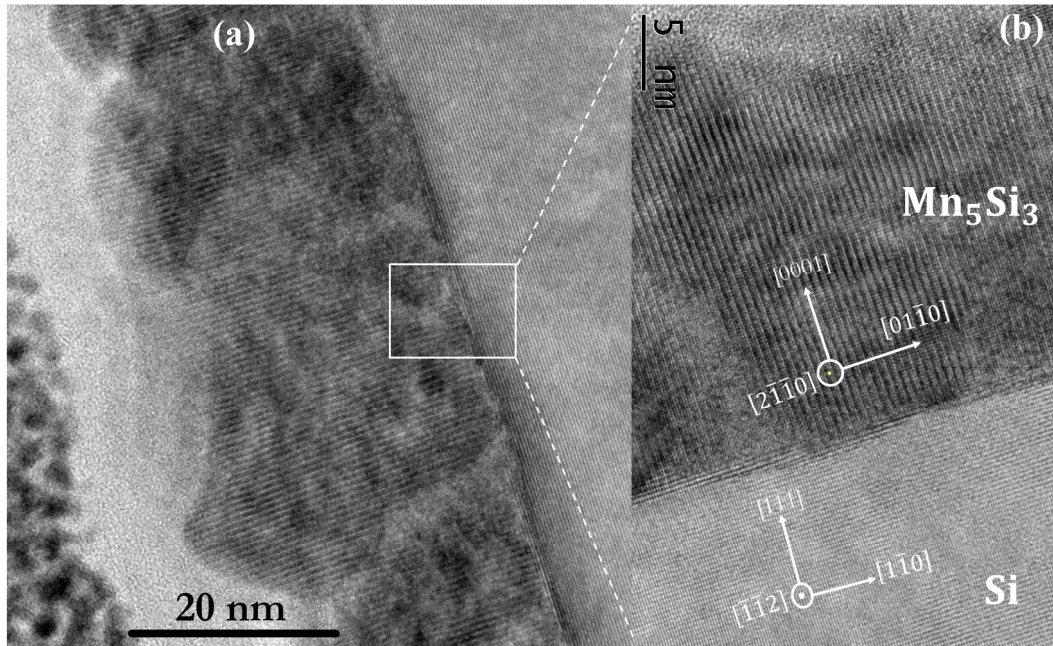


Figure 4.38 – (a) Images de microscopie électronique à transmission haute résolution montrant un couche de Mn_5Si_3 d'environ 27 nm d'épaisseur (b) des zooms sur les colonnes cristallines et la phase Mn_5Si_3 , respectivement.

Le TEM montre une surface ondulée. Dans le même contexte, des calculs DFT ont démontré qu'une forte compression rend la croissance de $Fe_{2-x}Ti_xO_3$ sur $Al_2O_3(0001)$ énergétiquement défavorable [274]. Afin de minimiser cette contrainte énergétique élevée, au début de croissance, les premières couches déposées ont tendance à se déformer et à présenter une surface "ondulée", ce qui impacte significativement le processus de croissance et conduit à l'obtention d'orientations aléatoires des grains cristallins [275]. Malgré le caractère texturé du film, l'image TEM (figure 4.38(a)) révèlent que le composé Mn_5Si_3 conserve la même orientation que sur $Si(111)-(7 \times 7)$, confirmant ainsi la présence d'une relation d'épitaxie identique : $Mn_5Si_3(0001)[01\bar{1}0]//Si(111)[1\bar{1}0]$.

L'interface avec le substrat est moins rugueuse et n'est pas atomiquement abrupte (4.38(b)). Une croissance de Mn_5Si_3 bien définie n'a été observée que lorsqu'une couche de germination MnSi à l'interface avec le substrat de Si(111), comme montré dans la section 4.2. La référence [206] rapporte des résultats similaires lors d'un dépôt de Mn sur Bi/Si(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$. Leurs observations RHEED montraient aussi une croissance (3D) de film de Mn_5Si_3 à 250 °C, entre 10-12 Å de Mn. Cependant, à la différence de notre approche, ils observent aux RHEED la transformation de la phase Mn_5Si_3 en MnSi vers 14 Å de Mn.

Conclusion

Dans ce travail, la croissance épitaxiale de films minces monocristallins de Mn_5Si_3 a été réalisée à l'aide d'un processus de cô-dépôt dans une chambre MBE avec des paramètres soigneusement contrôlés. La croissance hétéroépitaxiale $Mn_5Si_3/Si(111)$ a suivi l'orientation $Mn_5Si_3(0001)[1\bar{1}00]//Si(111)[1\bar{1}0]$ à travers une interface complexe, composée soit d'une phase amorphe, soit d'une couche de MnSi. Il est probable que l'énergie d'interface soit trop élevée pour permettre une nucléation directe de Mn_5Si_3 sur Si(111), et des calculs DFT doivent être

effectués pour vérifier cette hypothèse. L'utilisation d'une fine couche de germination d'étain (Sn) comme ingénierie d'interface a permis une nucléation directe de la phase Mn_5Si_3 sur Si(111), en réduisant vraisemblablement l'énergie d'interface et en agissant comme une barrière de diffusion à des températures inférieures à 300 °C. Une remarque générale est que la stratégie de croissance utilisée dans cette étude pourrait ouvrir des voies plus efficaces pour le dépôt de films épitaxiaux à l'échelle nanométrique, notamment pour les dispositifs électroniques et magnétiques. Par exemple, les résultats obtenus avec l'échantillon **E6** démontrent qu'il est possible de croître exclusivement du Mn_5Si_3 même à des températures de recuit supérieures à 550 °C, en l'absence de diffusion possible à partir du substrat. Cela ouvre la possibilité d'utiliser d'autres types de substrats en côté-dépôt pour se libérer de la dépendance au réservoir de Si. Dans ce contexte, nous présenterons également des résultats préliminaires sur la croissance épitaxiale de Mn_5Si_3 sur un substrat de saphir en perspective. Les mesures de l'évolution des paramètres de maille du film Mn_5Si_3 ont révélé l'absence de changements de symétrie cristalline dans le film épitaxié, contrairement au matériau massif. Ce résultat est d'une grande importance et pourrait être à l'origine de la réponse de Hall observée dans nos films, mais absente dans le matériau massif. Les propriétés magnétiques et de magnéto-transport seront détaillées dans le chapitre suivant.

5 Propriétés magnétiques et magnéto-transport

Sommaire

5.1	Étude de l'effet de la qualité cristalline et de la composition des films siliciures sur leurs propriétés magnétiques	157
5.1.1	Études des propriétés magnétiques de la phase MnSi	158
5.1.1.1	Méthode de mesure des courbes ZFC et FC	158
5.1.1.2	Étude de l'aimantation en fonction de la température	158
5.1.1.3	Étude de l'aimantation en fonction du champ magnétique	159
5.1.2	Influence de la cristallinité des couches minces de Mn ₅ Si ₃ sur leurs propriétés magnétiques	160
5.1.2.1	Effet de la cristallinité sur la dépendance en température de l'aimantation	160
5.1.2.2	Effet de cristallinité sur les variations de l'aimantation en fonction du champ magnétiques	162
5.2	Magnéto-transport dans les films minces de Mn ₅ Si ₃	163
5.2.1	Bref introduction sur l'effet Hall	163
5.2.1.1	Effet Hall Ordinaire (OHE)	163
5.2.1.2	Effet Hall Anormal (AHE)	165
5.2.1.3	Effet Hall topologique	166
5.2.2	Résultats de mesures de magnéto-transport	167
5.2.2.1	Étude de la résistivité longitudinale dans les films minces de Mn ₅ Si ₃	167
5.2.2.2	Réponse de Hall des films minces de Mn ₅ Si ₃	168
5.2.2.3	Effet de la qualité cristalline sur la résistivité de Hall spontanée . . .	170
5.2.2.4	Calculs théoriques de la structure de bande et de la conductivité Hall spontanée	172

Dans le chapitre précédent, nous avons démontré, à travers l'analyse des propriétés structurales, la possibilité d'épitaxier des films de Mn_5Si_3 de haute qualité cristalline sur Si(111). Cependant, la cristallinité de ces films est fortement influencée par les conditions de croissance. Par ailleurs, nos films minces présentent des différences par rapport au matériau massif, notamment la conservation de la symétrie hexagonale sur une large plage de température, allant de 4 K à 300 K. Dans ce chapitre, nous examinerons l'impact de cette structure cristalline particulière sur les propriétés magnétiques et de transport des films minces de Mn_5Si_3 épitaxiés sur Si(111).

5.1 Étude de l'effet de la qualité cristalline et de la composition des films siliciures sur leurs propriétés magnétiques

Cette partie est consacrée à l'étude des propriétés magnétiques des films de Mn_5Si_3 de diverses qualités cristallines et contenant différentes proportions des phase Mn_5Si_3 et MnSi. Il convient de noter que l'analyse de la variation de l'aimantation en fonction de grandeurs physiques telles que l'état de contraintes ou l'épaisseur de la couche présente certaines limites. L'étude de l'aimantation en fonction de l'épaisseur de la couche de Mn_5Si_3 peut être difficile en raison de la complexité de la synthèse des films minces de Mn_5Si_3 . En effet, la composition des films peut varier en raison de l'interdiffusion entre le Mn et Si lors du dépôt et/ou du recuit conduisant à la formation de la phase MnSi. La couche interfaciale de MnSi limite l'épaisseur des films de Mn_5Si_3 (entre 12 nm à 27 nm). Il est intéressant de noter que les films minces de Mn_5Si_3 étudiés présentent des paramètres de maille relativement similaires avec peu de variation en fonction de l'épaisseur de la couche. Le paramètre de maille a est en moyenne autour $6,93 \pm 0,02$ Å. Le paramètre de maille c est d'environ $4,79 \pm 0,02$ Å. Ces valeurs sont obtenues pour des épaisseurs de films de Mn_5Si_3 supérieures ou égales à 12 nm. Ces résultats indiquent que les films minces de Mn_5Si_3 sont quasi relaxés et que les paramètres de maille restent stables dans la gamme d'épaisseurs étudiées. Cela suggère que la croissance épitaxiale des films sur le substrat de Si(111) est bien contrôlée et que les relations d'épitaxie avec le substrat n'entraînent pas de déformations significatives de la structure cristalline du Mn_5Si_3 .

Par ailleurs, la présence de deux phases magnétiques dans certains échantillons composés à la fois de MnSi et de Mn_5Si_3 ajoute une complexité à l'analyse et à l'interprétation des résultats magnétiques. En étudiant les propriétés magnétiques des films minces de MnSi monophasés sur Si(111) en tant que référence [276, 277], il devient possible de déterminer les caractéristiques magnétiques spécifiques de la phase Mn_5Si_3 .

Ainsi, les échantillons étudiés sont présentés dans le tableau 5.1.

Table 5.1 – Tableau récapitulatif des différents types d'échantillons mesurés au SQUID. **E1** est une couche monophasée, constituée de grains cristallins, avec une orientation préférentielle des grains selon l'axe **c** (voir section 4.3.2.1 du chapitre 4). **E2a** est composé d'une couche monocristalline de Mn_5Si_3 bien épitaxiée sur Si(111) par le biais d'une fine couche de MnSi, avec une faible rugosité de surface (voir section 4.2 du chapitre 4). **E2b** est similaire à **E2a**, mais cependant est constitué d'une couche plus épaisse de MnSi, induisant une rugosité plus prononcée à la surface du film de Mn_5Si_3 . On note aussi une faible désorientation des grains autour de l'axe **c** (semblable à l'échantillon de la section 4.3.2.1 du chapitre 4). **E3** est un échantillon de MnSi monophasé.

Échantillon	Concentration en Mn_5Si_3 (%)	Concentration en MnSi (%)	État cristalline
Échantillon-1 (E1)	100	pas de MnSi	Forte texture
Échantillon-2a (E2a)	98	2	film monocristallin (surface lisse)
Échantillon-2b (E2b)	77	23	film monocristallin (surface faiblement rugueuse)
Échantillon-3 (E3)	pas de Mn_5Si_3	100	film monocristallin

5.1.1 Études des propriétés magnétiques de la phase MnSi

5.1.1.1 Méthode de mesure des courbes ZFC et FC

Les courbes ZFC (zero field cooling) et FC (field cooling) sont obtenues à l'aide d'un SQUID. Pour mesurer la courbe ZFC, l'échantillon est refroidi de la température ambiante à basse température de base (généralement à des températures proches de 2 K) en l'absence de champ magnétique externe. Une fois l'échantillon refroidi, un champ magnétique de faible intensité (par exemple 0,01 T) est appliqué, et l'aimantation de l'échantillon est mesurée alors que la température augmente progressivement jusqu'à une température finale qui est supérieure aux températures de transitions magnétiques (par exemple 300 K). Pour mesurer la courbe FC, l'échantillon est refroidi de la température ambiante à basse température dans le même champ magnétique externe utilisé pour la mesure ZFC. Une fois l'échantillon refroidi, l'aimantation est mesurée en maintenant le champ magnétique constant tout en augmentant la température de l'échantillon jusqu'à la température finale (300 K). Les courbes ZFC et FC permettent d'obtenir des informations sur les transitions magnétiques et la présence de domaines magnétiques dans le matériau étudié. Les différences observées entre les courbes ZFC et FC sont révélatrices des comportements magnétiques spécifiques du matériau.

5.1.1.2 Étude de l'aimantation en fonction de la température

La figure 5.1(a) présente la mesure FC-ZFC pour l'échantillon **E3**, c'est-à-dire, un film mince de MnSi, épitaxié sur Si(111) et d'épaisseur 12 nm (encart figure 5.1(c)). Un champ magnétique de 0,01 T a été appliqué dans le plan du film, c'est-à-dire perpendiculairement à

la direction [111] du substrat de Si(111) et de la phase MnSi. Les températures de transitions magnétiques ont été déterminées comme point d'inflexion de la courbe du FC (encart de la figure 5.1(a)).

L'aimantation de la branche ZFC augmente avec la température jusqu'à atteindre un maximum autour de 23 K. Cela suggère que les spins au sein des domaines cristallins (grains cristallins) de l'échantillon sont parfaitement alignés avec le champ magnétique à cette température. Cependant, au-dessus de cette température, l'aimantation diminue brutalement en raison du nombre croissant de fluctuations de spin induites par l'élévation de la température. Cette diminution de l'aimantation suggère une possible transition ferromagnétique. D'autre part, l'aimantation de la branche FC diminue de manière monotone avec l'augmentation de la température. Ce comportement est caractéristique d'une désorientation progressive des moments magnétiques présents dans l'échantillon à mesure que la température augmente. Le point d'inflexion de la courbe FC correspond à la température de blocage qui est égale à 23 K (figure 5.1(c)), traduisant une haute qualité cristalline du film mince de MnSi. En résumé, Ces observations indiquent que l'échantillon de MnSi pur présente des caractéristiques magnétiques de type ferromagnétique, avec une transition ferromagnétique qui se produit autour de 23 K. Il est intéressant de souligner que la température de Curie observée dans l'échantillon **E3** est en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature pour des échantillons de MnSi monocristallins et polycristallins (environ $T_c \sim 30$ K) [276–281].

5.1.1.3 Étude de l'aimantation en fonction du champ magnétique

Dans cette partie, nous examinons la réponse magnétique du siliciure de MnSi soumis à un champ magnétique variable. L'observation d'une diminution de l'aimantation à saturation avec l'augmentation de la température dans l'échantillon **E3** est cohérente avec la nature ferromagnétique du composé MnSi (figure 5.1(b)). En effet, à mesure que la température augmente, l'agitation thermique perturbe l'alignement des moments magnétiques, ce qui conduit à une réduction de l'aimantation à saturation. Les aimantations mesurées sont du même ordre de grandeur que celle de la référence [276]. Les films présentent une valeur élevée du champ de saturation en raison de leur capacité à héberger des skyrmions [276].

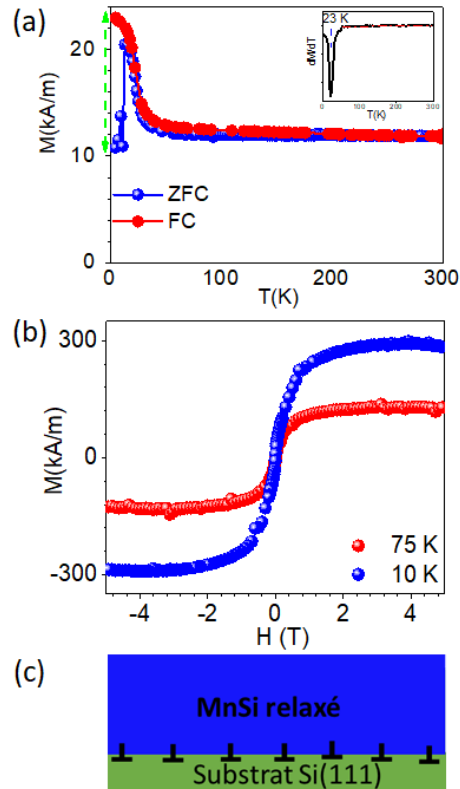


Figure 5.1 – (a) Variation de l'aimantation en fonction de la température ($M(T)$) mesurée à 0.01 T, dans les régimes ZFC et FC. Le champ magnétique est appliqué parallèlement au plan du film mince de MnSi (i.e \perp à la direction [111] de Si(111)). La courbe dérivée ($dM(T)/dT$) à partir de la branche FC, est représentée sur l'encart de (a). (b) Variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique, orienté dans le plan de l'échantillon ($M(H)$), mesurée à 10 K et 75 K. La structure cristalline de couche mince de MnSi(111), monophasée (échantillon **E3**) est schématisée sur la figure (c).

5.1.2 Influence de la cristallinité des couches minces de Mn_5Si_3 sur leurs propriétés magnétiques

5.1.2.1 Effet de la cristallinité sur la dépendance en température de l'aimantation

La figure 5.2(a) montre la variation de l'aimantation de l'échantillon **E1** (film fortement texturé voir tableau 5.1) en fonction de la température sous un champ magnétique de 0,01 T, orienté dans le plan de l'échantillon. La présence du pic observé vers 50 K sur la courbe ZFC de l'échantillon **E1** est attribuée à la présence d'oxygène dans l'enceinte du SQUID lors de la mesure, comme indiqué dans les références citées [282, 283]. L'aimantation de la branche ZFC diminue avec l'augmentation de la température, avec un pic observé autour de 70 K. Cette diminution de l'aimantation inhabituelle dans les courbes de ZFC à mesure que la température augmente, peut être attribuée à la présence d'une fraction molaire de particules induisant un effet superparamagnétique. Néanmoins, ce comportement a aussi été observée sur des monocristaux massifs de Mn_5Si_3 par Gottschilch et al. [58]. Et selon les auteurs, qui se sont appuyés sur des mesures de diffraction aux neutrons, il pourrait être attribué à un léger réarrangement des spins dans une configuration magnétique frustrée. La figure 5.2(a) montre aussi que l'échantillon **E1** ne

– 5.1 Étude de l'effet de la qualité cristalline et de la composition des films siliciures sur leurs propriétés magnétiques

présente pas de transition magnétique autour de 30 K, qui est caractéristique de la phase MnSi, ce qui est cohérent avec la composition de l'échantillon. Il présente cependant une transition vers 70 K, en accord avec les propriétés magnétiques attendues pour le composé Mn₅Si₃ [58, 78, 107, 108].

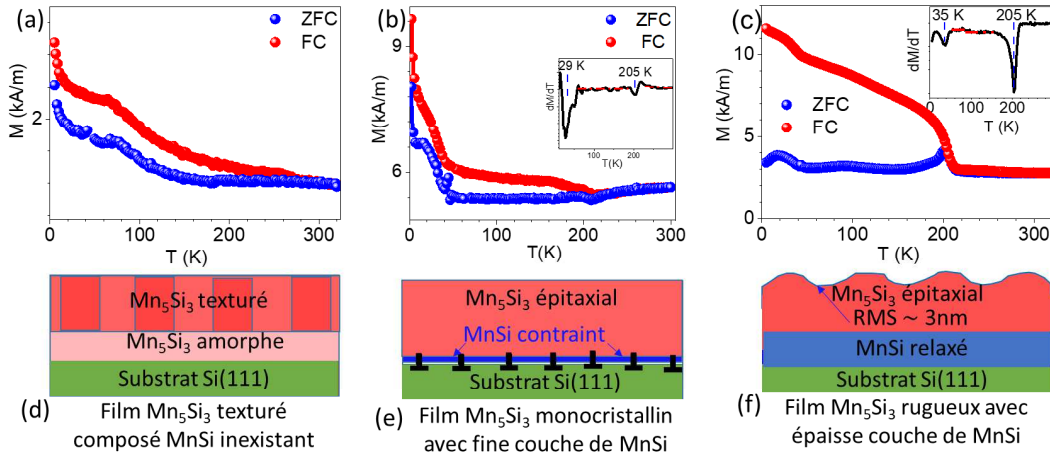


Figure 5.2 – (a), (b) et (c) Courbes FC-ZFC mesurées à 0,01 T sur un échantillon monophasé de Mn₅Si₃ fortement texturé (échantillon **E1**), un échantillon monocristallin de Mn₅Si₃ avec une fine couche de MnSi à l'interface avec Si(111) (échantillon **E2a**) et un échantillon très rugueux de Mn₅Si₃ (très peu texturé) avec une couche plus épaisse de MnSi (échantillon **E2b**), respectivement. (d), (e) et (f) sont les représentations schématiques de l'état de leurs structures cristallines respectives.

Par ailleurs, la transition magnétique de AF2 vers un état paramagnétique (PM) déjà observée sur des monocristaux massifs et des films polycristallins de Mn₅Si₃ [58, 78, 107, 108] à $T_2 = 100$ K n'a pas été détectée sur nos films minces. Les courbes ZFC et FC se rejoignent autour de 255 K, ceci peut être attribué à un comportement magnétique de 70 K à 255 K, différent de celui en dessous de 70 K. Les observations expérimentales indiquent clairement que l'anomalie magnétique $T'_2 = 255$ K dépend de plusieurs facteurs, tels que la l'état de cristallinité du film mince de Mn₅Si₃, l'épaisseur des films, la contrainte, la présence de la phase MnSi, *etc.*

Dans les meilleurs films en matière de qualité cristalline (**E2a** et **E2b**, voir figures 5.2(e) et 5.2(f), respectivement), l'anomalie magnétique T'_2 est observée à une température plus basse, autour de 204 K, et est plus marquée avec une ouverture des bandes ZFC et FC plus prononcée lorsque le taux de MnSi augmente (figures 5.2(b) et 5.2(c)). En revanche, la transition magnétique autour de 70 K est à peine perceptible dans ces films, comme en témoignent les plateaux moins prononcés dans la courbe de dM/dT (voir encarts des figures 5.2(b) et 5.2(c)).

Dans l'échantillon **E2a**, la courbe ZFC montre une diminution de l'aimantation lorsque la température augmente (à basse température, voir figure 5.2(b)). Cette diminution est similaire à celle observée pour l'échantillon **E1** (figure 5.2(a)) et a été attribuée à un réarrangement des moments magnétiques dans une configuration magnétique frustrée au sein de la phase antiferromagnétique non colinéaire Mn₅Si₃. En revanche, cet effet est absent sur la courbe ZFC de l'échantillon **E2b** (figure 5.2(c)) où M augmente avec T à basse température. La présence de la phase ferromagnétique MnSi dans les couches mixtes contribue à une augmentation de l'aimantation totale mesurée dans ces échantillons par rapport à l'échantillon **E1**, avec des transitions magnétiques autour de 30 et 35 K (pour **E2a** et **E2b**, respectivement).

5.1.2.2 Effet de cristallinité sur les variations de l'aimantation en fonction du champ magnétiques

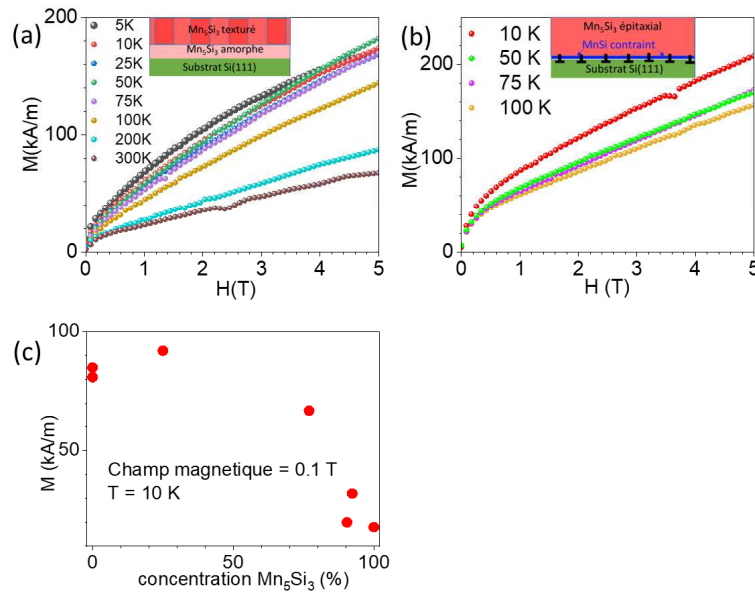


Figure 5.3 – (a) et (b) : les Variations de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué dans le plan pour les échantillons **E1** et **E2a**, respectivement. (c) Valeurs de l'aimantation à 10 K et avec un champ magnétique dans le plan de 0,1 T pour des échantillons contenant diverses concentrations en Mn₅Si₃.

Les figures 5.3(a) et 5.3(b) illustrent les évolutions de l'aimantation M en fonction du champ magnétique H appliqué dans le plan pour les échantillons **E1** et **E2a**, respectivement. Les courbes $M(H)$ sont antisymétriques par rapport à l'origine et seules les branches positives sont représentées ici. Elles mettent en évidence toutes un comportement antiferromagnétique. On observe que l'aimantation M disparaît au champ nul, puis son intensité augmente progressivement à mesure que le champ magnétique augmente, avec une légère courbure négative. L'aimantation ne parvient pas à saturer même dans notre champ maximal de 5 T. La valeur absolue de l'aimantation à 4 T est en accord avec les valeurs déterminées sur l'étude de monocristaux massifs de Mn₅Si₃ par Sürgers et al. [81]. Cela renforce la cohérence entre les résultats obtenus sur les échantillons étudiés et les connaissances existantes sur les propriétés magnétiques de Mn₅Si₃. Par ailleurs, l'aimantation $M(4\text{ T})$ à 10 K et à 50 K pour l'échantillon **E1** est respectivement de $1,5 \cdot 10^2 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ et $1,6 \cdot 10^2 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$. Il est ainsi intéressant de noter que pour des champs magnétiques supérieurs à 2 T, l'aimantation à 50 K est supérieure à celle à 10 K (voir figure 5.3(a)). Cette caractéristique a déjà été observée par Sürgers et al. sur des films polycristallins de Mn₅Si₃ synthétisés par pulvérisation cathodique [107] et a été attribuée à la transition de la phase AF1 vers la phase AF2, dépendante de la température. Cependant, cette tendance n'est pas observée dans l'échantillon **E2a** avec un mélange de phases MnSi et Mn₅Si₃ (voir figure 5.3(b)). En effet, dans cet échantillon, la contribution de la phase ferromagnétique MnSi (à $T < 35\text{ K}$) augmente l'intensité du signal magnétique. Par conséquent, l'aimantation à 10 K redevient supérieure à l'aimantation à 50 K (voir figure 5.3(b)). Cette différence de comportement entre **E1** et **E2a** est liée à la proportion des phases MnSi et Mn₅Si₃ présentes dans les échantillons, ce qui influe sur leurs propriétés magnétiques. Les mesures magnétiques, notamment l'aimantation à 10 K, peuvent être utilisées comme indicateur de la teneur en Mn₅Si₃ dans un échantillon. Comme illustré sur la figure 5.3(c), plus la proportion de la phase MnSi

dans l'échantillon est élevée, plus l'aimantation M du matériau est grande. Cela suggère que l'aimantation à 10 K peut être utilisée comme un paramètre pour évaluer la quantité de Mn_5Si_3 dans des échantillons avec un mélange de phases. Cette relation entre l'aimantation et la composition de l'échantillon peut être utile pour caractériser et contrôler la composition de nos films minces lors de leur fabrication.

En résumé, les études magnétiques de nos films de Mn_5Si_3 montrent que les variations de composition et de cristallinité des échantillons ont un impact significatif sur leurs comportements magnétiques. La composition des films, en termes de proportion de phases Mn_5Si_3 et $MnSi$, ainsi que la présence de phases amorphes ou de défauts cristallins, peuvent modifier les interactions magnétiques et les arrangements des spins dans le matériau. Cela se traduit par des variations dans les températures de transition magnétique, les séparations entre les courbes magnétiques ZFC-FC, *etc.* La cristallinité des films joue un rôle important dans les propriétés magnétiques; Un film monocristallin de Mn_5Si_3 présentera des propriétés magnétiques différentes d'un film polycristallin ou d'un film quasi-amorphe. La texture du film, c'est-à-dire l'orientation préférentielle des grains cristallins, peut également influencer les propriétés magnétiques globales du matériau.

Ces différences dans les structures cristallines peuvent aussi influencer les propriétés de transport électronique du matériau.

5.2 Magnéto-transport dans les films minces de Mn_5Si_3 .

Les mesures de magnéto-transport réalisées dans cette thèse ont été effectuées dans le cadre du projet ANR-PRCI MATHEEIAS par R. Lopes-Seeger, Miina Leveiska et Vincent Baltz de Spintec (CEA-Grenoble), Antonin Bad'ura et Helena Reichlova (FZU, Prague), Sebastian Beckert et Sebastian Goennenwein (TUD, Dresde et université de Constance). Elles ont mis en évidence une réponse de Hall, inattendue dans un matériau antiferromagnétique colinéaire. Dans cette section, nous décrirons en détail les résultats de mesures de transport de charge sous champ magnétique extérieur. Les résultats présentés dans cette partie sont principalement issus d'échantillons mixtes, c'est-à-dire, constitués d'une très fine couche de $MnSi$ et d'une couche épaisse de Mn_5Si_3 .

5.2.1 Bref introduction sur l'effet Hall

5.2.1.1 Effet Hall Ordinaire (OHE)

L'effet Hall classique, également appelé effet Hall ordinaire, est un phénomène qui se produit lorsqu'un champ magnétique est appliqué à un conducteur en présence d'un courant électrique. En effet, lorsqu'un champ magnétique $\vec{B} = B\vec{e}_z$ est appliqué perpendiculairement au courant électrique I qui circule le long de la longueur L d'un conducteur, une différence de potentiel, appelée tension de Hall u_H , se développe à travers la largeur W du conducteur (figure 5.4(a)). Cette différence de potentiel est due à une accumulation de charges sur les faces opposées du conducteur, provoquée par la force de Lorentz $\vec{F}_L = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$.

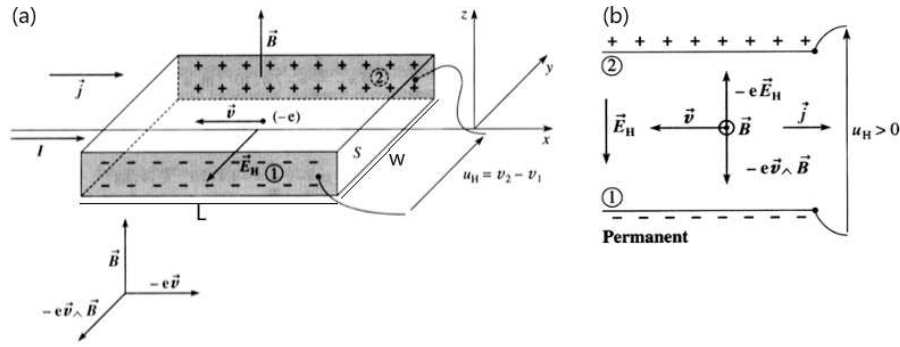


Figure 5.4 – Représentation schématique de l'effet Hall classique. a) Effet Hall dans un conducteur en forme parallélépipédique, de longueur L, de largeur W et d'épaisseur e, parcouru par un courant I de densité uniforme \vec{j} . b) Le champ de Hall est dû aux déplacements d'électrons pendant un bref instant vers la paroi (1), créant ainsi une dissymétrie de charges. Il est dirigé de la paroi (2) vers la paroi (1).

En régime permanent établi, les lignes de courant sont rectilignes et parallèles à l'axe x ($\vec{j} = j\vec{e}_x$, avec $j > 0$), la force électrique due à l'effet Hall s'équilibre exactement avec la force magnétique subie par un électron :

$$-e\vec{E}_H - e\vec{v} \times \vec{B} = \vec{0} \quad (5.1)$$

En réarrangeant l'équation, on obtient :

$$\vec{E}_H = -\vec{v} \times \vec{B} = \frac{-1}{ne} jB\vec{e}_y \quad (5.2)$$

où \vec{E}_H est le champ électrique de Hall, \vec{v} est la vitesse des porteurs de charge (électrons), \vec{B} est le champ magnétique appliqué, n est la densité de porteurs de charge et e est la charge élémentaire et $\vec{j} = -en\vec{v}$ selon la loi d'ohm locale.

Cette relation montre que le champ électrique de Hall \vec{E}_H est perpendiculaire à la fois au courant électrique \vec{j} et au champ magnétique \vec{B} . Il est dirigé selon l'axe y et son amplitude est proportionnelle au produit du courant j , de la densité de porteurs de charge n et du champ magnétique B .

La résistivité de Hall est alors définie comme le rapport entre la composante perpendiculaire du champ électrique de Hall et la densité de courant dans cette direction, selon la relation :

$$\rho_{OHE} = \frac{E_{Hy}}{j_x} \quad (5.3)$$

où ρ_{OHE} représente la résistivité de Hall, E_{Hy} est la composante y du champ électrique de Hall et j_x est la densité de courant dans la direction x .

$$D'où \quad \rho_{OHE} = \rho_{xy} = \frac{B}{ne} \quad (5.4)$$

$$= R_{OHE}B \quad (5.5)$$

Dans les expériences de transport, le signal de Hall est représenté par ρ_{xy} , $R_{OHE} = \frac{1}{ne}$ est la

constante de Hall. Il apparaît ainsi que la résistivité de Hall ordinaire, varie linéairement avec le champ magnétique B , le signal disparaît à l'absence de champ magnétique extérieur.

L'effet Hall classique est largement utilisé pour mesurer la densité de courant, la mobilité des porteurs de charge et leur concentration dans un matériau conducteur. Il constitue une méthode essentielle pour caractériser les propriétés de transport électrique des matériaux et est notamment utilisé dans de nombreux dispositifs électroniques et capteurs.

5.2.1.2 Effet Hall Anormal (AHE)

Dans les matériaux ferromagnétiques, les mesures d'effet Hall révèlent des comportements différents de ceux observés dans les conducteurs métalliques non magnétiques. Phénoménologiquement, l'ordre de grandeur de R_{OHE} est de $10^{-24} \Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{G}^{-1}$ dans les métaux nobles. Dans les métaux ferromagnétiques, la résistivité de Hall est de plusieurs ordre de grandeur plus élevée : $10^{-9} \Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{G}^{-1}$ pour le fer à 300 K, et dépend fortement de la température ($10^{-12} \Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{G}^{-1}$ à 4,2 K). De plus elle présente un cycle d'hystérésis de même forme que le cycle d'aimantation perpendiculaire du matériau. Dans ces matériaux ferromagnétiques, la résistivité de Hall peut donc s'écrire avec deux contributions distinctes [284, 285] :

- la première contribution est liée à l'OHE,
- La deuxième contribution, l'effet Hall anormal (AHE) est dû à l'interaction entre les porteurs de charges et l'aimantation spontanée du matériau M .

$$\rho_{xy} = R_{OHE}B + R_{AHE}\mu_0M \quad (5.6)$$

où R_{OHE} est la constante de l'effet Hall ordinaire définie précédemment et R_{AHE} celle de l'effet Hall anormal.

Alors que R_{OHE} dépend principalement de la densité de porteurs de charge, R_{AHE} dépend beaucoup plus des propriétés du matériau.

L'effet Hall anormal est un phénomène purement quantique. Deux types de mécanismes donnent naissance à l'effet hall anormal : le mécanisme intrinsèque et les mécanismes extrinsèques appelés "skew scattering" et "side jump".

Le mécanisme intrinsèque est directement relié à la structure de bande du matériau et au couplage spin orbite. Le couplage spin-orbite induit une levée de dégénérescence entre les états de conduction dans la bande de valence qui entraîne une brisure de symétrie- \mathcal{T} . Cette brisure de symétrie fait apparaître dans la description semi-classique du transport de charges en paquets d'onde, un terme (la courbure de Berry) se comportant tel un champ magnétique du point de vue des porteurs. Ainsi lorsqu'un champ électrique seul (i.e. sans champ magnétique externe) sera appliqué au matériau ferromagnétique, il y aura quand même déviation de la trajectoire des porteurs de charge selon la direction de leur spin (figure 5.5).

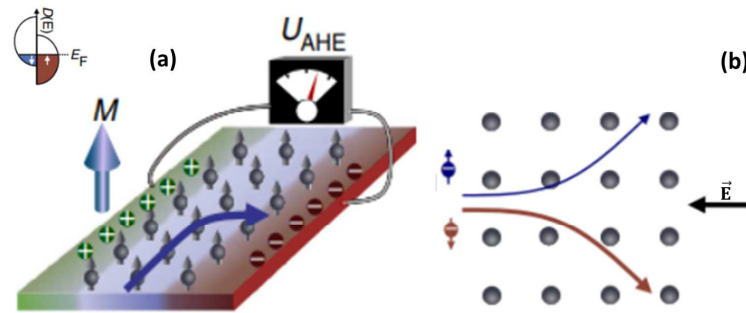


Figure 5.5 – Concept de l'effet Hall anormal. Dans les matériaux ferromagnétiques, le déséquilibre de spin intrinsèque (encart de (a)) rend les courants de charge de spin-up et spin-down asymétriques et (a) produit une tension de Hall proportionnelle à la polarisation de spin, c'est-à-dire à l'aimantation M . (b) Illustration schématique du mécanisme intrinsèque contribuant à la conductivité de l'AHE σ_{xy}^{AHE} . Les électrons sont déviés par le champ effectif créé par des moments magnétiques spontanément ordonnés [286].

Le mécanisme "skew scattering" est un mécanisme de diffusion asymétrique. Les porteurs de charge se déplacent dans le matériau et vont subir des collisions élastiques suite à leur rencontre avec un potentiel électrique local (une "impureté"). Le couplage spin-orbite introduit une asymétrie au niveau de la direction des trajectoires diffusées des porteurs en lien avec l'orientation de leur spin (figure 5.6).

Le mécanisme "side jump" est aussi un mécanisme faisant intervenir une diffusion des porteurs dépendant du spin : lorsque les porteurs "arrivent" vers le potentiel local, ils sont déviés dans une direction mais en poursuivant leur mouvement et en s'éloignant du potentiel, le champ local change de signe et re-dévie les porteurs. Le mécanisme de "side jump" entraîne donc un déplacement latéral du centre de masse des porteurs de charge.

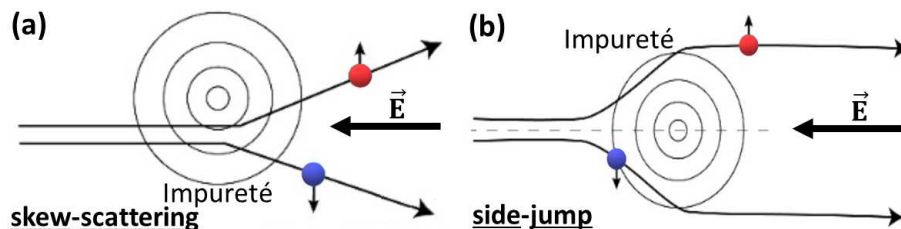


Figure 5.6 – Illustration schématique des différents mécanismes extrinsèques contribuant à l'effet Hall anormal (AHE)

5.2.1.3 Effet Hall topologique

Comme vu précédemment, dans les conducteurs ferromagnétiques conventionnels, un effet Hall anormal est observé, résultant de l'aimantation et de l'interaction spin-orbite [286]. Les théories décrivant ce dernier, supposent généralement une structure de spin colinéaire [286–288].

Dans les matériaux ferromagnétiques avec des textures de spin non coplanaires, la chiralité de spin ($k = \mathbf{S}_1 \cdot (\mathbf{S}_2 \times \mathbf{S}_3)$) joue un rôle crucial dans la génération d'une phase de Berry finie (figure 5.7), générant un effet Hall dit topologique (THE) [289, 290]. Dans l'effet Hall topologique, la direction du courant de Hall est liée à la chiralité de spin des électrons et à l'aimantation locale. La chiralité de spin est une propriété topologique qui décrit la rotation préférentielle

des spins dans un matériau. Contrairement à l'effet Hall anormal conventionnel, qui est causé par des mécanismes extrinsèques ou intrinsèques liés à l'aimantation et à l'interaction spin-orbite, l'effet Hall topologique est fondamentalement lié à des mécanismes topologiques. Des observations expérimentales de l'effet Hall topologique associé aux skyrmions ont été réalisées dans des matériaux ferromagnétiques tels que MnGe [291] et FeGe [292, 293], qui présentent une structure cristalline cubique B20 non centrosymétrique. Il a aussi été observé dans des hétérostructures d'isolants topologiques ou des isolants topologiques magnétiques [294–297].

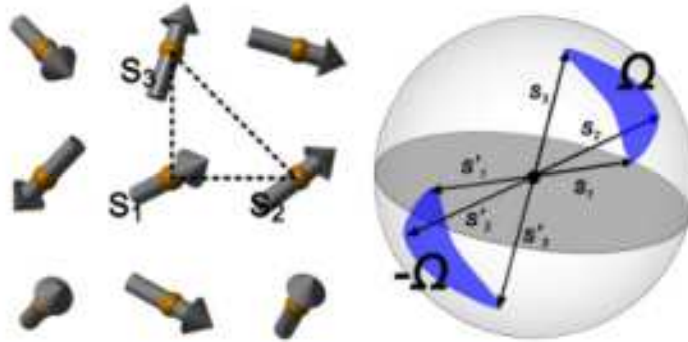


Figure 5.7 – Les trois spins proches S_1 , S_2 et S_3 forment un angle solide Ω (zone ombrée). Cet angle est proportionnel à la chiralité scalaire (k) de leurs spins. Un THE ne peut être observé que lorsque la chiralité scalaire est non nulle pour observer un THE [298, 299].

Il est intéressant de noter que le THE a également été observé dans des matériaux antiferromagnétiques présentant des structures de spin non colinéaires et non coplanaires [107, 300, 301]. Un exemple de cela est le composé Mn_5Si_3 , où l'arrangement non colinéaire et non coplanaire des moments magnétiques dans sa phase AF1 génère un fort effet Hall topologique qui a été mis en évidence expérimentalement par C. Sürgers [22, 107, 108].

Cet exemple montre donc qu'une réponse de Hall est possible dans les matériaux antiferromagnétiques, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives de recherche et d'application dans ces systèmes. On note, dans cette mouvance, les travaux sur les matériaux antiferromagnétiques non colinéaires tels que Mn_3Ge et Mn_3Sn [302, 303] dans lesquels le couplage spin-orbite conduit à une diffusion dépendante du spin similaire à l'effet Hall anormal dans les matériaux ferromagnétiques. Récemment, des études expérimentales et théoriques montrent également la présence d'une conductivité de Hall dans certains matériaux antiferromagnétiques colinéaires tels que le composé Ru_2O [18, 19], mais également dans les films minces de Mn_5Si_3 dont les propriétés de magnéto-transport seront décrites dans la section suivante [304].

5.2.2 Résultats de mesures de magnéto-transport

5.2.2.1 Étude de la résistivité longitudinale dans les films minces de Mn_5Si_3

Les mesures de magnéto-transport ont été effectuées sur des barres de Hall telle que celle présentée sur la figure 5.8(a). Leur fabrication et le protocole de mesure sont décrits dans la partie 5.7.

La figure 5.8(b) présente les variations de la résistivité longitudinale ρ_{xx} et de sa dérivée

première ($d\rho_{xx}/dT$) en fonction de la température pour un film mince monocristallin de Mn_5Si_3 de qualité cristalline comparable à l'échantillon **E2a**. On observe un comportement métallique avec une amplitude de la résistivité longitudinale de l'ordre de $250\Omega.cm$, ce qui est similaire aux valeurs rapportées pour des échantillons massifs de Mn_5Si_3 par C. Sürgers et al. [22] ($\sim 180\Omega.cm$). On peut également noter la présence de deux minima sur la courbe dérivée, à 70 K et 240 K, respectivement. Ces températures sont similaires à celles des transitions observées à la fois sur la variation de l'aimantation par SQUID (section 5.1.2.1) et celle du paramètre c (section 4.2.4), soulignant le lien entre structure et réponse magnétique de nos films.

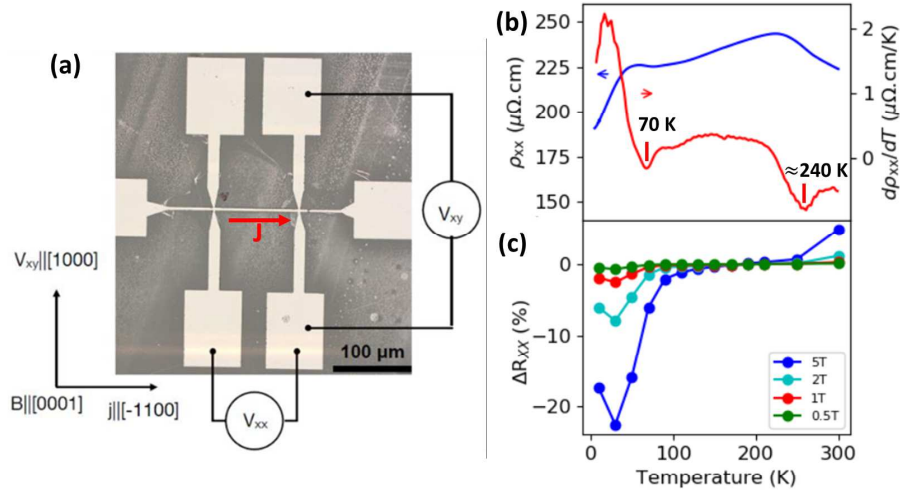


Figure 5.8 – (a) Image par microscopie optique de la barre de Hall fait par lithographie, et orientation du champ magnétique B appliqué par rapport à l'échantillon Mn_5Si_3 . (b) Variations de la résistivité longitudinale $\rho_{xx}(T)$ et sa dérivée $d\rho_{xx}/dT$ en fonction de la température. (c) Variation de la magnétorésistance longitudinale $\Delta R_{xx}(\%)$ en fonction de la température obtenue pour des champs magnétiques de 0,5, 1, 2 et 5 T appliqué le long de la direction $([0001])$ de croissance du film mince de Mn_5Si_3 .

5.2.2.2 Réponse de Hall des films minces de Mn_5Si_3

Nous avons mesuré la résistivité transverse totale $\rho_{xy}^{total}(B)$ en fonction du champ magnétique B appliqué perpendiculairement au plan du film mince de Mn_5Si_3 , pour différentes valeurs de température (K). La contribution Hall ordinaire ou classique $R_{OHE}B$ a été extraite par ajustement linéaire de $\rho_{xy}^{total}(B)$. Cela nous a permis d'obtenir un coefficient de Hall ordinaire R_{OHE} de l'ordre de $1 - 4 \times 10^{-10} m^3 \cdot C^{-1}$, ce qui correspond à une densité de porteurs métalliques n de l'ordre de $10^{22} cm^{-3}$. La contribution de l'effet Hall ordinaire retirée de la résistivité transverse, nous avons ensuite symétrisé le signal résiduel par rapport au champ magnétique afin d'isoler l'effet Hall, selon la relation suivante :

$$V^{AHE} = V(+H) - V(-H)/2 \quad (5.7)$$

Cette procédure permet de supprimer des artefacts de mesure liés aux éventuels désalignements des contacts de Hall. Toutes les réponses de Hall présentées ci-dessous ont été obtenues en appliquant le même traitement de données brutes. La figure 5.9(a) montre un signal de Hall anormal significatif, même en l'absence de champ magnétique externe, sur une large plage de

températures en dessous de 240 K. La résistivité de Hall anormale ρ_{xy}^{AHE} présente un fort champ coercitif d'environ 2 T, ce qui confirme le caractère magnétique de l'échantillon. Nous remarquons également une bosse caractéristique dans le signal Hall en dessous de 70 K, c'est-à-dire dans la phase antiferromagnétique non-colinéaire AF1. Ce signal est donc associé à l'effet Hall topologique ρ_{xy}^{THE} qui apparaît dans les structures magnétiques non-coplanaires et mis en évidence par C. Sürgers dans des films minces de Mn_5Si_3 [107]. La résistivité de Hall anormale est donc séparée en deux composantes distinctes [304], un effet Hall anormal spontané (SpAHE) avec une forme rectangulaire typique telle que celle observée à une température sensiblement supérieure à la transition AF1/AF2 et un effet Hall topologique (THE) comme le montre la figure 5.9(b).

La figure 5.8(c) montre la dépendance en température de la magnétorésistance longitudinale $\Delta R_{xx}(\%)$ pour différents champs magnétiques extérieurs compris entre 0.5 T - 5 T. La valeur de la magnétorésistance est négligeable au-dessus de 70 K, mais devient significative pour les températures inférieures, sa valeur augmentant avec le champ. Ce comportement est expliqué par la dépendance en champ de la structure magnétique de la phase AF1. Bien que les modèles ne convergent pas sur une structure unique, les mesures de diffraction de neutrons et de magnétométrie s'accordent sur l'apparition d'une réorientation des moments magnétiques de la phase AF1 vers une structure AF1', sous l'effet du champ magnétique. La valeur critique de ce champ dépend de la température (voir section 1.3.2.2).

Le signal THE atteint une valeur d'environ $0,09 \mu\Omega.cm$ (figure 5.9(c)), en cohérence avec les valeurs trouvées dans les films polycristallins ($\sim 0,04 \mu\Omega.cm$) [107] et dans le matériau massif ($\sim 1 \mu\Omega.cm$) [22, 108]. Ce signal disparaît au-dessus de 70 K, montrant que similairement au matériau massif, l'arrangement des moments magnétiques dans nos films est coplanaire dans la phase AF2 [58]. De plus, ce signal est quasi nul à 50 K pour des champs magnétiques supérieurs à 1 T (figure 5.9(b)), suggérant une réorientation des moments magnétiques dans le plan basal de l'échantillon. Parmi les différentes structures magnétiques AF1 et AF1' décrites dans la littérature (voir chapitre 1, section 1.3.2.2), seuls les récents travaux de Biniskos et al. proposent une structure coplanaire pour des températures inférieures à 70 K [24]. La seconde contribution ρ_{xy}^{SpAHE} à la réponse de Hall détectée dans nos couches minces de Mn_5Si_3 apparaît en dessous de la température de transition $T_2' \approx 240$ K (figure 5.9(c)). Elle domine largement la résistivité Hall totale sur toute la gamme de températures inférieure à 240 K, y compris dans la phase AF1 non colinéaire (figure 5.9(c)). De plus, cette contribution est détectée même en l'absence de champ magnétique, ce qui lui vaut l'appellation d'effet Hall spontané (SpAHE). Sa valeur à champ nul de ρ_{xy}^{SpAHE} est d'environ $0,3 \mu\Omega.cm$ (figure 5.9(c)).

La conductivité Hall spontanée σ^{SpAHE}_{xy} , qui est obtenue en divisant ρ_{xy}^{SpAHE} par le carré de la résistivité longitudinale ρ_{xx} mesurée à champ nul ($B_Z = 0$), est représentée en fonction de la température dans la figure 5.9(d). Elle atteint une valeur maximale d'environ 5-6 S/cm vers 70 K, puis diminue de façon monotone lorsque la température augmente jusqu'à disparaître brutalement à la température de phase T_2' d'environ 240 K.

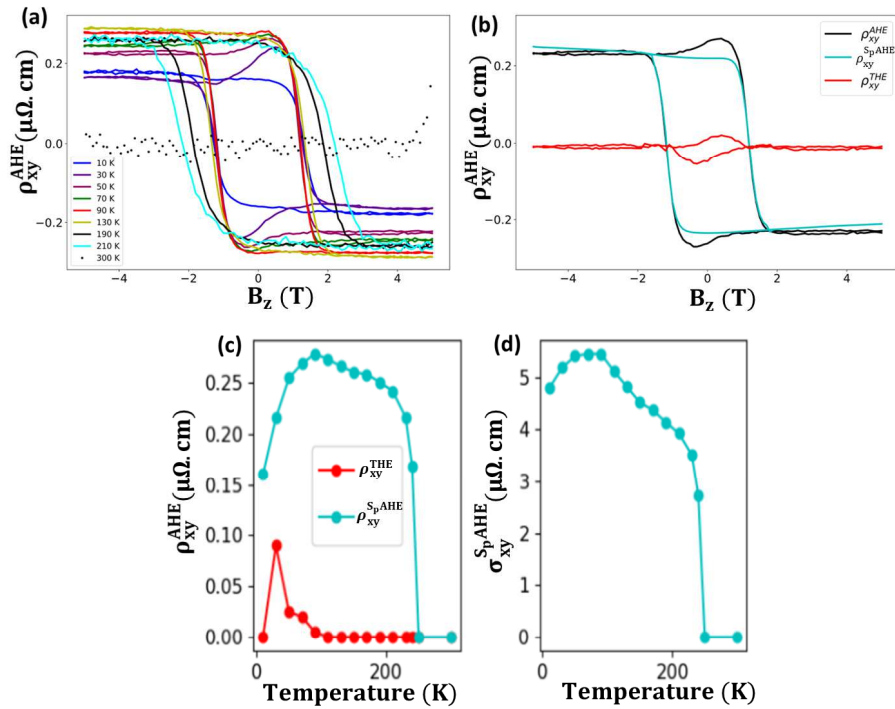


Figure 5.9 – (a) Variation de la résistivité de Hall anormale ρ_{xy}^{AHE} dans la phase antiferromagnétique Mn_5Si_3 mesurée à plusieurs températures, en fonction du champ magnétique appliqué B_z . L'effet Hall ordinaire, qui est linéaire avec le champ magnétique, a été soustrait. (b) Décomposition de la résistivité de Hall anormale ρ_{xy}^{AHE} en une composante spontanée non conventionnelle ρ_{xy}^{SpAHE} et une composante topologique ρ_{xy}^{THE} à 50 K. (c) Résistivité de Hall anormale en fonction de la température, décomposée en une contribution spontanée non conventionnelle indépendante du champ (ρ_{xy}^{SpAHE}) et une contribution topologique plus conventionnelle (ρ_{xy}^{THE}). (d) Conductivité de Hall spontanée σ_{xy}^{SpAHE} en fonction de la température.

En résumé, nous avons mis en évidence la présence d'un AHE spontané et robuste dans un matériau cristallin composé d'éléments légers et dont l'aimantation est compensée. Cela suggère l'existence dans les films minces de Mn_5Si_3 d'un nouveau mécanisme générant une courbure de Berry non nulle, autre que ceux décrits dans la section 5.2.1. Afin de mieux comprendre son origine, nous avons préparé une série de films minces de différentes épaisseurs nominales, donnant différentes qualités cristallines.

5.2.2.3 Effet de la qualité cristalline sur la résistivité de Hall spontanée

Dans la section 4.3.2.1, nous avons discuté de l'effet de l'épaisseur de la couche de MnSi sur la qualité cristalline des films de Mn_5Si_3 épitaxiés sur Si(111). Nous avons observé que la rugosité d'interface MnSi/ Mn_5Si_3 augmente avec l'épaisseur de MnSi, ce qui entraîne l'apparition progressive d'une mosaïcité dans le film de Mn_5Si_3 . Les épaisseurs des dépôts étant similaires d'un échantillon à l'autre, le rapport des concentrations $Mn_5Si_3/MnSi$, déduites à partir des mesures de DRX, est un bon indicateur du degré de cristallinité des films de Mn_5Si_3 . Plus il est proche de 100%, meilleure sera la qualité cristalline.

Les figures 5.10(a) et 5.10(b) présente la dépendance en température de la résistivité de Hall et de conductivité de Hall pour différents rapports de concentration. Tout d'abord, nous notons que

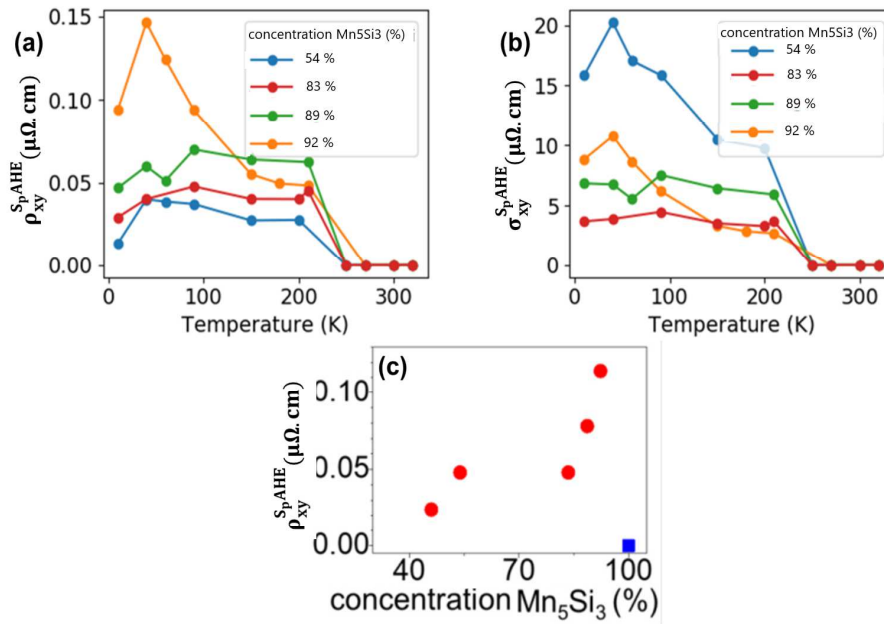


Figure 5.10 – Variation de la résistivité de Hall ρ_{xy}^{SpAHE} et de la conductivité de Hall σ_{xy}^{SpAHE} spontanées, en fonction de la température pour des échantillons avec différents rapports de concentrations de Mn_5Si_3 , respectivement (a) et (b). (c) Résistivité de Hall mesurée en fonction de la concentration de Mn_5Si_3 pour des échantillons cristallins (point rouge) et polycristallins (carré bleu).

la température T_2' au-dessus de laquelle la réponse de Hall devient nulle, est similaire dans tous les échantillons (~ 240 K). Pour des températures inférieures, l'effet Hall spontané est d'autant plus important que la cristallinité des films est grande.

La figure 5.10(c) montre une corrélation entre le signal Hall spontané et qualité cristalline : on observe une augmentation de la valeur de la résistivité de Hall spontanée ρ_{xy}^{SpAHE} avec le rapport de concentration $Mn_5Si_3/MnSi$. Il convient de noter qu'aucun signal de Hall spontané n'a été détecté dans les films polycristallins (point bleu sur la figure 5.9(c)) malgré une concentration de 100% de Mn_5Si_3 .

En résumé, la qualité cristalline est essentielle pour l'observation d'un effet Hall dans les films de Mn_5Si_3 , ce qui souligne son origine intrinsèque. Cependant, cet effet n'est pas observé dans les monocristaux massifs [22, 108]. La différence principale entre le matériau massif et nos couches réside dans la structure cristalline des phases antiferromagnétiques. Par les effets d'épitaxie, les films de Mn_5Si_3 restent hexagonaux tandis que la symétrie du matériau massif est baissée lorsqu'il devient AF colinéaire par un doublement de la cellule unitaire qui adopte une structure orthorhombique. Dans les deux cas, le Mn_5Si_3 est magnétiquement compensé et les mesures par magnétométrie révèlent un comportement typique de matériau antiferromagnétique. Pourtant, la présence d'AHE dans les films minces est la signature d'une structure magnétique différente liée à une symétrie particulière du cristal. La théorie développée par L. Smejkal et al. [18] expliquant cet effet est exposée ci-dessous.

5.2.2.4 Calculs théoriques de la structure de bande et de la conductivité Hall spontanée

Dans un matériau non magnétique simple, pour lequel les populations de spin up et spin down sont égales, on observe une dégénérescence des niveaux d'énergie liés au spin. Cette dernière résulte généralement d'une symétrie entre les états, en l'occurrence les états de spin up et de spin down, et peut être levée lorsque cette symétrie est brisée, que ce soit de manière externe ou spontanée. Par exemple, l'effet Hall ordinaire, abordé dans la section précédente, est observé lorsqu'un conducteur est soumis à un champ magnétique externe. Il est donc une conséquence de la brisure externe de la symétrie temporelle \mathcal{T} due à l'effet Zeeman. De même, dans les matériaux ferromagnétiques, l'ordre magnétique à longue portée induit une brisure spontanée de la symétrie temporelle \mathcal{T} , ce qui conduit à la levée de la dégénérescence des niveaux d'énergie et à la génération d'une courbure de Berry non-nulle [21, 286]. Cette levée de dégénérescence est due à l'échange électronique interne plutôt qu'à un champ magnétique externe appliqué. Cela donne lieu à l'effet Hall anormale ou spontané, qui est présent même en l'absence de champ magnétique.

En revanche, l'ordre magnétique des matériaux antiferromagnétiques classiques, avec un arrangement antiparallèle des moments magnétiques, préserve la symétrie d'inversion de temps associée à une translation ($t\mathcal{T}$) ou à une inversion spatiale (\mathcal{PT}). Il en résulte une dégénérescence des bandes, dite de Kramer. C'est la raison pour laquelle il était communément admis que l'effet Hall spontané ne pouvait exister dans ces systèmes.

Cependant, des résultats expérimentaux [19] et théoriques [18] récents ont mis en évidence dans le composé RuO_2 un effet Hall d'origine cristalline. Ce dernier est expliqué par la rupture de la symétrie $t\mathcal{T}$ induite par l'agencement particulier des atomes non-magnétiques. Il en résulte que les deux sous réseaux de spins sont connectés par une rotation. Ce nouveau formalisme, considérant seulement la combinaison de deux opérations de symétrie, la première agissant sur la structure cristalline et la seconde sur l'orientation du spin, permet de décrire de nouvelles structures qui ne pouvaient pas être prédites en considérant les opérations agissant à la fois sur le cristal et le spin. Ces structures, dites altermagnétiques, sont magnétiquement compensées (pas d'aimantation macroscopique), mais peuvent générer des effets tels que l'AHE, la GMR, la TMR, même sans la présence de couplage spin-orbite [305–307].

Dans les mêmes moments où l'effet Hall cristallin dans le RuO_2 était observé, nous avons mesuré dans nos couches minces épitaxiées de Mn_5Si_3 , un effet Hall spontané, signature d'une rupture de la symétrie $t\mathcal{T}$ dans la phase antiferromagnétique colinéaire AF2. Cette observation n'est pas cohérente avec la structure magnétique du matériau massif, telle qu'observée par des mesures de diffraction de neutrons [57, 58] (figure 5.11(a)), et discutée dans le chapitre 1 (section 1.3.2.1.2). Cette dernière conduit à une dégénérescence des bandes des spins up et down dans la structure électronique comme le montre mes calculs effectués pour la structure orthorhombique du Mn_5Si_3 (figure 5.11(c)), ce qui explique pourquoi aucun AHE n'est observé dans le matériau massif [22, 108].

Dans ce contexte, nos collaborateurs de Mayence (L. Smejkal et J. Sinova) et de Prague (T. Jungwirth) ont développé un modèle théorique décrivant la structure du Mn_5Si_3 dans les films minces et les effets résultant. Par l'étude des symétries dans la structure hexagonale $P6_3/mcm$ et en considérant un ordre antiferromagnétique colinéaire similaire à celui observé dans la phase AF2 du matériau massif [23, 57, 58], L. Smejkal et al. ont montré que l'arrangement des moments magnétiques en damier tel que le montre la figure 5.11(b) brise la symétrie $t\mathcal{T}$. Les structures

crystalline et magnétique sont décrites par une rotation du cristal C_{2x} ou C_{2y} et une rotation de 180° du spin, ce qui permet de protéger le caractère compensé de la phase magnétique. Le calcul non-relativiste de la structure de bande associée à cette configuration (figure 5.11(d)) met en évidence deux plans nodaux orthogonaux dégénérés en spin passant par Γ , A et M et Γ , A et K et un dédoublement (ou levé de la dégénérescence) des bandes de spin (spin split) dans certaines directions de l'espace réciproque.

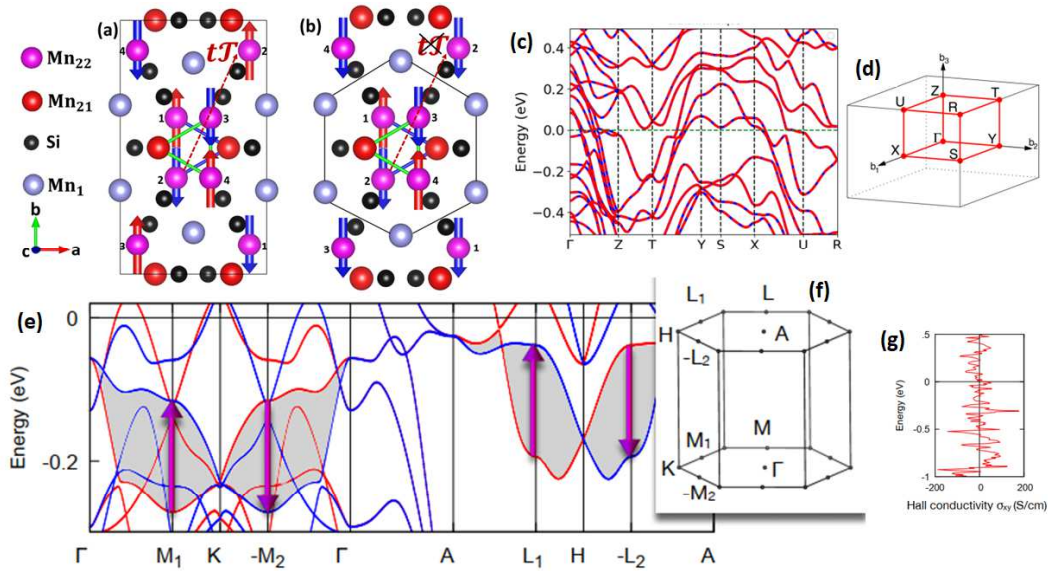


Figure 5.11 – (a) Structure magnétique de la phase AF2 du matériau massif de Mn_5Si_3 . Seuls les atomes magnétiques de type Mn_2 sont représentés ici. (b) Structure magnétique non conventionnelle avec brisure de la symétrie $t\mathcal{T}$ combinant translation et inversion temporelle. (c) Structure électronique calculée à partir de la configuration magnétique conventionnelle de la phase AF2 de la figure 5.11(a). Les niveaux d'énergie de spin-up et spin-down se superposent, ne permettant pas l'observation d'un AHE. Les couleurs rouge et bleue correspondent à la projection spin up et down, respectivement. (d) et (f) Zone de Brillouin orthorhombique et hexagonale respectivement. (e) Structure de bandes non-relativistes calculée dans la configuration brisant la symétrie $t\mathcal{T}$ par nos collaborateurs théoriciens. (g) Conductivité Hall anormale σ_{xy} [304].

En effectuant une boucle fermée dans l'espace réciproque autour du point Γ (A) dans un plan orthogonal aux plans nodaux dégénérés en spin ($\Gamma M_1 K M_2 \Gamma$, $A L_1 H L_2$), le spin subit une inversion discrète de 180° en traversant chaque plan nodal. L'alternance de ce spin-split provient des symétries de rotation.

L'intégration des effets relativistes par le rajout du couplage spin-orbite conduit à de faibles perturbations de la structure de bande comme le montre la figure 5.12.

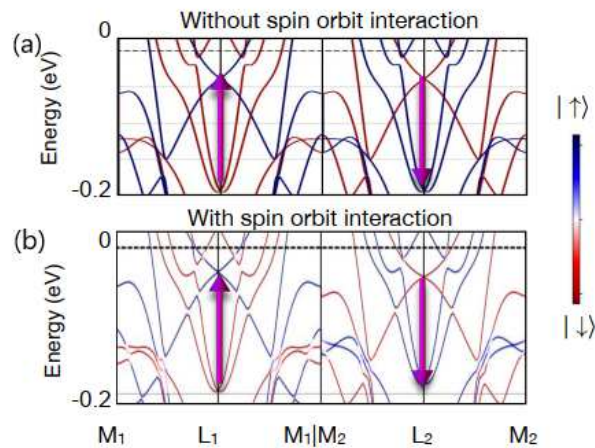


Figure 5.12 – Structures électroniques calculées sans (a) interaction spin-orbite. (b) et avec l'interaction spin-orbite, le vecteur de Néel aligné selon la direction $[111]$. [304]

La conductivité transverse spontanée, calculée à partir de cette structure en considérant le mécanisme microscopique intrinsèque de l'AHE dû à la courbure de Berry dans la structure de bande relativiste d'un cristal parfait sans désordre extrinsèque, est présentée dans la figure 5.9(e) [304]. Elle atteint une valeur d'environ 5 à 20 S/cm dans une fenêtre d'énergie d'environ 100 meV autour du niveau de Fermi, ce qui est en très bon accord avec les mesures expérimentales. A noter que cette valeur est comparable à celle mesurée dans les matériaux ferromagnétiques typiques.

Conclusion

Nous avons exploré dans ce chapitre, les propriétés magnétiques et de magnéto-transport des films minces de Mn_5Si_3 ainsi que l'influence de leur cristallinité sur ces dernières. Comme dans le matériau massif, la réponse magnétique telle que mesurée par magnétométrie est celle d'un matériau magnétiquement compensé. Deux transitions magnétiques sont observées dans la gamme 5-300K. La première, vers 70 K, est similaire à celle observée dans le matériau massif et marque le passage entre une structure magnétique non-coplanaire, caractérisée par un THE, à une structure magnétique planaire. Elle s'accompagne également d'un changement net dans la variation du paramètre c . En revanche, tandis que la deuxième transition se passe à 100 K dans le matériau massif et est associée à un changement de structure d'une phase orthorhombique AF colinéaire vers une phase hexagonale et paramagnétique, nous observons dans nos films une transition à plus haute température (vers 240 K). Cette dernière est particulièrement visible dans les mesures de magnétométrie et de magnéto-transport. La présence d'un AHE dans nos films minces témoigne également de la nature différente de l'ordre magnétique par rapport à ceux observés dans le matériau massif. Le comportement de nos films est attribué à la stabilisation par l'épitaxie d'une structure hexagonale dans toute la gamme de température étudiée et à des effets de contraintes comme le montre la figure 4.14. Cette nouvelle structure, de plus haute symétrie, conduit à des propriétés remarquables, combinant l'aimantation compensée à l'échelle macroscopique et la dynamique rapide des matériaux antiferromagnétiques au transport dépendant en spin, généralement associé aux matériaux ferromagnétiques. En effet, en addition de l'AHE, des effets tels que la magnétorésistance géante (ou à effet tunnel) et un couple

de transfert de spin sont attendus dans les matériaux altermagnétiques [308–310]. Ces derniers pourraient donc jouer un rôle essentiel dans le développement de la nouvelle génération de dispositifs spintroniques.

Conclusion générale

L'ensemble des travaux de recherche mené durant cette thèse a porté sur la croissance par épitaxie par jets moléculaires de films minces de Mn_5Si_3 sur substrats Si(111) et de leurs caractérisations structurales, électroniques, magnétiques et de transport. Il s'inscrit dans l'étude des matériaux AF ordonnés hébergeant des structures de spin non triviales et de leur utilisation en spintronique pour la conversion courant de charge en courant de spin.

Résultats marquants

Calculs par DFT

Nous avons réalisé des calculs DFT pour étudier les propriétés électroniques et magnétiques du composé Mn_5Si_3 . Afin de valider notre méthodologie de calcul, nous avons tout d'abord étudié le composé Mn_5Ge_3 , qui possède le même groupe d'espace ($P6_3/mcm$) que le Mn_5Si_3 et qui est bien caractérisé. Les calculs ont permis de déterminer les paramètres de maille, le module de compressibilité (B_0), la structure de bande, la densité d'états et les constantes d'interaction d'échange J_{ij} .

Les résultats obtenus pour le Mn_5Ge_3 sont en très bon accord avec les nombreuses études expérimentales et théoriques. C'est un composé métallique, avec une forte contribution des orbitales 3d des atomes de manganèse. Le moment magnétique des atomes Mn_2 est supérieur à celui des Mn_1 . La phase la plus stable est ferromagnétique. Les interactions entre les atomes Mn_1 (J_1) se sont avérées être largement supérieures par rapport aux autres interactions dans le composé, et elles sont de nature ferromagnétique.

Les simulations des propriétés électroniques du Mn_5Si_3 révèlent également un comportement métallique, dominé par les orbitales 3d des atomes de manganèse. Pour les calculs de spin colinéaire considérant la structure hexagonale, la phase magnétique présentant l'énergie plus basse est AF avec un arrangement antiparallèle en damier des 4 atomes de Mn_2 portant un moment magnétique. De plus, la plus grande partie des interactions sont antiferromagnétique et concerne les atomes Mn_2 (plus précisément Mn_{22}).

Stabilisation de films minces de Mn_5Si_3 sur Si(111)

La stratégie de croissance des films minces Mn_5Si_3 sur Si(111) a été dictée par la prise en compte du diagramme de phase du système binaire Mn-Si, du modèle de l'enthalpie effective de formation et des règles de formation séquentielle des phases Walser, Bené et Ronay. Ces éléments indiquent notamment que la formation de la phase MnSi est très favorable. La méthode de synthèse par co-dépôt de Mn et Si dans un bâti MBE a donc été choisie afin de déplacer les équilibres de formation de phase le plus possible vers des conditions où Mn_5Si_3 est favorable.

Nous avons mené une étude systématique de l'influence des paramètres de croissance (vitesses de dépôt de Mn et Si, températures de dépôt et de recuit) sur la nature et la cristallinité des phases de siliciures obtenues. L'ensemble des moyens de caractérisation structurale utilisés dans ce travail (diffraction d'électrons rapides (RHEED), diffraction de rayons X, microscopie électronique en transmission de haute résolution, microscopie à force atomique) nous a permis de définir les conditions nécessaires à l'obtention de couches minces de Mn_5Si_3 continues et entièrement épitaxiées. La croissance hétéroépitaxiale $\text{Mn}_5\text{Si}_3/\text{Si}(111)$ s'effectue via une interface complexe composée soit d'une phase amorphe, soit d'une couche de MnSi. Des calculs d'énergie de surface par DFT montrent des énergies trop élevées pour assurer la nucléation directe de Mn_5Si_3 sur Si(111). Nous avons montré qu'une approche d'ingénierie d'interface peut s'avérer utile pour promouvoir la croissance de Mn_5Si_3 sur une surface de Si(111) reconstruite $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Bien que le choix de Sn conduise à des films texturés et rugueux, cette démarche souligne l'importance de la nature de l'interface.

La croissance de films minces de Mn_5Si_3 de haute qualité cristalline n'est possible que par la formation d'une fine couche de MnSi à l'interface Si/ Mn_5Si_3 . Les relations d'épitaxie suivantes ont été identifiées : $\text{Mn}_5\text{Si}_3(0001)[01\bar{1}0]//\text{MnSi}(111)[11\bar{2}]//\text{Si}(111)[1\bar{1}0]$. L'action du MnSi est donc paradoxale : bien qu'elle soit bénéfique en termes d'aide à la nucléation de Mn_5Si_3 sur Si(111), elle devient préjudiciable à la qualité cristalline de Mn_5Si_3 dès lors que son épaisseur dépasse quelques nanomètres, c'est-à-dire lorsque les contraintes élastiques commencent à se relâcher. Cette condition impose une restriction sur l'épaisseur totale des films de siliciures pouvant être déposés puisque que le recuit post-croissance, indispensable à l'amélioration de la qualité cristalline et bien que modéré, favorise en premier lieu la croissance de MnSi.

L'étude des paramètres de maille en fonction de la température suggère que la structure cristalline de nos films reste hexagonale entre 5 K et 300 K, à la différence du matériau massif qui subit un changement de structure à chaque transition magnétique. Dans notre cas, la symétrie d'ordre 3 du substrat verrouille la structure hexagonale du Mn_5Si_3 , évitant ainsi les changements brusques des paramètres de maille dans le plan, et donc des états de contrainte associés. Seul le paramètre c suit une dépendance non-monotone avec un minimum vers 70 K et un changement de pente vers 220 K. Sa valeur est inférieure à celle du matériau massif dans toute la gamme de température considérée.

Propriétés physiques des films minces de Mn_5Si_3

La caractérisation magnétique par SQUID confirme la présence d'un ordre magnétique compensé, avec une valeur d'aimantation très faible, disparaissant à champ nul. La dépendance de l'aimantation en température met en évidence deux transitions associées à la phase Mn_5Si_3 , la première apparaissant vers 70 K, comme dans le matériau massif, la seconde vers 240 K.

Les mesures de magnéto-transport corroborent ces deux températures de transition. Au-dessous de la plus basse, la présence d'un THE atteste d'une structure non-coplanaire, similairement au cas du monocristal massif. Un effet Hall spontané anormal est observé au-dessous de 240 K, uniquement dans nos couches minces cristallines de Mn_5Si_3 . Cet effet est expliqué par la stabilisation par l'épitaxie d'un nouvel arrangement magnétique brisant la symétrie d'inversion temporelle combinée à une translation existant dans le matériau massif. Toutes ces observations (aimantation quasi nulle, configuration de mesure pour l'observation de l'AHE, intensité de la réponse de Hall...) sont en excellent accord avec les calculs théoriques considérant une structure

hexagonale de Mn_5Si_3 ($P6_3/mcm$) et l'arrangement en damier décrit plus haut. Ces résultats mettent en lumière le caractère altermagnétique des films épitaxiés de Mn_5Si_3 et contribuent de façon significative à une meilleure compréhension de cette nouvelle famille de matériaux magnétiques. C'est une étape indispensable sur le chemin de leur intégration dans les dispositifs spintroniques.

Perspectives

Ce travail exploratoire, mettant en évidence un AHE spontané robuste dans un alliage ne contenant que des éléments légers, a permis une avancée considérable dans l'émergence des matériaux altermagnétiques. Cependant, de nombreuses questions subsistent :

- qu'est-ce qui induit une température de transition vers 240 K dans nos films : est-ce lié au changement de structure cristalline, à des effets de contraintes ? Est-il possible d'augmenter un peu plus cette température de transition et d'atteindre 300 K ?
- peut-on caractériser directement la structure magnétique dans nos films ? La technique-reine pour cela est la diffraction de neutrons. Une première tentative, effectuée sur la ligne WISH de ISIS (Didcot, Royaume-Unis), s'est révélée infructueuse. Ce résultat décevant est attribué à l'épaisseur limitée de nos films et à la présence d'une faible mosaïcité résiduelle même lorsque la qualité cristalline semble excellente par TEM. Des mesures indirectes, par exemple par des expériences de magnéto-transport dans diverses configurations géométriques, pourraient permettre d'identifier les plans nodaux (c'est-à-dire, dégénérés en spin) de nos films et remonter aux symétries de notre structure magnétique.
- peut-on mettre en évidence des effets tels que la magnétorésistance géante (GMR), la magnétorésistance tunnel (TMR), le transfert par couple de spin (STT pour "spin torque transfer") [307] et même le dichroïsme magnétique [311] dont la présence est attendue dans les matériaux altermagnétiques ?
- quelle est la taille des domaines magnétiques ? Quelle est la dynamique de cette phase ?

Pour répondre à ces nombreuses questions, nous envisageons différentes approches reposant tout d'abord sur la croissance et le développement de nouvelles structures, puis sur leurs caractérisations en faisant appel à des techniques spécifiques :

- croissance de films minces de Mn_5Si_3 sur différents substrats afin de vérifier les effets de symétrie et d'état de contraintes sur les températures de transition et sur le type de réponse de Hall observée (THE, AHE...). Nous espérons aussi pouvoir stabiliser une orientation cristalline différente, notamment avec l'axe c dans le plan de la couche. Cela permettrait d'explorer d'autres géométries pour le magnéto-transport et d'affiner notre compréhension des propriétés altermagnétiques dans Mn_5Si_3 . En s'affranchissant du substrat de Si(111), nous devrions également ne plus être limité en épaisseur, permettant d'envisager de nouvelles études par diffraction de neutrons. Des résultats encourageants ont été obtenus sur des substrats de saphir (plan c et plan a) et de MgO(111).
- croissance d'hétérostructures pour explorer les effets de transport tel que la GMR, TMR, STT et la dynamique rapide attendue dans Mn_5Si_3 . La nature intrinsèque de l'altermagnétisme impose une croissance d'hétérostructures épitaxiées, au moins de la couche altermagnétique (AM) dont la qualité cristalline doit être excellente. Dans un premier temps, des structures AM/FM sont envisagées pour l'étude du transport dépendant en spin dans les

structures AM par pompage de spin à partir d'une couche ferromagnétique [141]. Le transport en régime THz sera également étudié en utilisant des techniques de spectroscopie THz [312]. Des hétérostructures complètement épitaxiées peuvent être synthétisées en exploitant le fait que le composé isostructural $\text{Mn}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ est ferromagnétique [94].

- des caractérisations poussées sont aussi envisagées afin de caractériser la structure magnétique, notamment la taille des domaines par de l'imagerie par microscopie à force magnétique, et la direction du vecteur d'ordre par des mesures de dichroïsme magnétique circulaire (XMCD) et linéaire (XMLD).

Bibliography

- [1] Les technologies de l'information et de la communication - TIC. Consulté le 20/04/2023. 709 2021. URL: <https://www.ademe.fr/expertises/batiment/passer-a-laction/elements-dequipement/technologies-linformation-communication-tic> (cit. on p. 1).
- [2] Laure Caillosse. “Numérique : grand gâchis énergétique”. In: Journal du CNRS 16 mai (2018) (cit. on p. 1).
- [3] Nicola Jones et al. “The information factories”. In: Nature 561.7722 (2018), pp. 163–6 (cit. on p. 1).
- [4] V. de Margerie. “Plaidoyer pour la spintronique”. In: Les Echos 26 Janvier (2022) (cit. on p. 2).
- [5] Peter Wadley, Bryn Howells, J Zelezny, Carl Andrews, Victoria Hills, Richard P Campion, Vit Novak, K Olejnik, F Maccherozzi, SS Dhesi, et al. “Electrical switching of an antiferromagnet”. In: Science 351.6273 (2016), pp. 587–590 (cit. on p. 2).
- [6] Markus Meinert, Dominik Graulich, and Tristan Matalla-Wagner. “Electrical switching of antiferromagnetic Mn₂Au and the role of thermal activation”. In: Physical Review Applied 9.6 (2018), p. 064040 (cit. on p. 2).
- [7] P Merodio, A Ghosh, C Lemonias, E Gautier, U Ebels, M Chshiev, H Béa, Vincent Baltz, and WE Bailey. “Penetration depth and absorption mechanisms of spin currents in Ir₂₀Mn₈₀ and Fe₅₀Mn₅₀ polycrystalline films by ferromagnetic resonance and spin pumping”. In: Applied Physics Letters 104.3 (2014), p. 032406 (cit. on p. 2).
- [8] Arno van den Brink, Guus Vermijs, Aurélie Solognac, Jungwoo Koo, Jurgen T Kohlhepp, Henk JM Swagten, and Bert Koopmans. “Field-free magnetization reversal by spin-Hall effect and exchange bias”. In: Nature communications 7.1 (2016), p. 10854 (cit. on p. 2).
- [9] Young-Wan Oh, Seung-heon Chris Baek, YM Kim, Hae Yeon Lee, Kyeong-Dong Lee, Chang-Geun Yang, Eun-Sang Park, Ki-Seung Lee, Kyoung-Whan Kim, Gyungchoon Go, et al. “Field-free switching of perpendicular magnetization through spin-orbit torque in antiferromagnet/ferromagnet/oxide structures”. In: Nature nanotechnology 11.10 (2016), pp. 878–884 (cit. on p. 2).
- [10] Shunsuke Fukami, Chaoliang Zhang, Samik DuttaGupta, Aleksandr Kurenkov, and Hideo Ohno. “Magnetization switching by spin-orbit torque in an antiferromagnet-ferromagnet bilayer system”. In: Nature materials 15.5 (2016), pp. 535–541 (cit. on p. 2).
- [11] William A Borders, Hisanao Akima, Shunsuke Fukami, Satoshi Moriya, Shouta Kurihara, Yoshihiko Horio, Shigeo Sato, and Hideo Ohno. “Analogue spin-orbit torque device for artificial-neural-network-based associative memory operation”. In: Applied physics express 10.1 (2016), p. 013007 (cit. on p. 2).

- [12] Vincent Baltz, Aurelien Manchon, M Tsoi, Takahiro Moriyama, T Ono, and Y Tserkovnyak. “Antiferromagnetic spintronics”. In: *Reviews of Modern Physics* 90.1 (2018), p. 015005 (cit. on p. 2).
- [13] Pengxiang Zhang, Joseph Finley, Taqiyyah Safi, and Luqiao Liu. “Quantitative study on current-induced effect in an antiferromagnet insulator/Pt bilayer film”. In: *Physical Review Letters* 123.24 (2019), p. 247206 (cit. on p. 2).
- [14] CC Chiang, SY Huang, D Qu, PH Wu, and CL Chien. “Absence of evidence of electrical switching of the antiferromagnetic Néel vector”. In: *Physical review letters* 123.22 (2019), p. 227203 (cit. on p. 2).
- [15] Ryuichi Shindou and Naoto Nagaosa. “Orbital ferromagnetism and anomalous Hall effect in antiferromagnets on the distorted fcc lattice”. In: *Physical Review Letters* 87.11 (2001), p. 116801 (cit. on p. 2).
- [16] Hua Chen, Qian Niu, and Allan H MacDonald. “Anomalous Hall effect arising from noncollinear antiferromagnetism”. In: *Physical review letters* 112.1 (2014), p. 017205 (cit. on p. 2).
- [17] M-T Suzuki, Takashi Koretsune, Masayuki Ochi, and Ryotaro Arita. “Cluster multipole theory for anomalous Hall effect in antiferromagnets”. In: *Physical Review B* 95.9 (2017), p. 094406 (cit. on p. 2).
- [18] Libor Šmejkal, Rafael González-Hernández, Tomáš Jungwirth, and Jairo Sinova. “Crystal time-reversal symmetry breaking and spontaneous Hall effect in collinear antiferromagnets”. In: *Science advances* 6.23 (2020), eaaz8809 (cit. on pp. 2, 167, 171, 172).
- [19] Zexin Feng, Xiaorong Zhou, Libor Šmejkal, Lei Wu, Zengwei Zhu, Huixin Guo, Rafael González-Hernández, Xiaoning Wang, Han Yan, Peixin Qin, et al. “An anomalous Hall effect in altermagnetic ruthenium dioxide”. In: *Nature Electronics* 5.11 (2022), pp. 735–743 (cit. on pp. 2, 167, 172).
- [20] Libor Šmejkal, Allan H MacDonald, Jairo Sinova, Satoru Nakatsuji, and Tomas Jungwirth. “Anomalous hall antiferromagnets”. In: *Nature Reviews Materials* 7.6 (2022), pp. 482–496 (cit. on p. 2).
- [21] Jairo Sinova, Sergio O Valenzuela, Jörg Wunderlich, CH Back, and T Jungwirth. “Spin hall effects”. In: *Reviews of modern physics* 87.4 (2015), p. 1213 (cit. on pp. 2, 172).
- [22] Christoph Sürgers, Thomas Wolf, Peter Adelman, Wolfram Kitzler, Gerda Fischer, and Hilbert v Löhneysen. “Switching of a large anomalous Hall effect between metamagnetic phases of a non-collinear antiferromagnet”. In: *Scientific reports* 7.1 (2017), pp. 1–7 (cit. on pp. 3, 10, 11, 19, 23–25, 27, 167–169, 171, 172).
- [23] N Biniskos, K Schmalzl, S Raymond, S Petit, P Steffens, J Persson, and T Brückel. “Spin fluctuations drive the inverse magnetocaloric effect in Mn 5 Si 3”. In: *Physical review letters* 120.25 (2018), p. 257205 (cit. on pp. 3, 10, 21, 23, 28, 172).
- [24] Nikolaos Biniskos, FJ dos Santos, K Schmalzl, Stéphane Raymond, M dos Santos Dias, J Persson, N Marzari, S Blügel, S Lounis, and T Brückel. “Complex magnetic structure and spin waves of the noncollinear antiferromagnet Mn 5 Si 3”. In: *Physical Review B* 105.10 (2022), p. 104404 (cit. on pp. 3, 7, 21, 22, 24, 169).
- [25] H Lippitz, JJ Paggel, and P Fumagalli. “Bimodal growth of manganese silicide on Si (1 0 0)”. In: *Surface science* 575.3 (2005), pp. 307–312 (cit. on pp. 6, 132).

- [26] YC Lian and LJ Chen. “Localized epitaxial growth of MnSi_{1.7} on silicon”. In: Applied physics letters 48.5 (1986), pp. 359–361 (cit. on p. 6).
- [27] AB Gokhale and R Abbaschian. “The Mn-Si (manganese-silicon) system”. In: Journal of Phase Equilibria 11.5 (1990), pp. 468–480 (cit. on pp. 6–8).
- [28] Albert James Bradley and J Thewlis. “The crystal structure of α -manganese”. In: Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character 115.771 (1927), pp. 456–471 (cit. on p. 7).
- [29] AC Lawson, Allen C Larson, MC Aronson, S Johnson, Z Fisk, PC Canfield, JD Thompson, and RB Von Dreele. “Magnetic and crystallographic order in α -manganese”. In: Journal of Applied Physics 76.10 (1994), pp. 7049–7051 (cit. on p. 7).
- [30] David Hobbs and Jürgen Hafner. “Ab initio density functional study of phase stability and noncollinear magnetism in Mn”. In: Journal of Physics: Condensed Matter 13.28 (2001), p. L681 (cit. on p. 7).
- [31] M O’keeffe and Sten Andersson. “Rod packings and crystal chemistry”. In: Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography 33.6 (1977), pp. 914–923 (cit. on p. 7).
- [32] H Nakamura, K Yoshimoto, M Shiga, M Nishi, and K Kakurai. “Strong antiferromagnetic spin fluctuations and the quantum spin-liquid state in geometrically frustrated-mn, and the transition to a spin-glass state caused by non-magnetic impurity”. In: Journal of Physics: Condensed Matter 9.22 (1997), p. 4701 (cit. on p. 7).
- [33] Benjamin Canals and Claudine Lacroix. “Mean-field study of the disordered ground state in the β - Mn lattice”. In: Physical Review B 61.17 (2000), p. 11251 (cit. on p. 7).
- [34] John B Goodenough. “Band structure of transition metals and their alloys”. In: Physical Review 120.1 (1960), p. 67 (cit. on p. 7).
- [35] Mahboubeh Hortamani. “Theory of adsorption, diffusion and spinpolarization of Mn on Si (001) and Si (111) substrates”. PhD thesis. Freie Universität Berlin, 2006 (cit. on p. 7).
- [36] CLARA BRINK Shoemaker and DAVID P Shoemaker. “Refinement of an R phase, Mn₈₅.5Si₁₄.5”. In: Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry 34.3 (1978), pp. 701–705 (cit. on pp. 7, 9).
- [37] PF Wieser and WD Forgeng. “PHASE RELATIONSHIPS IN MANGANESE-SILICON ALLOYS CONTAINING FROM 2 TO 24 AT PCT SI”. In: TRANSACTIONS OF THE METALLURGICAL SOCIETY OF AIME 230.7 (1964), p. 1675 (cit. on p. 7).
- [38] Yu B Kuzma. “ β Mn Based Solid Solutions in the Mn-(Co, Ni)-Si Ternary Systems”. In: Russ. J. Inorg. Chem. 7.6 (1962), pp. 691–694 (cit. on p. 7).
- [39] Yu B Kuzma and EI Gladyshevskii. “The Co-Mn-Si System”. In: Russ. J. Inorg. Chem. 9.3 (1964), pp. 373–377 (cit. on p. 7).
- [40] DI Bardos and PA Beck. NOTES ON MN-SI PHASE DIAGRAM. 1965 (cit. on p. 7).
- [41] GM Lukashenko and VR Sidorko. “Thermodynamic Properties of Alloys of the Manganese-Silicon System in the Ranges of Existence of the Silicides" Mn₉ Si₂" and" Mn₆ Si"”. In: Poroshk. Metall. 7 (1982), pp. 67–70 (cit. on p. 7).
- [42] KP Gupta. “New Phases in the Manganese-Silicon and Iron-Manganese-Silicon System”. In: Trans. Met. Soc. AIME 230 (1964), pp. 253–254 (cit. on p. 7).

- [43] CB Shoemaker and DP Shoemaker. “The crystal structure of the ν phase, $\text{Mn}_{81} \cdot 5\text{Si}_{18} \cdot 5$ ”. In: *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 27.1 (1971), pp. 227–235 (cit. on pp. 7, 9).
- [44] Alexandre Berche, Elodie Ruiz-Theron, J-C Tedenac, R-M Ayrat, Florence Rouessac, and Philippe Jund. “Thermodynamic description of the Mn–Si system: an experimental and theoretical work”. In: *Journal of alloys and compounds* 615 (2014), pp. 693–702 (cit. on pp. 7, 75).
- [45] B Aronsson. “A NOTE ON THE COMPOSITIONS AND CRYSTAL STRUCTURES OF $\text{Mn}_2\text{Mn}_3\text{Si}$, Mn_5Si_3 AND FeSi_2 ”. In: *Acta Chemica Scandinavica* 14.6 (1960), pp. 1414–1418 (cit. on pp. 7, 9–11, 16, 62, 90, 119, 121).
- [46] KN Davydov, FA Sidorenko, and PV Geld. “Martensitic transformation in Mn_3Si ”. In: *Fiz. Met. Metalloved.* 12.3 (1961), pp. 424–430 (cit. on p. 7).
- [47] GI Kalishevich and YU Vereshchagin. “Low-Temperature Phase Transformation in Mn_3Si ”. In: *Soviet Physics-Solid State* 16.6 (1974), p. 1151 (cit. on p. 7).
- [48] EM Babanova and Yu A Vereshchagin. “Homogeneity region of a Trimanganese-based silicide”. In: *Tr. Ural. Politekh. Inst.* 231 (1974), pp. 15–16 (cit. on p. 7).
- [49] S Tomiyoshi, S Funahashi, and Y Yamaguchi. “Magnetic excitations in Mn_3Si ”. In: *Physica B+ C* 120.1-3 (1983), pp. 143–146 (cit. on pp. 7, 9).
- [50] C Pfleiderer, J Boeuf, and H v Löhneysen. “Stability of antiferromagnetism at high magnetic fields in Mn_3Si ”. In: *Physical Review B* 65.17 (2002), p. 172404 (cit. on pp. 7, 9).
- [51] H Niki, M Yogi, S Nakamura, A Uechi, and S Tomiyoshi. “NMR studies of magnetic properties in Heusler-type Mn_3Si ”. In: *Hyperfine Interactions* 221.1 (2013), pp. 7–14 (cit. on pp. 7, 9).
- [52] T Jeong. “Magnetic properties of Mn_3Si from first-principles studies”. In: *Physica B: Condensed Matter* 407.5 (2012), pp. 888–890 (cit. on pp. 7, 9).
- [53] Frank Steckel, Steven Rodan, Regina Hermann, Christian GF Blum, Sabine Wurmehl, Bernd Büchner, and Christian Hess. “Spin density wave order and fluctuations in Mn_3Si : a transport study”. In: *Physical Review B* 90.13 (2014), p. 134411 (cit. on pp. 7, 9).
- [54] K Amark, B Boren, and A Westgren. “X-ray Analysis of the Manganese-Rich Side of the Manganese-Silicon Phase Diagram”. In: *Metallwirtschaft* 15 (1936), pp. 835–836 (cit. on p. 7).
- [55] GH Lander, PJ Brown, and JB Forsyth. “The antiferromagnetic structure of Mn_5Si_3 ”. In: *Proceedings of the Physical Society* 91.2 (1967), p. 332 (cit. on pp. 7, 17, 18).
- [56] PJ Brown, JB Forsyth, V Nunez, and F Tasset. “The low-temperature antiferromagnetic structure of Mn_5Si_3 revised in the light of neutron polarimetry”. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 4.49 (1992), p. 10025 (cit. on pp. 7, 11, 19, 20, 23, 61).
- [57] PJ Brown and JB Forsyth. “Antiferromagnetism in Mn_5Si_3 : the magnetic structure of the AF2 phase at 70 K”. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 7.39 (1995), p. 7619 (cit. on pp. 7, 11, 16, 19, 20, 23, 62, 123, 124, 172).
- [58] Michael Gottschilch, Olivier Gourdon, Joerg Persson, Clarina de la Cruz, Vaclav Petricek, and Thomas Brueckel. “Study of the antiferromagnetism of Mn_5Si_3 : an inverse magnetocaloric effect material”. In: *Journal of materials chemistry* 22.30 (2012), pp. 15275–15284 (cit. on pp. 7, 10, 11, 16, 17, 19–21, 23–28, 61, 119, 121, 160, 161, 169, 172).

- [59] Per Bak and M Høgh Jensen. “Theory of helical magnetic structures and phase transitions in MnSi and FeGe”. In: *Journal of Physics C: Solid State Physics* 13.31 (1980), p. L881 (cit. on p. 8).
- [60] LF Mattheiss and DR Hamann. “Band structure and semiconducting properties of FeSi”. In: *Physical Review B* 47.20 (1993), p. 13114 (cit. on p. 8).
- [61] D Cerovic and B Djuric. “Analysis of Diffusion Layers in the Si-Mn System”. In: *MIKROCHIM ACTA*, 1970, SUPPL. 4, 96-101 (1970) (cit. on p. 8).
- [62] G Shirane, R Cowley, C Majkrzak, JB Sokoloff, B Pagonis, CH Perry, and Y Ishikawa. “Spiral magnetic correlation in cubic MnSi”. In: *Physical Review B* 28.11 (1983), p. 6251 (cit. on p. 8).
- [63] Y Ishikawa, K Tajima, D Bloch, and M Roth. “Helical spin structure in manganese silicide MnSi”. In: *Solid State Communications* 19.6 (1976), pp. 525–528 (cit. on pp. 8, 9).
- [64] T Moriya. “Theory of helical spin structure in itinerant electron systems”. In: *Solid State Communications* 20.3 (1976), pp. 291–294 (cit. on p. 8).
- [65] Sebastian Mühlbauer, Benedikt Binz, F Jonietz, Christian Pfleiderer, Achim Rosch, Anja Neubauer, Robert Georgii, and Peter Böni. “Skyrmion lattice in a chiral magnet”. In: *Science* 323.5916 (2009), pp. 915–919 (cit. on p. 8).
- [66] Tomoyuki Yokouchi, Naoya Kanazawa, Atsushi Tsukazaki, Yusuke Kozuka, Akiko Kikkawa, Yasujiro Taguchi, Masashi Kawasaki, Masakazu Ichikawa, Fumitaka Kagawa, and Yoshinori Tokura. “Formation of in-plane skyrmions in epitaxial MnSi thin films as revealed by planar Hall effect”. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 84.10 (2015), p. 104708 (cit. on p. 8).
- [67] C Thessieu, C Pfleiderer, AN Stepanov, and J Flouquet. “Field dependence of the magnetic quantum phase transition in MnSi”. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 9.31 (1997), p. 6677 (cit. on p. 8).
- [68] HW Knott, MH Mueller, and L Heaton. “The crystal structure of Mn₁₅Si₂₆”. In: *Acta Crystallographica* 23.4 (1967), pp. 549–555 (cit. on pp. 8, 9).
- [69] U Gottlieb, A Sulpice, B Lambert-Andron, and O Laborde. “Magnetic properties of single crystalline Mn₄Si₇”. In: *Journal of alloys and compounds* 361.1-2 (2003), pp. 13–18 (cit. on p. 8).
- [70] Shigeru OKADA, Kunio Kudou, Masaaki MIYAMOTO, Yasuo Hmicm, and Torsten LUNDSTROM. “Growth and Properties of Mn₅Si₃, MnSi and Mn₂₇Si₄₇ Single Crystals Obtained by the Tin-Flux Method”. In: *NIPPON KAGAKU KAISHI* 7 (1992), pp. 701–708 (cit. on pp. 8–11).
- [71] Sushmitha P Rao, Ajay Kumar Saw, Chanderbhan Chotia, Gunadhora Okram, and Vijaylakshmi Dayal. “Structural and thermoelectric properties of Mn₁₅Si₂₆, Mn₄Si₇ and MnSi₂, synthesized using arc-melting method”. In: *Applied Physics A* 127.8 (2021), pp. 1–6 (cit. on p. 8).
- [72] O Schwomma, A Preisinger, H Nowotny, and A Wittmann. “Die Kristallstruktur von Mn₁₁Si₁₉ und deren Zusammenhang mit Disilicid-Typen”. In: *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften* 95.6 (1964), pp. 1527–1537 (cit. on p. 8).

- [73] Yuzuru Miyazaki, Dai Igarashi, Kei Hayashi, Tsuyoshi Kajitani, and Kunio Yubuta. “Modulated crystal structure of chimney-ladder higher manganese silicides MnSi γ (γ 1.74)”. In: *Physical Review B* 78.21 (2008), p. 214104 (cit. on p. 8).
- [74] EN Nikitin, AF Sidorov, VI Tarasov, and AI Zaslavskii. “Alloying of higher manganese silicide on the basis of microprobe-analysis results”. In: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater* 6.3 (1970), pp. 604–605 (cit. on p. 8).
- [75] Yuzuru Miyazaki. “Crystal structure and thermoelectric properties of partially-substituted melt-grown higher manganese silicides”. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 59.SF (2020), SF0802 (cit. on p. 8).
- [76] B Boren. “Roentgenuntersuchung der Legierungen von Silicium mit Chrom, Mangan, Kobalt und Nickel”. In: *Zeitschrift für Metallkunde* 48.1 (1957), p. 126 (cit. on p. 9).
- [77] AF Polesya and VN Gudzenko. “Metastable and Amorphous Phases in the Mn-Si System”. In: *Izvest. Akad. Nauk SSSR Neorg. Materialy* 10.6 (1974), pp. 1011–1015 (cit. on pp. 8, 9).
- [78] J Leciejewicz, B Penc, A Szytuła, A Jezierski, and A Zygmunt. “Magnetic Properties of the Mn₅Si₃ Compound”. In: *Acta Physica Polonica A* 113.4 (2008), pp. 1193–1203 (cit. on pp. 10, 11, 16, 19, 24, 27, 114, 161).
- [79] O Tegus, E Brück, JCP Klaasse, FR De Boer, KHJ Buschow, et al. “Magnetic phase transition and magnetocaloric effect in Mn₅-xFe_xSi₃”. In: *Journal of Alloys and compounds* 334.1-2 (2002), pp. 249–252 (cit. on pp. 10, 27, 28).
- [80] Daniel Martins de Almeida, Cristina Bormio-Nunes, Carlos Angelo Nunes, Adelino A Coelho, and Gilberto Carvalho Coelho. “Magnetic characterization of Mn₅SiB₂ and Mn₅Si₃ phases”. In: *Journal of magnetism and magnetic materials* 321.17 (2009), pp. 2578–2581 (cit. on pp. 10, 11, 26).
- [81] L Vinokurova, V Ivanov, E Kulatov, and A Vlasov. “Magnetic phase transitions and electronic structure of the manganese silicides”. In: *Journal of magnetism and magnetic materials* 90 (1990), pp. 121–125 (cit. on pp. 10, 23, 26, 162).
- [82] L Vinokurova, V Ivanov, and E Kulatov. “Magnetic phase transitions in single crystals of Mn₅Si₃ and (Mn, Fe) ₅Si₃”. In: *Physica B: Condensed Matter* 211.1-4 (1995), pp. 96–98 (cit. on pp. 10, 23, 24).
- [83] Andreas Eich, Andrzej Grzechnik, Luana Caron, Yao Cheng, Johanna Wilden, Hao Deng, Vladimir Hutanu, Martin Meven, Michael Hanfland, Konstantin Glazyrin, et al. “Magnetocaloric Mn₅Si₃ and MnFe₄Si₃ at variable pressure and temperature”. In: *Materials Research Express* 6.9 (2019), p. 096118 (cit. on pp. 10, 15).
- [84] Mohammed Ait Haddouch, Nour Abboushi, Neetika Sharma, Andreas Eich, Andrzej Grzechnik, Cheng Li, Martin Tolkiehn, Husain Alsamamra, Jörg Voigt, and Karen Friese. “Site dependence of the magnetocaloric effect in Mn₅-xFe_xSi₃”. In: *Journal of Applied Crystallography* 55.5 (2022) (cit. on pp. 10, 16, 23).
- [85] Toetsu Shishido, Shigeru Okada, Yoshio Ishizawa, Kunio Kudou, Kiyokata Iizumi, Yutaka Sawada, Hiroyuki Horiuchi, Katsuhiko Inaba, Takashi Sekiguchi, Jinhua Ye, et al. “High-temperature solution growth and characterization of chromium disilicide”. In: *Japanese journal of applied physics* 42.12R (2003), p. 7292 (cit. on p. 10).

- [86] Shigeru Okada, Toetsu Shishido, Yoshio Ishizawa, Makoto Ogawa, Kunio Kudou, Tsuguo Fukuda, and Torsten Lundström. “Crystal growth by molten metal flux method and properties of manganese silicides”. In: *Journal of alloys and compounds* 317 (2001), pp. 315–319 (cit. on p. 10).
- [87] Takashi Yamasaki, Shigeru Okada, Kiyomi Kamamoto, and Kunio Kudou. “Crystal Growth and properties of manganese-silicon system compounds by high-temperature tin solution method”. In: *Pacific Science Review* 14.3 (2012), pp. 275–279 (cit. on p. 10).
- [88] Roberto F. Luccas, Gabriel Sánchez-Santolino, Alex Correa-Orellana, Federico J. Mompean, Mar García-Hernández, and Hermann Suderow. “Magnetic phase diagram, magnetotransport and inverse magnetocaloric effect in the noncollinear antiferromagnet Mn₅Si₃”. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 489 (2019). ISSN: 0304-8853. DOI: 10.1016/J.JMMM.2019.165451 (cit. on pp. 10, 11, 24, 26–28).
- [89] Nikolaos Biniskos. “Inelastic neutron scattering on magnetocaloric compounds”. PhD thesis. Forschungszentrum Jülich GmbH, Zentralbibliothek, Verlag, 2018 (cit. on p. 11).
- [90] JM Andrews. “The role of the metal-semiconductor interface in silicon integrated circuit technology”. In: *Journal of Vacuum Science and Technology* 11.6 (1974), pp. 972–984 (cit. on p. 11).
- [91] Randy W Mann, Larry A Clevenger, Paul D Agnello, and Francis R White. “Silicides and local interconnections for high-performance VLSI applications”. In: *IBM Journal of Research and Development* 39.4 (1995), pp. 403–417 (cit. on p. 11).
- [92] Shyam P Murarka. *Silicides for VLSI applications*. Academic press, 2012 (cit. on p. 11).
- [93] Lei Liu, Hiraku Oda, Tetsuhiko Onda, Noriharu Yodoshi, Takeshi Wada, and Zhong-Chun Chen. “Microstructure and thermoelectric properties of higher manganese silicides fabricated via gas atomization and spark plasma sintering”. In: *Materials Chemistry and Physics* 249 (2020), p. 122990 (cit. on p. 11).
- [94] Martin Gajdzik, Christoph Sürgers, M Kelemen, and H v Löhneysen. “Ferromagnetism in carbon-doped Mn₅Si₃ films”. In: *Journal of applied physics* 87.9 (2000), pp. 6013–6015 (cit. on pp. 11, 12, 15, 179).
- [95] Christoph Sürgers, Martin Gajdzik, G von Fischer, H v Löhneysen, Edmund Welter, and Klaus Attenkofer. “Preparation and structural characterization of ferromagnetic Mn₅Si₃C_x films”. In: *Physical Review B* 68.17 (2003), p. 174423 (cit. on pp. 11, 12).
- [96] M Gajdzik, C Sürgers, MT Kelemen, and HV Löhneysen. “Strongly enhanced Curie temperature in carbon-doped Mn₅Ge₃ films”. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 221.3 (2000), pp. 248–254 (cit. on pp. 11, 15).
- [97] A Spiesser, I Slipukhina, M-T Dau, E Arras, V Le Thanh, L Michez, P Pochet, H Saito, S Yuasa, M Jamet, et al. “Control of magnetic properties of epitaxial Mn₅Ge₃C_x films induced by carbon doping”. In: *Physical Review B* 84.16 (2011), p. 165203 (cit. on pp. 11, 15, 29).
- [98] KH Kim, JD Lee, JJ Lee, SW Han, and J Kang. “Formation and characterization of manganese silicide on Si (111) and Si (100) substrates”. In: *JOURNAL-KOREAN PHYSICAL SOCIETY* 51.3 (2007), p. 1032 (cit. on pp. 11, 136, 137).
- [99] A Allam, Pascal Boulet, and M-C Record. “Phase formation in Mn–Si thin films during rapid thermal annealing”. In: *Intermetallics* 37 (2013), pp. 69–75 (cit. on p. 11).

- [100] Lin Zhang and Douglas G Ivey. “Low temperature reactions of thin layers of Mn with Si”. In: *Journal of materials research* 6.7 (1991), pp. 1518–1531 (cit. on pp. [11](#), [76](#), [77](#), [79](#), [135](#), [143](#)).
- [101] M Trabel, Nadezda V Tarakina, C Pohl, JA Constantino, C Gould, K Brunner, and LW Molenkamp. “Twin domains in epitaxial thin MnSi layers on Si (111)”. In: *Journal of Applied Physics* 121.24 (2017), p. 245310 (cit. on pp. [11](#), [129](#)).
- [102] EA Karhu, S Kahwaji, MD Robertson, H Fritzsche, Brian J Kirby, Charles F Majkrzak, and TL Monchesky. “Helical magnetic order in MnSi thin films”. In: *Physical Review B* 84.6 (2011), p. 060404 (cit. on pp. [11](#), [129](#)).
- [103] Shougo Higashi, Pavel Kocán, and Hiroshi Tochihara. “Reactive epitaxial growth of MnSi ultrathin films on Si (111) by Mn deposition”. In: *Physical Review B* 79.20 (2009), p. 205312 (cit. on p. [11](#)).
- [104] E Magnano, Emanuela Carleschi, A Nicolaou, T Pardini, M Zangrando, and Fulvio Parmigiani. “Growth of manganese silicide films by co-deposition of Mn and Si on Si (1 1 1): a spectroscopic and morphological investigation”. In: *Surface science* 600.18 (2006), pp. 3932–3937 (cit. on p. [12](#)).
- [105] SG Azatyan, OA Utas, NV Denisov, AV Zotov, and AA Saranin. “Variable termination of MnSi/Si (111) 3×3 films and its effect on surface properties”. In: *Surface science* 605.3-4 (2011), pp. 289–295 (cit. on p. [12](#)).
- [106] M. Petit, L. Michez, C.-E. Dutoit, S. Bertaina, V. Dolocan, V. Heresanu, and . Le Thanh. In: *Thin Solid Films* 589 (2015), p. 427 (cit. on pp. [12](#), [29](#)).
- [107] Christoph Sürgers, Gerda Fischer, Patrick Winkel, and Hilbert v Löhneysen. “Large topological Hall effect in the non-collinear phase of an antiferromagnet”. In: *Nature communications* 5.1 (2014), pp. 1–8 (cit. on pp. [12](#), [19](#), [26](#), [27](#), [161](#), [162](#), [167](#), [169](#)).
- [108] Christoph Sürgers, Wolfram Kittler, Thomas Wolf, and Hilbert v Löhneysen. “Anomalous Hall effect in the noncollinear antiferromagnet Mn₅Si₃”. In: *AIP Advances* 6.5 (2016), p. 055604 (cit. on pp. [12](#), [19](#), [24](#), [26–28](#), [161](#), [167](#), [169](#), [171](#), [172](#)).
- [109] Moon-Ho Ham, Jae-Woong Lee, Kyeong-Ju Moon, Ji-Hyuk Choi, and Jae-Min Myoung. “Single-crystalline ferromagnetic Mn₄Si₇ nanowires”. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 113.19 (2009), pp. 8143–8146 (cit. on pp. [12](#), [13](#)).
- [110] Jeremy M Higgins, Ruihua Ding, John P DeGrave, and Song Jin. “Signature of helimagnetic ordering in single-crystal MnSi nanowires”. In: *Nano letters* 10.5 (2010), pp. 1605–1610 (cit. on pp. [12](#), [13](#)).
- [111] Kwanyong Seo, Hana Yoon, Seong-Wan Ryu, Sunghun Lee, Younghun Jo, Myung-Hwa Jung, Jinhee Kim, Yang-Kyu Choi, and Bongsoo Kim. “Itinerant helimagnetic single-crystalline MnSi nanowires”. In: *ACS nano* 4.5 (2010), pp. 2569–2576 (cit. on pp. [12](#), [13](#)).
- [112] Jeremy M Higgins, Andrew L Schmitt, Ilia A Guzei, and Song Jin. “Higher manganese silicide nanowires of nowotny chimney ladder phase”. In: *Journal of the American Chemical Society* 130.47 (2008), pp. 16086–16094 (cit. on pp. [12](#), [13](#)).
- [113] Jeremy M Higgins, Ruihua Ding, and Song Jin. “Synthesis and characterization of manganese-rich silicide (α -Mn₅Si₃, β -Mn₅Si₃, and β -Mn₃Si) nanowires”. In: *Chemistry of Materials* 23.17 (2011), pp. 3848–3853 (cit. on pp. [12](#), [13](#)).

- [114] Najwa binti Hamzan, Calvin Yi Bin Ng, Rad Sadri, Min Kai Lee, Lieh-Jeng Chang, Manoj Tripathi, Alan Dalton, and Boon Tong Goh. “Controlled physical properties and growth mechanism of manganese silicide nanorods”. In: *Journal of Alloys and Compounds* 851 (2021), p. 156693 (cit. on pp. 12, 13).
- [115] Juanjuan Lu, Liangbiao Wang, Junhao Zhang, Qianwen Li, Weiqiao Liu, Zhengsong Lou, Ao Zheng, and Quanfa Zhou. “Preparation and magnetic properties of manganese silicide nanorods by a solid-state reaction route”. In: *Micro & Nano Letters* 13.3 (2018), pp. 341–343 (cit. on pp. 12, 13).
- [116] Yong Sun, Bo Sun, Jingbo He, Guowei Yang, and Chengxin Wang. “Millimeters long super flexible Mn₅Si₃@ SiO₂ electrical nanocables applicable in harsh environments”. In: *Nature communications* 11.1 (2020), pp. 1–8 (cit. on pp. 12, 13).
- [117] E Alexandro dos Santos, Marcos V Puydinger Dos Santos, Raul B Campanelli, Pascoal G Pagliuso, Jefferson Bettini, Kleber R Pirota, and Fanny Béron. “Low-temperature electronic transport of manganese silicide shell-protected single crystal nanowires for nanoelectronics applications”. In: *Nanoscale Advances* 3.11 (2021), pp. 3251–3259 (cit. on pp. 12, 13, 21).
- [118] Yu-Hsun Hsieh, Chung-Hua Chiu, Chun-Wei Huang, Jui-Yuan Chen, Wan-Jhen Lin, and Wen-Wei Wu. “Dynamic observation on the growth behaviors in manganese silicide/silicon nanowire heterostructures”. In: *Nanoscale* 7.5 (2015), pp. 1776–1781 (cit. on pp. 12, 13).
- [119] Yung-Chen Lin, Yu Chen, Alexandros Shailos, and Yu Huang. “Detection of spin polarized carrier in silicon nanowire with single crystal MnSi as magnetic contacts”. In: *Nano Letters* 10.6 (2010), pp. 2281–2287 (cit. on p. 13).
- [120] Alexandre Berche, Jean-Claude Tédénac, and Philippe Jund. “First-principles determination of the enthalpy of formation of Mn–Si phases”. In: *Solid state communications* 188 (2014), pp. 49–52 (cit. on p. 13).
- [121] Bhaskar Das, Balamurugan Balasubramanian, Priyanka Manchanda, Pinaki Mukherjee, Ralph Skomski, George C Hadjipanayis, and David J Sellmyer. “Mn₅Si₃ nanoparticles: synthesis and size-induced ferromagnetism”. In: *Nano Letters* 16.2 (2016), pp. 1132–1137 (cit. on pp. 13, 25).
- [122] GH Lander, PJ Brown, and JB Forsyth. “The antiferromagnetic structure of Mn₅Si₃”. In: *Proceedings of the Physical Society* 91.2 (1967), p. 332 (cit. on pp. 14, 17, 18).
- [123] ZA Istomina, LP Andreeva, SM Zadvorkin, and AV Andreev. “Fizicheskie svoistva metallov i splavov, Izd”. In: *Ural Polytechnic Institute, Sverdlovsk* (1983), p. 13 (cit. on p. 14).
- [124] John D Corbett, Eduardo Garcia, Arnold M Guloy, Weir-Mirn Hurng, Young-Uk Kwon, and E Alejandro Leon-Escamilla. “Widespread interstitial chemistry of Mn₅Si₃-type and related phases. Hidden impurities and opportunities”. In: *Chemistry of materials* 10.10 (1998), pp. 2824–2836 (cit. on p. 15).
- [125] Eduardo Garcia and John D Corbett. “Chemistry in the polar intermetallic host zirconium antimonide, Zr₅Sb₃. Fifteen interstitial compounds”. In: *Inorganic Chemistry* 29.18 (1990), pp. 3274–3282 (cit. on p. 15).

- [126] Young Uk Kwon, Maria A Rzeznik, Arnold Guloy, and John D Corbett. “Impurity stabilization of phases with the manganese silicide (Mn_5Si_3)-type structure: Questions regarding lanthanum-tin (La_5Sn_3) and zirconium silicide (Zr_5Si_3)”. In: *Chemistry of Materials* 2.5 (1990), pp. 546–550 (cit. on p. 15).
- [127] Young-Uk Kwon and John D Corbett. “The lead-zirconium system: binary phases and a series of interstitial compounds of the host Zr_5Pb_3 ”. In: *Journal of alloys and compounds* 190.2 (1993), pp. 219–227 (cit. on p. 15).
- [128] Arnold M Guloy and John D Corbett. “The lanthanum-germanium system. Nineteen isostructural interstitial compounds of the La_5Ge_3 host”. In: *Inorganic Chemistry* 32.16 (1993), pp. 3532–3540 (cit. on p. 15).
- [129] C Sürgers, K Potzger, T Strache, W Möller, G Fischer, N Joshi, and H v. Löhneysen. “Magnetic order by C-ion implantation into Mn_5Si_3 and Mn_5Ge_3 and its lateral modification”. In: *Applied Physics Letters* 93.6 (2008), p. 062503 (cit. on p. 15).
- [130] LA Michez, M Petit, V Heresanu, V Le Thanh, E Prestat, F d’Acapito, Q Ramasse, F Boscherini, P Pochet, and M Jamet. “Unveiling the atomic position of C in $Mn_5Ge_3C_x$ thin films”. In: *Physical Review Materials* 6.7 (2022) (cit. on pp. 15, 29).
- [131] R Kalvig, E Jedryka, M Wojcik, M Petit, and L Michez. “Highly ordered carbon penetration into the $Mn_5Ge_3C_x$ lattice: A superstructure in $Mn_5Ge_3C_{0.5}$ inferred from a $Mn\ 55$ NMR study”. In: *Physical Review B* 105.9 (2022), p. 094405 (cit. on p. 15).
- [132] I Slipukhina, E Arras, Ph Mavropoulos, and P Pochet. “Simulation of the enhanced Curie temperature in $Mn_5Ge_3C_x$ compounds”. In: *Applied Physics Letters* 94.19 (2009), p. 192505 (cit. on pp. 15, 55, 56).
- [133] AA Povzner, ME Sheinker, RP Krentsis, and PV Gel’d. “Magnetic structure of polycrystalline Mn_5Si_3 between 66 and 100 K”. In: *Soviet Physics Journal* 21.5 (1978), pp. 654–655 (cit. on p. 18).
- [134] AZ Menshikov, AP Vokhmyanin, and Yu A Dorofeev. “Magnetic structure and phase transformations in Mn_5Si_3 ”. In: *physica status solidi (b)* 158.1 (1990), pp. 319–328 (cit. on pp. 18, 19).
- [135] JB Forsyth and PJ Brown. “The spatial distribution of magnetisation density in Mn_5Ge_3 ”. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 2.11 (1990), p. 2713 (cit. on pp. 20, 43, 47–50, 54, 55).
- [136] SC Das, K Mandal, P Dutta, S Pramanick, and S Chatterjee. “Observation of inverted hysteresis loop and thermomagnetic irreversibility in the antiferromagnetic Mn_5Si_3 alloy”. In: *Physical Review B* 100.2 (2019), p. 024409 (cit. on pp. 23, 24).
- [137] M Ramos Silva, PJ Brown, and JB Forsyth. “Magnetic moments and magnetic site susceptibilities in Mn_5Si_3 ”. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 14.37 (2002), p. 8707 (cit. on p. 23).
- [138] HJ Al-Kanani and JG Booth. “Magnetic field induced transitions in Mn_5Si_3 ”. In: *Journal of magnetism and magnetic materials* 140 (1995), pp. 1539–1540 (cit. on pp. 23, 24).
- [139] Sambhu Charan Das, K Mondal, Nilesh Khamaru, Sabyasachi Pramanick, and Souvik Chatterjee. “Mn-site doping and its effect on inverted hysteresis and thermomagnetic irreversibility behavior of antiferromagnetic Mn_5Si_3 alloy”. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 32.48 (2020), p. 485802 (cit. on p. 25).

- [140] SC Das, S Pramanick, and S Chatterjee. “Effect of Mn-site doping on the magnetofunctional behaviors of Mn₅Si₃ alloy”. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 529 (2021), p. 167909 (cit. on pp. 25, 26).
- [141] Lamprini Frangou, Simon Oyarzun, Stephane Auffret, Laurent Vila, Serge Gambarelli, and Vincent Baltz. “Enhanced spin pumping efficiency in antiferromagnetic IrMn thin films around the magnetic phase transition”. In: *Physical review letters* 116.7 (2016), p. 077203 (cit. on pp. 29, 179).
- [142] Erwin Schrödinger. “An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules”. In: *Physical review* 28.6 (1926), p. 1049 (cit. on p. 32).
- [143] Robert G Parr et al. “W. Yang Density functional theory of atoms and molecules”. In: Oxford University Press 1 (1989), p. 1989 (cit. on pp. 32, 34).
- [144] P Kiréev. *La physique des semiconducteurs*. 2e édition, édition Mir. 1975 (cit. on p. 33).
- [145] Vladimir Fock. “Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems”. In: *Zeitschrift für Physik* 61.1 (1930), pp. 126–148 (cit. on p. 34).
- [146] P Hohenberg and WJPR Kohn. “Density functional theory (DFT)”. In: *Phys. Rev* 136 (1964), B864 (cit. on p. 34).
- [147] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. “Self-consistent equations including exchange and correlation effects”. In: *Physical review* 140.4A (1965), A1133 (cit. on pp. 34, 37).
- [148] Hans Hellmann. “A new approximation method in the problem of many electrons”. In: *The Journal of Chemical Physics* 3.1 (1935), pp. 61–61 (cit. on pp. 34, 39).
- [149] L. H. Thomas. “The effect of the orbital velocity of the electrons in heavy atoms on their stopping of α -particles”. In: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 23.6 (1927), pp. 713–716. DOI: 10.1017/S0305004100011221 (cit. on pp. 34, 35).
- [150] Enrico Fermi. “Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente”. In: *Zeitschrift für Physik* 48.1 (1928), pp. 73–79 (cit. on pp. 34, 35).
- [151] P Hohenberg and W Kohn. “Inhomogeneous Gas Electron”. In: *Physical Review* 136 (1964), pp. 864–871 (cit. on p. 34).
- [152] George AF Seber. *Multivariate observations*. John Wiley & Sons, 2009 (cit. on p. 35).
- [153] P. A. M. Dirac. “Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom”. In: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 26.3 (1930), pp. 376–385. DOI: 10.1017/S0305004100016108 (cit. on p. 37).
- [154] Mel Levy. “Electron densities in search of Hamiltonians”. In: *Physical Review A* 26.3 (1982), p. 1200 (cit. on p. 37).
- [155] Elliott H Lieb. “Density functionals for Coulomb systems”. In: *Inequalities*. Springer, 2002, pp. 269–303 (cit. on p. 37).
- [156] John P Perdew and Karla Schmidt. “Jacob’s ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy”. In: *AIP Conference Proceedings*. Vol. 577. 1. American Institute of Physics. 2001, pp. 1–20 (cit. on p. 37).
- [157] Seymour H Vosko, Leslie Wilk, and Marwan Nusair. “Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis”. In: *Canadian Journal of physics* 58.8 (1980), pp. 1200–1211 (cit. on p. 38).

- [158] L Wilk, M Nusair, and SH Vosko. “The Fermi contact contribution to the Knight shift in Be from self-consistent spin-polarized calculations”. In: *Canadian Journal of Physics* 59.4 (1981), pp. 585–595 (cit. on p. 38).
- [159] John P Perdew and Alex Zunger. “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems”. In: *Physical Review B* 23.10 (1981), p. 5048 (cit. on p. 38).
- [160] John C Slater. “A simplification of the Hartree-Fock method”. In: *Physical review* 81.3 (1951), p. 385 (cit. on p. 38).
- [161] John P Perdew. “Accurate density functional for the energy: Real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole”. In: *Physical Review Letters* 55.16 (1985), p. 1665 (cit. on p. 38).
- [162] John P Perdew. “Generalized gradient approximations for exchange and correlation: A look backward and forward”. In: *Physica B: Condensed Matter* 172.1-2 (1991), pp. 1–6 (cit. on p. 38).
- [163] John P. Perdew and Yue Wang. “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy”. In: *Phys. Rev. B* 45 (23 June 1992), pp. 13244–13249 (cit. on p. 38).
- [164] John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. “Generalized gradient approximation made simple”. In: *Physical review letters* 77.18 (1996), p. 3865 (cit. on pp. 38, 48).
- [165] John P Perdew, Matthias Ernzerhof, and Kieron Burke. “Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations”. In: *The Journal of chemical physics* 105.22 (1996), pp. 9982–9985 (cit. on p. 38).
- [166] Richard M. Martin. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004. DOI: 10.1017/CB09780511805769 (cit. on p. 39).
- [167] Paolo Giannozzi, Stefano Baroni, Nicola Bonini, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Guido L Chiarotti, Matteo Cococcioni, Ismaila Dabo, et al. “QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials”. In: *Journal of physics: Condensed matter* 21.39 (2009), p. 395502 (cit. on pp. 39, 40).
- [168] Paolo Giannozzi, Oliviero Andreussi, Thomas Brumme, Oana Bunau, M Buongiorno Nardelli, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Matteo Cococcioni, et al. “Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO”. In: *Journal of physics: Condensed matter* 29.46 (2017), p. 465901 (cit. on pp. 39, 40).
- [169] Paolo Giannozzi, Oscar Basergio, Pietro Bonfà, Davide Brunato, Roberto Car, Ivan Carneimeo, Carlo Cavazzoni, Stefano De Gironcoli, Pietro Delugas, Fabrizio Ferrari Ruffino, et al. “Quantum ESPRESSO toward the exascale”. In: *The Journal of chemical physics* 152.15 (2020), p. 154105 (cit. on pp. 39, 40).
- [170] DR Hamann, M Schlüter, and C Chiang. “Norm-conserving pseudopotentials”. In: *Physical Review Letters* 43.20 (1979), p. 1494 (cit. on p. 39).
- [171] Dominik Marx and Jürg Hutter. “Beyond norm-conserving pseudopotentials”. In: *Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods*. Cambridge University Press, 2009, pp. 286–308. DOI: 10.1017/CB09780511609633.007 (cit. on p. 39).

- [172] “Nous avons utilisé des pseudopotentiels : mn_pbe_v1.5.uspp.FUPF, si_pbe_v1.uspp.FUPF, ge_pbe_v1.4.uspp.FUPF”. In: (). URL: <http://www.quantum-espresso.org>. (cit. on p. 40).
- [173] David Vanderbilt. “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism”. In: *Physical review B* 41.11 (1990), p. 7892 (cit. on p. 40).
- [174] José M Soler, Emilio Artacho, Julian D Gale, Alberto García, Javier Junquera, Pablo Ordejón, and Daniel Sánchez-Portal. “The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation”. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 14.11 (Mar. 2002), p. 2745 (cit. on p. 40).
- [175] J Yvon. “La théorie du ferromagnétisme et le modèle Heisenberg”. In: *Journal de Physique et le Radium* 13.10 (1952), pp. 488–489 (cit. on p. 41).
- [176] John Hasbrouck Van Vleck. “Models of exchange coupling in ferromagnetic media”. In: *Reviews of modern physics* 25.1 (1953), p. 220 (cit. on p. 41).
- [177] Stephen Blundell. *Magnetism in condensed matter*. 2003 (cit. on p. 42).
- [178] G. Radtke, A. Saúl, H. A. Dabkowska, G. M. Luke, and G. A. Botton. “Interplay between Structural, Electronic, and Magnetic Degrees of Freedom in $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ ”. In: *Phys. Rev. Lett.* 105 (3 July 2010), p. 036401. DOI: 10.1103/PhysRevLett.105.036401. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.105.036401> (cit. on p. 42).
- [179] A Saúl and G Radtke. “Magnetic couplings in CsV_2O_5 : A new picture”. In: *Physical Review Letters* 106.17 (2011), p. 177203 (cit. on pp. 42, 44, 45).
- [180] Guillaume Radtke, Andrés Saúl, Hanna A Dabkowska, Myron B Salamon, and Marcelo Jaime. “Magnetic nanopantograph in the $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ Shastry–Sutherland lattice”. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 112.7 (2015), pp. 1971–1976 (cit. on p. 42).
- [181] Xinxin Tian, Tao Wang, Lifang Fan, Yuekui Wang, Haigang Lu, and Yüewen Mu. “A DFT based method for calculating the surface energies of asymmetric MoP facets”. In: *Applied Surface Science* 427 (2018), pp. 357–362 (cit. on pp. 45, 46).
- [182] Wenwu Xu, Andrew P Horsfield, David Wearing, and Peter D Lee. “First-principles calculation of Mg/MgO interfacial free energies”. In: *Journal of Alloys and Compounds* 650 (2015), pp. 228–238 (cit. on pp. 45, 46).
- [183] JC Boettger. “Nonconvergence of surface energies obtained from thin-film calculations”. In: *Physical Review B* 49.23 (1994), p. 16798 (cit. on pp. 45, 46).
- [184] C Messmer and JC Bilello. “The surface energy of Si, GaAs, and GaP”. In: *Journal of Applied Physics* 52.7 (1981), pp. 4623–4629 (cit. on pp. 45, 46).
- [185] Wandong Xing and Rong Yu. “Atomic structures of high Miller index surfaces of NiO”. In: *Journal of Materials Chemistry C* 8.40 (2020), pp. 14164–14171 (cit. on pp. 45, 46).
- [186] O Kitakami, S Okamoto, and Y Shimada. “Effect of surface free energy of underlayer materials on crystal growth of Co polycrystalline films”. In: *Journal of applied physics* 79.9 (1996), pp. 6880–6883 (cit. on p. 46).
- [187] P. E. Blöchl. “Projector augmented-wave method”. In: *Phys. Rev. B* 50 (24 Dec. 1994), pp. 17953–17979. DOI: 10.1103/PhysRevB.50.17953. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.17953> (cit. on p. 47).

- [188] Mike C Payne, Michael P Teter, Douglas C Allan, TA Arias, and ad JD Joannopoulos. “Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients”. In: *Reviews of modern physics* 64.4 (1992), p. 1045 (cit. on p. 47).
- [189] Hendrik J Monkhorst and James D Pack. “Special points for Brillouin-zone integrations”. In: *Physical review B* 13.12 (1976), p. 5188 (cit. on p. 47).
- [190] Nicola Marzari, David Vanderbilt, Alessandro De Vita, and M. C. Payne. “Thermal Contraction and Disorder of the Al(110) Surface”. In: *Phys. Rev. Lett.* 82 (16 Apr. 1999), pp. 3296–3299. DOI: 10.1103/PhysRevLett.82.3296. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.82.3296> (cit. on p. 48).
- [191] Michiel J van Setten, Matteo Giantomassi, Eric Bousquet, Matthieu J Verstraete, Don R Hamann, Xavier Gonze, and G-M Rignanese. “The PseudoDojo: Training and grading a 85 element optimized norm-conserving pseudopotential table”. In: *Computer Physics Communications* 226 (2018), pp. 39–54. URL: <http://www.pseudo-dojo.org> (cit. on p. 48).
- [192] Francis Dominic Murnaghan. “The compressibility of media under extreme pressures”. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 30.9 (1944), pp. 244–247 (cit. on p. 48).
- [193] A Stroppa and M Peressi. “Non-collinear magnetic states of mn5ge3 compound”. In: *Materials science in semiconductor processing 9.4-5* (2006), pp. 841–847 (cit. on pp. 49, 50, 54, 55).
- [194] Hideaki Ido, Takanobu Suzuki, and Takejiro Kaneko. “Exchange strictions of ferromagnetic compound Mn5Ge3”. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 29.6 (1970), pp. 1490–1494 (cit. on pp. 49, 50, 54).
- [195] M Gajdzik, C Sürgers, M Kelemen, and H v Löhneysen. “Strongly Enhanced Curie Temperature in Carbon-Doped Mn5Ge3 Films (*Journ. Magn. Mater.* 221, 248 (2000))”. In: () (cit. on pp. 49, 50).
- [196] Wahyu Setyawan and Stefano Curtarolo. “High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools”. In: *Computational materials science* 49.2 (2010), pp. 299–312 (cit. on p. 51).
- [197] R Haug, G Kappel, and A Jaéglé. “Electrical resistivity studies of the system Mn5Ge3 Mn5Si3”. In: *physica status solidi (a)* 55.1 (1979), pp. 285–290 (cit. on p. 53).
- [198] RP Panguluri, Changgan Zeng, Harm H Weitering, JM Sullivan, SC Erwin, and B Nadgorny. “Spin polarization and electronic structure of ferromagnetic Mn5Ge3 epilayers”. In: *physica status solidi (b)* 242.8 (2005), R67–R69 (cit. on p. 53).
- [199] G Kappel, G Fischer, and A Jaéglé. “Magnetic investigation of the system Mn5Ge3-Mn5Si3”. In: *physica status solidi (a)* 34.2 (1976), pp. 691–696 (cit. on p. 54).
- [200] RF Jackson, RG Scurlock, DB Utton, and EM Wray. “The hyperfine fields at Mn in ferromagnetic Mn5Ge3”. In: *Proceedings of the Physical Society* 85.1 (1965), p. 127 (cit. on p. 54).
- [201] Yufang Xie, Ye Yuan, Magdalena Birowska, Chenhui Zhang, Lei Cao, Mao Wang, Joerg Grenzer, Dominik Krieger, Petr Doležal, Yu-Jia Zeng, et al. “Strain-induced switching between noncollinear and collinear spin configuration in magnetic Mn 5 Ge 3 films”. In: *Physical Review B* 104.6 (2021), p. 064416 (cit. on pp. 55, 56).

- [202] A Il Liechtenstein, MI Katsnelson, VP Antropov, and VA Gubanov. “Local spin density functional approach to the theory of exchange interactions in ferromagnetic metals and alloys”. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 67.1 (1987), pp. 65–74 (cit. on p. 55).
- [203] Xu He, Nicole Helbig, Matthieu J Verstraete, and Eric Bousquet. “TB2J: A python package for computing magnetic interaction parameters”. In: *Computer Physics Communications* 264 (2021), p. 107938 (cit. on p. 57).
- [204] Ashwani Kumar, Massimo Tallarida, Martin Hansmann, Ullrich Starke, and Karsten Horn. “Thin manganese films on Si (111)-(7× 7): electronic structure and strain in silicide formation”. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 37.7 (2004), p. 1083 (cit. on pp. 59, 144).
- [205] Mahbube Hortamani, Peter Kratzer, and Matthias Scheffler. “Density-functional study of Mn monosilicide on the Si (111) surface: Film formation versus island nucleation”. In: *Physical Review B* 76.23 (2007), p. 235426 (cit. on pp. 59, 60, 144).
- [206] G Ctistis, U Deffke, K Schwinge, JJ Paggel, and P Fumagalli. “Growth of thin Mn films on Si (111)-7× 7 and Si (111)-3× 3: Bi”. In: *Physical Review B* 71.3 (2005), p. 035431 (cit. on pp. 59, 145, 154).
- [207] Massimiliano Di Ventra and Sokrates T. Pantelides. “Hellmann-Feynman theorem and the definition of forces in quantum time-dependent and transport problems”. In: *Phys. Rev. B* 61 (23 June 2000), pp. 16207–16212. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.16207. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.61.16207> (cit. on p. 59).
- [208] AA Stekolnikov, J Furthmüller, and F Bechstedt. “Absolute surface energies of group-IV semiconductors: dependence on orientation and reconstruction”. In: *Physical Review B* 65.11 (2002), p. 115318 (cit. on p. 60).
- [209] Richard Tran, Zihan Xu, Balachandran Radhakrishnan, Donald Winston, Wenhao Sun, Kristin A Persson, and Shyue Ping Ong. “Surface energies of elemental crystals”. In: *Scientific data* 3.1 (2016), pp. 1–13 (cit. on p. 60).
- [210] WB Pearson et al. “Lattice spacings and structures of metals and alloys”. In: Vols. I and II (Pergamon Press, Oxford, 1964, 1967) (1958) (cit. on p. 60).
- [211] Benjamin Geisler, Peter Kratzer, Takayuki Suzuki, Theresa Lutz, Giovanni Costantini, and Klaus Kern. “Growth mode and atomic structure of MnSi thin films on Si (111)”. In: *Physical Review B* 86.11 (2012), p. 115428 (cit. on pp. 60, 144).
- [212] Changgan Zeng, Wenguang Zhu, Steven C Erwin, Zhenyu Zhang, and Hanno H Weiering. “Initial stages of Mn adsorption on Ge (111)”. In: *Physical Review B* 70.20 (2004), p. 205340 (cit. on p. 61).
- [213] Tianyu Ye, Zhigao Dai, Fei Mei, Xingang Zhang, Yuanming Zhou, Jinxia Xu, Wei Wu, Xi-anheng Xiao, and Changzhong Jiang. “Synthesis and optical properties of gold nanorods with controllable morphology”. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 28.43 (2016), p. 434002. URL: <https://progs.coudert.name/elate/mp?query=mp-1111> (cit. on p. 62).
- [214] Flaviano José Dos Santos, Nikolaos Biniskos, Stéphane Raymond, K Schmalzl, M dos Santos Dias, P Steffens, J Persson, S Blügel, S Lounis, and T Brückel. “Spin waves in the collinear antiferromagnetic phase of Mn₅Si₃”. In: *Physical Review B* 103.2 (2021), p. 024407 (cit. on p. 63).

- [215] Alfred Y Cho. “How molecular beam epitaxy (MBE) began and its projection into the future”. In: *Journal of Crystal Growth* 201 (1999), pp. 1–7 (cit. on p. 68).
- [216] Fernando Rinaldi. “Basics of molecular beam epitaxy (MBE)”. In: *Annual Report of the Optoelectronic Department - University of Ulm* (2002), pp. 1–8 (cit. on p. 68).
- [217] Marian A Herman, Wolfgang Richter, and Helmut Sitter. *Epitaxy: physical principles and technical implementation*. Vol. 62. Springer Science & Business Media, 2013 (cit. on p. 68).
- [218] George H Gilmer and Marcia H Grabow. “Models of thin film growth modes”. In: *JOM* 39.6 (1987), pp. 19–23 (cit. on p. 71).
- [219] R. M. Walser and R. W. Bené. “First phase nucleation in silicon-transition-metal planar interfaces”. In: *Appl. Phys. Lett.* 28.10 (1976), pp. 624–625. ISSN: 00036951. DOI: 10.1063/1.88590 (cit. on pp. 72, 74).
- [220] R. W. Bené. “First nucleation rule for solid-state nucleation in metal-metal thin-film systems”. In: *Applied Physics Letters* 41.6 (1982), pp. 529–531. DOI: 10.1063/1.93578 (cit. on pp. 72, 73).
- [221] RW Bene. “A kinetic model for solid-state silicide nucleation”. In: *Journal of applied physics* 61.5 (1987), pp. 1826–1833 (cit. on p. 72).
- [222] Maria Ronay. “Reinvestigation of first phase nucleation in planar metal-Si reaction couples”. In: *Applied Physics Letters* 42.7 (1983), pp. 577–579 (cit. on pp. 72–74).
- [223] R Pretorius. “Phase sequence of silicide formation at metal-silicon interfaces”. In: *Vacuum* 41.4 (1990). Selected proceedings of the 11th international vacuum congress (IVC-11) 7th international conference on solid surfaces (ICSS-7), pp. 1038–1042. ISSN: 0042-207X. DOI: [https://doi.org/10.1016/0042-207X\(90\)93854-C](https://doi.org/10.1016/0042-207X(90)93854-C). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0042207X9093854C> (cit. on p. 72).
- [224] R. Pretorius, T.K. Marais, and C. C. Theron. “Thin film compound phase formation sequence: An effective heat of formation model”. In: *Mater. Sci. Reports* 10.1-2 (1993), pp. 1–83. DOI: 10.1016/0920-2307(93)90003-W (cit. on pp. 72, 76).
- [225] CC Theron, OM Ndwandwe, JC Lombaard, and R Pretorius. “First phase formation at interfaces: Comparison between Walser-Bené and effective heat of formation model”. In: *Materials chemistry and physics* 46.2-3 (1996), pp. 238–247 (cit. on p. 72).
- [226] René Pretorius, Christiaan C. Theron, André Vantomme, and James W. Mayer. “Compound Phase Formation in Thin Film Structures”. In: *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 24.1 (1999), pp. 1–62. DOI: 10.1080/10408439991329161. URL: <https://doi.org/10.1080/10408439991329161> (cit. on pp. 72, 74).
- [227] Gary W. Rubloff. “Microscopic properties and behavior of silicide interfaces”. In: *Surface Science* 132.1 (1983), pp. 268–314. ISSN: 0039-6028. DOI: [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(83\)90543-5](https://doi.org/10.1016/0039-6028(83)90543-5). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602883905435> (cit. on p. 74).
- [228] E.G. Michel. *Physical Properties of Surface Silicides*. John Wiley and Sons, Ltd, 2013. Chap. 14, pp. 177–228. ISBN: 9783527680559. DOI: <https://doi.org/10.1002/9783527680559.ch14>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9783527680559.ch14>. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9783527680559.ch14> (cit. on pp. 74, 75).

- [229] G Ottaviani. “Metallurgical aspects of the formation of silicides”. In: *Thin Solid Films* 140.1 (1986), pp. 3–22 (cit. on p. 79).
- [230] M Eizenberg and King-Ning Tu. “Formation and Schottky behavior of manganese silicides on n-type silicon”. In: *Journal of Applied Physics* 53.10 (1982), pp. 6885–6890 (cit. on p. 79).
- [231] Martin Knudsen. “Die maximale verdampfungsgeschwindigkeit des quecksilbers”. In: *Annalen der Physik* 352.13 (1915), pp. 697–708 (cit. on p. 82).
- [232] Irving Langmuir. “The vapor pressure of metallic tungsten”. In: *Physical review* 2.5 (1913), p. 329 (cit. on p. 82).
- [233] Paul Peter Ewald. “Zur theorie der interferenzen der röntgenstrahlen in kristallen”. In: *Physikalische Zeitschrift* 14.11 (1913), p. 465 (cit. on pp. 82, 87).
- [234] PP Ewald. “Introduction to the dynamical theory of X-ray diffraction”. In: *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography* 25.1 (1969), pp. 103–108 (cit. on pp. 82, 87).
- [235] MBE-Komponenten GmbH effusion cells. URL: https://www.mbe-komponenten.de/products/mbe-components/effusion-%20%5Chspace*%7B1cm%7Dcells/susi.php (cit. on p. 83).
- [236] Mohamed Henini. *Molecular beam epitaxy: from research to mass production*. Newnes, 2012 (cit. on p. 83).
- [237] Enthalpie de vaporisation. URL: <https://www.elementschimiques.fr/?fr/proprietes/physiques/enthalpie-de-vaporisation-delta-hv> (cit. on p. 84).
- [238] Akitoshi Ishizaka and Yasuhiro Shiraki. “Low temperature surface cleaning of silicon and its application to silicon MBE”. In: *Journal of the Electrochemical Society* 133.4 (1986), p. 666 (cit. on p. 84).
- [239] PJ Estrup and EG McRae. “Surface studies by electron diffraction”. In: *Surface Science* 25.1 (1971), pp. 1–52 (cit. on p. 86).
- [240] Ayahiko Ichimiya, Philip I Cohen, and Philip I Cohen. *Reflection high-energy electron diffraction*. Cambridge University Press, 2004 (cit. on pp. 88, 89).
- [241] Ralf Riedel. “Handbook of ceramic hard materials”. In: (2000) (cit. on p. 90).
- [242] Heinz Kiessig. “Interferenz von Röntgenstrahlen an dünnen Schichten”. In: *Annalen der Physik* 402.7 (1931), pp. 769–788 (cit. on p. 93).
- [243] Dominik Kriegner, Eugen Wintersberger, and Julian Stangl. “xrayutilities: a versatile tool for reciprocal space conversion of scattering data recorded with linear and area detectors”. In: *Journal of Applied Crystallography* 46.4 (2013), pp. 1162–1170 (cit. on pp. 94, 120).
- [244] G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber. “Atomic Force Microscope”. In: *Phys. Rev. Lett.* 56 (9 Mar. 1986), pp. 930–933. DOI: 10.1103/PhysRevLett.56.930. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.56.930> (cit. on p. 95).
- [245] David P Basile, Ron Boylan, Brian Baker, Kathy Hayes, and David Soza. “Fibxtem—Focussed ion beam milling for TEM sample preparation”. In: *MRS Online Proceedings Library (OPL)* 254 (1991) (cit. on p. 96).
- [246] Joachim Mayer, Lucille A Giannuzzi, Takeo Kamino, and Joseph Michael. “TEM sample preparation and FIB-induced damage”. In: *MRS bulletin* 32.5 (2007), pp. 400–407 (cit. on p. 96).

- [247] Michael K Miller, Kaye F Russell, Keith Thompson, Roger Alvis, and David J Larson. “Review of atom probe FIB-based specimen preparation methods”. In: *Microscopy and microanalysis* 13.6 (2007), pp. 428–436 (cit. on p. 96).
- [248] SEM micrograph of a wide-bandgap semiconductor prepared for TEM by focused-ion-beam milling. 25/04/2023. URL: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Fib_tem_sample.jpg (cit. on p. 97).
- [249] Microscopie électronique et analytique. 25/04/2023. URL: <https://mea.edu.umontpellier.fr/ebsd/ebsd-principe/> (cit. on p. 100).
- [250] Richard Schlitz, Peter Swekis, Anastasios Markou, Helena Reichlova, Michaela Lammel, Jacob Gayles, Andy Thomas, Kornelius Nielsch, Claudia Felser, and Sebastian TB Goennenwein. “All electrical access to topological transport features in Mn₁₋₈PtSn films”. In: *Nano letters* 19.4 (2019), pp. 2366–2370 (cit. on p. 104).
- [251] S Olive-Mendez, A Spiesser, LA Michez, V Le Thanh, A Glachant, J Derrien, T Devillers, A Barski, and M Jamet. “Epitaxial growth of Mn₅Ge₃/Ge (111) heterostructures for spin injection”. In: *Thin Solid Films* 517.1 (2008), pp. 191–196 (cit. on pp. 109, 138).
- [252] Matthieu Petit, Amine Boussadi, Vasile Heresanu, Alain Ranguis, and Lisa Michez. “Step flow growth of Mn₅Ge₃ films on Ge (111) at room temperature”. In: *Applied Surface Science* 480 (2019), pp. 529–536 (cit. on p. 109).
- [253] Angela Altomare, Nicola Corriero, Corrado Cuocci, Aurelia Falcicchio, Anna Moliterni, and Rosanna Rizzi. “EXPO software for solving crystal structures by powder diffraction data: methods and application”. In: *Crystal Research and Technology* 50.9-10 (2015), pp. 737–742 (cit. on p. 112).
- [254] B Aronsson. “A NOTE ON THE COMPOSITIONS AND CRYSTAL STRUCTURES OF MNB₂ MN₃SI MN₅SI₃ AND FESI₂”. In: *Acta Chemica Scandinavica* 14.6 (1960), pp. 1414–1418 (cit. on p. 114).
- [255] AI Figueroa, SL Zhang, AA Baker, R Chalasani, A Kohn, SC Speller, D Gianolio, C Pfeleiderer, G Van Der Laan, and T Hesjedal. “Strain in epitaxial MnSi films on Si (111) in the thick film limit studied by polarization-dependent extended x-ray absorption fine structure”. In: *Physical Review B* 94.17 (2016), p. 174107 (cit. on pp. 118, 143).
- [256] E Karhu, S Kahwaji, TL Monchesky, C Parsons, MD Robertson, and C Maunders. “Structure and magnetic properties of MnSi epitaxial thin films”. In: *Physical Review B* 82.18 (2010), p. 184417 (cit. on p. 118).
- [257] Manuel Sanchez del Rio and Oleg Chubar. “Advances in Computational Methods for X-ray Optics II: 21-24 August 2011, San Diego, California, United States”. In: *SPIE*. 2011 (cit. on p. 118).
- [258] Muhammad Waqas Rabbani, Valentina Bonino, Luca Spessa, Angelo Agostino, Natascia De Leo, Carmelo Prestipino, and Marco Truccato. “Mapping of Structural Changes Induced by X-ray Nanopatterning via Nano-X-ray Diffraction and Corresponding Electrical Effects”. In: *Crystal Growth & Design* 21.6 (2021), pp. 3299–3309 (cit. on p. 123).
- [259] Kristine Bakken, Ola Gjønnnes Grendal, and Mari-Ann Einarsrud. “In situ characterisation for studying nucleation and growth of nanostructured materials and thin films during liquid-based synthesis”. In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology* (2022), pp. 1–10 (cit. on p. 123).

- [260] Ryosuke Yamauchi, Yosuke Hamasaki, Takuto Shibuya, Akira Saito, Nobuo Tsuchimine, Koji Koyama, Akifumi Matsuda, and Mamoru Yoshimoto. “Layer matching epitaxy of NiO thin films on atomically stepped sapphire (0001) substrates”. In: *Scientific Reports* 5.1 (2015), pp. 1–9 (cit. on p. 124).
- [261] Ali Allam, Carlos Angelo Nunes, Jakub Zalesak, and Marie-Christine Record. “On the stability of the higher manganese silicides”. In: *Journal of alloys and compounds* 512.1 (2012), pp. 278–281 (cit. on pp. 127, 136, 137).
- [262] BD Cullity and SR Stock. *Elements of X-Ray Diffraction*: Pearson New. 2013 (cit. on p. 127).
- [263] Koichi Momma and Fujio Izumi. “VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data”. In: *Journal of applied crystallography* 44.6 (2011), pp. 1272–1276 (cit. on p. 128).
- [264] M Eizenberg and King-Ning Tu. “Formation and Schottky behavior of manganese silicides on n-type silicon”. In: *journal of Applied Physics* 53.10 (1982), pp. 6885–6890 (cit. on pp. 136, 137, 142, 143).
- [265] FM d’Heurle and P Gas. “Kinetics of formation of silicides: A review”. In: *Journal of materials research* 1.1 (1986), pp. 205–221 (cit. on pp. 142, 144).
- [266] RW Bene. “A kinetic model for solid-state silicide nucleation”. In: *Journal of applied physics* 61.5 (1987), pp. 1826–1833 (cit. on p. 141).
- [267] U Gösele and King-Ning Tu. ““Critical thickness” of amorphous phase formation in binary diffusion couples”. In: *Journal of applied physics* 66.6 (1989), pp. 2619–2626 (cit. on p. 141).
- [268] G Ottaviani. “Metallurgical aspects of the formation of silicides”. In: *Thin Solid Films* 140.1 (1986), pp. 3–22 (cit. on p. 143).
- [269] K Schwinge, C Müller, A Mogilatenko, JJ Paggel, and P Fumagalli. “Structure and magneto-optic Kerr measurements of epitaxial MnSi films on Si (111)”. In: *Journal of applied physics* 97.10 (2005), p. 103913 (cit. on p. 144).
- [270] King-Ning Tu. “Surface energies”. In: *Electronic Thin-Film Reliability*. Cambridge University Press, 2010, pp. 30–59. DOI: 10.1017/CBO9780511777691.004 (cit. on p. 144).
- [271] M Copel, MC Reuter, Efthimios Kaxiras, and RM Tromp. “Surfactants in epitaxial growth”. In: *Physical review letters* 63.6 (1989), p. 632 (cit. on p. 148).
- [272] Toshihiro Ichikawa. “Structural study of ultrathin Sn layers deposited onto Ge (111) and Si (111) surfaces by RHEED”. In: *Surface science* 140.1 (1984), pp. 37–63 (cit. on p. 148).
- [273] Sergej Schuwalow, Daniel Grieger, and Frank Lechermann. “Realistic modeling of the electronic structure and the effect of correlations for Sn/Si (111) and Sn/Ge (111) surfaces”. In: *Physical Review B* 82.3 (2010), p. 035116 (cit. on p. 149).
- [274] Hasan Sadat Nabi and Rossitza Pentcheva. “Effect of strain on the stability and electronic properties of ferrimagnetic Fe_{2-x}Ti_xO₃ heterostructures from correlated band theory”. In: *Journal of Applied Physics* 106.7 (2009), p. 073912 (cit. on p. 154).
- [275] Sang Ho Oh, Christina Scheu, Thomas Wagner, and Manfred Rühle. “Control of bonding and epitaxy at copper/sapphire interface”. In: *Applied physics letters* 91.14 (2007), p. 141912 (cit. on p. 154).

- [276] E Magnano, F Bondino, C Cepek, Fulvio Parmigiani, and MC Mozzati. “Ferromagnetic and ordered MnSi (111) epitaxial layers”. In: *Applied Physics Letters* 96.15 (2010), p. 152503 (cit. on pp. 157, 159).
- [277] SL Zhang, R Chalasani, AA Baker, N-J Steinke, AI Figueroa, A Kohn, G Van Der Laan, and T Hesjedal. “Engineering helimagnetism in MnSi thin films”. In: *AIP Advances* 6.1 (2016), p. 015217 (cit. on pp. 157, 159).
- [278] CN Guy. “Low field magnetic studies of a single crystal of MnSi”. In: *Solid State Communications* 25.3 (1978), pp. 169–172 (cit. on p. 159).
- [279] K Koyama, T Goto, T Kanomata, and R Note. “Observation of an itinerant metamagnetic transition in MnSi under high pressure”. In: *Physical Review B* 62.2 (2000), p. 986 (cit. on p. 159).
- [280] S. B. Roy and M. K. Chattopadhyay. “Low-temperature magnetic response of MnSi: Thermomagnetic history effects, metamagnetic transition and the kinetic arrest of the reverse transition”. In: *Europhysics Letters* 79.4 (July 2007), p. 47007. DOI: 10.1209/0295-5075/79/47007. URL: <https://dx.doi.org/10.1209/0295-5075/79/47007> (cit. on p. 159).
- [281] SM Stishov, AE Petrova, S Khasanov, G Kh Panova, AA Shikov, JC Lashley, D Wu, and TA Lograsso. “Experimental study of the magnetic phase transition in the MnSi itinerant helimagnet”. In: *Journal of Experimental and Theoretical Physics* 106 (2008), pp. 888–896 (cit. on p. 159).
- [282] Igor S Altman, Peter V Pikhitsa, Young-Jeong Kim, and Mansoo Choi. “Magnetism of adsorbed oxygen at low coverage”. In: *Physical Review B* 67.14 (2003), p. 144410 (cit. on p. 160).
- [283] Sumit Ranjan Maity, Monica Ceretti, Lukas Keller, Jürg Schefer, Tian Shang, Ekaterina Pomjakushina, Martin Meven, Denis Sheptyakov, Antonio Cervellino, and Werner Paulus. “Structural disorder and magnetic correlations driven by oxygen doping in $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\delta \approx 0.11$)”. In: *Physical review materials* 3.8 (2019), p. 083604 (cit. on p. 160).
- [284] EH Hall. “XXXVIII. On the new action of magnetism on a permanent electric current”. In: *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 10.63 (1880), pp. 301–328 (cit. on p. 165).
- [285] August Kundt. “Das Hall’sche Phänomen in Eisen, Kobalt und Nickel”. In: *Annalen der Physik* 285.6 (1893), pp. 257–271 (cit. on p. 165).
- [286] Naoto Nagaosa, Jairo Sinova, Shigeki Onoda, Allan H MacDonald, and Nai Phuan Ong. “Anomalous hall effect”. In: *Reviews of modern physics* 82.2 (2010), p. 1539 (cit. on pp. 166, 172).
- [287] T Jungwirth, Qian Niu, and AH MacDonald. “Anomalous Hall effect in ferromagnetic semiconductors”. In: *Physical review letters* 88.20 (2002), p. 207208 (cit. on p. 166).
- [288] Yugui Yao, Leonard Kleinman, AH MacDonald, Jairo Sinova, T Jungwirth, Ding-sheng Wang, Enge Wang, and Qian Niu. “First principles calculation of anomalous Hall conductivity in ferromagnetic bcc Fe”. In: *Physical review letters* 92.3 (2004), p. 037204 (cit. on p. 166).
- [289] Xiao-Gang Wen, Frank Wilczek, and Anthony Zee. “Chiral spin states and superconductivity”. In: *Physical Review B* 39.16 (1989), p. 11413 (cit. on p. 166).

- [290] A Neubauer, C Pfleiderer, B Binz, A Rosch, R Ritz, PG Niklowitz, and P Böni. “Topological Hall effect in the A phase of MnSi”. In: *Physical review letters* 102.18 (2009), p. 186602 (cit. on p. 166).
- [291] N Kanazawa, Y Onose, T Arima, D Okuyama, K Ohoyama, S Wakimoto, K Kakurai, S Ishiwata, and Y Tokura. “Large topological Hall effect in a short-period helimagnet MnGe”. In: *Physical review letters* 106.15 (2011), p. 156603 (cit. on p. 167).
- [292] XZ Yu, Naoya Kanazawa, Yoshinori Onose, K Kimoto, WZ Zhang, Shintaro Ishiwata, Yoshio Matsui, and Yoshinori Tokura. “Near room-temperature formation of a skyrmion crystal in thin-films of the helimagnet FeGe”. In: *Nature materials* 10.2 (2011), pp. 106–109 (cit. on p. 167).
- [293] Fengzhen Huang, Xiaomei Lu, TingTing Xu, Yaoyang Liu, Weining Su, Yaming Jin, Yi Kan, and Jinsong Zhu. “Multiferroic properties of Co and Nd co-substituted Bi₅Ti₃FeO₁₅ thin films”. In: *Thin Solid Films* 520.21 (2012), pp. 6489–6492 (cit. on p. 167).
- [294] K Yasuda, R Wakatsuki, T Morimoto, R Yoshimi, A Tsukazaki, KS Takahashi, M Ezawa, M Kawasaki, N Nagaosa, and Y Tokura. “Geometric Hall effects in topological insulator heterostructures”. In: *Nature Physics* 12.6 (2016), pp. 555–559 (cit. on p. 167).
- [295] Chang Liu, Yunyi Zang, Wei Ruan, Yan Gong, Ke He, Xucun Ma, Qi-Kun Xue, and Yayu Wang. “Dimensional crossover-induced topological Hall effect in a magnetic topological insulator”. In: *Physical review letters* 119.17 (2017), p. 176809 (cit. on p. 167).
- [296] Jue Jiang, Di Xiao, Fei Wang, Jae-Ho Shin, Domenico Andreoli, Jianxiao Zhang, Run Xiao, Yi-Fan Zhao, Morteza Kayyalha, Ling Zhang, et al. “Concurrence of quantum anomalous Hall and topological Hall effects in magnetic topological insulator sandwich heterostructures”. In: *Nature Materials* 19.7 (2020), pp. 732–737 (cit. on p. 167).
- [297] Jotaro J Nakane, Kazuki Nakazawa, and Hiroshi Kohno. “Topological Hall effect in weakly canted antiferromagnets”. In: *Physical Review B* 101.17 (2020), p. 174432 (cit. on p. 167).
- [298] G Metalidis and P Bruno. “Topological Hall effect studied in simple models”. In: *Physical Review B* 74.4 (2006), p. 045327 (cit. on p. 167).
- [299] Wen-Tao Hou, Jie-Xiang Yu, Morgan Daly, and Jiadong Zang. “Thermally driven topology in chiral magnets”. In: *Physical Review B* 96.14 (2017), p. 140403 (cit. on p. 167).
- [300] Y Shiomi, S Iguchi, and Y Tokura. “Emergence of topological Hall effect from fanlike spin structure as modified by Dzyaloshinsky-Moriya interaction in MnP”. In: *Physical Review B* 86.18 (2012), p. 180404 (cit. on p. 167).
- [301] Pradeep K Rout, PV Prakash Madduri, Subhendu K Manna, and Ajaya K Nayak. “Field-induced topological Hall effect in the noncoplanar triangular antiferromagnetic geometry of Mn₃Sn”. In: *Physical Review B* 99.9 (2019), p. 094430 (cit. on p. 167).
- [302] Ajaya K Nayak, Julia Erika Fischer, Yan Sun, Binghai Yan, Julie Karel, Alexander C Komarek, Chandra Shekhar, Nitesh Kumar, Walter Schnelle, Jürgen Kübler, et al. “Large anomalous Hall effect driven by a nonvanishing Berry curvature in the noncollinear antiferromagnet Mn₃Ge”. In: *Science advances* 2.4 (2016), e1501870 (cit. on p. 167).
- [303] Tomoya Higo, Danru Qu, Yufan Li, CL Chien, Yoshichika Otani, and Satoru Nakatsuji. “Anomalous Hall effect in thin films of the Weyl antiferromagnet Mn₃Sn”. In: *Applied Physics Letters* 113.20 (2018), p. 202402 (cit. on p. 167).

- [304] Helena Reichlová, Rafael Lopes Seeger, Rafael González-Hernández, Ismaila Kounta, Richard Schlitz, Dominik Kriegner, Philipp Ritzinger, Michaela Lammel, Miina Leiviskä, Václav Petříček, Petr Doležal, Eva Schmoranzarová, Antonín Bad'Ura, Andy Thomas, Vincent Baltz, Lisa Michez, Jairo Sinova, Sebastian T. B. Goennenwein, Tomáš Jungwirth, and Libor Šmejkal. “Macroscopic time reversal symmetry breaking arising from antiferromagnetic Zeeman effect”. working paper or preprint. 2023. URL: <https://hal.science/hal-03092623> (cit. on pp. 167, 169, 173, 174).
- [305] Libor Šmejkal, Anna Birk Hellenes, Rafael González-Hernández, Jairo Sinova, and Tomas Jungwirth. “Giant and tunneling magnetoresistance in unconventional collinear antiferromagnets with nonrelativistic spin-momentum coupling”. In: *Physical Review X* 12.1 (2022), p. 011028 (cit. on p. 172).
- [306] Libor Šmejkal, Jairo Sinova, and Tomas Jungwirth. “Beyond conventional ferromagnetism and antiferromagnetism: A phase with nonrelativistic spin and crystal rotation symmetry”. In: *Physical Review X* 12.3 (2022), p. 031042 (cit. on p. 172).
- [307] Libor Šmejkal, Jairo Sinova, and Tomas Jungwirth. “Emerging research landscape of altermagnetism”. In: *Physical Review X* 12.4 (2022), p. 040501 (cit. on pp. 172, 178).
- [308] Tomas Jungwirth, Libor Šmejkal, and Jairo Sinova. “Altermagnetism: spin-momentum locked phase protected by non-relativistic symmetries”. In: (2021) (cit. on p. 175).
- [309] T Jungwirth, J Sinova, Aurelien Manchon, X Marti, J Wunderlich, and C Felser. “The multiple directions of antiferromagnetic spintronics”. In: *Nature Physics* 14.3 (2018), pp. 200–203 (cit. on p. 175).
- [310] Tomas Jungwirth, X Marti, P Wadley, and J Wunderlich. “Antiferromagnetic spintronics”. In: *Nature nanotechnology* 11.3 (2016), pp. 231–241 (cit. on p. 175).
- [311] A Hariki, T Yamaguchi, D Kriegner, KW Edmonds, P Wadley, SS Dhesi, G Springholz, L Šmejkal, K Vyborny, T Jungwirth, et al. “X-ray Magnetic Circular Dichroism in Altermagnetic α -MnTe”. In: arXiv preprint arXiv:2305.03588 (2023) (cit. on p. 178).
- [312] Oliver Gueckstock, R Lopes Seeger, Tom Sebastian Seifert, Stephane Auffret, Serge Gambarelli, Jan Niklas Kirchhof, Kirill I Bolotin, Vincent Baltz, Tobias Kampfrath, and Lukas Nadvornik. “Impact of gigahertz and terahertz transport regimes on spin propagation and conversion in the antiferromagnet IrMn”. In: *Applied Physics Letters* 120.6 (2022) (cit. on p. 179).

